UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO INTERUNIDADES EM MUSEOLOGIA

Helen Rose Takahashi Ikeda

OBJETO MUSEAL E AUTENTICIDADE : MATERIALIDADE
IN(DI)VISÍVEL

São Paulo
2020

Helen Rose Takahashi Ikeda

OBJETO MUSEAL E AUTENTICIDADE : MATERIALIDADE
IN(DI)VISÍVEL

Dissertação apresentada ao Programa de
Pós-Graduação Interunidades em Museologia
da Universidade de São Paulo para obtenção
do título de Mestre em Museologia.

Área de concentração: Museologia

Orientadora: Profa. Dra. Dalva Lúcia Araújo de Faria

Linha de Pesquisa 3: Salvaguarda do patrimônio
cultural de coleções museológicas

Versão original (*)

(*) A versão original encontra-se disponível no
MAE/ USP

São Paulo

2020

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

Ficha catalográfica elaborada pelo Serviço de Biblioteca e Documentação, MAE/USP,
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

Takahashi Ikeda, Helen Rose
Objeto Museal e Autenticidade: Materialidade
In(di)visível / Helen Rose Takahashi Ikeda;
orientadora Profa.Dra.Dalva Lúcia Araújo de Faria. -
- São Paulo, 2020.
176 p.

Dissertação (Mestrado - Programa de Pós-Graduação
Interunidades em Museologia) -- Museu de
Arqueologia e Etnologia, Universidade de São Paulo,
2020.

1. Objeto Museal. 2. Autenticidade. 3.
Colorantes. 4. Aquarela. 5. Espectroscopia Raman.
I. Araújo de Faria, Profa.Dra.Dalva Lúcia, orient.
II. Título.

Bibliotecária responsável:
Monica da Silva Amaral - CRB-8/7681

IKEDA, H.R.T. Objeto Museal e Autenticidade: Materialidade In(di)visível. 2020.
Dissertação de Mestrado, Museu de Arqueologia e Etnologia MAE,
Universidade de São Paulo, São Paulo, 2020.

Aprovado em:

Banca Examinadora

Prof. Dr. _____

Instituição: _____

Julgamento: _____

Prof. Dr. _____

Instituição: _____

Julgamento: _____

Prof. Dr. _____

Instituição: _____

Julgamento: _____

Dedico este estudo à minha filha Yuri Ikeda, ao meu genro Henrique Sasdelli Vannucci, e ao meu neto Matias Ikeda Vannucci pela fonte de inspiração e alegrias.

AGRADECIMENTOS

A Deus e a meus Pais, Thereza e Kiyoshi Ikeda, pela vida maravilhosa.

A meus irmãos, filha e genro pelo apoio e estímulo nesta jornada.

À caríssima orientadora Profa. Dalva, por ter me acolhido incondicionalmente, sem a qual este estudo não teria sido possível. Por seu apoio e dedicação incansável, sobretudo, por compartilhar generosamente sua sabedoria.

Ao Diretor do Museu de Arqueologia e Etnologia – USP Prof. Dr. Paulo Antônio Dantas de Blasis, pelo apoio concedido ao Programa de Pós Graduação Interunidades em Museologia – PPGMus

À Profa. Dra. Maria Cristina Oliveira Bruno, Museóloga e Coordenadora do Programa de Pós Graduação Interunidades – PPGMus MAE USP, por sua atenção e carinho dedicados a todos nós, discentes do programa de Pós Graduação PPGMus 2018.

Aos professores e equipe técnico-administrativa do Museu de Arqueologia e Etnologia, MAE-USP.

Ao Bibliotecário Hélio Rosa de Miranda, pela dedicação e cuidado em atender às nossas demandas.

À Secretaria de Pós Graduação, na pessoa de Karen Ribeiro e Cláudia Hotta, pela produtiva assistência acadêmica.

A Ana Peinado, João José da Costa e Andrea Andrade, todos colaboradores da Bruker Optiks do Brasil pelo auxílio com o equipamento Raman portátil e com o microscópio FTIR LUMOS, e a Bruker Optiks do Brasil pela demonstração *in situ* (Bravo) e empréstimo (Lumos) dos instrumentos com os quais foram obtidos alguns resultados reportados nesta Dissertação.

À Profa. Dra. Isabela Sodré pelas discussões valiosas durante a execução deste trabalho.

A Laura de Barros Medina, pelo auxílio na obtenção de imagens com o estereoscópio e de espectros empregando o microscópio FTIR, bem como pela elaboração primorosa de imagens.

A Rodrigo Valim Moreira pelo auxílio com algumas medidas feitas com microscópio FTIR.

A Renato Contessotto e Marco Timich (LCT – EPUSP) pelas valiosas discussões.

Ao Instituto de Pesquisas Tecnológicas IPT-SP, pelo apoio concedido por intermédio das Pesquisadoras Maria Luiza Otero D’Almeida e Mariza Koga.

Ao grupo de estudos, GMP-FAU USP pela inestimável contribuição teórico-conceitual que enriqueceram esta pesquisa.

A Caetano Ferrari, especialista em materiais artísticos, pelas preciosas informações.

A Wilton Pedrosa, da Galeria de Gravura (São Paulo), pela impressão da cópia em *giclée*.

A Fila Canson do Brasil, por disponibilizar as amostras do papel *Montval*.

“A água que você toca dos rios é a última daquela que se foi e a primeira daquela que vem. Assim é o tempo presente”. Leonardo da Vinci (1452-1519)

RESUMO

IKEDA, Helen Rose Takahashi. Objeto Museal e Autenticidade: Materialidade In(di)visível. 2020. Dissertação (Mestrado em Museologia). Programa de Pós Graduação Interunidades em Museologia, Museu de Arqueologia e Etnologia, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2020.

O conceito de Autenticidade no campo da Museologia abarca aspectos multifacetados a serem considerados no estudo do bem cultural. O processo de Musealização da *coisa em si* para se tornar no Objeto Museal deveria estar fundamentada na materialidade do objeto, fonte de inúmeros subsídios enriquecedores para abordagem conceitual, formal e estética do bem cultural. Nesta Dissertação, a caracterização da materialidade revelou marcadores cronológicos (impressões digitais únicas) historicamente consistentes com o papel e tinta de duas aquarelas, uma atribuída ao artista Paul Klee e a outra de Paulo Cláudio Rossi Osir (1921). As pesquisas foram realizadas utilizando técnicas de análises físico-químicas (Micrografias, SEM-EDS, XRF e Microscopia Raman) e os resultados experimentais identificaram substâncias químicas presentes na aquarela atribuída a Paul Klee, tintas, *extenders* e cargas, todos compatíveis com o período analisado (meados do século XX): os pigmentos azul ultramar, azul da Prússia, amarelo de cromo, preto carvão, vermelho PR4 e os corantes alizarina e verde de malaquita. Corroborando estas informações, a composição fibrosa do papel da obra é exclusivamente fibras de algodão. No caso da aquarela de Osir, foram identificados tintas, *extenders* e cargas, também todos compatíveis com o período (1921): azul ultramar, azul de cobalto, azul cerúleo, azul da Prússia, ocre vermelho, e outros subsídios que não puderam ser investigados em profundidade, devido à pandemia de covid-19, que restringiu os deslocamentos durante todo o ano de 2020. Nesta segunda aquarela, a complexidade e heterogeneidade das tintas, como a presença de espinélio ($MgAl_2O_4$), está muito provavelmente relacionada ao método de síntese de pigmentos azuis feita por calcinação. A composição fibrosa do papel da aquarela de Osir foi identificada como mistura de algodão e gramínea (esparto). Verificou-se, portanto, que a Autenticidade de um bem cultural como testemunho documental histórico está intrinsecamente associada à sua materialidade como artefato cultural situado em um determinado tempo e espaço geográfico. Esta abordagem contribui de forma ampla e enriquecedora para o estudo da autenticidade do bem cultural, com enfoque recente e comprovadamente eficaz, substancialmente consistente dentro da cadeia operacional museológica para identificação e classificação do Objeto Museal.

Palavras-chave: Objeto Museal. Autenticidade. Colorantes. Aquarela, Espectroscopia Raman.

ABSTRACT

IKEDA, Helen Rose Takahashi. *Museal Object and Authenticity: In(di)visible Materiality*. 2020. Dissertação (Mestrado em Museologia). Programa de Pós Graduação Interunidades em Museologia, Museu de Arqueologia e Etnologia, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2020.

The concept of Authenticity in the field of Museology encompasses multifaceted aspects to be considered in the study of cultural asset. The process of Musealization of the *thing itself* to become the Museal Object should be based on the materiality of the object, a source of numerous enriching subsidies for the conceptual, formal and aesthetic approach to the cultural item. In this Dissertation the characterization of materiality revealed chronological markers (unique fingerprints) historically consistent with the paper and ink of two watercolors, one attributed to the artist Paul Klee and the other authored by Paulo Cláudio Rossi Osir (1921). The investigation was carried out using physical-chemical analytical techniques (Micrography, SEM-EDS, XRF and Raman Microscopy) and the experimental results allowed the identification of chemical substances present in the paints, *extenders* and *fillers* of the watercolor attributed to Paul Klee, all of them compatible with the considered period (early 20th century); the colorants found were ultramarine blue, Prussian blue, chrome yellow, charcoal black, PR4 red pigments, alizarin red and malachite green. Corroborating this information, the composition of paper fibers in the work is exclusively composed of cotton fibers. In the case of Osir's watercolor, prints, *extenders* and *fillers* were identified, also compatible with the period (1921): ultramarine blue, cobalt blue, cerulean blue, Prussian blue, red ocher, and other subsidies that could not be investigated in depth due to the covid-19 pandemic that restricted access throughout the year 2020. In this second watercolor, the complexity and heterogeneity of the paints such as the presence of spinel ($MgAl_2O_4$) is most likely related to the method of synthesis of blue pigments, made by calcination. The fibrous composition of Osir's watercolor paper was identified as a mixture of cotton and grass (esparto). It was found, therefore, that the Authenticity of a cultural asset as a historical documentary testimony is intrinsically associated with its materiality as a cultural artifact located in a given time and geographical space. This approach contributes in a broad and enriching way to the study of the Authenticity of the cultural asset, with a recent and proven effective approach, substantially consistent within the Museological operational chain to identify and classify the Museal Object.

Keywords: Museal Object. Authenticity. Colorants. Watercolor. Raman Spectroscopy.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1	Fibra longa de <i>Pinus silvestris</i> (3,5 mm) e fibra curta de <i>Eucalyptus</i> (0,8 mm).	16
Figura 1.2	Fibras obtidas por polpação mecânica (danificadas) à esquerda e, à direita, as fibras preservadas através da polpação química.	19
Figura 1.3	Imagem representando a associação das fibrilas na formação das fibras no papel.	22
Figura 1.4	Estrutura do complexo lignocelulósico (celulose, hemicelulose e lignina).	23
Figura 1.5	Estrutura da celobiose e do polímero da celulose.	23
Figura 1.6	Fórmula estrutural da hemicelulose.	23
Figura 1.7	Uma estrutura possível proposta para a macromolécula de lignina de <i>Eucalyptus grandis</i> .	24
Figura 1.8	Ilustração representando (a) cadeia de celulose com regiões cristalinas e amorfas; (b) regiões cristalinas (celulose) e amorfas (hemicelulose) na cadeia de celulose.	25
Figura 3.1	À esquerda, imagem da aquarela atribuída a Paul Klee (20,2 cm x 11,3 cm), sem assinatura, sem data e com traços de grafite demarcando a área da aquarela. À direita, aquarela de Paulo Cláudio Rossi Osir (42,7 cm x 37,0 cm), assinada e datada (1921). As dimensões das aquarelas não estão representadas proporcionalmente na figura.	33
Figura 3.2	À esquerda, verso da aquarela atribuída a Paul Klee. À direita, mesma imagem após processamento digital para enfatizar marcas.	35
Figura 3.3	Imagem mostrando como as agulhas contendo microfragmentos de pinturas são analisadas por microscopia Raman.	38
Figura 3.4	À direita imagem da objetiva de ATR e, à esquerda, imagem do microscópio FTIR utilizado nesta Dissertação.	39

Figura 3.5	Esquema mostrando como se dá a produção de raios X característicos de um elemento químico, a partir da incidência de raios X primários ou elétrons (E).	40
Figura 3.6	Fotografias mostrando (a) o equipamento portátil usado na obtenção dos espectros de XRF desta Dissertação e (b) como foi feito o posicionamento das aquarelas à frente da janela de emissão de raios X.	41
Figura 4.1	Detalhamento com estereoscópio de áreas específicas da aquarela atribuída a Paul Klee.	42
Figura 4.2	Detalhe da pintura atribuída a Paul Klee (área referente à face da Lua), mostrando a sobreposição das tintas (assinalada por uma seta).	43
Figura 4.3	À esquerda, imagem da cópia em <i>giclée</i> (<i>Fine Art</i>) da aquarela atribuída a Paul Klee. À direita, acima, detalhe do branco (mão da Lua) obtido em microscópio ótico (256x) e, abaixo, imagem obtida da mesma região da aquarela original.	44
Figura 4.4	À esquerda estão imagens feitas da superfície da aquarela pigmentada em vermelho, usando microscópio ótico (magnificação de 400x e 1000x na imagem de cima e de baixo, respectivamente). À direita, micrografias SEM de amostras coletadas de áreas da aquarela pigmentadas em vermelho, mostrando microorganismos presentes.	45
Figura 4.5	Trechos do diário de Paul Klee, mostrando as datas em que foi escrito (Dezembro de 1921, arquivo 83070, e Janeiro de 1922, arquivo 83084 circundadas em preto nas imagens).	46
Figura 4.6	À esquerda, aquarela atribuída a Paul Klee e, à direita, a paleta de cores existente no diário do artista (cópia do arquivo 25958 do Diário do artista).	47
Figura 4.7	À esquerda, aquarela atribuída a Paul Klee e, à direita, cópia do arquivo 61634, extraído de seu Diário.	47

Figura 4.8	À esquerda, detalhe do corpo da Lua (com uma imagem da pintura inteira como inserto) e, à direita, cópia do arquivo 61571.	48
Figura 4.9	Imagem de “Villa R”, óleo sobre madeira (26,5 x 22 cm) de autoria de Paul Klee, datado de 1919, pertencente ao Museu de Arte da Basileia (Suíça).	49
Figura 4.10	Espectros Raman obtidos de diferentes áreas da aquarela atribuída a Paul Klee. O comprimento de onda usado na obtenção dos espectros foi 785 nm, exceto no espectro da área vermelha da flor, registrado com espectrômetro Raman portátil que usa dois comprimentos de onda.	51
Figura 4.11	Espectro Raman obtido da área correspondente ao vermelho do Sol. Um espectro de referência de alizarina obtido da literatura é mostrado para fins de comparação.	52
Figura 4.12	Espectro Raman obtido da área correspondente ao vermelho da flor. Um espectro de referência do corante <i>pigment red 4</i> (PR4) obtido da literatura é mostrado para fins de comparação.	53
Figura 4.13	Espectro Raman obtido da área da aquarela atribuída a Paul Klee com pigmentação verde. Um espectro de referência do corante <i>verde de malaquita</i> obtido da literatura é mostrado para fins de comparação.	54
Figura 4.14	Mapas de distribuição dos elementos químicos alumínio (Al), silício (Si), bário (Ba), enxofre (S) e potássio (K) em um fragmento de fibra de papel removida de uma área pintada em branco da aquarela atribuída a Paul Klee, e imagem obtida por elétrons retroespalhados (BSE).	55
Figura 4.15	Espectro de XRF de uma região pintada em branco na aquarela atribuída a Paul Klee. As linhas de ródio (Rh) são provenientes da fonte de radiação usada pelo instrumento e as de ferro, cobre e zinco são do suporte metálico usado para fixar a pintura junto à janela de saída da radiação.	56
Figura 4.16	Espectros de XRF da área em vermelho correspondente ao Sol (acima) e flor (abaixo) na aquarela atribuída a Paul Klee, mostrando a	

	presença de alumínio, silício, enxofre, cálcio, bário e estrôncio. Exceto pelo estrôncio cuja presença provavelmente decorre de sua substituição natural ao cálcio e bário, os outros elementos são compatíveis com substâncias usadas como <i>extenders</i> de pigmentos e corantes ou então usadas na preparação do papel.	57
Figura 4.17	Espectro de XRF de área de coloração azul da aquarela atribuída a Paul Klee e que a microscopia Raman mostrou conter azul ultramar (Al, Si e S) e azul da Prússia (Fe, C e N, estes dois últimos não detectáveis pela técnica).	58
Figura 4.18	Espectro de XRF de área de coloração amarela da aquarela atribuída a Paul Klee (PbCrO_4 , pela espectroscopia Raman). Os elementos químicos identificados e mais significativos (Cr e Pb) são compatíveis com esse pigmento. A linha assinalada como correspondendo ao enxofre (S) refere-se na verdade a transições de menor energia do chumbo.	58
Figura 4.19	Mapas de distribuição de elementos químicos obtidos por SEM-EDS de pigmento azul da aquarela. Primeira linha: a imagem à esquerda é a micrografia obtida por retroespalhamento de elétrons (BSE), a imagem central dá a distribuição de alumínio e, a da direita, de silício; na linha inferior, a imagem corresponde à distribuição de sódio, na posição central está a distribuição de enxofre e o da direita corresponde à distribuição de ferro.	59
Figura 4.20	Micrografia feita por retroespalhamento de elétrons (BSE, à esquerda) e espectro SEM-EDS (à direita), obtidos de fragmento de fibra pigmentado em amarelo e extraído da aquarela atribuída a Paul Klee. Os picos dominantes são os do chumbo (Pb) e do cromo (Cr), concordando com a identificação de amarelo de cromo (PbCrO_4) feita por microscopia Raman.	60
Figura 4.21	Microfotografias de fibras obtidas de cartão, reciclado, papelão ondulado (escala 180 μm). As setas indicam polpa sulfito <i>softwood</i> não branqueada (amarelo); suk = <i>softwood kraft</i> não branqueada (amarelo alaranjado); huk = <i>hardwood kraft</i> não branqueada (azul acinzentado); hus = sulfito <i>hardwood</i> não	

	branqueada (marrom alaranjado); s = <i>softwood</i> polpa mecânica (amarelo alaranjado); ssc = <i>softwood</i> semi químico (alaranjado); husc = <i>hardwood</i> não branqueada semi química (cinza azulado); gu = gramínea não branqueada (azul esverdeado); hbk/s = <i>kraft</i> branqueado <i>hardwood</i> ou <i>hardwood</i> branqueado semi-químico (azul escuro); sbk = <i>kraft</i> branqueado <i>softwood</i> (violeta); sus = sulfito <i>softwood</i> não branqueado.	63
Figura 4.22	Microfotografias obtidas de fibras de papel da aquarela atribuída a Paul Klee e tingidas usando reagente Graff “C”, com magnificação de 100x (esquerda) e 200x (direita).	64
Figura 4.23	Microfotografias obtidas de fibras de papel <i>Montval</i> tingidas usando reagente Graff “C”. A coloração cinza azulada das fibras e a presença de elemento de vaso indicam fibras de folhosas (<i>Eucalyptus</i>).	65
Figura 4.24	Microfotografias obtidas de fibras de papel <i>Héritage</i> tingidas usando reagente Graff “C”. A coloração marrom avermelhada das fibras indica fibras de algodão.	65
Figura 4.25	Fotomicrografias de fibras tingidas com reagente Graff “C” do papel da aquarela atribuída a Paul Klee (acima) e de papel Canson <i>Héritage</i> atual (abaixo). A área delimitada na elipse em amarelo (parte superior, à esquerda), mostra um dos aglomerados de fibras de algodão da aquarela estudada, mais curtas e com pontas esgarçadas (setas). As fibras do papel contemporâneo (imagens de baixo) apresentam-se mais longas e preservadas.	67
Figura 4.26	À esquerda, imagem destacando as cores complementares usadas como elementos de composição da aquarela atribuída a Paul Klee e, à direita, estudo cromático do artista, extraído de seu Diário (arquivo 83222).	72
Figura 4.27	As imagens mostradas apontam correlações entre os elementos formais Sol, Lua e a disposição de cores entre a aquarela e os estudos do Diário de Paul Klee. Os arquivos de onde as imagens foram obtidas estão assinalados.	73

Figura 4.28	As imagens mostram os pontos que constam na aquarela e a correspondência encontrada no estudo feito com notações musicais e sua distribuição espacial no plano, assim como o formato da cobra, na parte inferior da aquarela. Os arquivos de onde as imagens foram obtidas estão assinalados.	74
Figura 4.29	Imagem mostrando os estudos feitos por Paul Klee em seu Diário e o formato do seio da Lua. Os arquivos de onde as imagens foram obtidas estão assinalados.	74
Figura 4.30	Imagens destacando as semelhanças existentes entre as formas particulares constantes na aquarela e no Diário de Paul Klee. Os arquivos de onde as imagens foram obtidas estão assinalados.	75
Figura 4.31	Imagem mostrando em detalhe os formatos de estrela encontrados nas páginas do Diário do artista, e as formas de estrelas que constam na aquarela atribuída a Paul Klee. Os arquivos de onde as imagens foram obtidas estão assinalados.	75
Figura 4.32	Imagens obtidas com microscópio portátil digital de áreas específicas da aquarela de autoria de Paulo Osir.	78
Figura 4.33	Pontos de onde foram coletados microfragmentos para as análises por espectroscopia Raman e SEM-EDS	79
Figura 4.34	Imagens com magnificação de 1000x das pontas das agulhas com fragmentos microscópicos de tinta da aquarela de autoria de Paulo Rossi Osir, nas áreas numeradas com 1 (a), 3 (b), 4 (c) e (d), 10 (e), 11 (f), 20 (g) e 24 (h).	80
Figura 4.35	Atelier de Osir em São Paulo (1942), com os artistas Hilde Weber, Osir (ao centro) e Volpi.	82
Figura 4.36	Micrografias feitas por SEM usando elétrons retroespalhados (BSE) de ponto correspondente ao azul mar. A partir da imagem mostrada em (a) foi escolhida uma área menor, apresentada em (b), de onde foram escolhidas três áreas para análise por SEM-EDS, numeradas de 1 a 3.	85

Figura 4.37	Espectros obtidos por SEM-EDS dos pontos 1, 2 e 3 (nessa ordem, de cima para baixo) assinalados na Figura 4.33. Os picos assinalados em verde, amarelo, azul e vermelho correspondem, respectivamente, a magnésio, silício, estanho e cobalto.	86
Figura 4.38	Distribuição dos elementos químicos mais significativos encontrados na análise de pigmento azul coletada do ponto 2 (azul mar).	87
Figura 4.39	Micrografia (BSE) e espectros correspondentes a três áreas distintas na amostra de tinta. Os elementos estão destacados por barras coloridas: magnésio (verde), silício (amarelo), estanho (azul), cobalto (vermelho), ferro (preto), enxofre (cinza) e sódio (branco e preto).	90
Figura 4.40	Mapas de distribuição de elementos químicos na área definida na micrografia obtida por BSE (primeira linha, à esquerda). Uma imagem mostrando a distribuição de vários elementos (Na, Fe e Sn) foi incluída (linha inferior, à direita).	91
Figura 4.41	Micrografias obtidas por BSE de microfragmento de tinta azul coletado da região da aquarela que corresponde ao céu (ponto 7, Figura 4.33). A imagem de baixo é um detalhe da imagem superior, com maior magnificação.	93
Figura 4.42	Espectros obtidos das áreas 1 e 2 (de cima para baixo, respectivamente) assinaladas na Figura 4.41. A amostra corresponde a pigmento azul céu (ponto 7 na Figura 4.33). Os elementos estão destacados por barras coloridas: magnésio (verde), silício (amarelo), estanho (azul) e cobalto (vermelho).	94
Figura 4.43	Micrografia (BSE) e espectros SEM-EDS obtidos dos pontos assinalados na micrografia, correspondente a pigmento verde da folhagem na pintura (ponto 9 na Figura 4.33). Os elementos estão destacados por barras coloridas: magnésio (verde), silício (amarelo), estanho (azul), cobalto (vermelho), ferro (preto) e enxofre (cinza).	95
Figura 4.44	Micrografia (BSE) e mapas de distribuição de elementos químicos em microfragmento de	

	pigmento verde (de região de folhagem na pintura, ponto 9 na Figura 4.33).	97
Figura 4.45	Micrografias (BSE) feitas de fragmento coletado de área com coloração vermelho carmim (ponto 11 na Figura 4.33). Na imagem com maior magnificação estão assinalados os dois pontos de onde foram obtidos espectros SEM-EDS.	99
Figura 4.46	Espectros SEM-EDS mostrando os elementos químicos presentes nas áreas assinaladas na Figura 4.45.	100
Figura 4.47	Micrografia (BSE) de área vermelha (ponto 13 na Figura 4.33) coletadas da aquarela de autoria de Paulo Osir. Os pontos em verde na imagem mostram locais de onde foi obtido o espectro de SEM-EDS.	101
Figura 4.48	Espectros obtidos por SEM-EDS dos quatro pontos assinalados na Figura 4.47. Como esperado, observa-se presença significativa de Fe. Os elementos estão destacados por barras coloridas: silício (amarelo), estanho (azul), cobalto (vermelho), ferro (preto) e enxofre (cinza).	102
Figura 4.49	Micrografia (BSE) de microfragmentos de pigmento coletados de área de coloração marrom na aquarela investigada (ponto 15 na Figura 4.33). Das áreas assinaladas em verde foram obtidos espectros SEM-EDS, reportados na Figura 4.50.	103
Figura 4.50	Espectros SEM-EDS obtidos das duas áreas assinaladas na Figura 4.49. É possível notar a correlação entre Fe e Si, bem como a presença de alumínio (Al) e quantidades menores de cobalto.	104
Figura 4.51	Micrografias (BSE) de microamostras coletadas de área de pigmentação branca (ponto 20 na Figura 4.33) na aquarela investigada. Em (b) a imagem apresenta maior magnificação e nela estão assinaladas três áreas das quais foram obtidos espectros SEM-EDS.	105
Figura 4.52	Espectros SEM-EDS obtidos das três áreas assinaladas na Figura 4.51. O primeiro e o terceiro espectro de cima para baixo mostram	

	apenas silício e oxigênio, sugerindo a presença de óleo de silicone usado como lubrificante das agulhas (primeiro espectro) ou sílica (terceiro espectro); no espectro central detectou-se grande quantidade de ferro.	106
Figura 4.53	Micrografia (BSE) com áreas assinaladas (1 a 3) das quais foram obtidos espectros SEM-EDS ((b) a (d), respectivamente). Nos espectros SEM-EDS os elementos estão destacados por barras coloridas: magnésio (verde), silício (amarelo), estanho (azul), cobalto (vermelho), ferro (preto), enxofre (cinza) e sódio (branco e preto).	107
Figura 4.54	Micrografias feita de amostra coletada de área com pigmentação amarela (ponto 25 na Figura 4.33) na aquarela em investigação. Na imagem com maior magnificação está a numeração que indica as áreas de onde foram obtidos os espectros SEM-EDS mostrados a seguir.	109
Figura 4.55	Espectros SEM-EDS obtidos das áreas 1, 2, 3 e 4 (nessa ordem, de cima para baixo) marcadas na Figura 4.54.	110
Figura 4.56	Micrografia (BSE) mostrando as áreas 1 e 2 de onde foram obtidos os espectros SEM-EDS (nessa ordem, de cima para baixo) apresentado. Os traços amarelo, cinza, magenta e preto indicam os picos dos elementos Si, S, Ca e Fe, respectivamente.	111
Figura 4.57	Micrografias (BSE) obtidas de fragmentos coletados do anverso do papel que constitui o substrato da aquarela; em (b) há maior magnificação e estão assinalados os pontos de onde foram obtidos os espectros SEM-EDS mostrados na Figura 4.58.	112
Figura 4.58	Espectros SEM-EDS das áreas 1 e 2 (nessa ordem, de cima para baixo) mostradas na Figura 4.57.	113
Figura 4.59	Espectro SEM-EDS de amostra do anverso da folha de papel usada na produção da aquarela e micrografia mostrando a área analisada.	114
Figura 4.60	Micrografia (BSE) e espectro SEM-EDS de cristal observado junto às fibras de papel do verso da folha na qual a aquarela foi pintada.	114

Figura 4.61	Espectros XRF obtidos da área da aquarela de autoria de P. Osir correspondente ao azul mar (a) e azul céu (b). Em (b) são encontrados picos de cobre e arsênio, porém nenhum pigmento que possa ser relacionado a esses elementos foi encontrado por microscopia Raman.	116
Figura 4.62	Espectros de XRF obtidos de áreas azuis: (a) céu; (b) azul violáceo; (c), (d) e (e) são de azul em rochas.	117
Figura 4.63	Espectro de XRF obtido de área verde (canto inferior direito na Figura 4.33).	119
Figura 4.64	Espectro de XRF obtido de área verde com folhagem (canto superior direito na Figura 4.33).	119
Figura 4.65	Espectro de XRF obtido de área amarela em rocha (parte central na Figura 4.33).	120
Figura 4.66	Espectro de XRF obtido de área amarela (areia, porção central na Figura 4.33).	121
Figura 4.67	Espectro de XRF obtido de área branca (canto superior à direita na Figura 4.33).	122
Figura 4.68	Espectro de XRF obtido da mesma área branca (canto superior à direita na Figura 4.33), reportada na Figura 4.67.	123
Figura 4.69	Espectro de XRF obtido de área marrom (rochas na Figura 4.33).	123
Figura 4.70	Espectro de XRF obtido de área vermelho carmim (parte central inferior da Figura 4.33).	124
Figura 4.71	Espectro de XRF obtido de área vermelho carmim (parte inferior à direita da Figura 4.33).	125
Figura 4.72	Espectro Raman de pigmento azul usado na área correspondente ao mar e detectado na aquarela pintada por Paulo Rossi Osir (em vermelho) e espectro de referência de azul da Prússia.	126
Figura 4.73	Espectros Raman obtidos de pigmento coletado da área em azul violáceo. O espectro em vermelho corresponde ao espectro de referência da literatura para azul ultramar.	127

Figura 4.74	Espectros Raman de área da aquarela pigmentada em azul, sobre os rochedos (Figura 4.33); os espectros em preto, verde e marinho foram obtidos de diferentes pontos. Os espectros em azul e vermelho são os de referência para azul cerúleo e azul ultramar, respectivamente; marcadas com asteriscos estão bandas referentes ao óleo de silicone usado como lubrificante das agulhas hipodérmicas usadas para coletar as amostras e que eventualmente aparecem nos espectros.	128
Figura 4.75	Espectro Raman obtido do Ponto 2 (azul mar, Figura 4.33), com os espectros de referência do azul cerúleo (azul), azul ultramar (roxo) e azul da Prússia (vermelho) incluídos para permitir comparação. As bandas do óleo de silicone usado como lubrificante na agulha estão assinaladas com asteriscos.	128
Figura 4.76	Espectros Raman obtidos do Ponto 10 (verde) da Figura 4.33.	129
Figura 4.77	Espectros Raman de áreas de coloração marrom. O espectro em cinza corresponde ao espectro de referência (literatura) de ocre vermelho.	129
Figura 4.78	Fotomicrografias de fibras extraídas da aquarela de autoria de P. Osir e tingidas com reagente Graff “C”. Há fibras tingidas com coloração marrom avermelhada e também azul; elementos de vaso (círculo vermelho), células epidermais serrilhadas (triângulo vermelho) e células em forma de vírgula (quadrado vermelho) indicam fibras de gramínea (esparto) e de algodão.	131
Figura 4.79	Fotomicrografias de fibras extraídas de papel Canson <i>Héritage</i> (à esquerda) e <i>Montval</i> (à direita) tingidas com reagente Graff “C”. A morfologia e a coloração marrom avermelhada das fibras indicam que são provenientes de algodão (<i>Héritage</i>) e <i>Eucalyptus</i> (<i>Montval</i>).	131

LISTA DE TABELAS

Tabela 1.1	Relação dos colorantes mais empregados em aquarelas agrupados pelas respectivas cores.	12
Tabela 4.1	Sumário dos resultados de SEM-EDS e XRF na identificação dos elementos químicos presentes nas áreas coloridas da aquarela atribuída a Paul Klee.	61
Tabela 4.2	Identificadores, ano da síntese e fórmula estrutural plana dos corantes identificados na aquarela atribuída a Paul Klee.	71

ABREVIações

a.C.	Antes de Cristo
ATR-FTIR	Espectroscopia de absorção no infravermelho por Transformada Fourier (FTIR), usando acessório de reflexão atenuada (ATR)
BSE	Back-scattered electrons
ca.	Circa (aproximadamente)
CCD	Charge-coupled device
cm	Centímetro (10^{-2} m)
d.C.	Depois de Cristo
dpi	Dots per inch
GMP FAU USP	Grupo Museu Patrimônio Faculdade de Arquitetura e Urbanismo Universidade de São Paulo
GRAFF “C”	Corante cromogênico ISO 9184:2:1990
IPT-SP	Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo
IQ-USP	Instituto de Química da Universidade de São Paulo
LEM-IQUSP	Laboratório de Espectroscopia Molecular do Instituto de Química da USP
MAE-USP	Museu de Arqueologia e Etnologia da Universidade de São Paulo
mL	Mililitros (10^{-3} L)
mm	Milímetros (10^{-3} m)
NBR	Norma Técnica criada pela ABNT (Associação Brasileira de Normas Técnicas)
nm	Nanômetro (10^{-9} m)
POLI-USP	Escola Politécnica da Universidade de São Paulo
SEM-EDS	Microscopia eletrônica de varredura com Espectroscopia de raios x por dispersão de energia
SENAI	Serviço Nacional de Aprendizado Industrial
XRD	Difratometria de raios X
XRF	Espectroscopia de fluorescência de raios x

μ-EDXRF	Microespectroscopia de fluorescência de raios X por dispersão de energia
μ-FTIR	Microscopia de absorção no infravermelho.
μ-ATR-FTIR	Microscopia de absorção no infravermelho com objetiva de ATR (reflexão total atenuada)
μm	Micrômetros (10^{-6} m)

4.1.3	Caracterização físico-química: microscopia Raman, XRF e SEM-EDS	49
4.1.4	Composição fibrosa do papel	61
4.1.5	Análises da aquarela atribuída a Paul Klee: considerações finais	66
4.2	Aquarela de autoria de Paulo Claudio Rossi Osir	76
4.2.1	Imageamento com estereoscópio	76
4.2.2	Dados biográficos	81
4.2.3	Caracterização físico-química: microscopia Raman, XRF e SEM-EDS	83
4.2.4	Composição fibrosa do papel	133
4.2.5	Análises da aquarela atribuída a Paul Klee: considerações finais	131
5.	CONCLUSÕES	137
	REFERÊNCIAS.....	I

1. INTRODUÇÃO

A abordagem acadêmica sobre *cultura material*, em termos gerais, tem sido circunscrita a diversos aspectos teóricos e conceituais, sem que haja, no entanto, maior clareza sobre o que realmente torna *a coisa* em um *objeto museal*. A atribuição de significado cultural a um determinado objeto material que faz parte do nosso cotidiano é feita, em princípio, dentro das tramas do tecido social que sustenta a Humanidade. As funções utilitárias e/ou simbólicas da cultura material são categorias classificatórias que a distingue da *coisa em si*. Todavia, permanece a questão fundamental: ao transpor as paredes físicas ou imaginárias do museu, e sendo incorporado ao acervo institucional, o objeto museal integraria, de fato, uma nova realidade, a chamada Musealidade? Não seria necessário, previamente, retomar formal e materialmente, o que define o autêntico objeto museal em seu contexto histórico?

Ao ser exposto, como bem cultural musealizado, está-se diante da imagem do objeto museal e a recepção de seu sentido, seja ela apresentada ou representada (DIDI-HUBERMAN, 2015), transmite a sensação de que, sem dúvida, estamos diante de um objeto cultural autêntico.

Cada apresentação da história deve começar pelo despertar, porque é uma imagem que o despertar libera inicialmente. Porque na imagem o ser se desagrega: ele explode e, ao fazê-lo, mostra – mas, por tão pouco tempo – do que é feito. A imagem não é imitação das coisas, mas o intervalo tornado visível, a linha de fratura entre as coisas. Pode ser ao mesmo tempo material e psíquica...plástica e descontínua... (DIDI-HUBERMAN, 2015, p.125-126)

A imagem do objeto museal é apreendida por meio de nuances multifacetadas, em que apenas a materialidade/matéria o caracteriza como tal, ao ser correlacionado com os aspectos formais e elementos de composição. Nesta Dissertação parte-se da caracterização físico-química dos componentes constituintes do objeto, para correlacioná-la ao contexto histórico de sua produção e ao conceito de *Autenticidade* que, no campo museológico, ainda não está plenamente estabelecido.

Como objeto de estudo, selecionaram-se duas aquarelas, não musealizadas, que serão analisadas sob o ponto de vista de sua materialidade. *Autenticidade* dentro do campo da cultura material, portanto, será considerada

com base na caracterização do papel e da tinta, correlacionados aos elementos de composição pictóricos usados nas aquarelas.

1.1 Musealização: aspectos epistemológicos

A formação de modelos teóricos e conceituais sobre Museologia pode ser compreendida dentro da busca por sua consolidação como campo científico do conhecimento. ARAÚJO (2012) sistematiza o contexto histórico da Museologia, passando por diversas teorias e autores, que procuram aprimorar os modelos vigentes; ao final, o autor discorre sobre a contribuição de perspectivas contemporâneas para o campo museológico.

O termo Museu (grego *Mouseion* e romano *Museum*) ressurgiu com o Renascimento, quando efetivamente aparecem os primeiros traços do conhecimento teórico específico do que viria a ser Museologia, com a publicação dos primeiros tratados relativos aos museus, como os de Quiccheberg, Comenius e Camilo (MAIRESSE; DESVALLÉS, 2005 Apud ARAÚJO, 2012), ressaltando-se o interesse pelo culto das obras (coleccionismo), pela sua guarda e preservação. Esses tratados e manuais são voltados à preservação e conservação física dos materiais, dedicados à descrição formal das peças e documentos, incluindo aspectos sobre sua legitimidade, procedência e características. Com o surgimento dos museus nacionais, na era moderna pós-Revolução Francesa, criam-se os cursos profissionalizantes para qualificação do pessoal voltado à administração e guarda do acervo. Museu passa de espaço restrito, como gabinetes de curiosidades reservados à elite intelectual de colecionadores e pesquisadores, para dar acesso ao público em geral (ARAÚJO, 2012, p.33-34).

A criação da *Museums Association*, no Reino Unido em 1889, foi um importante passo para a modernização dos museus em busca da profissionalização do trabalho nessas instituições (CARVALHO et. al 2007). Essa associação iniciou, em 1901, o *Museums Journal*, a primeira publicação para o campo dos museus naquele país (CARVALHO et. al 2007). Na passagem do século XIX para o XX, o impacto do pensamento crítico sobre o positivismo volta-se para os processos de representação nos museus (ARAÚJO, 2012). Parte considerável da produção teórica da Museologia separou-se das técnicas

museográficas em si, que permaneceram restritas ao papel funcional dentro dos museus. A partir desse momento, teria ocorrido uma importante mudança de perspectiva, “os museus não reproduzem meramente a realidade, ...(re)definem essa realidade dentro do contexto de sua própria ideologia” (SEMEDO, 2006, p.13-14 apud ARAÚJO, 2012, p.45). Nessa redefinição de perspectiva ideológica, cria-se o arcabouço para a constante busca conceitual sobre Museologia como disciplina científica e a definição de seu próprio método de ação.

Instituições estão mais voltadas aos processos de representação, no cenário europeu pós-revolução industrial, desde fins do século XVIII, como espaço público de conhecimento, palco de discussão política, promotor de identidades/memórias coletivas e, também, canal de difusão de educação e cultura. Estas são as características do imaginário social sobre a Instituição Museu, no decorrer do século XX, de acordo com ARAÚJO (2012, p.44). Provavelmente, essa concepção do “imaginário social” estivesse presente muito mais dentre os profissionais que trabalhavam nos museus, como acontece até os dias atuais, do que, efetivamente, entre o público em geral.

A Musealidade é concebida como uma nova realidade cultural específica, desde os anos 1970, e foi um conceito criado a partir do processo de musealização concebido pela Nova Museologia. Necessitou-se criar o termo Musealidade, no século XX, para definir a nova realidade que o fato museal representaria na transmissão da herança cultural (LIMA, 2013). Segundo VAZ (2017), Zbyněk Stránský propõe o critério de *Musealidade* ressaltando o valor documental do objeto, fonte primária de conhecimento, já que representativo de certos valores sociais (DESVALLÉES; MAIRESSE, 2014 Apud VAZ, 2017),

(...) Um objeto de museu não é somente um objeto em um museu. Por meio da mudança de contexto e do processo de seleção, de “tesaurização” e de apresentação, opera-se mudança do estatuto do objeto. (VAZ, 2017, p.37)

Dentro do museu, o objeto adquire um papel de evidência material ou imaterial do homem e do seu meio, e torna-se uma fonte de estudo e de exibição, adquirindo, assim, uma realidade cultural específica. O objeto selecionado é testemunho da realidade que documenta – esse valor é chamado Musealidade (DESVALLÉES; MAIRESSE apud LIMA, 2013). Destaca-se, mais uma vez, o

papel documental do objeto museal, porém, a “realidade cultural específica” se restringe mais às construções sociais do que às análises do acervo cultural em si, como cultura material.

SOARES (2014) comenta que, para alguns autores, o museólogo Stránský seria responsável por “deslocar o objeto da Museologia, do museu, como instituição historicamente fundada, para a Musealidade – entendida como um valor documental específico”. Este conceito de Musealidade (“muzealita”), como a qualidade ou o “valor” da Museália (conjunto de objetos museais), verdadeiro objeto de interesse da Museologia, surge em sua obra pela primeira vez em 1970 e o levaria a pensar na intenção cognitiva da Museologia como a de interpretar cientificamente “uma relação específica do homem com a realidade”, sendo o museu apenas um meio para essa relação ocorrer. Em sua opinião, a busca pelo caráter museal das coisas, que ele chamou de “musealidade”, devia estar “no centro da intenção gnosiológica da Museologia”, como a tarefa científica dessa disciplina, delimitando o seu lugar no sistema das ciências (SOARES, 2014). As primeiras tentativas de definir o termo, contudo, apresentavam problemas lógicos, para o autor.

Se a Museologia estuda o valor existente nas coisas, ou sua qualidade museal, ela estaria mais próxima de um ramo de conhecimento prescritivo do que de uma ciência social. No entanto, como teria observado o próprio Stránský, o papel do museólogo não deveria ser o de apontar o valor nas coisas, mas o de compreender como e por que um objeto adquire valor (SOARES, 2014). Ao contrário do que supunha Stránský, a Museologia não se ateve ao “conhecimento prescritivo” mas, hoje em dia, tem-se deslocado das ciências sociais para o campo da teoria da informação, linguística e semiótica.

Para VAZ (2017), Musealidade tomaria a realidade como objeto, um fator de construção, valorização e transmissão dessas mesmas propriedades/qualidades como herança. Para esse autor, Museologia legitima e qualifica os objetos em Museália, torna-os inteligíveis, muda seu estatuto como valor documental específico na construção museológica, objetivando-a e, ao mesmo tempo, criando instrumentos para sua salvaguarda e comunicação. Assim, o fato museal constitui o eixo central na relação Homem e Objeto em um cenário, como havia prenunciado RUSSIO (1981). Conceitos de “Memória e Patrimônio” estão vinculados à construção e preservação da informação implícita

às expressões culturais e bens patrimoniais. A herança se dá como patrimônio comunicado, trabalhado social e culturalmente. Segundo RUSSIO (1981), o objeto deve ser musealizado, dar testemunho de documento e de autenticidade (não qualificado pela autora) com relação ao Homem e à Natureza. O método de pesquisa e ação da Museologia deve ser a interdisciplinaridade e, atualmente, com ênfase na transdisciplinaridade. Todavia, percebe-se que a questão central ainda persiste, tanto para RUSSIO (1981) quanto para VAZ (2017): se a realidade objetiva a construção museológica, o que resulta é muito mais um fato museal (social), do que um objeto museal tomado por testemunho documental.

Devido à necessidade de se entender o papel do museu e sua função social, assim como o do museólogo no enquadramento do objeto, BRUNO (2015) estabelece a cadeia de operação museológica, a qual envolve a seleção do potencial museal, tesauroização (acumulação de bens, riquezas), salvaguarda (documentação e conservação) e comunicação (exposição e ação educativa cultural). E é neste sentido que a Museologia estuda não os valores em si, mas a construção social a partir da qual os valores se manifestam (SOARES, 2017). Os objetos, qualificados em Museália, correspondem ao *semióforo*¹, valor simbólico do objeto museal, que perde sua característica função utilitária originalmente atribuída por uma dada sociedade adquirindo um novo estatuto simbólico (POMIAN, 1985); “toda Museália é semiófora” (VAZ, 2017, Cap. II).

A materialidade dos objetos naturais/artificiais expostos ao olhar, segundo POMIAN (1987) estaria fora do circuito da atividade funcional e econômica. O semióforo adquire um valor simbólico, portador de significado, perdendo o valor de troca, utilidade, para se tornar portador de sentido (POMIAN, 1987 *apud* DESVALLÉES; MAIRESSE, 2013).

Percebe-se, de fato, que esse “novo estatuto simbólico”, resultado de construções sociais, conferiu às abordagens que têm sido feitas à Museália, a legitimidade para que se realizem aproximações sem efetivamente partir do objeto em si.

¹ Semióforo – do grego *semeiophoros*, composta de duas outras palavras: *semeion* “sinal” ou “signo”, e -“trazer para a frente”, “expor” (POMIAN, 1987 *apud* SOARES, 2001). Segundo POMIAN, são “objetos que não tem utilidade, no sentido que acaba de ser precisado, mas que representam o invisível, são dotados de um significado; não sendo manipulados, mas expostos ao olhar, não sofrem usura” (POMIAN, 1984, p.71)

Em resumo, Musealização é o processo de enquadramento do objeto, realizado pelo Museólogo, dentro da Museologia, que legitima e qualifica os objetos como Museália (coleção de museal). A instituição museológica situa-se “como geradora dos processos de Musealização, faz o enquadramento dos indicadores da memória e dos processos de socialização dos bens patrimoniais”, como bem define BRUNO (2015).

É a memória individual/coletiva que se constrói no presente, partir dos indicadores culturais relativos às experiências que os indivíduos e os grupos sociais elaboram com seus semelhantes (expressões), com as paisagens (lugares) e com as coisas (artefatos), em suas formas de subsistência, sociabilidade, celebração e representação (BRUNO, 2015).

Ainda segundo BRUNO (2015),

(...) a Museologia na contemporaneidade trata dos sistemas de memórias, campo museológico de intervenção social que necessita de operações reflexivas e analíticas, mas também operacionais, técnicas e de gestão de experimentação museológica. Ações museológicas tendem a identificar, socializar (Homem/Ambiente) e preservar os indicadores das paisagens culturais (bens materiais e imateriais) com ênfase na memória dos territórios e constituição de conjuntos patrimoniais. (BRUNO, 2015)

Observa-se que, desde a implantação da Nova Museologia, o fato museal como resultado de construção social, tem sido o objeto da Musealização, em detrimento dos próprios objetos museais que foram, desde então, relegados ao segundo plano, acondicionados em reservas técnicas, e que compõem a cultura material destas mesmas instituições. É necessário retomar as pesquisas sistemáticas sobre o acervo cultural, e fundamentar melhor as discussões conceituais e epistemológicas sobre a questão da autenticidade do objeto museal, com base em suas características formais da materialidade dentro de uma cronologia histórica.

1.2 Autenticidade: aspectos epistemológicos

Tomando como base o conceito de *Autenticidade* definido pelo Instituto do Patrimônio Histórico e Artístico Nacional², propõe-se, neste estudo, identificar

² Autenticidade – definida como sendo verdadeiro em substância, como de fato proveniente da fonte ou autoria reputada – é reconhecida como sendo a qualidade acima de todas, provavelmente a mais essencial, na identificação de sítios de grande significado cultural. Sem ela, seus valores como documentos históricos, como obras de arte excepcionais e como símbolos nacionais estão seriamente comprometidos”(GONÇALVES, 2016).

quais são os subsídios cronológicos, indicadores históricos do objeto museal, e que estão presentes na tinta, no substrato papel, e nos elementos de composição visual. Ao delimitar este campo de ação, destaca-se, principalmente, a correlação existente entre a materialidade do objeto museal vinculada a um determinado tempo histórico e local geográfico.

Neste item são apresentadas as atuais discussões acadêmicas, relativas ao processo de Musealização da cultura material, e não se pretende aprofundar na amplitude e complexidade que o conceito *Autenticidade* abarca mas, tão somente, retomar as diretrizes lançadas por reflexões teóricas e epistemológicas que deram origem à Nova Museologia, no Brasil, sobretudo a partir dos anos 1980.

Em *Autenticidade e seus conflitos*, STJERNFELT (2009) reforça a necessidade de se dar uma definição mais clara ao conceito de autenticidade, colocando-a como um desafio para a Museologia, uma vez que autenticidade em museu é necessariamente parcial, basicamente removendo objetos de seu contexto original, para resituá-los em instituições com objetivo completamente diferente, ou seja, o da pesquisa e exposição. É justamente este deslocamento que necessita, em primeiro lugar, da preocupação com autenticidade: alguns aspectos da entidade museal devem ser preservados no novo ambiente museal, e outros postos de lado. Os mais variados tipos de autenticidade possuem, cada qual, seu conjunto de normas e critérios de validação, e que podem ser compreendidos em vários graus.

Exposições tradicionais dão ênfase ao museal e autenticidade da identidade material, valorizando certos critérios sobre outros, em contraposição à exposição de um único objeto material, que segue as diferentes tendências na Nova Museologia e enfatiza o uso, aparência, contexto ou outras combinações de autenticidade. Então, “não há uma única medida de autenticidade em que estes diferentes tipos, ou soma deles, possa ser medido”. A ausência deste eixo central referencial (STJERNFELT, 2009) é o que levou céticos a assumirem que autenticidade ou não existe de modo algum, ou é uma qualidade atribuída ou encenada. Cita, por exemplo, processos de conservação que necessariamente alteram o objeto e, portanto, diminuem sua autenticidade. Percebe-se que, com frequência, estes movimentos de ceticismo somente deslocam a autenticidade de um ponto a outro, tomado como cultura ou identidade de um grupo ou

comunidade que possui suas próprias normas de autenticidade. Então, “ser autêntico pode ser a mesma coisa que conformar-se aos padrões de um grupo a que você supõe pertencer, ou da cultura que supõe partilhar” (STJERNFELT, 2009). Dessa forma, o ceticismo contra autenticidade simplesmente desloca autenticidade de objetos para grupos. (STJERNFELT, 2009)

Autenticidade está assentada sobre aspectos conflitantes, um interno, relativo aos diferentes aspectos da autenticidade, outro pertencente à instituição museu – pesquisa e exposição – e um terceiro, na relação do público com autenticidade no museu (STJERNFELT, 2009).

A raiz da palavra autenticidade está na Grécia Antiga em *authentikos* (mestre), que resulta da combinação de *autos* (*self*) e *hentes* (fabricante), significando ter autoridade do criador original. Em Latim e Francês arcaico, as palavras correspondentes significavam *authoritative*; foi somente no século XVIII que o significado *genuíno* parece ter sido restabelecido, e, atualmente, se refere a coisas, expressões, intenção e pessoas. A semiótica de autenticidade, apresenta argumentos que poderiam ser usados para convencer sobre autenticidade e que são facilmente reproduzíveis, simulados ou falsificados, dando margem a toda uma estética de autenticidade, que tende a consumir o próprio fenômeno em si. (STJERNFELT, 2009)

Ainda para STJERNFELT (2009), estudos culturais recentes revelam que a autenticidade é raramente vista como algo realmente inerente a coisas ou pessoas, mas que é tomada como algo atribuído a coisas ou pessoas, através da observação de pessoas ou grupos, ou seja, uma simples construção social. Nessas várias formas de autenticidade se localiza a fonte de confusão e erro, muito mais do que nos conflitos entre os diferentes grupos culturais. Autenticidade pode, então, se referir a um agrupamento de diferentes aspectos do objeto: autenticidade como identidade material, qualidade material, intenção original, função original, uso original, produção original, aparência original, localização original, tempo original (do dia, do ano), contexto original, ou o todo.

A identidade material se refere à existência material do objeto em questão: autenticidade de material, afirma STJERNFELT (2009), se refere ao tipo de material, por ex., a substituição do suporte de papel original, de um biombo japonês histórico, por camadas de papel japonês fabricados atualmente, mesmo que se tenha utilizado as consagradas técnicas milenares do *washi*.

A forma seria outro tipo de indício de autenticidade como, por exemplo, o formato (oco) deixado pelos organismos fósseis e cuja impressão em 3D forma uma imagem idêntica do organismo fóssil original. Objetos, animais ou organismos preservados em pântanos, sofrem rápido decaimento quando removidos da água, e requerem substituintes por agentes estabilizantes – aqui, considerações sobre forma é central. Moldes de gesso de esculturas de mármore, de bronze, antigas ou até mesmo modernas, representam a maioria do acesso a tais objetos de arte - concedido pela autenticidade da forma. (STJERNFELT, 2009). São substitutos, o que sugere que sejam autênticos enquanto uma cópia, porém, o autêntico é exclusivamente o original .

Outros aspectos de autenticidade seriam, ainda de acordo com STJERNFELT (2009), a não-interferência de ação humana, conservação como medidas de proteção que preserve outros aspectos de autenticidade, de intenção, de função, uso, produção, aparência original, idade, localização original, tempo original e contexto.

Em suas reflexões teóricas, BENJAMIN (1955) diz que o *aqui e agora* do original, sua existência única no lugar em que se encontra, é o que define sua autenticidade.

A autenticidade de uma coisa é a quintessência de tudo o que foi transmitido pela tradição, a partir de sua origem, desde sua duração material até o seu testemunho histórico. Nesta existência única se cumpre a história, seu testemunho histórico, em que contam tanto as modificações que sofrem ao longo do tempo na sua estrutura física, como as diferentes relações de propriedade de que tenham sido objeto. (BENJAMIN, 1985, pp.167-168)

Para DESVALLÉES & MAIRESSE (2014, p.70), “objetos de museu são desfuncionalizados, descontextualizados, adquirem uma nova significação simbólica”. São *semióforos*, portadores de significados, atribuídos de novos valores. O objeto autêntico é distinto do substituto, que não é portador de significado, como moldes, maquetes, modelos, fotografia, desenho.

Assim, supõe-se que o substituto se oponha ao objeto autêntico, mas, também, não se confunde com a réplica (como os moldes de esculturas ou cópias de pinturas) na medida em que o substituto pode ser criado diretamente a partir de ideias ou de processos e não somente pela cópia. (DESVALLÉES; MAIRESSE, 2014, p.71)

Dentre os objetos, é vasto o universo de itens musealizáveis, porém, certamente as pinturas têm seu lugar de destaque e isso será discutido no próximo item.

1.3 Itens musealizáveis: Pinturas e Aquarelas

Sabe-se que pintura é uma das formas exclusivamente humana de expressão artística, que utiliza tintas coloridas. A tinta é aplicada sobre diversos tipos de suporte, que vão desde o próprio corpo humano (pintura corporal), a arte rupestre, utensílios domésticos, adornos, peles de animais, tecido, cerâmica, vidro, líticos, conchas etc. Em geral, as camadas pictóricas da pintura são aplicadas sobre um suporte (madeira, tecido, metal, papel), geralmente preparado com substrato de fundo, e adicionalmente, pode-se depositar um verniz protetor. Segundo VALEN (2005) tinta é composta por várias substâncias que são misturadas juntas para formar um material que o pintor possa trabalhar em um suporte. Consiste, primeiramente, de um colorante que pode ser de natureza tanto inorgânica quanto orgânica. Um colorante pode ser classificado como pigmento se for insolúvel no solvente e aglutinante que compõem a tinta, ao passo que o corante é solúvel (GETTENS; STOUT, 1966).

Como regra geral, os colorantes são misturados a um *extender* (extensor) que é um material inerte - incolor ou branco - em geral transparente, usado para diluir e difundir pigmentos e corantes até certo limite, podendo aumentar e melhorar a qualidade das tintas. Exemplos de substâncias empregadas com essa finalidade são sulfato de bário, sulfato de cálcio, carbonato de cálcio, alumina, dióxido de titânio etc. Um *extender* também pode ser usado, por exemplo, para diminuir o custo de produção de uma tinta, ao substituir uma substância cara como dióxido de titânio por outra mais barata como o sulfato de bário. O termo *extender* é às vezes também chamado de *filler*, que é mais adequadamente empregado como preparação de superfícies rugosas (GETTENS; STOUT, 1966)

Além de colorantes, tintas são também compostas por um meio (água, óleo, glicerina, cera, acrílico, resina etc.) que pode ser constituído por solvente e aglutinante ou apenas um deles. Em pinturas, por exemplo, o meio pode ser óleo, resina acrílica, gelatina, gema de ovo etc.

Aquarela é uma técnica de pintura executada, tradicionalmente, com tinta aquosa composta por pigmentos, corantes, *extenders*, aglutinantes, sobre o papel de fibras têxteis, especialmente as de algodão. O desenvolvimento na tecnologia de fabricação de papéis para escrita, impressão e fins artísticos,

permitiu a mistura de fibras de madeira e têxteis. Mesmo atingindo qualidades desejáveis, persiste a preferência dos artistas pelo papel de algodão, devido à sua coloração branca, neutra e natural, além do comprimento das fibras vegetais, que favorecem a conservação da obra. Com o desenvolvimento da indústria química, desde o final do século XIX, surgiram tintas formuladas com base acrílica e que dão a luminosidade e transparência características desta arte da aquarela, onde o branco é evidenciado pelo suporte. VALEN (2005) destaca que luminosidade e transparência são requisitos fundamentais para a execução desta pintura, estreitamente ligada ao papel, que fornece os brancos das regiões mais claras da obra.

Não se sabe ao certo quando a aquarela foi descoberta, mas, está associada ao grafismo oriental. Tanto a antiga pintura chinesa, realizada sobre seda, tábuas ou papel, quanto o desenho egípcio ou persa, com suas iluminuras em incunábulo, eram feitas de aglutinantes que tinham como diluente a água, e os colorantes eram aplicados por transparência ou opacidade. Como processo de arte independente, a aquarela surgiu no Ocidente somente na metade do século XVIII e constituiu-se em hábito de *atelier* (MOTTA & SALGADO, 1976).

A tinta usada para a técnica da aquarela é composta por colorante (pigmentos e corantes), extender, aglutinante (como a goma arábica, entre outras gomas) e aditivos, como plastificantes (glicerina ou mel de abelha por exemplo) os quais conferem elasticidade. *Extenders* são substâncias que dão espessura, volume ao filme de tinta, constituídos por materiais inertes baratos, como talco, cal, argila, e, segundo RICHTER (2014) a barita e gesso. Como já citado, aglutinante é uma espécie de cola usada na composição de tintas para ligar e fixar partículas de pigmento à base escolhida para pintura.

Aquarela em tubos (pastosa) ou sólidas pastilhas é diluída em água e aplicada com pincel ou esponja, geralmente sobre uma folha de papel. A transparência, característica das aquarelas, como citado anteriormente, exige uma série de leves aplicações sucessivas de cor (*lavis*) para obter o efeito desejado sobre o branco do papel. No caso da aquarela, o branco do papel é de fundamental importância, pois ele traduzirá as luzes e os realces desejados. A aquarela é uma técnica de difícil realização, pois, assim como nos desenhos úmidos, ela não permite correções após secar (MOTTA & SALGADO, 1976).

Corantes e pigmentos são os compostos químicos mais importantes do ponto de vista dos materiais característicos usados em aquarelas e por essa razão serão mais detalhadamente descritos no item que se segue.

1.3.1 Aquarela: Pigmentos e Corantes

Há uma quantidade substancialmente menor de estudos sobre pigmentos usados em aquarelas quando comparada com as pinturas de cavalete, o que pode ser compreendido pela maior disponibilidade destas últimas e pelo fato de que muitos pigmentos são empregados em ambas as técnicas.

Os pigmentos e corantes que são mais frequentemente encontrados nas publicações disponíveis estão mostrados na Tabela abaixo (Tabela 1.1), separados pelas respectivas cores (LUQUE DE CASTRO; JURADO-LÓPEZ, 2019; BIN et al., 2018; BERRIE et al., 2014; FRAUSTO-REYES et al., 2009; STRIOVÁ et al., 2009; ORMSBY et al., 2005; KOGOU et al., 2015). A data em que esses colorantes começaram a ser empregados comercialmente ou a data de sua descontinuidade é um marcador importante e esse aspecto será discutido adiante nesta Dissertação para os corantes e pigmentos detectados.

Tabela 1.1 – Relação dos colorantes mais empregados em aquarelas agrupados pelas respectivas cores

Cor	Colorante (pigmento e corante)
Vermelhos	Alizarina crimson (ou carmesim de alizarina; cochineal; caput mortuum; vermelhão; pau Brasil; laca de garança (madder lake); vermelho de chumbo; hematita; ocre vermelho;
Marrons	Marrom de ocre; terra de úmbria, terra de Siena, sépia
Pretos	Preto de marfim; preto de carbono;
Azuis	Índigo; azul da Prússia; azul ultramar; esmalte; azurita; azul de cobalto; azul cerúleo; violeta ultramar; azul de Antuérpia;

(continua)

(continuação)

Violetas	Violeta ultramar; púrpura da Índia;
	Verdigris; verde egípcio; malaquita; crisocola; verde
Verdes	esmeralda; verde de cromo; verde da Prússia (verde de Hooker);
	Laca amarela (?); ocre amarelo; gambodge; realgar;
Amarelos	ouropigmento; amarelo de cromo; amarelo da Índia; amarelo de bário; amarelo de cádmio;
Laranjas	Laranja de cromo
Branços	Branco de chumbo; sulfato de bário; carbonato de cálcio; branco de zinco

Muitos dos pigmentos usados até o início do século XX tiveram seu uso descontinuado por sua toxicidade, a qual se deve à presença de metais pesados, como o chumbo. Além desse aspecto, MOTTA e SALGADO (1976, p.165-194) desaconselham o uso dos pigmentos de chumbo, como o vermelho de chumbo (tetróxido de chumbo, Pb_3O_4) que se torna castanho com a incidência de luz solar e poluição atmosférica, levando à formação de dióxido de chumbo (PbO_2) e de sulfeto de chumbo (PbS). De maneira análoga, amarelo de cromo (cromato de chumbo) tende a escurecer, tornando-se verde pela redução do íon cromato, formando óxido crômico (CrO_3). Pigmentos sensíveis a emanações ácidas, como o azul ultramar, podem ser degradados, especialmente quando usados em aquarelas e têmperas. Da mesma forma, o azul da Prússia sob ação de substâncias alcalinas passa à tonalidade acastanhada.

Até o século XVII, a paleta dos pintores era muito limitada e dispendiosa, porque era constituída principalmente de minerais caros. A partir de então, houve uma verdadeira revolução no campo dos pigmentos. Muitos dos que foram usados desde a antiguidade ainda o são, até hoje. Outros, foram substituídos por produtos melhores e mais acessíveis, como ocorreu com o azul ultramar (lápis-lazúli), obtido sinteticamente na primeira metade do século XIX.

O uso de colorantes caros conferia às obras destaque social, refletindo poder econômico e político de quem as contratava. A disponibilidade de materiais mais baratos permitia que fossem empregados em uma mesma obra,

porém, respeitando a hierarquia de poder. Por exemplo, sabe-se que nas pinturas sacras, os minerais mais caros usados como pigmentos eram reservados às figuras mais importantes da composição pictórica; é o caso do cinábrio (HgS) empregado nos mantos de Jesus e Nossa Senhora quando, para os apóstolos, utilizava-se hematita (Fe_2O_3), um pigmento vermelho barato (PLESTERS, 1993).

O exame de 56 amostras de uma coleção de pigmentos históricos revelou um grande número de cores padrão do começo do século XIX, como verde esmeralda, verde cromo, azul da Prússia, amarelo Nápoles e sépia. Alguns pigmentos raros ou incomuns, entretanto, também foram identificados, entre estes sulfetos de antimônio laranja e um sulfato básico verde de cobre artificial, com estrutura cristalina da brochantita (sulfato alcalino de cobre). Muitos dos pigmentos foram incorporados em substâncias inertes e incolores (*extenders*), principalmente barita e gesso. (RICHTER, 2014)

Ao analisar pigmentos da primeira metade do século XIX, da paleta usada por J.M.W. Turner (1792-1850), TOWNSEND (1993) conclui que Turner usou azul cobalto, verde esmeralda, viridian, laranja vermelhão, cromato de bário, amarelo de cromo, laranja de cromo e escarlata de cromo, tendo experimentado praticamente todos os pigmentos conhecidos e disponíveis à época. Turner também possuía, e usou em larga escala, pigmentos orgânicos vermelho e amarelo, mas poucos verdes orgânicos.

Fontes documentais dos séculos XVIII e XIX indicam que a prática de adulterar bens de consumo era difundido à época. Amplas evidências foram encontradas nos tratados e manuais de artistas, sugerindo que materiais artísticos não estavam isentos de tais práticas fraudulentas. Pigmentos, óleos e resinas eram relatados como tendo sofrido adulteração, assim como, abertamente, era notória a substituição por materiais mais baratos. (CARLYLE, 1993)

Na mesma linha, TOWNSEND (1995) realiza pesquisa documental em manuais de artistas ingleses do século XIX (1800-1900), buscando materiais disponíveis e práticas recomendadas. Adulteração de cores e substituintes de pigmentos, e o conteúdo dos tubos de tintas foi uma preocupação existente entre vários artistas durante o século XIX. Importante destacar que esse é o primeiro estudo cronológico sobre a disponibilidade destes materiais artísticos, o que

delimita o contexto histórico de sua procedência. Análises foram feitas sobre dois livros de cores, um de pintura a óleo da Winsor e Newton (ca. 1900) e outro para aquarelas de Robertson (ca. 1887), bem como sobre cores em tubos aplicados às paletas de J.A.M. Whistler. Um estudo feito sobre poucas amostras de pinturas da metade ao final do século XIX, fornece evidência de que algumas misturas de cores viriam do *colourman* (colorista), e que não foram misturadas pelo artista. (TOWNSEND, 1995)

Finalmente, é importante dizer que uma grande parte da literatura técnica sobre aquarela, está voltada à pesquisa sobre conservação preventiva, teorias e práticas, como a avaliação feita por SAUNDERS & KIRBY (1994). Estes autores avaliaram o efeito da radiação visível de diferentes comprimentos de onda na deterioração de vários pigmentos e corantes têxteis fugazes, e que depende da energia da radiação e das capacidades do composto em absorver luz.

A identificação de colorantes é o aspecto mais importante na caracterização físico-química de uma pintura, entretanto, a investigação do papel empregado na confecção de aquarelas e suas características estruturais (tipo de fibra) e químicas (*extenders*, colas, revestimento e outros aditivos) também aporta informações significativas, como será visto adiante.

1.3.2 Aquarela: Papel

Os primórdios da fabricação do papel localizam-se na China, sendo sua descoberta atribuída a T'sai Lun, alto funcionário da corte imperial, no ano 105 d.C., porém, antes mesmo desta data, descobertas arqueológicas, em 1957, revelam o papel de *Baqiao* composto por fibras de cânhamo e rami, já na Dinastia Han (206 a.C.- 24 d.C.). No ano 100 d.C., no primeiro dicionário sobre signos e palavras da China escrito por Xu Shen, já constava o caractere que significava a palavra *papel* (纸). Por volta desta época, encontra-se o suporte de seda para escrita mas, devido à limitação de sua produção em grande quantidade, deu-se início à busca por vegetais ricos em fibras (WEI, 1989, p.24).

Segundo Noah Webster (apud HUNTER, 1978), papel é definido como uma folha delgada de fibras entrelaçadas, formação alcançada por T'sai Lun em

105 d.C. que permanece inalterada nos atuais e modernos processos industriais de celulose e papel.

O papel e o método de sua fabricação foram transmitidos ao Vietnã, Coreia e, em 610 d.C., papel e tinta foram introduzidos no Japão. Em meados do século VIII (751 d.C.) a técnica foi levada à Arábia (Bagdá, Damasco e Samarcanda) que exportaram aos países europeus, onde surgem os primeiros moinhos papeleiros (HUNTER, 1978). Como mencionado anteriormente, antes da introdução do papel como material mais barato para escrever, os europeus escreviam em pedras, tábuas de madeira encerada, pele de animais (velino e pergaminho) e outros suportes como papiro, por exemplo. No ano de 1150, os árabes estabeleceram fábricas de papel na Espanha e, em fins do século XVII, o papel chegou ao Continente Americano, fomentando consideravelmente o desenvolvimento da economia e cultura dos diversos países (WEI, 1989).

No ocidente, a partir do século XVI, inicia-se o aprimoramento da produção manual do papel, através dos avanços tecnológicos na obtenção de matérias primas vegetais (linho, cânhamo, gramíneas, cascas de cereais e, por fim, de madeira). Também utilizou-se, em menor quantidade, trapos de linho e algodão, palha e fibras minerais, como amianto e asbesto. O papel hoje é composto em sua maior parte por madeira de eucalipto (fibra curta) e de pinheiro (fibra longa), como mostrado na Figura 1.1 abaixo (SENAI SP, 2015).

Figura 1.1 – Fibra longa de *Pinus silvestris* (3,5 mm) e fibra curta de *Eucalyptus* (0,8 mm).

Fonte: SENAI SP (2015).

Esses materiais são reduzidos à polpa por processos mecânicos (moinhos) e químicos, até se converterem em uma massa fibrosa. No processo químico, cavacos de madeira entram em cozimento durante quatro a seis horas, sob a ação de produtos químicos, gerando a polpa. Após várias operações de branqueamento e lavagem, a polpa passa por um refinador e, a seguir, são acrescentados vários ingredientes como *extenders* minerais (dióxido de titânio, caulim, carbonato de cálcio, talco, sulfato de zinco etc.) e aditivos, como amidos, gomas, derivados de celulose, polímeros sintéticos, cola (ácida/alcalina), pigmentos, corantes e tintas, para alterar propriedades mecânicas e alvura, dar cor ou opacidade (dióxido de titânio). A finalidade essencial do uso de *extender* mineral é a de substituir a fibra celulósica, com o objetivo de diminuir o custo de produção.

O estudo realizado por MANSO et al. (2010) utiliza métodos de análise físico-químicos (XRD e SEM-EDS) em papéis italianos do século XVII ao XX, para desenho, escrita e impressão. Estas análises permitiram a identificação de carbonato de cálcio, gesso, caulim, talco, magnesita e dolomita, usados como *extenders* no preparo de massa da fabricação do papel deste período. Na mesma linha, tintas presentes nos papéis para escrita e impressão foram investigados por SEM-EDS e μ -EDXRF, revelando que são sintéticos, com base na identificação de ferro e tintas ferrogálicas.

Antes de 1850, de acordo com MANSO et al. (2010), as matérias primas usadas para produzir papel foram trapos de cânhamo e linho, compostos somente de fibras de celulose, chamado de papel de trapo. Durante a fabricação desse papel, fibras celulósicas rapidamente acumulavam metais dissolvidos na água do processamento e oriundos também, das máquinas de manufatura. Provavelmente cobre e zinco são também provenientes desta fonte, sendo que zinco, por sua vez, tem sido reportado em papéis do século XVIII, vindo do óxido de zinco branco, um *extender* que se tornou mais frequente no início do século XX. No entanto, o *extender* mais encontrado é carbonato de cálcio, usado em processo de manufatura do papel alcalino para melhorar as várias características do papel como suavidade, brilho, opacidade e afinidade com a tinta, também reduzindo a acidez do papel. Há presença de outros *extenders* minerais como caulim, talco, sulfato de bário e magnesita (MgCO_3), gesso (encontrado em

papéis do final do século XIX-XX) e dolomita ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$) detectados por XRD e/ou SEM-EDS.

Para se obter uma folha gravável, compostos como gelatina (cola animal) são acrescentados a fim de aumentar a resistência física e controlar a absorção de líquidos; essa prática é conhecida como *colagem* que na Europa do século XVI era conhecida como colagem e acabamento superficial do papel de trapo. Desde o século XVII, papeleiros acrescentam alúmen ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$) à gelatina (HOLIK, 2012) porque a introdução da máquina holandesa, que substituiu os moinhos de pedra, cortava e encurtava as fibras mais do que os martelos batedores, então, ao invés de fibras batidas (maceradas), elas eram moídas, o que acelerava o envelhecimento do papel. Esta condição também alterou a encolagem uma vez que para aumentar a solubilidade e penetração da cola animal, alúmen era acrescentado, levando à deterioração ácida do papel (HOLIK, 2012). Neste mesmo sentido, (MANSO et al., 2010) alúmen foi introduzido não apenas para influenciar a resistência física que ela confere ao papel, mas também para protegê-lo dos ataques de micro-organismos. De fato, o alúmen controla o crescimento de bactérias e fungos, por um lado, mas também causa a acidificação do meio, o que promove a hidrólise do papel. Com o aumento na demanda por papel e escassez de linho e algodão, a madeira se tornou a principal fonte de celulose. A atual produção industrial e artesanal de papéis para fins artísticos, especialmente aquarela, utiliza sobretudo fibras de algodão em sua totalidade, ou misturadas a fibras de madeira (eucalipto). (MANSO et al., 2010)

1.3.2.1 Métodos de obtenção do papel: considerações

O objetivo primário do processo de polpação é individualizar e manter a estrutura das fibras da madeira intactas, com máxima remoção da lignina e de espécies químicas cromóforas, adequando-as à fabricação do papel. Dentre os métodos de polpação já citados anteriormente (mecânico e químico), o método químico alcalino kraft ou sulfato é o único empregado na produção industrial de papéis de alta qualidade para impressão e escrita e, por esse motivo será aqui considerado. Nele, as fibras são melhor preservadas, apresentando-se mais inteiras e menos danificadas do que na polpação mecânica (Figura 1.2) que é

empregada na produção de placas de fibras de madeira, papelão, e papéis para embalagem e impressão de livros, jornal, catálogos, revistas, papéis absorventes etc. (BARROTTI, 1988; KLOCK et al., 2013)

Figura 1.2 – Fibras obtidas por polpação mecânica (danificadas) à esquerda e, à direita, as fibras preservadas através da polpação química.

Fonte: SENAI SP (2015).

Para se obter pasta por polpação mecânica, a madeira é triturada provocando redução do comprimento médio da fibra, o que não ocorre com a polpa celulósica obtida pelo processo químico, no qual há a dissolução da lignina que mantém as fibras unidas entre si. (KLOCK et al., 2013)

Na polpação química alcalina, utiliza-se hidróxido de sódio (NaOH) como reagente na polpação (cozimento) desde 1854 (Inglaterra), para remover a lignina e individualizar as fibras de celulose; mais tarde, sulfeto de sódio (Na₂S) foi incorporado como reagente no processo *kraft* que surgiu em 1884. (KLOCK et al., 2013)

A polpação sulfito neutra (1867) foi utilizada até 1980 com o emprego de NaOH (KLOCK et al. 2013), e bases Mg(OH)₂, Ca(OH)₂ e amônia aquosa, produzindo fibras de menor resistência que as obtidas pelo processo *kraft* (1882, predominante até os dias de hoje), que utiliza NaOH (hidróxido de sódio) e (sulfeto de sódio) no cozimento dos cavacos de madeira. No processo sulfito, a colagem (ácida) utiliza alúmen e breu (rosin) (ILLIG, 1870) e, atualmente, na colagem alcalina, emprega-se entre outros, o AKD (Alkyl Ketene Dimer), molécula complexa, derivada de ácidos palmítico e esteárico (ácidos fracos), que acidifica o meio em que se encontra.

Segundo HOLIK (2006), nos primórdios de sua fabricação, a fermentação do papel de trapo teria ação semelhante ao atual tratamento enzimático da fibra, e a adição da cal apagada (hidróxido de cálcio, $\text{Ca}(\text{OH})_2$) promoveria o inchamento das fibras e subsequente branqueamento durante a maceração (refino). Partículas de carbonato de cálcio e magnésio (proveniente da água do processamento e equipamentos) permaneceriam aderidas às fibras, atuando como neutralizadores ácidos, e inibidores do envelhecimento dos antigos papéis de trapo (HOLIK, 2006).

A análise dos processos de degradação e envelhecimento natural do papel também estão vinculados à autenticação do documento ou obra de arte, e não serão discutidos neste estudo, mas é importante ressaltar que a presença da lignina e espécies químicas cromóforas são fatores estreitamente ligados aos processos de degradação do papel conhecidos por foto-oxidação e hidrólise.

Alúmen exposto à umidade do ar é facilmente hidrolisado, devido ao alumínio, e com isso o meio é acidificado. Esse é um dos vários equilíbrios químicos que se estabelecem durante a manufatura do papel e também depois dela.

Na auto-ionização da água, as ligações covalentes entre os átomos de hidrogênio e oxigênio são heteroliticamente rompidas para formar os íons H^+ e OH^- :

A presença de CO_2 atmosférico e de umidade, acidifica o meio devido à formação de ácido carbônico, e, dessa forma, ocorre hidrólise ácida nas posições mais vulneráveis das cadeias, expondo outros sítios de interação, pelo rearranjo das cadeias; variações na umidade relativa amplificam esses equilíbrios dinâmicos.

A acidez facilmente catalisa a despolimerização da celulose, levando ao rompimento dos elos da cadeia, sobretudo na celulose de madeira, mais suscetível ao ataque, do que as fibras de linho e algodão existentes nos papéis

de trapo, que apresentam maior resistência física decorrente do arranjo molecular e grau de polimerização, além de menor teor de lignina. Em termos atuais, aceita-se que a acidez inerente destes papéis de madeira seja 85% - 90% e é responsável pela destruição de papéis de livros (ANDERS, M. *apud* HOLIK, H., 2006, p.475).

Atualmente, 90% do papel produzido para imprimir e escrever é feito de fibra obtida de madeira (100% eucalipto), principalmente polpa *kraft* branqueada, composta basicamente de celulose e hemicelulose, ou de polpa mecânica cujas fibras contêm maior teor de lignina (AREA; CHERADAME., 2011).

As espécies de madeira podem ser classificadas em dois grupos, comumente conhecidos como *softwood* (pinheiro/abeto) e *hardwood* (bétula, álamo, eucalipto). Cada espécie difere em composição química, baseada em quantidades de carboidratos, lignina e extrativos de cada classe. Adicionalmente, uma das principais diferenças entre elas é o comprimento das fibras: *softwood* possui fibras longas (~2 a 6 mm) enquanto *hardwood* possui fibras curtas (~0,8 a 1,6 mm).

Os principais componentes das fibras de madeira são carboidratos (polissacarídeos) e lignina, que são distribuídos de forma desigual dentro das paredes celulares. Na madeira, 65% a 75% do total em peso seco é composto de celulose e hemicelulose, também conhecido como holocelulose. Compreender suas estruturas e interações dentro das fibras é crucial para entender como processos de polpação afetam suas propriedades físicas para aplicações posteriores.

Diferentes métodos de polpação terão impacto no agrupamento das microfibrilas da celulose e os produtos químicos usados em diferentes tratamentos de polpação vão interagir com fibrilas na remoção de outros componentes da parede celular, penetrando na estrutura da celulose e reorganizando-a.

Celulose é o principal componente do papel, polissacarídeo estrutural das plantas (20% a 99% do conteúdo vegetal); é uma estrutura polimérica não ramificada e o componente mais abundante da parede celular, tendo cerca de 7000 a 15000 moléculas de glicose por cadeia, possuindo regiões cristalinas que tornam a celulose mais resistente à hidrólise (OGATA, 2013; PENA, 2011).

Ligações de hidrogênio mantêm as cadeias celulósicas unidas para formar fibrilas, as quais, por sua vez, se associam para formar as fibras usadas na produção do papel (Figura 1.3).

Figura 1.3 – Imagem representando a associação das fibrilas na formação das fibras no papel.

Fonte: Seery (2013).

Celulose, hemicelulose e lignina são os principais componentes da parede celular vegetal, formando estrutura complexa rígida, conforme vemos na Figura 1.4, abaixo.

A molécula de celobiose ($C_6H_{10}O_5$) constitui o monômero da cadeia celulósica, formando o polímero através de ligações covalentes, como mostra a figura abaixo (Figura 1.5), que também apresenta as ligações de hidrogênio envolvendo grupos hidroxila (OH) entre as cadeias de celulose, que são a base da estrutura do papel.

Hemicelulose é o segundo polissacarídeo mais importante que compõe a fibra celulósica; constituído de materiais lignocelulósicos, é um polímero contendo cadeias mais curtas, com 500 a 3000 unidades de polissacarídeos, ramificados (Figura 1.6), com diferentes estruturas e propriedades, dependendo das espécies de onde provém (*softwood/hardwood*). Devido à sua estrutura química, possui baixo grau de polimerização se comparado à celulose, criando zonas amorfas e ramificadas na estrutura da fibra. Essas características a tornam mais suscetíveis à hidrólise do que a celulose. A hemicelulose corresponde à massa de 15% a 35% da parede celular (OGATA, 2013; PENA, 2011).

Figura 1.4 – Estrutura do complexo lignocelulósico (celulose, hemicelulose e lignina).

Fonte: Volynet, Ein-Mozaffari e Dahman (2017).

Figura 1.5 – Estrutura da celobiose e do polímero da celulose.

Fontes: Seery (2013) p.23.

Figura 1.6 – Fórmula estrutural da hemicelulose.

Fonte: esta Dissertação.

Outro componente do papel é a lignina, substância hidrofóbica, com estrutura tridimensional e amorfa, altamente ramificada, e que constitui de 20% a 30% da massa da parede celular (OGATA, 2013). A presença de ligações químicas insaturadas (ligações duplas) confere cor à lignina e este é um dos motivos pelos quais é tão importante sua remoção. Este é um aspecto importante ligado à reatividade que leva à degradação do papel, porque ligações duplas são mais suscetíveis à foto-oxidação, por exemplo. A lignina tem estrutura química complexa e a Figura 1.7 mostra uma estrutura possível para esta substância.

Como já foi dito anteriormente, na estrutura da celulose estão presentes vários grupos hidroxila (OH), que permitem a formação de ligação de hidrogênio inter e intramolecular entre as cadeias, gerando regiões cristalinas, as quais conferem alta resistência à hidrólise ácida, alcalina e enzimática (DA SILVA, 2009 *apud* PENA, F.R. 2011, p.15). A presença de hemicelulose leva à formação de domínios desorganizados nas fibras (Figura 1.8), nos quais a reatividade é maior, dessa forma, fibras de celulose pura ou com baixo teor de hemicelulose são mais resistentes à degradação.

Figura 1.7 – Uma estrutura possível proposta para a macromolécula de lignina de *Eucalyptus grandis*.

Fonte: Saliba et al. (2001).

Figura 1.8 – Ilustração representando (a) cadeia de celulose com regiões cristalinas e amorfas; (b) regiões cristalinas (celulose) e amorfas (hemicelulose) na cadeia de celulose.

Fonte: (a) Lin, Huang e Dufresne (2012) e (b) Hubbe et al. (2013).

Desde o princípio da fabricação do papel, os aditivos químicos desempenham importante participação na preparação de matérias primas. Até o final do século XVIII, aditivos químicos de fontes naturais foram usados para aumentar a resistência do papel, melhorar suas características para escrita e impressão, aumentar seu brilho e cor. Com a invenção da máquina de manufatura de folhas contínuas de papel por Fourdrinier (1799), os reagentes químicos começaram a contribuir, também, para os processos de fabricação, como o branqueamento da polpa de madeira, intensificando o crescimento da indústria papeleira, na primeira metade do século XX. (HOLIK; AUHORN, 2012, p. 1)

Nos primórdios, a folha foi tratada ou saturada com mucilagem e amido de arroz para conferir propriedades de lustro superficiais, a fim de que se pudesse escrever sobre esse suporte. Após 1280 d.C., cola animal foi o principal agente de colagem. O processo de colagem com alúmen, usado para endurecer a cola aplicada juntamente com breu (*rosin*), teve início em 1806 e foi introduzido em 1876 para fabricação industrial de papel. Desde os anos 1960 surgiram várias formas de colagem que entraram no mercado, utilizando resina (56%), dímero de *alkyl ketene* (AKD, 20%), anidrido succínico alkenil (ASA, 17%) e polímeros (7%). (HOLIK; AUHORN, 2012, p. 10)

Devido ao uso crescente de carbonato de cálcio como carga e como pigmento de revestimento (*extender*), associado à necessidade de produzir papel com alto e permanente grau de resistência física, para habilitar o uso

dessas colas sintéticas, o papel passou a ser produzido em condições alcalinas (HOLIK; AUHORN, 2012, p. 10). Assim, papéis para impressão e escrita contêm cargas minerais, como caulim, carbonato de cálcio, que tem forte impacto nas propriedades da folha obtida; essas propriedades dependem dos íons presentes nessas cargas, mas também de sua interação com a rede de fibras (HOLIK; LAUFMANN, 2006, p.33). O carbonato de cálcio é utilizado como carga mas, dentro do processo alcalino, age também como neutralizante de ácidos que se formam com o envelhecimento do papel.

Além dos aspectos relacionados às cargas utilizadas, o papel para aquarela (HOLIK; AUHORN, 2012, p. 15) necessita de aditivos para revestimento, que consistem tipicamente de pigmentos brancos (argila, carbonato de cálcio, talco, dióxido de titânio), aglutinantes (amido, látex) e outros. Um dos objetivos para a aplicação de revestimentos incolores é alcançar propriedades desejadas na superfície do papel, sendo as mais importantes as propriedades de impressão.

A cronologia apresentada a seguir está relacionada com as matérias primas empregadas na obtenção da polpa de celulose e do papel, com o desenvolvimento dos processos de polpação, assim como estão listados as cargas e aditivos utilizados desde o século XVIII, no Ocidente (ROBUSTI et al., 2014; D'ALMEIDA, 1988; KLOCK; ANDRADE; HERNANDEZ, 2013).

Ano	Evento
1780	Portugueses sugerem o uso de esparto (arbusto/gramínea) como fonte de fibras para produção de papel
1800	Palha e madeira são usadas na obtenção de fibras
1851-1854	Processo soda é desenvolvido por Hugh Burgess e Charles Watt
1857	Primeiros experimentos de cozimento da madeira, com solução ácida de sulfito
1860	Ano até o qual 88% da matéria-prima utilizada na fabricação de papel era trapo
1866	Processo sulfito para coníferas está completamente desenvolvido (Benjamin Tilghman)

1879-1884	Processo <i>Kraft</i> é desenvolvido por Carl F. Dahl. Carbonato de sódio é substituído por sulfito de sódio permitindo a recuperação dos reagentes químicos do cozimento (atualmente, no processo <i>kraft</i> utiliza-se hidróxido e sulfeto de sódio)
1901	Papel fabricado com celulose química (cozimento químico)
1957	Desenvolvimento da pasta semi-química
1957	Primeira produção em escala industrial de celulose a partir do eucalipto (São Paulo)
1985	Cozimento usando “sulfito neutro antraquinona”

Especificamente no caso da colagem interna do papel, as datas relevantes estão mostradas abaixo:

1806	Breu e alúmen são usados para colagem interna de papel pelo alemão Moritz Illig
1820-1850	Cilindro secador, desenvolvido por Thomas Crompton, é introduzido para amolecimento do breu e secagem mais rápida do papel
1851	Caseína é usada como adesivo em papéis revestidos
1951	Surge a cola AKD (<i>Alkyl Ketene Dimer</i>)
1960	Desenvolvimento da colagem alcalina do papel (Europa)
1965	Incremento da fabricação de papel alcalino com o aparecimento da cola ASA (<i>Alkyl Succinic Anhydride</i>)

O uso de pigmentos, corantes, aglutinantes e *extenders* utilizados na fabricação do papel, seguem a seguinte cronologia:

Ano	Evento
1780	Caulim usado em larga escala como carga e <i>extender</i> mineral
1823	Branco <i>satin</i> , um oxossulfato de alumínio e cálcio ($\text{Al}_2\text{Ca}_6\text{O}_6(\text{SO}_4)_3$), é usado pela primeira vez como revestimento em papel (Europa)

1879-1880	Branco <i>satín</i> utilizado como revestimento em papel
1856	Utilização de anilinas (compostos orgânicos nitrogenados) como corantes
1857	Primeiros experimentos de cozimento da madeira com solução ácida de sulfito
1870	A utilização de caulim no papel é prática comum em todo o mundo
1900	Caseína é utilizada como aglutinante em revestimento de papel
1901	Carbonato de cálcio (CaCO_3) é utilizado como carga; indantreno é empregado em substituição a esmaltes (cujo uso iniciou-se em 1550) para produção de papéis azuis
1905-1907	Peróxido de hidrogênio (H_2O_2) é utilizado no branqueamento da celulose (Alemanha)
1928	Dióxido de titânio (TiO_2) é utilizado pela primeira vez na fabricação de papel
1928	Primeira referência à síntese de ftalocianina de cobre, cujo uso comercial somente é iniciado em 1937
1930	Tem início aplicação industrial de cloro no branqueamento de polpa celulósica
1932	Sulfato de zinco (ZnSO_4) é utilizado como carga no papel
1936	Utilização de branqueadores ópticos no papel
1937	Utilização de resinas de ureia-formaldeído para conferir resistência à umidade ao papel
1940	Látex têm uso generalizado nos EUA. Utilização do corante azul de ftalocianina ($\text{C}_{32}\text{H}_{16}\text{CuN}_8$)
1946	Uso comercial de dióxido de cloro no branqueamento da celulose (Canadá)
1950	Polietilenoimina como auxiliar de retenção de fibras é patenteada
1952	Utilização de álcool polivinílico em papéis revestidos
1953	Utilização de amidos catiônicos na fabricação do papel

1963	Utilização de látex de butadieno-metacrilato em papéis revestidos
1963-1967	Uso generalizado de polietilenoimina e poliacrilamidas como auxiliar de retenção de fibras no processo de formação do papel

Apesar dos avanços tecnológicos alcançados pela produção da polpa de celulose de madeira, tanto de fibras curtas de eucalipto ou fibras longas de pinus, a presença de lignina residual, extrativos, substâncias cromóforas e demais componentes comprometem a estabilidade química do papel e, ainda hoje, as fibras longas têxteis (algodão, linho), com reduzido teor de lignina, ocupam lugar de destaque e preferência na utilização para fins artísticos. Os parâmetros de qualidade apontados como *permanência e durabilidade* do suporte papel estão diretamente associados à resistência física e à dinâmica das reações químicas que ocorrem na matéria. Por esse motivo, a tipificação das fibras e a identificação das substâncias químicas presentes no papel, determinando se são compatíveis ou não com a finalidade (artística ou não), técnica de produção (delimitando período e local de manufatura) e cronologia (através de produtos de degradação) são tão importantes quando aspectos ligados a autenticidade são considerados.

A autenticidade de bens culturais, feita principalmente por historiadores da arte, estão baseados no estilo, na forma e *design* do objeto. Esta abordagem poderia ser enriquecida com o respaldo de subsídios consistentes dados por marcadores moleculares, que são proporcionados por análises físico-químicas do objeto museal. Tais marcadores se constituem em *impressões digitais* de espécies químicas inorgânicas e orgânicas, permitindo a identificação, de forma precisa e inequívoca, dos compostos químicos presentes em papéis e tintas.

A aplicação da técnica de documentação por microscopia Raman no estudo de bens culturais, sobretudo a partir de meados dos anos 1990, revelou-se uma importante ferramenta de documentação como técnica não invasiva e não-destrutiva, essencial para a investigação de bens culturais, no que diz respeito à sua conservação, restauração e catalogação (DE FARIA; PUGLIERI, 2016)

Os dados obtidos através da espectroscopia Raman e técnicas complementares (FTIR, SEM-EDS e XRF) permitem analisar a tinta e o suporte

em papel, no caso da aquarela, identificando cargas minerais, aditivos, materiais de revestimento e colorantes. Especificamente no caso de corantes e pigmentos, as datas de sua inserção, substituição ou descontinuidade no mercado artístico são conhecidas e permitem estabelecer marcadores cronológicos em uma dada obra. A identificação desses colorantes possibilita que se estabeleçam a época e escola do artista, além de contribuir para o estudo dos aspectos relacionados com a autenticidade da obra e auxiliar na identificação dos produtos de sua degradação material, bem como avaliar o estado de conservação do objeto. São exatamente esses aspectos que serão considerados nesta Dissertação.

Foram investigadas duas aquarelas, sendo uma delas de autoria e data incertas, para a qual aventava-se a possibilidade de que tenha sido produzida por Paul Klee na década de 1920. Para destacar a especificidade da metodologia empregada, mesmo tendo em vista a diversidade nos aspectos técnicos, escolheu-se uma aquarela pintada por Paulo Cláudio Rossi Osir em 1921.

A aquarela atribuída a Paul Klee foi adquirida em uma feira de antiguidades da cidade de São Paulo, em meados de 1995. Em 17 de Setembro de 2009 foi submetida a processo de autenticação no Zentrum Paul Klee (*assignment no.* 0909/6), em Berna (Suíça) não tendo sido considerada uma obra original do artista, sem apresentação de quaisquer justificativas técnicas ou históricas. Por esta razão, um dos objetivos específicos deste estudo estará centrado no levantamento de indícios que sejam característicos de uma aquarela original, produzida em meados do século XX.

A aquarela de Paulo C. R. Osir também foi adquirida em São Paulo, nos anos 1990 e, por estar datada 1921, supostamente o período em que a aquarela atribuída a Paul Klee foi feita, considerou-se relevante identificar os componentes presentes na obra e estabelecer dados comparativos obtidos pela caracterização das duas obras.

2. OBJETIVOS

Em termos gerais, esta Dissertação objetiva contribuir para o aprimoramento de metodologias que envolvem métodos não invasivos (ou virtualmente não invasivos) e não destrutivos de documentação e caracterização material do objeto museal.

Especificamente, buscou-se realizar a caracterização físico-química das substâncias presentes no papel e tintas de duas aquarelas, uma atribuída ao artista suíço Paul Klee (1879-1940) e outra de autoria de Paulo Cláudio Rossi Osir (1890-1959), esta última assinada e datada 1921, com o propósito de discutir aspectos relacionados à autenticidade de objetos museais.

3. METODOLOGIA

Para este Projeto de Pesquisa foram selecionadas duas aquarelas: uma atribuída ao artista suíço Paul Klee (1879-1940) e a segunda, reconhecidamente de autoria do artista brasileiro Paulo Cláudio Rossi Osir (1890-1959). Além disso, para fins de comparação, uma cópia feita em *giclée* (Fine Art) da aquarela atribuída a Paul Klee, foi analisada com algumas das técnicas empregadas.

3.1. Descrição dos Objetos

- a) Aquarela atribuída a Paul Klee, medindo 20,2 cm x 11,3 cm, sem data e sem assinatura.
- b) Aquarela assinada Paulo Cláudio Rossi Osir, medindo 42,7 cm x 37,0 cm, datada 1921.
- c) Impressão *giclée* (Fine Art) da aquarela atribuída a Paul Klee, executada na Galeria de Gravura (São Paulo), utilizando impressora HP DesignJet série Z3200ps de 44 polegadas, que emprega tecnologia de impressão sofisticada e de alta qualidade (até 2400 x 1200 dpi) usando 14 cores de tintas compostas por pigmento mineral (partículas menores que 4 µm), em papel Hahnemühle (Alemanha).

No caso da aquarela atribuída a Paul Klee (Figura 3.1, à esquerda), trata-se de uma pequena pintura sobre papel, não assinada, representando uma cena abstrata pintada em vermelho, azul, amarelo, verde, branco e preto. A área pintada é delimitada por traços em grafite, que também foi usado para esboçar um desenho no verso onde aparecem manchas de *foxing* (causadas por micro-organismos), tira de papel japonês e restos de etiqueta que foi removida anteriormente à sua aquisição, na década de 1990 (Figura 3.2). A aquarela de autoria de P. C. R. Osir é uma marinha, com predominância das cores azul, branco, verde e ocre (Figura 3.1, à direita).

As obras foram analisadas em seus aspectos técnico-históricos, através de documentação fotográfica e análises físico-químicas não invasivas (ou virtualmente não invasivas) e não destrutivas, visando identificar os corantes e

pigmentos empregados. Como será detalhado a seguir, a documentação fotográfica foi feita macro e microscopicamente; as análises para identificação dos elementos químicos foram feitas por microscopia eletrônica de varredura com espectroscopia de dispersão de energia (SEM-EDS, *Scanning Electron Microscopy-Energy Dispersive Spectroscopy*) e espectroscopia de fluorescência de raios X (XRF, *X-Ray Fluorescence*), enquanto que nas análises moleculares da aquarela atribuída a Paul Klee foram utilizadas as espectroscopias de absorção no infravermelho usando acessório de reflexão total atenuada (ATR-FTIR, *Attenuated Total Reflection-Fourier Transform Infrared*), microscopia FTIR (μ -FTIR com objetiva de ATR) e microscopia Raman; no caso da aquarela de autoria de P. C. R. Osir todas essas técnicas também foram empregadas, exceto a microscopia FTIR.

Figura 3.1 – À esquerda, aquarela atribuída a Paul Klee (20,2 cm x 11,3 cm), sem assinatura, sem data e com traços de grafite demarcando a área da aquarela. À direita, aquarela de Paulo Cláudio Rossi Osir (42,7 cm x 37,0 cm), assinada e datada (1921). As dimensões das aquarelas não estão representadas proporcionalmente na figura.

Fonte: esta Dissertação

As análises da composição fibrosa foram realizadas pelo Centro de Tecnologia Florestal (IPT-SP). As fibras dos papéis das pinturas foram coradas com reagente Graff “C” (ADAMOPOULOS; OLIVER, 2006), em procedimento

realizado conforme NBR 14129 (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, 1998), e observadas ao microscópio visando a identificação de seu tipo e método de polpação empregado (ADAMOPOULOS; OLIVER, 2006). Esse reagente consiste de uma solução preparada misturando 20 mL de solução aquosa de cloreto de alumínio hexahidratado ($\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 400 g/L), 10 mL de solução de cloreto de cálcio (CaCl_2 , 1000 g/L), 10 mL de solução de cloreto de zinco (ZnCl_2 , 2000 g/L) e 12,5 mL de solução de iodo (I_2 , 13 g/L e KI, 18 g/L) (ADAMOPOULOS; OLIVER, 2006). Neste método tenta-se identificar as fibras pela coloração que o reagente adquire ao interagir com a fibra e considera-se que as cores estejam relacionadas ao processo de polpação e branqueamento empregados nas fibras celulósicas (BOON, 1986; KNEBEL&SCHNEPF, 1991 apud HUBBE et al., 2019).

As aquarelas foram inspecionadas usando estereoscópio (Paul Klee) ou microscópio digital manual (Paulo Osir). Os colorantes (corantes e pigmentos) foram estudados colocando a pintura diretamente no estágio de um microscópio Raman ou μ -FTIR, como feito com a aquarela atribuída a Paul Klee, ou removendo microfragmentos com uma agulha de pequeno calibre, que foi o procedimento adotado com a aquarela pintada por Osir, investigada apenas por microscopia Raman. No caso do ATR-FTIR a área pigmentada de interesse foi colocada em contato com o cristal do acessório de ATR (diamante), do mesmo modo que nas análises por XRF nas quais as áreas de interesse da pintura foram colocadas sobre a janela de saída da radiação. Para as análises por SEM-EDS, microfragmentos (20–60 μm) das fibras coloridas foram removidos usando agulha hipodérmica de pequeno calibre (300 μm); fita de carbono foi empregada para fixar alguns desses fragmentos em um suporte metálico de alumínio (*stub*) ou lâmina de vidro que, quando necessário, foram recobertos com uma fina camada (5 nm) de carbono (depositada por *sputtering*), para evitar o acúmulo de carga na superfície da amostra.

Figura 3.2 – Fotografias mostrando, à esquerda, verso da aquarela atribuída a Paul Klee. À direita, mesma imagem após processamento digital para enfatizar marcas.

Fonte: esta Dissertação.

3.2. Instrumentos empregados

Os instrumentos empregados nas análises feitas e apresentadas nesta Dissertação foram:

- a) Estereoscópio Nikon modelo C-PS acoplado a uma câmera digital (TA-0124-A).
- b) Microscópio Leica DM 4000B acoplado com câmera digital DFC 310FX e software LAS versão 3.8.0; usado na análise de fibras por tingimento com corante Graff “C”.
- c) Microscópio Raman Renishaw inVia Reflex com detector CCD refrigerado (-70 °C) e operando com lasers de estado sólido (532 nm e 785 nm) e He-Ne (632,8 nm); alguns ensaios também foram realizados utilizando um espectrômetro Raman portátil (Bruker

Bravo) visando avaliar o desempenho desse tipo de equipamento na análise de aquarelas.

- d) Espectrômetro Bruker Alpha dotado de acessório de ATR-FTIR de uma única reflexão (Platinum) tendo diamante como elemento de reflexão interna; esse espectrômetro opera com detector DTGS e ótica de KBr.
- e) Microscópio FTIR (Bruker, Lumos) dotado de objetiva de ATR (Ge) e acoplado a detector MCT refrigerado com nitrogênio líquido.
- f) Microscópio Eletrônico de Varredura FEI modelo Quanta FEG 650 (Laboratório de Caracterização Tecnológica (LCT) do Departamento de Engenharia de Minas e de Petróleo da Escola Politécnica da USP); que permitiu a obtenção das micrografias e espectros SEM-EDS.
- g) Espectrômetro portátil XRF Bruker Tracer III-SD cuja fonte é dotada de alvo de ródio.

As análises dos resultados obtidos foram feitas usando o pacote Grams AI (Thermo Sci.).

3.3. Descrição das Técnicas empregadas

Métodos físico-químicos de análise, como microespectroscopia de absorção no infravermelho (μ -FTIR), microscopia Raman, espectroscopia de fluorescência de raios X e microscopia eletrônica de varredura com espectroscopia de raios X por Dispersão de Energia (SEM-EDS) foram empregados na caracterização das aquarelas e estão descritos a seguir.

a) Microscopia Raman confocal

Espectroscopia Raman é uma técnica analítica não destrutiva que emprega fonte monocromática de radiação (laser), geralmente no visível. A amostra recebe a incidência de radiação monocromática (laser) e registra-se a energia da radiação espalhada inelasticamente, ou seja, com energia diferente da energia incidente (DE FARIA *et al.*, 2002). A intensidade da radiação espalhada registrada em função da diferença de energia entre a radiação incidente e a espalhada

(espectro Raman) fornece informações sobre as vibrações moleculares, constituindo-se assim, juntamente com a espectroscopia de absorção no Infravermelho por Transformada Fourier (FTIR), em uma técnica de espectroscopia vibracional. Essas duas técnicas (Raman e FTIR) são ferramentas valiosas na caracterização de materiais porque as vibrações dos átomos acontecem em valores específicos de frequência, característicos dos grupos funcionais que constituem a espécie química, além disso, tais vibrações são sensíveis ao ambiente químico no qual os átomos se encontram. A diferença entre essas duas técnicas de espectroscopia vibracional reside na natureza do fenômeno físico, já que a espectroscopia Raman não implica na absorção da radiação, mas em seu espalhamento (DE FARIA *et al.*, 2002). Quando um microscópio é acoplado a um espectrômetro há uma vantagem adicional que é a elevada resolução lateral, a qual permite que espectros sejam obtidos de áreas tão pequenas quanto $1\text{ }\mu\text{m}^2$, desde que o instrumento opere em condições de alta confocalidade (a luz espalhada é filtrada espacialmente de modo que a maior parte da radiação que chega ao detetor provenha da área na qual a radiação laser está focalizada). (DE FARIA; EDWARDS, 2018)

Figura 3.3 – Imagem mostrando como as agulhas contendo microfragmentos de pinturas são analisadas por microscopia Raman.

Fonte: esta Dissertação

b) Microespectroscopia de absorção no Infravermelho por Transformada de Fourier (μ -FTIR)

Como no caso da espectroscopia Raman, é uma técnica sensível à presença de grupos funcionais, às interações dos compostos com outras substâncias ou mesmo com o seu ambiente, permitindo assim a caracterização das substâncias presentes e de seus produtos de degradação, sendo particularmente úteis quando se estudam resinas, vernizes ou outros compostos orgânicos (DE FARIA *et al*, 2002). É baseada em um fenômeno físico distinto daquele que fundamenta a espectroscopia Raman: neste caso a radiação no infravermelho é policromática e, assim, ocorre absorção de radiação sempre que sua energia coincidir com a energia de vibração de átomos na área estudada.

Quando um microscópio é acoplado ao espectrômetro FTIR é possível obter espectros que áreas de dimensões submilimétricas em objetos como pinturas, por exemplo. Nesse caso, normalmente emprega-se uma objetiva de ATR, em geral com cristal de germânio, que toca a

superfície da pintura e permite o registro de espectros entre 700 cm^{-1} e 4000 cm^{-1} . (PRATI et al., 2010)

Figura 3.4 – À direita imagem da objetiva de ATR e, à esquerda, imagem do microscópio FTIR utilizado nesta Dissertação.

Fonte: Bruker Optiks (material de divulgação).

c) Microscopia Eletrônica de Varredura com espectroscopia por dispersão de energia (SEM-EDS)

A microscopia ótica esbarra no limite de magnificação dado pela difração da luz que é de cerca de metade do comprimento de onda da luz usada na obtenção da imagem. Magnificações maiores exigem o uso de outra abordagem como é o caso da Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM), que se utiliza de um feixe de elétrons e não mais de algum tipo de radiação; nesse caso, as imagens são formadas ou por elétrons retroespalhados pela superfície da amostra ou por elétrons secundários emitidos por ela. Além disso, o uso de feixe de elétrons de alta energia faz com que raios X característicos dos elementos químicos presentes sejam produzidos, permitindo a realização de análise elementar da amostra, através da espectroscopia por dispersão de energia (EDS). (HILL et al., 2007)

d) Espectroscopia de Fluorescência de Raios X (XRF)

Analogamente à Espectroscopia por Dispersão de Energia (EDS), através desta técnica obtém-se informações sobre a composição química elementar de uma amostra, porém, neste caso os raios X característicos são produzidos por uma fonte de excitação primária (Figura 3.5). A identificação dos elementos é possibilitada pelo fato de que cada elemento tem uma estrutura eletrônica única, de modo que os raios X emitidos são característicos desta estrutura (SHACKLEY, 2011). Na Figura 3.6 é mostrado o equipamento portátil empregado nas medidas realizadas, bem como o modo pelo qual elas foram conduzidas, mantendo o equipamento em posição fixa e posicionando as áreas de interesse das aquarelas diretamente sobre a janela de emissão de raios X.

Figura 3.5 – Esquema mostrando como se dá a produção de raios X característicos de um elemento químico, a partir da incidência de raios X primários ou elétrons (E).

Fonte: esta Dissertação.

Figura 3.6 – Fotografias mostrando (a) o equipamento portátil usado na obtenção dos espectros de XRF desta Dissertação e (b) como foi feito o posicionamento das aquarelas à frente da janela de emissão de raios X.

Fonte: esta Dissertação.

4. RESULTADOS EXPERIMENTAIS

Os resultados obtidos na investigação da aquarela atribuída a Paul Klee (e sua cópia *giclée*), bem como da aquarela assinada por Paulo C. Rossi Osir estão reportados a seguir.

4.1. Aquarela atribuída a Paul Klee e sua cópia *giclée*

4.1.1. Imageamento com estereoscópio

Na Figura 4.1 estão detalhadas algumas áreas da aquarela atribuída a Paul Klee; as imagens foram feitas com estereoscópio e tem magnificação de 400x.

Figura 4.1 – Detalhamento com estereoscópio de áreas específicas da aquarela.

Fonte: esta Dissertação.

Algumas imagens trazem informações importantes sobre os elementos de composição da obra, como exemplificado na Figura 4.2 que mostra detalhe da pintura correspondente à face da Lua, na qual é possível ver a sobreposição das tintas de aquarela.

Figura 4.2 – Detalhe da pintura aquarela (área referente à face da Lua), mostrando a sobreposição das tintas (assinalada por uma seta).

Fonte: esta Dissertação.

Foram também obtidas imagens (luz branca) usando o microscópio acoplado ao espectrômetro μ -FTIR (256x de magnificação) e na Figura 4.3 é mostrada a imagem feita de uma cópia *giclée* da aquarela atribuída a Paul Klee, em uma região pigmentada em branco (mão da Lua) mostrando o pontilhado causado pelos microjatos de tinta. A mesma figura mostra também uma imagem obtida da mesma região da aquarela original e é possível ver claramente a diferença entre a imagem de uma obra genuína e de cópia, mesmo que esta última tenha alta fidelidade de cores; devido a isso, não foram feitos estudos adicionais da cópia *giclée*.

Analogamente, o microscópio ótico acoplado ao microscópio Raman Renishaw foi também usado na obtenção de imagens das pinturas por apresentar maior magnificação que o estereoscópio (máximo de 400x) e o microscópio acoplado ao μ -FTIR (256x), que pode chegar a 2000x, dependendo da objetiva empregada. Na Figura 4.4, as imagens obtidas com esse microscópio ótico são colocadas lado a lado com as micrografias obtidas em microscópio eletrônico de varredura. Nas imagens feitas com luz branca há alguma dificuldade em ajustar o foco, devido à irregularidade e movimentação da

amostra, apesar disso é possível ver estruturas circulares e segmentos lineares, que sugerem a presença de fungos. Quando microamostras dessa mesma área da pintura foram analisadas por microscopia eletrônica de varredura foi possível obter uma maior magnificação (ca. 8200x na imagem superior e 28000x na imagem inferior) nas quais pode-se ver as estruturas observadas preliminarmente ao microscópio ótico. Há nas micrografias SEM também uma dificuldade no ajuste do foco, que neste caso deve-se à susceptibilidade das estruturas orgânicas à energia do feixe de elétrons usado para obter as imagens.

Figura 4.3 – À esquerda, cópia em *giclée* (*Fine Art*) da aquarela atribuída a Paul Klee. À direita, acima, detalhe do branco (mão da Lua) obtido em microscópio ótico (256x) e, abaixo, imagem obtida da mesma região da aquarela original.

Fonte: esta Dissertação.

Como a simples inspeção ao microscópio permite identificar uma cópia contemporânea feita com impressora jato de tinta, os resultados obtidos para a cópia giclée não serão apresentados nesta Dissertação.

Figura 4.4 – À esquerda estão imagens feitas da superfície da aquarela pigmentada em vermelho, usando microscópio ótico (magnificação de 400x e 1000x na imagem de cima e de baixo, respectivamente). À direita, micrografias SEM de amostras coletadas de áreas da aquarela pigmentadas em vermelho, mostrando microorganismos presentes.

Fonte: esta Dissertação.

4.1.2. Elementos de Composição

Durante a Exposição “Equilíbrio Instável”, de obras do artista Paul Klee, realizada no Centro Cultural Banco do Brasil (São Paulo), de 13 Fevereiro a 29 de Abril de 2019, divulgou-se que o diário do artista publicado pelo Zentrum Paul Klee (Berna, Suíça) em 2011, havia sido disponibilizado na página daquela instituição (ZENTRUM PAUL KLEE, 2011a)

Esse diário apresenta cerca de 3900 páginas e alguns trechos foram selecionados e serão apresentados aqui, em uma sequência comparativa entre os elementos de composição que constam nas imagens dos arquivos e a correspondente similaridade com os elementos de composição da aquarela atribuída a Paul Klee.

Os arquivos contidos no Diário revelam, em seus manuscritos, anotações da paleta do artista, os elementos da composição pictórica e a preocupação central de Paul Klee, em explorar as diversas maneiras de expressar as formas geométricas (círculo, triângulo, quadrado, pontos, traços, pinceladas e outras formas em combinação), visando alcançar o equilíbrio na composição. A Figura 4.5 apresenta arquivos extraídos do Diário, que indicam as datas em que essas folhas foram escritas: “Dezembro 1921” (ZENTRUM PAUL KLEE, 2011b) e “Janeiro 1922” (ZENTRUM PAUL KLEE, 2011c).

A paleta de cores do artista (Figura 4.6, à direita) é comparada à paleta de cores usada na aquarela em investigação (Figura 4.6, à esquerda).

Como dito acima, a aquarela original foi comparada em seus elementos de composição com os registrados nos arquivos do artista, como mostrado na Figura 4.7. Esses elementos de composição, dentro os 3900 arquivos publicados pelo Zentrum Paul Klee, em 2011, apresentam correlações e similaridades desde a paleta de cores do artista ao estudo minucioso das figuras encontradas na obra investigada.

Figura 4.5 – Trechos do diário de Paul Klee, mostrando as datas em que foi escrito (Dezembro de 1921, arquivo 83070 e Janeiro de 1922, arquivo 83084 circundadas em preto nas imagens).

Fonte: Zentrum Paul Klee (2011b) e Zentrum Paul Klee (2011c).

Figura 4.6 – À esquerda, aquarela atribuída a Paul Klee e, à direita, a paleta de cores existente no diário do artista (arquivo 25958).

Fonte: à esquerda, esta Dissertação e, à direita, Zentrum Paul Klee (2011d).

Figura 4.7 – À esquerda, aquarela atribuída a Paul Klee e, à direita, cópia do arquivo 61634, extraído do Diário.

Fonte: à esquerda, esta Dissertação e, à direita, Zentrum Paul Klee (2011e).

A Figura 4.8 (abaixo) mostra um detalhe ampliado do corpo da Lua que apresenta uma pincelada aguada *degradée* na cor preta, bastante similar à pincelada aguada na cor preta, encontrada numa página do Diário de Paul Klee

Figura 4.8 – À esquerda, detalhe do corpo da Lua (com uma imagem da pintura inteira como inserto) e, à direita, cópia do arquivo 61571.

Fonte: à esquerda, esta Dissertação; à direita, Zentrum Paul Klee (2011f).

Finalmente, na Figura 4.9, é apresentada uma obra autêntica de Paul Klee ("Villa R", óleo sobre madeira) datada de 1919 e pertencente ao Museu de Arte da Basileia (Suíça), com elementos de composição similares aos da aquarela atribuída a ele e objeto deste estudo.

Figura 4.9 – Imagem de "Villa R", óleo sobre madeira (26,5 x 22 cm) de autoria de Paul Klee, datado de 1919, pertencente ao Museu de Arte da Basileia (Suíça).

Fonte: Kunstmuseum Basel, coleção de obras primas.

4.1.3. Caracterização físico-química: microscopia Raman, XRF e SEM-EDS

Os dados preliminares apontam para a necessária consolidação de uma etapa fundamental da Ciência do Patrimônio: a caracterização físico-química dos objetos culturais em sua estrutura material (composição elementar e molecular), tanto para documentar a obra em termos de história técnica, quanto para a compreensão dos processos de degradação a que estão submetidos. É importante ainda citar que tais caracterizações vêm sendo empregadas também como ferramenta na identificação de falsificações e adulterações de obras (DE FARIA; PUGLIERI, 2011).

A aquarela foi então analisada por microscopia Raman, que é a técnica de escolha quando se busca a identificação de pigmentos e corantes em bens culturais. Segundo DE FARIA e PUGLIERI (2014), estudos realizados sobre a identificação de pigmentos e corantes utilizados na fabricação de tintas, podem indicar o período a partir do qual foram comercialmente explorados e aceitos pelos artistas. São os marcadores cronológicos que situam o uso dessa tinta a partir de um determinado período.

Alguns exemplos que podem ser citados são o dióxido de titânio (TiO_2) que foi aplicado pela primeira vez na fabricação de papel em 1928 (ROBUSTI et al. 2014), aproximadamente na mesma época em que seu uso como pigmento artístico (tipicamente misturado com sulfato de bário) foi iniciado (GETTENS; STOUT, 1966), bem como o óxido de zinco, introduzido como pigmento branco em 1835 (FLORES; ROQUE; OCHOA, 1995). O corante ftalocianina é um outro exemplo e começou a ser comercialmente utilizado pelos artistas plásticos como colorante azul após 1937 (ftalocianina de cobre, PB15); em 1939 o verde de ftalocianina (PG7) também entrou no mercado de materiais artísticos (GETTENS; STOUT, 1966).

O azul ultramar natural corresponde à rocha metamórfica lápis-lazúli triturada a qual, por sua vez, é constituída majoritariamente pelos minerais lazurita, calcita e pirita (PLESTERS, 1966); a cor azul é proveniente da lazurita, na qual íons de enxofre estão aprisionados na estrutura tridimensional de um aluminossilicato. O azul ultramar foi inicialmente utilizado como pigmento em pinturas rupestres do século VII d.C., em Bamiyan, Afeganistão, não muito distante das principais fontes de fornecimento deste material (GETTENS;

STOUT, 1966) e tornou-se um dos mais caros pigmentos azuis; sua forma sintética foi produzida em 1828, quando Guimet sintetizou o pigmento com as mesmas características e com um custo consideravelmente menor (GETTENS; STOUT, 1966). Já o Azul da Prússia, um hexacianoferrato de ferro (III) ou $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ sintetizado em 1704 e empregado em pintura desde 1730 (GETTENS; STOUT, 1966), ainda é largamente utilizado.

A Figura 4.10 mostra os espectros Raman obtidos da aquarela atribuída a Paul Klee. Tais espectros permitiram a identificação de azul ultramar (bandas características em 548 e 1096 cm^{-1}) e, em quantidade bem menor, azul da Prússia (banda característica do estiramento $\text{C}\equiv\text{N}$ em 2152 cm^{-1}); o espectro do pigmento amarelo corresponde ao do amarelo de cromo (cromato de chumbo, bandas mais intensas em 360 e 841 cm^{-1}) e o preto ao do carbono amorfo (ca. 1325 cm^{-1} e ca. 1580 cm^{-1}). Esses pigmentos são amplamente empregados há séculos e seus respectivos espectros Raman encontram-se disponíveis na literatura (BELL et al., 1997). Já os vermelhos e verde são corantes orgânicos.

Figura 4.10 – Espectros Raman obtidos de diferentes áreas da aquarela atribuída a Paul Klee. O comprimento de onda usado na obtenção dos espectros foi 785 nm, exceto no espectro da área vermelha da flor, registrado com espectrômetro Raman portátil que usa dois comprimentos de onda.

Fonte: esta Dissertação.

Os pigmentos verdes e vermelhos correspondem a corantes orgânicos: o espectro do corante vermelho usado no Sol corresponde ao da alizarina, como mostrado na Figura 4.11 mostra o espectro obtido dessa área da aquarela e o

compara a um espectro de referência (POZZI et al., 2013). A baixa qualidade do espectro obtido deve-se à luminescência apresentada pelo corante.

Figura 4.11 – Espectro Raman obtido da área correspondente ao vermelho do Sol. Um espectro de referência de alizarina obtido da literatura é mostrado para fins de comparação.

Fonte: esta Dissertação e Pozzi et al. (2013).

A simples observação da aquarela mostra que o vermelho empregado na pigmentação da flor tem tonalidade diferente, indicando tratar-se de um outro corante que não a alizarina; o espectro Raman obtido desse corante apresenta, efetivamente, um padrão espectral distinto do mostrado na Figura 4.11. Uma busca na literatura permitiu identificar o corante como sendo *pigment red 4* (Figura 4.12), um β -naftol em uso desde o final do século XIX (ULLMANN, 2012), cujo espectro Raman está incluído na Figura 4.12 (FREMOUT; SAVERWYNS, 2012).

Figura 4.12 – Espectro Raman obtido da área correspondente ao vermelho da flor. Um espectro de referência do corante *pigment red 4* (PR4) obtido da literatura é mostrado para fins de comparação.

Fonte: esta Dissertação e Fremout e Saverwyns (2012).

O corante verde, identificado através de seu espectro Raman, é verde de malaquita, um derivado de triarilmetano, também de largo uso desde o final do século XIX. A Figura 4.13 abaixo apresenta o espectro obtido diretamente da aquarela e um espectro de referência (BRIDAROLLI et al., 2016) do verde de malaquita.

O pigmento branco usado na pintura é muito provavelmente um aluminossilicato devido ao padrão de luminescência que apresenta no espectro Raman e à ausência de bandas que possam indicar a presença de substâncias como dióxido de titânio, sulfato de bário e carbonato de cálcio, por exemplo. A presença de aluminossilicato é corroborada pelos resultados de SEM-EDS e XRF, mostrados nas Figuras 4.14 e 4.15, abaixo.

Figura 4.13 – Espectro Raman obtido da área da aquarela atribuída a Paul Klee com pigmentação verde. Um espectro de referência do corante *verde de malaquita* obtido da literatura é mostrado para fins de comparação.

Fonte: esta Dissertação, e Fremout e Saverwyns (2012).

Na Figura 4.14, a distribuição dos elementos alumínio, silício e potássio são coincidentes, indicando a presença de um aluminossilicato; em áreas com outras colorações, a presença de bário está associada à de enxofre, sugerindo a presença de sulfato de bário. Os resultados de XRF foram obtidos diretamente da pintura e referem-se a áreas maiores, mas são concordantes com as informações obtidas por SEM-EDS, como mostrado na Figura 4.15.

Nos espectros de espectroscopia de fluorescência de raios X (XRF) podem ser observadas (Figura 4.15) as linhas correspondentes aos elementos químicos alumínio (Al), silício (Si), enxofre (S), potássio (K), cálcio (Ca), bário (Ba), cromo (Cr) e chumbo (Pb). A linha intensa de ródio (Rh) é proveniente da fonte de radiação que o instrumento usa e as linhas de ferro (Fe), cobre (Cu) e zinco (Zn) são do suporte metálico usado para bloquear a passagem de radiação

para o ambiente durante a obtenção dos espectros e para manter a posição da pintura, que foi colocada diretamente sobre a janela de saída da radiação. Esses resultados estão plenamente de acordo com os obtidos por SEM-EDS (Figura 4.14), sugerindo a presença de um aluminossilicato (Al, Si e K) e de sulfato de bário (BaSO_4), talvez como carga das tintas.

Figura 4.14 – Mapas de distribuição dos elementos químicos alumínio (Al), silício (Si), bário (Ba), enxofre (S) e potássio (K) em um fragmento de fibra de papel removida de uma área pintada em branco da aquarela atribuída a Paul Klee, e imagem obtida por elétrons retroespalhados (BSE).

Fonte: esta Dissertação.

Como foi mostrado anteriormente através da espectroscopia Raman, os vermelhos usados na aquarela (Sol e flor) correspondem a corantes orgânicos quimicamente distintos e isso pode ser confirmado através dos espectros de XRF (Figura 4.16) e também pelos resultados de SEM-EDS (resultados não mostrados); essas duas técnicas não são sensíveis a compostos orgânicos e os elementos químicos detectados nos dois corantes são provenientes de *extenders*, cargas ou do substrato de papel.

Figura 4.15 – Espectro de XRF de uma região pintada em branco na aquarela atribuída a Paul Klee. As linhas de ródio (Rh) são provenientes da fonte de radiação usada pelo instrumento e as de ferro, cobre e zinco são do suporte metálico usado para fixar a pintura junto à janela de saída da radiação.

Fonte: esta Dissertação.

Figura 4.16 – Espectros de XRF da área em vermelho correspondente ao Sol (acima) e flor (abaixo) na aquarela atribuída a Paul Klee, mostrando a presença de alumínio, silício, enxofre, cálcio, bário e estrôncio. Exceto pelo estrôncio cuja presença provavelmente decorre de sua substituição natural ao bário, os outros elementos são compatíveis com substâncias usadas como *extenders* de pigmentos e corantes ou então usadas na preparação do papel.

Fonte: esta Dissertação.

Outros dois exemplos de resultados obtidos por XRF e SEM-EDS são os do pigmento azul e amarelo, apresentados a seguir (Figuras 4.17 e 4.18).

Figura 4.17 – Espectro de XRF de área de coloração azul da aquarela atribuída a Paul Klee e que a microscopia Raman mostrou conter azul ultramar (Al, Si e S) e azul da Prússia (Fe, C e N, estes dois últimos não detectáveis pela técnica).

Fonte: esta Dissertação.

Figura 4.18 – Espectro de XRF de área de coloração amarela da aquarela atribuída a Paul Klee (PbCrO_4 , pela espectroscopia Raman). Os elementos químicos identificados e mais significativos (Cr e Pb) são compatíveis com esse pigmento. A linha assinalada como correspondendo ao enxofre (S) refere-se na verdade a transições de menor energia envolvendo a camada M do chumbo.

Fonte: esta Dissertação.

Na Figura 4.19 são apresentados os mapas químicos (SEM-EDS) de microfragmentos coletados de área de pigmentação azul na aquarela. Os elementos químicos encontrados são compatíveis com os pigmentos identificados por microscopia Raman: azul ultramar e, em menor quantidade, azul da Prússia. Já a Figura 4.20 mostra a imagem obtida por retroespalhamento de elétrons e o espectro EDS obtido da área pigmentada em amarelo na aquarela; os picos mais relevantes são de chumbo e cromo, confirmando a identificação feita por microscopia Raman de que se trata de amarelo de cromo (cromato de chumbo).

Figura 4.19 – Mapas de distribuição de elementos químicos obtidos por SEM-EDS de pigmento azul da aquarela. Primeira linha: a imagem à esquerda é a micrografia obtida por retroespalhamento de elétrons (BSE), a imagem central dá a distribuição de alumínio e, a da direita, de silício; na linha inferior, a imagem corresponde à distribuição de sódio, na posição central está a distribuição de enxofre e o da direita corresponde à distribuição de ferro.

Fonte: esta Dissertação.

Figura 4.20 – Micrografia feita por retroespalhamento de elétrons (BSE, à esquerda) e espectro EDS (à direita), obtidos de fragmento de fibra pigmentado em amarelo e extraído da aquarela atribuída a Paul Klee. Os picos dominantes são os do chumbo (Pb) e do cromo (Cr), concordando com a identificação de amarelo de cromo (PbCrO_4) feita por microscopia Raman.

Fonte: esta Dissertação.

A Tabela 4.1 apresenta um sumário com os elementos químicos identificados por SEM-EDS e XRF.

Tabela 4.1 – Sumário dos resultados de SEM-EDS e XRF na identificação dos elementos químicos presentes nas áreas coloridas da aquarela atribuída a Paul Klee.

Amostras	Descrição	SEM-EDS	XRF
1	Amostra de microorganismos	Esporos e conídias (só imagens foram feitas)	-
2	Azul escuro	Na, K, Ca, Si, Al, O, S, Fe (não tem Ba)	Si, S, Al, K, Ca, Ba, Fe, Cr, Pb
3	Azul claro	Na, K, Ca, Si, Al, O, S, (talvez bromo)	-
4	Verde	Mg, Ca, Ba, Si, Al, O, S, Fe	-
5	Amarelo	Ca, Al, Si, Pb, Cr	Al, Si, K, S, Pb, Cr
6	Vermelho flor	Ba, Si, Al, O, S	Ba, Si, Al, S,
7	Vermelho raio	Ca, Ba, Si, Al, O, P, S, Cu	Ca, S, Ba, Al, Si, Cu
8	Branco	O, Si, Al, Ba, K, S	Al, Si, S, K, Ca, Ba
9	Papel da frente e do verso	Frente: O, Si, Al, (S e Ca: traços) Verso: O, Si, Al	Frente: Ca, Ba, S, Al, Si, K Verso: idem

4.1.4 Composição fibrosa do papel

Amostras do papel da aquarela atribuída a Paul Klee foram investigadas nesta Dissertação, além de amostras de papel Canson *Héritage* e *Montval*, tradicionalmente usados para fins artísticos. Segundo AICHELE et al. (2006, p.80), Paul Klee isolava e sutilmente reforçava a marca d'água *Canson & Montgolfier*, visível em numerosos trabalhos seus. Partindo dessa informação, entrou-se em contato com a Canson do Brasil e o fabricante do papel sugeriu que o *Montval* fosse o substituto contemporâneo do *Montgolfier*. As análises de composição fibrosa do papel *Montval* pelo Instituto de Pesquisas Tecnológicas (IPT-SP) foram feitas empregando reagente cromogênico Graff "C" (HUBBE et

al., 2019) e verificou-se ser necessário buscar por um outro tipo de papel. Optou-se, então, por analisar também o papel *Héritage* (300 g/m², 100% algodão), porque o papel *Mongolfier* foi o utilizado por Paul Klee para realizar suas aquarelas e, presumidamente, constituía-se de 100% de fibras de algodão.

HUBBE et al. (2019) revisaram métodos analíticos baseados em coloração, sendo um deles o corante Graff "C" (1940), teste padrão que identifica a presença de lignina, processos de polpação de fibras no papel, cartão e tipos de fibras usadas na fabricação do papel, diferenciando pasta química e mecânica, processo sulfato e sulfito tanto de folhosas (*hardwood*) quanto coníferas (*softwood*), conforme mostrado na Figura 4.21 abaixo. (ADAMOPOULOS; OLIVER, 2006).

Figura 4.21 – Fibras obtidas de cartão, reciclado, papelão ondulado (escala 180 µm). As setas indicam polpa sulfito *softwood* não branqueada (amarelo); suk = *softwood kraft* não branqueada (amarelo alaranjado); huk = *hardwood kraft* não branqueada (azul acinzentado); hus = sulfito *hardwood* não branqueada (marrom alaranjado); s = *softwood* polpa mecânica (amarelo alaranjado); ssc = *softwood* semi químico (alaranjado); husc = *hardwood* não branqueada semi química (cinza azulado); gu = gramínea não branqueada (azul esverdeado); hbk/s = *kraft* branqueado *hardwood* ou *hardwood* branqueado semi-químico (azul escuro); sbk = *kraft* branqueado *softwood* (violeta); sus = sulfito *softwood* não branqueado (marrom alaranjado); hm = polpa mecânica *hardwood* (amarelo forte); r = trapo (vinho ou marrom avermelhado)

Fonte: Adamapoulos e Oliver (2006).

A Figura 4.22 apresenta os resultados obtidos para as fibras de papel da aquarela atribuída a Paul Klee. Nas imagens é possível observar fibras tingidas com a coloração vinho, compatível com fibras de papel de trapo (R = Rag = Trapo), 100% algodão.

Figura 4.22 – Microfotografias obtidas de fibras de papel da aquarela atribuída a Paul Klee e tingidas usando reagente Graff “C”, com magnificação de 100x (esquerda) e 200x (direita).

Fonte: esta Dissertação.

A Figura 4.23, a seguir, mostra o resultado da análise de fibras do papel *Montval*. A cor cinza azulada das fibras nas fotografias é compatível tanto com polpação *kraft* branqueada de fibras longas de *Pinus* (ca. 3,5 mm) quanto de curtas de *Eucalyptus* (ca. 0,8 mm) mas a presença de elemento de vaso (círculo vermelho) caracteriza a presença de polpa *kraft* branqueada de folhosa (*Eucalyptus*).

Figura 4.23 – Fotografias obtidas de fibras de papel *Montval* tingidas usando reagente Graff “C”. A coloração cinza azulada das fibras e a presença de elemento de vaso indicam fibras de folhosas (*Eucalyptus*).

Fonte: esta Dissertação.

A Figura 4.24, a seguir, mostra o resultado da análise de fibras do papel *Héritage*. A cor marrom avermelhada das fibras nas fotografias é compatível com fibra de algodão, mas neste caso não é possível determinar o tipo de polpação através do método empregado.

Figura 4.24 – Fotografias obtidas de fibras de papel *Héritage* tingidas usando reagente Graff “C”. A coloração marrom avermelhada das fibras indica fibras de algodão.

Aumento 100x

Aumento 200x

Fonte: esta Dissertação.

Comparando as Figuras 4.22, 4.23 e 4.24 é possível concluir que as fibras do papel utilizado na aquarela atribuída a Paul Klee são de algodão (como as do papel *Héritage*), entretanto, elas são mais curtas sugerindo danos causados por cisalhamento durante a polpação ou degradação pela ação do tempo. Com os resultados obtidos pelo tingimento das fibras somente não é possível discernir entre esses dois fatores.

4.1.5 Análises da aquarela atribuída a Paul Klee: considerações finais

Resultados experimentais obtidos por SEM-EDS e XRF mostraram os elementos químicos presentes no papel e na tinta da aquarela, e a identificação das substâncias foi obtida somente após análise com espectroscopia Raman. As análises foram completadas com fotomicrografias das fibras tingidas com reagente Graff “C” e com discussões sobre elementos de composição, com base no diário que Paul Klee iniciou em 1898.

A seguir, serão relacionados os dados que corroboram as considerações feitas a partir do contexto histórico, localização geográfica e temporal, delimitações a que estarão circunscritos o papel da obra, os colorantes e os elementos de composição da aquarela atribuída a Paul Klee.

A composição fibrosa do papel da aquarela, determinada por sua morfologia (fibras tubulares torcidas) e coloração ao tingimento com o corante Graff “C” (marrom avermelhado), corresponde a papel manufaturado 100% de algodão. Essas características apresentam semelhança com as do atual papel Canson *Héritage*. Todavia, são visíveis as condições mais degradadas das fibras de algodão do papel da obra, conforme se vê na Figura 4.25 abaixo, que mostra redução no tamanho das fibras de algodão, com indicações de que estariam mais fibriladas quando comparadas às fibras do papel Canson *Héritage*. As extremidades das fibras apresentam-se cortadas ou rompidas, o que é comumente visto no caso de polpa de trapo de algodão (HOLIK; TSCHUDIN, 2012 p.5).

Pode-se correlacionar essas indicações de maior degradação como resultando de processo de maceração das fibras, compatível com o que se espera do uso da máquina Holandesa. A introdução dessa máquina na Europa em fins do século XVI, quase substituiu os moinhos de martelos nas fábricas; ela

usava lâminas que cortavam e encurtavam as fibras mais do que os martelos dos moinhos, assim, ao invés de moer provocavam danos às fibras de trapo, acelerando seu envelhecimento e gerando danos compatíveis com os observados nas fotomicrografias das fibras do papel usado na aquarela atribuída a Paul Klee. Além deste fator, este modo de processamento das fibras de trapo de algodão também teria alterado a encolagem, que passou de colagem superficial para interna e, então, para se obter o aumento de solubilidade e penetração da cola animal, alúmen era acrescentado, levando à deterioração ácida do papel (HOLIK; TSCHUDIN, 2012 p.5).

Figura 4.25 – Fotomicrografias de fibras tingidas com reagente Graff “C” do papel da aquarela atribuída a Paul Klee (acima) e de papel Canson *Héritage* atual (abaixo). A área delimitada na elipse em amarelo (parte superior, à esquerda), mostra um dos aglomerados de fibras de algodão da aquarela estudada, mais curtas e com pontas esgarçadas (setas). As fibras do papel contemporâneo (imagens de baixo) apresentam-se mais longas e preservadas.

Fonte: esta Dissertação.

Os resultados experimentais de análise elementar obtidos por SEM-EDS e XRF mostram que o anverso da folha é constituído por O, Si, Al e traços de S e Ca (SEM-EDS) e por Ca, Ba, S, Al, Si e K (XRF). A composição do verso da

folha indica O, Si e Al por SEM-EDS, sendo que os mesmos elementos do anverso foram encontrados por XRF. O maior número de elementos identificados por XRF deve-se ao fato de que a leitura é feita de uma área da amostra bem maior (0,5 cm²) comparada à do SEM-EDS (5-6 µm²) e também ao fato de que raios X penetram mais profundamente na amostra do que os fotoelétrons do SEM-EDS, que faz uma leitura da superfície da amostra (ca. 5 µm). Por estas razões, o XRF é incapaz de diferenciar os elementos presentes no anverso (*coating*, revestimento), verso e os de seu interior (preparo de massa) e, quando essa diferenciação for importante, os resultados obtidos por SEM-EDS devem ser empregados.

Como os resultados mostram, a composição elementar dada por XRF é a mesma tanto para o anverso quanto para o verso da folha de papel e provavelmente correspondem às cargas usadas na preparação do papel (sulfato ou carbonato de cálcio, sulfato de bário e um aluminossilicato) que devem estar presentes em maior quantidade do que os revestimentos e as tintas. Já os resultados de SEM-EDS apontam a presença de pequenas quantidades de enxofre e cálcio somente no anverso da folha, além de O, Si e Al, também encontrados no verso. Isso sugere o uso de gesso ou de *Satin White* (3CaO·Al₂O₃·3CaSO₄·31H₂O), e/ou caulim (Al₂O₃·2SiO₂·2H₂O) (DRAGONI, 2016) como recobrimento da face do papel destinada à pintura. A identificação de apenas O, Si e Al por SEM-EDS confirma a presença de aluminossilicato provavelmente como carga, já que esses elementos foram encontrados tanto no anverso quanto no verso do papel o qual, aparentemente, não tem revestimento nas duas faces.

Com base nestas considerações, é plausível afirmar que o papel da aquarela apresenta todas as características de ter sido manufaturado a partir de algodão, na Europa, até o início do XX. Não se encontraram indícios de marcadores cronológicos no papel da obra (frente e verso) posteriores ao período analisado (1920), como dióxido de titânio usado na fabricação do papel a partir de 1928 (ROBUSTI, 2014).

Os colorantes identificados por espectroscopia Raman confirmaram a presença de azul ultramar sintético, azul da Prússia, preto de carvão, amarelo de cromo e os corantes orgânicos verde malaquita, alizarina e pigmento vermelho 4. GETTENS & STOUT (1966) indicam que todos os pigmentos

inorgânicos eram de uso corrente no início do século XX, como mostra a breve revisão do contexto histórico apresentada a seguir.

O azul ultramar natural é proveniente da pedra semipreciosa e raro mineral lápis-lazúli (lazulita) utilizada desde a Antiga Mesopotâmia e em tempos clássicos, tão valorizada quanto o ouro, acreditando-se que tenha vindo para a Europa através do entreposto comercial da cidade de Veneza, de onde viria seu nome. Extraída das minas localizadas em regiões inacessíveis de Badakshan (noroeste do Afeganistão) consta dos tratados do pintor Cenino Cennini (1370-1440) (GETTENS; STOUT, 1966). Sua composição foi determinada em 1806 por Désormes e Clément, que mostraram ser essencialmente composto de sódio, sílica, alumina e enxofre; em 1826-28 J.B. Guimet produziu esse pigmento em laboratório, o qual é química e estruturalmente semelhante ao natural, diferenciando-se pelo fato de ser homogêneo e ter partículas finamente divididas e arredondadas, diferentes das partículas cristalinas e irregulares do azul ultramar natural. Há, ainda, as versões ultramar verde sintético (produzido a partir de 1854-56 em escala comercial), ultramar violeta (1870-1880) e o ultramar amarelo. (GETTENS; STOUT, 1966)

Com o advento da química moderna, no século XVIII, surgem novos pigmentos como o azul da Prússia, a primeira das cores sintéticas inorgânicas modernas. Foi sintetizado por acaso por Diesbach em 1704 que, ao utilizar substâncias contaminadas com óleo animal, obteve uma substância de cor azul ao invés de vermelha, que era o que buscava. De fórmula $[\text{Fe}_4(\text{Fe}[\text{CN}_6]_3]$ é um ferrocianeto férrico, bastante estável à luz e às condições ambientais; mais econômico que o azul ultramar natural, é empregado em pintura desde 1730. Ao se misturar amarelo de cromo e azul da Prússia, obtém-se um importante pigmento verde conhecido por verde de cromo (GETTENS; STOUT, 1966).

O pigmento preto de carvão (carbono amorfo) não pode ser inequivocamente identificado por SEM-EDS e não pode ser identificado por instrumentos de XRF portáteis, mas seu espectro Raman tem duas bandas largas características (ca. 1320 cm^{-1} e ca. 1600 cm^{-1}). O pigmento preto de carvão é um dos mais usados em arte rupestre, sendo portanto empregado desde os primórdios da Antiguidade (GETTENS; STOUT, 1966).

O pigmento amarelo de cromo é o mais importante dos pigmentos amarelos datado do começo do século XIX (1797); sintetizado por L.N. Vauquelin

é um cromato de chumbo (PbCrO_4) fabricado e comercializado pela primeira vez em 1818, após o que foi introduzido progressivamente em pintura. Sua síntese se dá adicionando uma solução de sal de chumbo solúvel (acetato ou nitrato) a solução alcalina de cromato ou dicromato; a cor do sólido cristalino que se forma pode variar de amarelo limão ao laranja, dependendo do tamanho da partícula precipitada. Quando puro quimicamente, o amarelo de cromo é resistente à luz, mas frequentemente pode escurecer e tornar-se marrom ao envelhecer. A partir de fins do século XIX e início do século XX seu uso foi decrescendo paulatinamente com o surgimento de novos pigmentos amarelos sintéticos não tóxicos e com melhores propriedades pictóricas, havendo referência de seu uso até 1966 (GETTENS; STOUT, 1966).

Além dos pigmentos inorgânicos, corantes orgânicos também foram identificados por espectroscopia Raman: o verde malaquita foi sintetizado pela primeira vez em 1877 (SUSARLA et al., 2017), pigmento vermelho 4 em 1907 (PICCININI et al., 2015) e alizarina sintética em 1868 (BIEN, 2000); essas e outras informações estão sumarizadas na Tabela 4.2 e o contexto histórico de cada um deles é dado a seguir

Na área em vermelho que corresponde ao Sol foi detectada a presença de alizarina, princípio colorido da raiz de *madder* (*Rubia tinctorum* L.) isolada em 1826 por Collin e Robiquet e sintetizada algumas décadas depois (1868) por Graebe e Liebermann. Sua importância na história da química orgânica deve-se ao fato da alizarina ser o primeiro corante natural a ser produzido sinteticamente; atualmente quase todo vermelho de alizarina utilizada pelos artistas provém desta fonte (GETTENS; STOUT, 1966).

Pigmento vermelho 4 (PR4), identificado na área correspondente à Flor, e verde malaquita (PG4) encontrado na área atrás do Sol, foram identificados por espectroscopia Raman comparando os espectros obtidos dessas regiões coloridas da aquarela com espectros da literatura (FREMOUT et al., 2012; POZZI et al., 2013 e BRIDAROLLI et al., 2016, respectivamente). Esses dois corantes foram sintetizados e comercializados no final do século XIX (PG4) ou início do século XX (PR4), como mostrado na Tabela 4.2, segundo a literatura citada.

Tabela 4.2 – Identificadores, ano da síntese e fórmula estrutural plana dos corantes identificados na aquarela atribuída a Paulo Klee.

	Pigmento vermelho 4	Verde malaquita	Alizarina
Número CI	12085	42000	58000
Número CAS	2814-77-9	569-64-2	72-48-0
Classe química	Monoazo ou β -naftol	Triarilmetano	Antraquinona
Ano da síntese	1907 (W. Herzberg e O. Spengler)	1877 (O. Fischer)	1868 (C. Graebe e C. Liebermann)
Fórmula plana

A área branca da aquarela (Mão da Lua) é uma região de transparência e luminosidade tradicionalmente dada pelo branco do papel na aquarela, e observou-se a distribuição coincidente dos elementos alumínio, silício e potássio por SEM-EDS e XRF; por espectroscopia Raman não foram observadas bandas vibracionais, apenas um fundo de luminescência o que sugere, juntamente com os resultados de SEM-EDS e XRF, a presença de um aluminossilicato.

Os pigmentos e corantes encontrados na aquarela são todos compatíveis com o período analisado (1920) e não há indícios de marcadores cronológicos posteriores a esse período, como a ftalocianina azul (1935) ou verde (1939).

Bandas características de *extenders* usualmente empregados, como carbonato ou sulfato de cálcio e sulfato de bário, não foram observadas nos espectros Raman, porém, por XRF detectou-se a presença de cálcio, bário e enxofre sugerindo a presença de sulfato de bário e/ou de cálcio como *extender* das tintas empregadas.

O aglutinante (possivelmente goma arábica) não foi identificado porque devido à sua estrutura ser parecida com a da celulose, teria sido necessário um tempo maior de análise por FTIR porém isso não foi possível pelo fato de que neste ano de 2020, a crise provocada pela pandemia de covid-19 (quarentena)

acarretou uma dificuldade prática, ao impedir a realização das análises restantes no LEM-IQ USP.

Os elementos de composição da aquarela serão correlacionados, a seguir, a partir do estudo de AICHELE (2006) sobre Paul Klee Poeta/Pintor, e baseado nas experiências do artista com a linguagem de seus poemas e a escrita pictórica. “Seu processo de trabalho se revela sob a transparência das aquarelas, e demonstra claramente como ele calculava cuidadosamente a relação entre os elementos da composição”, palavras e cores complementares (AICHELE, 2006, p.48). O artista teria iniciado seu Diário em 1898, ano em que sai de Berna (Suíça) para estudar artes visuais em Munique, momento em que se encontrava dividido entre sua preferência por poemas e a música, de um lado, e a opção pela carreira das artes plásticas.

Em termos de paleta do artista, (AICHELE, 2006) afirma que seja bastante significativo que Klee escolhesse um esquema cromático dominado pelos pares complementares azul/laranja, amarelo/violeta e vermelho/verde. Observa-se na aquarela analisada, que tanto a paleta de cores registrada no Diário do artista, quanto as cores primárias justapostas, estão presentes na aquarela atribuída a Paul Klee (Figura 4.26).

Figura 4.26 – À esquerda, imagem destacando as cores complementares usadas como elementos de composição da aquarela atribuída a Paul Klee e, à direita, estudo cromático do artista, extraído de seu Diário.

Fonte: esta Dissertação e Zentrum Paul Klee (2011g).

Conforme expressa AICHELE (2006) muitos dos trabalhos experimentais de Klee datam do período em que lecionou na Bauhaus (1921-1931), combinando a precisão gráfica do desenho com cor e textura de pintura pictográfica, configurações geométricas com densa concentração de linhas paralelas. A imagem é percebida visualmente mas os sinais descritivos/simbólicos são dispostos como signos de um texto verbal. Para Klee poesia, música e pintura se reuniam como poemas em escrita pictorial, onde o movimento rítmico da cor era percebido como notações musicais (como na obra “Mural” de 1926). (AICHELE, 2006)

As Figuras seguintes (Figuras 4.27 a 4.31), mostram outros pontos correspondentes entre os estudos do Diário do artista e detalhes constantes da aquarela estudada, como as similaridades entre os elementos formais da aquarela, disposição espacial e cores que constam do Diário de Paul Klee.

Figura 4.27 – As imagens mostradas apontam correlações entre os elementos formais Sol, Lua e a disposição de cores entre a aquarela e os estudos do Diário de Paul Klee. Os arquivos de onde as imagens foram obtidas estão assinalados.

Fonte: esta Dissertação e Zentrum Paul Klee (2011h a 2011k).

Figura 4.28 – As imagens mostram os pontos que constam na aquarela e a correspondência encontrada no estudo feito com notações musicais e sua distribuição espacial no plano, assim como o formato da cobra, na parte inferior da aquarela. Os arquivos de onde as imagens foram obtidas estão assinalados.

arquivo 83156

arquivo 66849

arquivo 83099

Fonte: esta Dissertação e Zentrum Paul Klee (2011a a 2011n).

Figura 4.29 – Imagem mostrando os estudos apresentados por Paul Klee em seu Diário e o formato do seio da Lua, na aquarela em investigação. Os arquivos de onde as imagens foram obtidas estão assinalados

arquivo 61132

arquivo 61827

Fonte: esta Dissertação e Zentrum Paul Klee (2011o e 2011p).

Figura 4.30 – As imagens apresentam as semelhanças existentes entre as formas particulares constantes na aquarela e no Diário do artista. Os arquivos de onde as imagens foram obtidas estão assinalados.

Fonte: esta Dissertação e Zentrum Paul Klee (2011q e 2011r).

Figura 4.31 – Apresenta em detalhe os formatos de estrela encontrados nas páginas do Diário do artista, e as formas de estrelas que constam na aquarela atribuída a Paul Klee. Os arquivos de onde as imagens foram obtidas estão assinalados.

Fonte: esta Dissertação e Zentrum Paul Klee (2011s e 2011t).

Conforme se constata, há numerosas e diversas outras correlações além das apresentadas no Capítulo 4 que ligam os elementos de composição da aquarela e os estudos minuciosamente descritos no Diário de Paul Klee, em cerca de 3900 arquivos, quando desenvolve seu conceito de escrita pictórica. A partir dessas considerações, pode-se inferir que há diversos indícios no papel, nos colorantes e nos elementos de composição de que a obra analisada, objeto deste estudo, seja compatível com a produção artística de Paul Klee dentro do período atribuído (1920).

4.2. Aquarela de autoria de Paulo Claudio Rossi Osir

4.2.1. Imageamento microscópico

A aquarela foi analisada usando técnicas que sondavam áreas de tamanhos distintos na pintura e por esse motivo a documentação da obra usando microscopia ótica (microscópio digital e de bancada) foi importante, por permitir registrar a heterogeneidade das tintas.

A Figura 4.32 mostra imagens obtidas de áreas de interesse para caracterização de pigmentos e corantes; as imagens foram feitas com microscópio portátil digital com magnificação de 500x. Nela, pode-se verificar que, além da sobreposição de diferentes colorações de tinta de aquarela empregada pelo autor, evidenciando a variedade de colorantes, ao sobrepor as camadas com maestria, harmonizou os efeitos desejados com destacada transparência e luminosidade. Apesar de ser possível ver a superposição das tintas, a heterogeneidade da pintura não fica evidenciada nessas imagens.

No caso do XRF, o diâmetro da área sondada diretamente na pintura é de cerca de 8 mm mas no caso da microscopia Raman é de cerca de 1 μm e para as análises por SEM-EDS é ainda menor; por esse motivo, é importante destacar que a heterogeneidade da camada pictórica é um aspecto muito importante porque pode levar à obtenção de resultados distintos para análises feitas em uma mesma área.

Ao contrário do XRF, no qual as análises foram feitas diretamente da pintura, as técnicas SEM-EDS e microscopia Raman (neste caso) requerem que

microamostras, de dimensões que correspondem a frações do diâmetro de um fio de cabelo, sejam tomadas da superfície da pintura e para isso foi empregada uma agulha hipodérmica de pequeno calibre, a qual foi passada suavemente pela superfície pigmentada, sem causar danos ou alterações estéticas ou físicas a ela. A Figura 4.33 apresenta os locais da aquarela de onde foram obtidos os microfragmentos; a numeração mostrada foi utilizada posteriormente para permitir a associação entre o resultado obtido e a área da pintura. As imagens obtidas com microscópio ótico de magnificação de 1000x (Figura 4.24) das pontas das agulhas mostram a heterogeneidade dos microfragmentos coletados.

Figura 4.32 – Imagens obtidas com microscópio portátil digital de áreas específicas da aquarela de autoria de Paulo Osir.

Fonte: esta Dissertação.

Figura 4.33 – Pontos de onde foram coletados microfragmentos para as análises por espectroscopia Raman e SEM-EDS.

Fonte: esta Dissertação.

Figura 4.34 – Imagens com magnificação de 1000x das pontas das agulhas com fragmentos microscópicos de tinta da aquarela de autoria de Paulo Rossi Osir, nas áreas numeradas com 1 (a), 3 (b), 4 (c) e (d), 10 (e), 11 (f), 20 (g) e 24 (h).

(a)

(b)

(c)

(d)

(e)

(f)

(g)

(h)

Fonte: esta Dissertação.

As análises por SEM-EDS e Raman foram feitas a partir dos fragmentos coletados da aquarela. Como no caso da aquarela atribuída a Paul Klee, a identificação dos elementos químicos presentes nas amostras coletadas foi feita por SEM-EDS e XRF, ao passo que a identificação dos pigmentos e corantes foi feita por microscopia Raman. Os resultados obtidos com as análises são mostrados após a discussão dos elementos de composição da aquarela

4.2.2 Dados biográficos

Paulo Cláudio Rossi Osir (1890-1959) nasceu em São Paulo e desde cedo acompanhava o pai arquiteto e pintor italiano, Cláudio Rossi, em viagens para execução de trabalhos artísticos, antes de se radicar definitivamente nesta cidade, em 1927. Foi pintor, aquarelista, desenhista, ceramista, arquiteto e empresário industrial, tendo consolidado sua formação artística entre academias na Europa (Itália, França e Inglaterra), e instituições no Brasil, como o Liceu de Artes e Ofícios e a Escola Politécnica em São Paulo (1906-1916).

O início da formação artística de Osir foi em academias europeias, inclusive na Inglaterra com William Alexander Ansted (1888-1893), mestre inglês em aquarela e gravura; frequentou academias italianas (1908-1912, Milão) dedicando-se ao domínio da técnica (inclusive aquarela), à mistura de tintas, preparação de telas, uso de materiais, valorização dos tons e sobreposição das cores.(BORTOLUCI, 2007)

De 1920 a 1922, dedicou-se à pintura de aquarela, executando grande número de obras (BORTOLUCI, 2007); reconhecido como exímio aquarelista, participou de exposições nacionais e internacionais. Na obra de Rossi, a década de 1920 é marcada por mudanças de estilo artístico, tendo adquirido, nessa época, vários manuais, como os de paisagens e retratos. Nesta fase aquarelista, foi somente em 1919 que se dedicou à pintura de paisagens. Sua primeira exposição individual acontecerá em 1921, em São Paulo, e é composta de 70 aquarelas com flores, paisagens, ruínas e arquiteturas, sendo elogiada pela crítica, sua segurança no domínio da técnica e da cor. Formou-se arquiteto em Bolonha (1916), e, nesta mesma cidade, em 1927, ganhou medalha de ouro na Exposição de Arte de Paisagem. (BORTOLUCI, 2007)

O *métier* do artista seria elemento imprescindível para a realização de sua arte. “Essa era a linha pessoal de Paulo Rossi” (ALMEIDA, 1976 apud BORTOLUCI, 2007). Idealizador e organizador do atelier Osirarte (1940) que está intimamente ligado à amizade entre Portinari e Paulo Rossi Osir, (LOURENÇO, 1995, pp.160 e176), reunia artistas brasileiros (Figura 4.35) dentro do novo conceito de um trabalho coletivo, e adotou técnicas inovadoras no campo da azulejaria, cujos efeitos eram semelhantes aos de aquarela (LOURENÇO; TARASANTCHI, 1985).

A Osirarte surge como empresa, um atelier que realiza em azulejos as pinturas ampliadas dos cartões de Cândido Portinari (1903-1962) para o edifício do Ministério de Educação e Saúde (MEC 1939), no Rio de Janeiro, obra pioneira da moderna arquitetura brasileira, e para a Igreja da Pampulha, em Belo Horizonte.

Talvez devido à fama do pintor paulista como excelente artista, dono de técnica refinadíssima e grande conhecedor de métodos de pintura, além de criador, inclusive, de tintas especiais, mormente temperas. (LE MOS, 1984, p. 172)

Figura 4.35 – Atelier de Osir em São Paulo (1942), com os artistas Hilde Weber, Osir (ao centro) e Volpi.

Fonte: Lemos (1984) p.174.

Esta firma, responsável pelo renascimento do interesse pela azulejaria, desenvolveu uma grande produção com pinturas de artistas do Grupo Santa Helena, constituído, em sua maioria, de composições decorativas com temática popular de artistas de renome, como Alfredo Volpi (1896-1988), Mário Zanini (1907-1971), Hilde Weber (1913-1994) e Gerda Bretani (1908-1999), entre outros, e propiciou trabalhos artísticos para muitos dos artistas brasileiros, conhecidos pela crítica como Grupo Santa Helena, por intermédio das exposições coletivas promovidas por Osir até 1947, com o intuito de difundir os azulejos artísticos criados pela oficina com temas rurais e populares.

Como relata LEMOS (1984), a fábrica de Ranzini, em seu novo endereço (1932-1947) queimou os painéis pintados pelo recém-fundado Atelier Osirarte. Novas técnicas de pintura foram empregadas, a partir de materiais brasileiros. Nada mais era importado. Osir, que fundou seu atelier de cerâmica para atender à encomenda de Portinari, abandonou a técnica do sobre-esmalte e passou a pintar sobre o azulejo limpo (biscoito), que depois recebia a decoração com esmalte transparente.

Osir teria circulado pelo meio artístico de São Paulo nas décadas de 1930 e 1950, participando da Sociedade Pró-Arte Moderna (1932-34) movimento modernista que contou com a participação de Lasar Segall, Paulo Mendes de Almeida e Tarsila do Amaral. Rossi estimulou a formação de grupos, e organizou a comunidade artística da cidade. Em 1937 cria e integra o grupo Família Artística Paulista, incentivando sua produção e compartilhando sua vasta biblioteca repleta de autores ligados à produção do Novecento italiano (BORTOLUCI, 2007; QUINTANA, 2018).

4.2.3. Caracterização físico-química: Microscopia Raman, XRF e SEM-EDS

Como já foi discutido anteriormente, a microscopia Raman é uma ferramenta fundamental na caracterização de materiais pictóricos, por permitir a identificação das substâncias presentes e não apenas dos elementos químicos. As análises feitas foram infelizmente limitadas pelas imposições decorrentes da pandemia de covid-19, mas os resultados reportados abaixo permitiram chegar a conclusões importantes sobre os pigmentos empregados.

Os microfragmentos foram analisados primeiramente por SEM-EDS. As micrografias reportadas a seguir foram obtidas através de elétrons retroespalhados (BSE) com os quais o contraste é determinado pelo número atômico do elemento, sendo que regiões claras denotam a presença de elementos pesados (produzem mais elétrons retroespalhados) e as regiões mais escuras são características da presença de elementos químicos mais leves, incapazes de produzir uma quantidade substancial de elétrons. Em determinadas condições experimentais, os elétrons que incidem sobre a amostra podem provocar a produção de raios X característicos dos elementos e, dessa forma, é possível obter espectros de emissões e também conhecer a distribuição espacial desse elemento em uma dada área, gerando mapas de distribuição química.

A espectroscopia de fluorescência de raios X (XRF) com instrumento portátil, apesar de produzir informações similares às geradas por SEM-EDS apresenta algumas diferenças relacionadas (1) à maior área sondada (da ordem de $0,5 \text{ cm}^2$), o que faz com que o espectro obtido não seja específico de um pigmento apenas, porque vários são analisados ao mesmo tempo; (2) à penetração na amostra porque raios X são mais penetrantes do que elétrons e não há como discriminar no caso de aquarelas as contribuições das superfícies externas (que contêm os pigmentos e revestimentos) das internas do papel e (3) ao equipamento de XRF empregado uma vez que nele a radiação é emitida em um ângulo de 53° em relação à normal à janela de saída, o que aumenta a dificuldade em selecionar as áreas de interesse. Uma diferença adicional é que há uma menor sensibilidade no caso de elementos químicos mais leves. Esses aspectos ficarão evidentes nos resultados mostrados a seguir.

Os pontos discutidos a seguir correspondem aos apontados na Figura 4.33.

Ponto 2: azul mar

Figura 4.36 – Micrografias feitas por SEM usando elétrons retroespalhados (BSE) de amostra correspondente ao azul mar. A partir da imagem mostrada em (a) foi escolhida uma região menor, apresentada em (b), de onde foram escolhidas três áreas para análise por SEM-EDS, numeradas de 1 a 3.

(a)

(b)

Fonte: esta Dissertação.

Figura 4.37 – Espectros obtidos por SEM-EDS dos pontos 1, 2 e 3 (nessa ordem, de cima para baixo) assinalados na Figura 4.33. Os picos assinalados em verde, amarelo, azul e vermelho correspondem, respectivamente, a magnésio, silício, estanho e cobalto.

Fonte: esta Dissertação.

Figura 4.38 – Distribuição dos elementos químicos mais significativos encontrados na análise de pigmento azul coletada do ponto 2 (azul mar).

BSE

Alumínio

Cobalto

Magnésio

Silício (proveniente da agulha usada)

Estanho

Fonte: esta Dissertação.

Os resultados mostrados nas Figuras 4.36, 4.37 e 4.38 referem-se a microfragmento coletado de uma área azul na aquarela (ponto 2, Figura 4.33). Observando a imagem da Figura 4.36(b) espera-se que as áreas 1 e 2 (mais claras na imagem feita por retroespalhamento de elétrons) contenham elementos mais pesados que a área 3 (mais escura). De fato, os espectros obtidos dessas áreas e mostrados na Figura 4.37 mostram que o conteúdo de estanho (Sn) e cobalto (Co) é maior nessas áreas. Proporcionalmente, a área 3 contém mais alumínio (Al) e silício (Si), evidenciando a natureza heterogênea do pigmento. Os mapas de distribuição dos elementos químicos mostrados na Figura 4.38 permitem ainda concluir que alumínio e cobalto estão correlacionados apenas em uma pequena área na parte superior à direita da amostra, sugerindo que azul de cobalto (CoAl_2O_4) está presente em pequena concentração. Há correlação entre cobalto, magnésio e estanho; observa-se também uma maior correlação entre magnésio e estanho do que entre cobalto e estanho. Esses três elementos químicos são os constituintes do pigmento conhecido como azul cerúleo, que costuma ser empregado em aquarelas associado a outros colorantes, principalmente pela sua característica de dar um acabamento granulado à superfície pintada.

A heterogeneidade observada nos mapas de distribuição está de acordo com os espectros das áreas 1 e 2 mostrados na Figura 4.37, que apresentam significativa variação nas intensidades dos picos referentes a magnésio, estanho e cobalto. Essa heterogeneidade está muito provavelmente relacionada ao método de síntese do pigmento, que envolve a calcinação de reagentes sólidos, e a presença de magnésio possivelmente está ligada à intenção de diminuir o custo do pigmento, uma vez que magnésio é bem mais barato do que cobalto.

Um comentário importante diz respeito ao lubrificante à base de silicone usado nas agulhas hipodérmicas empregadas na coleta de microamostras: provavelmente é um dimetil polissiloxano, uma substância constituída por um esqueleto $-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-$ no qual em cada átomo de silício estão ligados dois grupos metila ($-\text{CH}_3$). Apesar do Si ser detectável por SEM-EDS é importante destacar que sua presença não é significativa no local onde estão os microfragmentos de tinta, portanto, não interferindo na análise feita.

O próximo ponto estudado também corresponde a uma área pintada em azul na aquarela (ponto 5, Figura 4.33), porém, de tonalidade distinta da do ponto 2. Os resultados estão apresentados a seguir.

A Figura 4.39 reporta a imagem de fragmentos da tinta feito por BSE e alguns espectros feitos de áreas amplas na superfície desses fragmentos. A Figura 4.40 mostra os resultados obtidos para áreas bem menores e permitem avaliar melhor a distribuição dos elementos químicos nas partículas da tinta.

Ponto 5: azul montanha

Figura 4.39 – Micrografia (BSE) e espectros correspondentes a três áreas distintas na amostra de tinta. Os elementos estão destacados por barras coloridas: magnésio (verde), silício (amarelo), estanho (azul), cobalto (vermelho), ferro (preto), enxofre (cinza) e sódio (branco e preto).

(continua na próxima página)

(continuação da página anterior)

Fonte: esta Dissertação.

A ocorrência de ferro em uma área da pintura em azul suscita duas possibilidades: contaminação devido à mistura intencional ou não de pigmentos ou um colorante azul que contenha ferro; neste último caso, a indicação óbvia é azul da Prússia, um ferrocianeto férrico. É possível identificar, entretanto, em um dos espectros uma grande quantidade de Mg e Sn (magnésio e estanho), bem como Co (cobalto) sugerindo a mistura de distintos pigmentos azuis. A distribuição dos vários elementos químicos em uma porção menor da amostra é apresentada na Figura 4.40 e permite compreender como eles estão espacialmente relacionados.

Figura 4.40 – Mapas de distribuição de elementos químicos na área definida na micrografia obtida por BSE (primeira linha, à esquerda). Uma imagem mostrando a distribuição de vários elementos (Na, Fe e Sn) foi incluída (linha inferior, à direita).

BSE

Alumínio

Cobalto

Magnésio

Ferro

Estanho

(continua na próxima página)

(continuação da página anterior)

Enxofre

Silício

Sódio

Vários elementos

Fonte: esta Dissertação.

É possível observar que a distribuição de ferro não coincide com a de nenhum outro elemento, porém, há correlação entre as distribuições de Al (alumínio), Mg, Co e Sn, como já discutido para o azul encontrado no ponto 2. Há, ainda, uma forte correlação espacial entre Al, enxofre (S), silício (Si) e sódio (Na), o que sugere a presença do pigmento azul ultramar, que consiste em uma matriz de aluminossilicato contendo íons de enxofre aprisionados em sua estrutura. Os resultados de SEM-EDS sugerem a mistura de pigmentos azuis à base de cobalto, azul ultramar e azul da Prússia.

Procedimento semelhante foi adotado com amostra coletada do azul que compõe o céu da pintura (ponto 7, Figura 4.33).

Ponto 7: azul céu

Figura 4.41 – Micrografias obtidas por BSE de microfragmento de tinta azul coletado da região da aquarela que corresponde ao céu (ponto 7, Figura 4.33). A imagem de baixo é um detalhe da imagem superior, com maior magnificação.

Fonte: esta Dissertação.

Figura 4.42 – Espectros obtidos das áreas 1 e 2 (de cima para baixo, respectivamente) assinaladas na Figura 4.41. A amostra corresponde a pigmento azul céu (ponto 7 na Figura 4.33). Os elementos estão destacados por barras coloridas: magnésio (verde), silício (amarelo), estanho (azul) e cobalto (vermelho).

Fonte: esta Dissertação.

Na área 1 foram detectados somente oxigênio, magnésio e silício, sugerindo que se trate de um silicato, como talco, ao passo que na área 2 detectou-se majoritariamente Co, Sn e Mg, como já visto anteriormente. O silicato pode advir de carga ou *extender* da tinta, bem como do revestimento do papel.

Os resultados mostrados a seguir referem-se a pigmento verde e a microamostra foi coletada de uma região da pintura com folhagem (ponto 9 na Figura 4.33).

Ponto 9: verde folhagem

Figura 4.43 – Micrografia (BSE) e espectros SEM-EDS obtidos dos pontos assinalados na micrografia, correspondente a pigmento verde da folhagem na pintura (ponto 9 na Figura 4.33). Os elementos estão destacados por barras coloridas: magnésio (verde), silício (amarelo), estanho (azul), cobalto (vermelho), ferro (preto) e enxofre (cinza).

(continua na próxima página)

(continuação da página anterior)

Fonte: esta Dissertação.

Figura 4.44 – Micrografia (BSE) e mapas de distribuição de elementos químicos em microfragmento de pigmento verde (de região de folhagem na pintura, ponto 9 na Figura 4.33).

BSE

Alumínio

Cobalto

Magnésio

Ferro

Estanho

(continua na próxima página)

(continuação da página anterior)

Enxofre

Silício

Sódio

Ferro e estanho

Fonte: esta Dissertação.

De maneira análoga às discussões que foram feitas anteriormente para pigmentos azuis, é possível observar que há uma correlação entre os elementos Co, Mg e Sn (como observado para os pigmentos azuis) e entre alumínio, enxofre e sódio (também observado para pigmentos azuis); ferro não está relacionado a nenhum desses elementos químicos e não foi encontrado nenhum elemento químico que não tenha sido observado anteriormente. É possível que o verde corresponda à mistura do pigmento azul com um amarelo à base de ferro. A distribuição difusa do Si é proveniente do silicone que recobre a agulha usada e que foi transferida à fita de carbono quando da preparação da amostra.

O ponto 11 (Figura 4.33) corresponde a uma área de coloração vermelho carmim e com grande transparência, tendo aspecto sugestivo de colorante orgânico.

Ponto 11: vermelho carmim

Figura 4.45 – Micrografias (BSE) feitas de fragmento coletado de área com coloração vermelho carmim (ponto 11 na Figura 4.33). Na imagem com maior magnificação estão assinalados os dois pontos de onde foram obtidos espectros SEM-EDS.

Fonte: esta Dissertação.

Figura 4.46 – Espectros SEM-EDS mostrando os elementos químicos presentes nas áreas assinaladas na Figura 4.45.

Fonte: esta Dissertação.

As áreas selecionadas com vermelho carmim na Figura 4.33 tem aspecto cristalino e os espectros SEM-EDS mostram a presença majoritária de enxofre e cálcio, sugerindo a presença de algum tipo sulfato de cálcio. Além de contribuição menor de alumínio e silício, chama a atenção a detecção de fósforo (P), talvez como algum fosfato. Esses resultados confirmam a possibilidade de uso de corante orgânico e, nesse caso, o sal de cálcio seria usado como *extender* da tinta.

Outra área vermelha analisada é aquela assinalada com o número 13 na Figura 4.33. Nitidamente esta é uma região com maior contribuição de tons de terra (marrons) e, por esse motivo, espera-se que tenha um comportamento diferente em termos de composição elementar. Os resultados dessa amostra estão mostrados a seguir.

Ponto 13: vermelho

Figura 4.47 – Micrografia (BSE) de área vermelha (ponto 13 na Figura 4.33) coletadas da aquarela de autoria de Paulo Osir. Os pontos em verde na imagem mostram locais de onde foi obtido o espectro de SEM-EDS.

Fonte: esta Dissertação.

Figura 4.48 – Espectros obtidos por SEM-EDS dos quatro pontos assinalados na Figura 4.47. Como esperado, observa-se presença significativa de Fe. Os elementos estão destacados por barras coloridas: silício (amarelo), estanho (azul), cobalto (vermelho), ferro (preto) e enxofre (cinza).

Fonte: esta Dissertação.

Não há mapa de distribuição para esta amostra, mas é possível observar uma associação entre Si e Fe, muito provavelmente decorrente da presença de pigmentos que conferem coloração terrosa àquela parte da pintura. Esse ponto pode ser melhor avaliado através da área 15, como designado na Figura 4.33.

Ponto 15: marrom rocha

Figura 4.49 – Micrografia (BSE) de microfragmentos de pigmento coletados de área de coloração marrom na aquarela investigada (ponto 15 na Figura 4.33). Das áreas assinaladas em verde foram obtidos espectros SEM-EDS, reportados na Figura 4.50.

(a)

(b)

Fonte: esta Dissertação.

Figura 4.50 – Espectros SEM-EDS obtidos das duas áreas assinaladas na Figura 4.49. É possível notar a correlação entre Fe e Si, bem como a presença de alumínio (Al) e quantidades menores de cobalto.

Fonte: esta Dissertação.

Em um dos espectros mostrados na Figura 4.50 há uma alta quantidade de alumínio e de silício, o que sugere a presença de aluminossilicatos que costumam ser usados como extenders em tintas. Isso explicaria a alta luminescência das amostras, observadas por microscopia Raman como será discutido adiante nesta Dissertação. Aluminossilicatos também podem estar presentes em pigmentos brancos e a próxima figura reporta a micrografia obtida

de uma microamostra coletada de uma região de pigmentação branca na aquarela em estudo (ponto 20, Figura 4.33).

Ponto 20: branco

Figura 4.51 – Micrografias (BSE) de microamostras coletadas de área de pigmentação branca (ponto 20 na Figura 4.33) na aquarela investigada. Em (b) a imagem apresenta maior magnificação e nela estão assinaladas três áreas das quais foram obtidos espectros SEM-EDS.

(a)

(b)

Fonte: esta Dissertação.

Figura 4.52 – Espectros SEM-EDS obtidos das três áreas assinaladas na Figura 4.51. O primeiro e o terceiro espectro de cima para baixo mostram apenas silício e oxigênio, sugerindo a presença de óleo de silicone usado como lubrificante das agulhas (primeiro espectro) ou sílica (terceiro espectro); no espectro central detectou-se grande quantidade de ferro.

Fonte: esta Dissertação.

Uma segunda área sondada na mesma amostra levou à identificação de outros elementos químicos, como mostrado na Figura 4.53.

Figura 4.53 – Micrografia (BSE) com áreas assinaladas (1 a 3) das quais foram obtidos espectros SEM-EDS ((b) a (d), respectivamente). Nos espectros SEM-EDS os elementos estão destacados por barras coloridas: magnésio (verde), silício (amarelo), estanho (azul), cobalto (vermelho), ferro (preto), enxofre (cinza) e sódio (branco e preto).

(a)

(b)

(continua na próxima página)

(continuação da página anterior)

(c)

(d)

Fonte: esta Dissertação.

No espectro mostrado na Figura 4.53(a) observa-se a presença de cálcio e enxofre e, como visto na discussão da amostra 15, é possível que isso indique a presença de um sulfato de cálcio. No espectro reportado na Figura 4.53(b) estão os picos característicos de cálcio e ferro (b) e na Figura 4.53(c) foram identificados silício, cálcio, ferro e cobalto, dessa forma cálcio não está sempre associado a enxofre, o que pode significar que sua presença esteja associada ao método de manufatura da tinta ou pigmento.

A próxima figura reporta os resultados obtidos para uma amostra coletada de área com pigmentação amarela (ponto 25 na Figura 4.33).

Ponto 25: amarelo

Figura 4.54 – Micrografias feita de amostra coletada de área com pigmentação amarela (ponto 25 na Figura 4.33) na aquarela em investigação. Na imagem com maior magnificação está a numeração que indica as áreas de onde foram obtidos os espectros SEM-EDS mostrados a seguir.

Fonte: esta Dissertação.

Figura 4.55 – Espectros SEM-EDS obtidos das áreas 1, 2, 3 e 4 (nessa ordem, de cima para baixo) marcadas na Figura 4.54.

Fonte: esta Dissertação.

Como a coloração da área parece não estar associada a nenhum desses elementos químicos, que aparentemente refletem a presença de cargas ou *extenders*, uma outra área da amostra foi escolhida e nela foram obtidos espectros SEM-EDS de dois pontos distintos, mostrados na figura abaixo.

Figura 4.56 – Micrografia (BSE) mostrando as áreas 1 e 2 de onde foram obtidos os espectros SEM-EDS (nessa ordem, de cima para baixo) apresentado. Os traços amarelo, cinza, magenta e preto indicam os picos dos elementos Si, S, Ca e Fe, respectivamente.

Fonte: esta Dissertação.

Arsênio, detectado em outros pontos da pintura, não foi identificado nessa região e apenas o ferro pode ser associado à cor da região pigmentada.

Finalmente, SEM-EDS foi também empregado na investigação de fibras do papel, provenientes do anverso e verso da folha de papel que serve de substrato à aquarela. Os resultados estão mostrados a seguir.

Ponto 27: papel da aquarela, anverso

Figura 4.57 – Micrografias (BSE) obtidas de fragmentos coletados do anverso do papel que constitui o substrato da aquarela; em (b) há maior magnificação e estão assinalados os pontos de onde foram obtidos os espectros SEM-EDS mostrados na Figura 4.58.

(a)

(b)

Fonte: esta Dissertação.

Figura 4.58 – Espectros SEM-EDS das áreas 1 e 2 (nessa ordem, de cima para baixo) mostradas na Figura 4.57.

Fonte: esta Dissertação.

Um espectro adicional tomado de outra área da mesma amostra forneceu resultado semelhante, como mostrado na Figura 4.59, abaixo.

Figura 4.59 – Espectro SEM-EDS de amostra do anverso da folha de papel usada na produção da aquarela e micrografia mostrando a área analisada.

Fonte: esta Dissertação.

Os principais elementos químicos encontrados foram oxigênio, magnésio, silício, enxofre e cálcio. Os resultados obtidos para o verso da folha estão mostrados a seguir.

Ponto 29: papel da aquarela, verso

Figura 4.60 – Micrografia (BSE) e espectro SEM-EDS de cristal observado junto às fibras de papel do verso da folha na qual a aquarela foi pintada.

Fonte: esta Dissertação.

Os resultados obtidos das análises das fibras sugerem que talco ($\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$) tenha sido empregado no acabamento do papel. Talco é um argilomineral que contém frequentemente sílica (SiO_2) como impureza.

Como já foi dito, XRF também é uma técnica de análise elementar, entretanto, quando os resultados obtidos com equipamento portátil são comparados com os provenientes de SEM-EDS, é essencial que se tenha em

mente as diferenças importantes entre essas técnicas: em primeiro lugar, como a área sondada no caso do XRF é muito maior do que aquela analisada por SEM-EDS, os elementos detectados não necessariamente coincidem, principalmente levando em consideração a heterogeneidade da tinta, conforme mostrado no item 4.2.1 desta Dissertação; além disso, elementos mais leves (menor número atômico) não são detectados por XRF e outros (Al e Si, por exemplo) requerem a evacuação do instrumento, o que foi feito nos resultados aqui apresentados.

É importante ainda chamar a atenção para o fato de que há uma tampa metálica que deve ser colocada sobre o objeto analisado por XRF por razões de segurança, a qual normalmente não interfere nas medidas devido à distância com a amostra (cerca de 10 cm). Ocorre, entretanto, que a fina folha de papel pigmentada da aquarela atenua pouco o feixe de radiação, de modo que em todos os espectros obtidos com o equipamento portátil de XRF os elementos majoritários da liga que constitui a tampa metálica (Fe, Ni e Cu), com a mesma relação de intensidade dos picos, foram detectados.

Nas figuras a seguir estão mostrados alguns dos espectros XRF obtidos da aquarela de autoria de Paulo Osir. As linhas às vezes intensas de ródio (Rh) são provenientes do alvo metálico usado na fonte de raios X.

Figura 4.61 – Espectros XRF obtidos da área da aquarela de autoria de P. Osir correspondente ao azul mar (a) e azul céu (b). Em (b) são encontrados picos de cobre e arsênio, porém nenhum pigmento que possa ser relacionado a esses elementos foi encontrado por microscopia Raman.

(a)

(b)

Fonte: esta Dissertação.

Por SEM-EDS no azul do céu foi encontrado oxigênio, magnésio e silício em um ponto e oxigênio, magnésio, estanho e cobalto em outro. O fato do XRF apresentar um grande número de outros elementos químicos (alumínio, enxofre, cálcio, ferro, níquel, cobre, zinco e arsênio) comprova a pouca especificidade espacial do XRF quando comparado com SEM-EDS.

Figura 4.62 – Espectros de XRF obtidos de áreas azuis: (a) céu; (b) azul violáceo; (c), (d) e (e) são de azul em rochas.

Fonte: esta Dissertação.

Todos os espectros da Figura 4.62 são de áreas azuis mas a variação nas intensidades relativas dos picos mostra como efetivamente é difícil selecionar áreas específicas de trabalho por XRF. Há hoje no mercado instrumentos com colimadores que permitem um feixe de menor diâmetro mas, ainda assim, de dimensões milimétricas. Além disso, o posicionamento preciso do feixe de radiação é difícil no caso dos instrumentos portáteis como o utilizado, porque o feixe de radiação emerge com um ângulo de 53° graus em relação à normal à

janela dificultando ainda mais o posicionamento do equipamento em áreas desejadas da pintura.

É possível que a presença de Ca e S no espectro mostrado na Figura 4.62(a) esteja relacionada ao uso de um sulfato de cálcio, possivelmente como *extender* e que Co esteja relacionado a azul de cobalto ou azul cerúleo, já que a intensidade do pico de estanho varia bastante de espectro para espectro. Já no espectro do azul violáceo (Figura 4.62(b)) o pico referente ao ferro é o mais intenso, sugerindo que a tonalidade seja composta por uma mistura de pigmentos azuis e óxido de ferro. Finalmente, os espectros obtidos de regiões azuis sobre rochas aparentemente também capturaram a contribuição de marrons porque há quantidades variáveis de Fe e Co, este último com ou sem associação com Sn.

No caso do colorante verde, há dois padrões espectrais distintos: o espectro mostrado na Figura 4.63 (verde rocha, abaixo) mostra picos de intensidade significativa de Al, Si, S, Ca, Fe e Co. Da identificação dos elementos é possível concluir sobre a presença de pigmento azul à base de cobalto e de pigmento à base de ferro, empregado na coloração das rochas, mas nada é possível concluir sobre o colorante verde. Já no caso do espectro mostrado na Figura 4.64 (verde folhagem) os picos intensos de cobre e zinco destacam-se, sugerindo que o pigmento seja verde de cobalto, também conhecido como verde de zinco ou verde de Rinman. Esse pigmento verde é sintetizado calcinando óxido de cobalto com óxido de zinco e apesar de ter sido descoberto por Rinman em 1780, apenas na segunda metade do século XIX foi empregado em larga escala como pigmento artístico (GETTENS; STOUT, 1966).

Figura 4.63 – Espectro de XRF obtido de área verde (canto inferior direito na Figura 4.33).

Fonte: esta Dissertação.

Figura 4.64 – Espectro de XRF obtido de área verde com folhagem (canto superior direito na Figura 4.33).

Fonte: esta Dissertação.

As regiões de coloração amarela apresentam, na realidade, aspecto terroso. O espectro de XRF de uma área amarela sobre rocha é mostrado na Figura 4.65.

Figura 4.65 – Espectro de XRF obtido de área amarela em rocha (parte central na Figura 4.33).

Fonte: esta Dissertação.

Os elementos químicos identificados sugerem a presença de sulfato de cálcio e de um pigmento à base de ferro; há ainda picos característicos de alumínio, silício e estanho, indicando que áreas adjacentes à de interesse podem ter dado contribuição ao resultado da análise. Resultado diferente foi obtido para uma área amarela, que corresponde à pequena faixa de areia na aquarela (região central da pintura); o espectro está apresentado na Figura 4.66, abaixo. Os picos mais intensos correspondem aos elementos químicos S, Ca, Co, Cu e As, mas também estão presentes os sinais de Al e Si.

Figura 4.66 – Espectro de XRF obtido de área amarela (areia, porção central na Figura 4.33).

Fonte: esta Dissertação.

Aparentemente não há correlação entre cobre e arsênio, mas os resultados sugerem associação entre este último e enxofre. A partir apenas dos resultados de XRF não é possível esclarecer esse ponto, que será discutido adiante a partir de resultados obtidos por microscopia Raman.

As regiões em branco podem corresponder ao próprio papel ou então a algum pigmento específico, dessa forma, espectros de região branca sobre rochas (parte superior à direita na Figura 4.33) foram analisadas e devido à dificuldade em restringir a área de sondagem, é esperado que contribuições dos elementos químicos que compõem o colorante marrom e o azul também sejam detectados.

Figura 4.67 – Espectro de XRF obtido de área branca (canto superior à direita na Figura 4.33).

Fonte: esta Dissertação.

Como esperado, a presença de Fe, Co e As, além de Al, Si, S e Ca sugere mistura de pigmentos; um espectro adicional obtido da mesma região (Figura 4.68) mostra picos principais de Fe, S e Ca, indicando a dificuldade de especificar zonas de interesse considerando o diâmetro da área sondada pelo feixe de raios X.

Figura 4.68 – Espectro de XRF obtido da mesma área branca (canto superior à direita na Figura 4.33), reportada na Figura 4.67.

Fonte: esta Dissertação.

A partir dos resultados de XRF obtidos até aqui espera-se que as regiões de coloração marrons correspondam a algum composto de ferro e, efetivamente, o espectro mostrado na Figura 4.69 e que corresponde às regiões marrons dos rochedos na aquarela apresenta grande contribuição desse elemento químico.

Figura 4.69 – Espectro de XRF obtido de área marrom (rochas na Figura 4.33).

Fonte: esta Dissertação.

Finalmente, há uma região de coloração vermelho carmim que também foi sondada por XRF. Também neste caso, a discriminação de pigmentos referentes à coloração das rochas é difícil, considerando que no caso do XRF os raios X atravessam a pintura, trazendo informações de todas as camadas pictóricas e também presentes na preparação do papel empregado. Os espectros obtidos dessa região estão mostrados nas Figuras 4.70 e 4.71, as quais tem grande contribuição de Fe com intensidades menores para picos de Si, S, Ca e Co (Figura 4.59) e S, Ca, Fe, Co, Cu, Zn apresentando picos menos intensos de Al e Si (Figura 4.71); a presença de verde de Rinman também é sugerida pela grande intensidade dos picos de cobre e zinco observados na Figura 4.71. É possível que a coloração esteja relacionada a um corante orgânico, o qual não pode ser detectado por XRF; esse ponto será discutido a seguir quando os resultados de microscopia Raman serão apresentados.

Figura 4.70 – Espectro de XRF obtido de área vermelho carmim (parte central inferior da Figura 4.33).

Fonte: esta Dissertação.

Figura 4.71 – Espectro de XRF obtido de área vermelho carmim (parte inferior à direita da Figura 4.33).

Fonte: esta Dissertação.

A microscopia Raman permite esclarecer algumas das questões e possibilidades levantadas pelas técnicas de análise elementar e os espectros obtidos das amostras coletadas da superfície da aquarela estão mostrados e discutidos a seguir.

As análises foram inicialmente conduzidas nas regiões de coloração azul em amostras coletadas da área correspondente ao mar e a Figura 4.61 abaixo apresenta o espectro característico de azul da Prússia, que apresenta bandas ao redor de 2150 cm^{-1} referentes à vibração de estiramento da ligação $\text{C}\equiv\text{N}$ proveniente dos íons cianeto do pigmento. Apesar desse pigmento ter sido detectado ele aparentemente foi usado em quantidade menor que outros pigmentos azuis como será mostrado a seguir. Há ainda no espectro mostrado bandas adicionais que não correspondem a azul da Prússia e que serão discutidas oportunamente.

Figura 4.72 – Espectro Raman de pigmento azul usado na área correspondente ao mar e detectado na aquarela pintada por Paulo Rossi Osir (em vermelho) e espectro de referência de azul da Prússia.

Fonte: esta Dissertação e Gibbs et al. (1997).

Além de azul da Prússia obteve-se também o espectro característico de azul ultramar que apresenta banda mais intensa em 546 cm^{-1} (Figura 4.73). Todos os outros espectros de amostras coletadas dessa área foram concordantes e em alguns deles aparece a banda em 1008 cm^{-1} (não mostrados), característica de sulfato de cálcio diidratado ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, gesso fino) que foi provavelmente empregado nas tintas como carga, lembrando que a espectroscopia Raman é uma técnica de estudo de superfícies. Isso explica a presença de cálcio e enxofre em áreas estudadas que não contém alumínio.

Figura 4.73 – Espectros Raman obtidos de pigmento coletado da área em azul violáceo. O espectro em vermelho corresponde ao espectro de referência da literatura para azul ultramar.

Fonte: esta Dissertação e Gibbs et al., 1997.

Azul ultramar também foi encontrado em áreas azuis correspondentes ao céu e às montanhas ao fundo da composição. Além da clara presença das bandas de azul ultramar nos espectros obtidos, há uma banda de média intensidade em 407 cm^{-1} (Figura 4.73) que corresponde possivelmente ao espinélio (MgAl_2O_4) (SLOTZNICK; SHIM, 2008), que deve ser subproduto da síntese de pigmentos azuis feita por calcinação.

Nos espectros Raman de áreas azuis coletadas do Ponto 3 (rochedo, Figura 4.33) podem ser claramente vistas as bandas características do azul da Prússia (acima de 2000 cm^{-1}), de azul ultramar e também de azul cerúleo (Figura 4.73); há ainda algumas bandas adicionais que podem ser atribuídas ao óleo de silicone que recobre as agulhas usadas na coleta das amostras.

No espectro abaixo (Figura 4.74) é apresentado um espectro Raman de um pigmento azul coletado da região da aquarela na qual a água do mar encontra-se sobre os rochedos (Ponto 2, Figura 4.33); nele podem ser encontradas as bandas características de azul cerúleo, azul ultramar e azul da Prússia

Figura 4.74 – Espectros Raman de área da aquarela pigmentada em azul, sobre os rochedos (Figura 4.33); os espectros em preto, verde e marinho foram obtidos de diferentes pontos. Os espectros em azul e vermelho são os de referência para azul cerúleo e azul ultramar, respectivamente; marcadas com asteriscos estão bandas referentes ao óleo de silicone usado como lubrificante das agulhas hipodérmicas usadas para coletar as amostras e que eventualmente aparecem nos espectros.

Fonte: esta Dissertação e Gibbs et al. (1997).

A Figura 4.75 mostra a contribuição das bandas características dos três pigmentos azuis citados acima em um mesmo espectro, mostrando que estão intimamente misturados.

Figura 4.75 – Espectro Raman obtido do Ponto 2 (azul mar, Figura 4.33), com os espectros de referência do azul cerúleo (azul), azul ultramar (roxo) e azul da Prússia (vermelho) incluídos para permitir comparação. As bandas do óleo de silicone usado como lubrificante na agulha estão assinaladas com asteriscos.

Fonte: esta Dissertação e Gibbs et al. (1997).

Os pigmentos verdes utilizados na aquarela originaram espectros Raman, porém, não foi possível identificá-los. A variação nas intensidades relativas indica a complexidade desse pigmento em termos de composição química.

Figura 4.76 – Espectros Raman obtidos do Ponto 10 (verde) da Figura 4.33.

Fonte: esta Dissertação.

Em áreas de coloração marrom foi identificada a presença de ocre vermelho (hematita com argilas e silicatos) misturada com carbono (Figura 4.77).

Figura 4.77 – Espectros Raman de áreas de coloração marrom. O espectro em cinza corresponde ao espectro de referência (literatura) de ocre vermelho.

Fonte: esta Dissertação e Gibss et al. (1997).

Pigmentos colhidos de regiões em vermelho, branco e amarelo não originam espectros Raman ou apenas produzem fundo de luminescência. Infelizmente, com a pandemia de covid 19 não houve como explorar mais adequadamente a complexidade desses colorantes.

4.2.4. Composição fibrosa do papel

Amostras do papel da aquarela pintada por Paulo C. R. Osir, foram investigadas seguindo o mesmo método analítico, qualitativo e quantitativo, empregado na aquarela atribuída a Paul Klee, empregando o reagente cromogênico Graff “C” (HUBBE et al., 2019), conforme descrito no item 4.1.4 desta Dissertação. Retomando de forma sucinta, este reagente identifica a presença de lignina, tipo de fibra e processo de obtenção da polpa celulósica.

A Figura 4.78 apresenta os resultados obtidos para as fibras de papel da aquarela em questão. Nas imagens é possível observar fibras tingidas tanto com coloração marrom avermelhada quanto azul, além de elementos de vaso (círculo vermelho), células epidermais serrilhadas (triângulo vermelho) e células em forma de vírgula (quadrado vermelho), observações compatíveis com fibras de algodão (cor marrom avermelhada) e de gramínea (esparto) (BARREÑA et al., 2006). O esparto, gramínea nativa da região do Mediterrâneo (Espanha, norte da África) fornece fibras leves e macias que têm, em média, 1,5 mm de comprimento (BARREÑA et al. 2006), possuem alta proporção de alfacelulose, e produzem papéis leves, de alta qualidade desde o final do século XIX, e que ainda hoje são usados para escrita e impressão de gravura colorida. Fibras de esparto ainda hoje são usadas na Inglaterra e Escócia para produção de papel para fins artísticos, mas raramente é usado nos Estados Unidos onde a polpa de madeira é abundante (ROBERTS; ETHERINGTON, 1982).

Fibras de dois papeis artísticos contemporâneos (Canson *Héritage* e *Montval*) e as respectivas fotomicrografias estão mostradas na Figura 4.79. Como já discutido no caso da análise feita na aquarela atribuída a Paul Klee, a coloração e morfologia das fibras mostram que o papel *Héritage* é constituído de fibras de algodão e o *Montval* de fibras de coníferas e folhosas, obtidas pelo processo sulfato (*kraft*). As fotomicrografias permitem, portanto, claramente diferenciar as fibras desses três tipos distintos de papel.

Figura 4.78 – Fotomicrografias de fibras extraídas da aquarela de autoria de P. Osir e tingidas com reagente Graff “C”. Há fibras tingidas com coloração marrom avermelhada e também azul; elementos de vaso (círculo vermelho), células epidermais serrilhadas (triângulo vermelho) e células em forma de vírgula (quadrado vermelho) indicam fibras de gramínea (esparto) e de algodão.

Fonte: esta Dissertação.

Figura 4.79 – Fotomicrografias de fibras extraídas de papel Canson *Héritage* (à esquerda) e *Montval* (à direita) tingidas com reagente Graff “C”. A morfologia e a coloração marrom avermelhada das fibras indicam que são provenientes de algodão (*Héritage*) e *Eucalyptus* (*Montval*).

Fonte: esta Dissertação.

Com base nestas informações pode-se afirmar que o papel da aquarela pintada por Osir e composta por esparto e algodão, é compatível com o período analisado (1921), considerando que o papel de esparto atualmente é feito da gramínea e polpa química de madeira, ou exclusivamente de madeira

(ROBERTS; ETHERINGTON, 1982). Durante sua formação artística na Inglaterra, Osir foi aluno de William Alexander Ansted (1888-1893), mestre em aquarela e gravuras, e frequentou academias italianas (1908-1912, Milão) dedicando-se ao domínio da técnica (inclusive aquarela), à mistura de tintas, preparação de telas, uso de materiais, valorização dos tons e sobreposição de cores (BORTOLUCI, 2007).

A identificação morfológica da gramínea esparto juntamente com algodão no papel da aquarela de Osir poderia indicar um importante marcador cronológico para o período analisado (final do século XIX-início do século XX). Esparto é uma das fontes de matéria prima mais bem sucedidas, desenvolvidas nas experiências papeleras da França em 1741 (FEBVRE; MARTIN, 2019, p.104). Considerado o melhor papel para fins artísticos porque é menos propenso a esticar e tem afinidade natural com materiais para revestimento, o que lhe dá superfície superior para reprodução de meio tons (ROBERTS; ETHERINGTON, 1982 p.12 Apud MIRANDA; HANNESCH, 2019).

Sabe-se que experimentos papeleros desde o final do século XVIII já apontavam o esparto como fonte de matéria prima para substituir a escassez de trapos. Trata-se de uma gramínea nativa da região do Mediterrâneo (Espanha e norte da África) e estudos sobre a carreira comercial do empresário William McMurray (1806-1887) comprovam a existência de uma próspera indústria papreira na Inglaterra utilizando o esparto proveniente da Espanha (FERNÁNDEZ; CROCKER (2005). Além de fornecer telas de arame contínuo para as máquinas de papel pelo mundo, o empresário McMurray implanta na Inglaterra uma das fábricas de papel de *esparto grass* (1839), *The Royal Paper Mills* (1898), que tem nesta gramínea principal fonte de matéria prima suprimindo as necessidades papeleras desta época; em Londres, há uma rua chamada *Esparto Street* no local onde antes se situava essa indústria (FERNÁNDEZ; CROCKER, 2005).

Atualmente, enquanto que na Grã-Bretanha o melhor papel para arte é feito de 90% a 95% de esparto e 5%-10% de polpa de madeira, revestido com substância mineral como sulfato de bário ou caulim, nos Estados Unidos papel para arte é geralmente feito de polpa química de madeira (ROBERTS; ETHERINGTON, 1982 p.12 Apud MIRANDA; HANNESCH, 2019).

4.2.5 Análises da aquarela de autoria de Paulo Osir: considerações finais

A cuidadosa análise de todos os resultados obtidos na investigação da aquarela pintada em 1921 por Paulo R. Osir levou às conclusões apresentadas a seguir.

O papel utilizado apresenta qualidades necessárias à produção de aquarelas e sua composição fibrosa, uma mistura de fibras de algodão e gramínea (esparto), assemelha-se bastante à empregada ainda nos dias de hoje na Europa para a produção de papeis artísticos. Esse tipo de papel foi muito fabricado e empregado na Inglaterra principalmente no século XIX, período em que Osir estudou com Ansted.

A investigação realizada substâncias químicas encontradas nas fibras do papel da aquarela, sem pigmento ou corante, tinha por propósito identificar cargas e revestimentos utilizadas na fabricação do papel. As composições elementares obtidas por SEM-EDS apontaram diferenças quando anverso e verso foram comparados, sugerindo que um revestimento tenha sido aplicado somente na face da folha que receberia a pintura. A identificação de magnésio e silício, sugere a presença do talco ($Mg_3(OH)_4(Si_8O_{20})$) como revestimento (*coating*). Essa informação é compatível com estudos analíticos feitos em papéis de documentos históricos (REYDEN, 1992) onde foi identificado o uso de talco desde os primórdios da fabricação de papel pelos árabes os quais, segundo relatos, já por volta do século VIII modificavam o papel com talco, gesso ou giz, que também eram misturados com amido de arroz para revestir o papel e aumentar sua brancura. O uso do talco (silicato de magnésio hidratado) no revestimento de papel constitui uma prática também registrada no Ocidente, na segunda metade do século XX (REYDEN, 1993). Atualmente, a utilização do talco como pigmento na composição da tinta para revestimento de papel não é muito comum, por causa de seu alto custo. Esse argilomineral pode ser utilizado em combinações com caulim para melhorar a lisura do produto final (DRAGONI 2016, p.29).

Finalmente, na composição elementar do anverso do papel da aquarela dada por SEM-EDS a presença de enxofre e cálcio sugere a presença do sal de cálcio (possivelmente um sulfato).

A presença de cálcio e magnésio tanto no papel quanto nas tintas, como veremos mais adiante, também pode indicar a origem de sua natureza como proveniente de rocha calcárea que é composta, predominantemente, por carbonato de cálcio, mas na qual podem estar presentes outros minerais, como magnésio (dolomita), argilominerais, óxidos de ferro e quartzo (RODÁ, 2006, p. 107).

Do ponto de vista dos colorantes empregados, à primeira vista a imagem da aquarela de Osir (1921) – marinha em tons de azul, azul violáceo, marrom avermelhado, areia e ocre – não deixa entrever a surpreendente complexidade de suas tintas. Já no início das análises, o imageamento óptico revela a excepcional diversidade de tonalidades coloridas sobrepostas que, de fato, só se revela em toda sua complexidade após a coleta dos dados experimentais de caracterização de materiais.

Conforme destacado, anteriormente, a heterogeneidade da superfície pintada é tão variada que não é possível afirmar que se está analisando a mesma área por XRF, SEM-EDS e microscopia Raman, considerando as características dessas técnicas já abordadas anteriormente.

Os resultados experimentais obtidos para as áreas de coloração azul mostram grande diversidade em termos de pigmentos utilizados. Na tinta azul detectou-se azul ultramar como pigmento principal quantidades menores de azul da Prússia e azul de cobalto (CoAl_2O_4), este último um pigmento azul puro transparente e brilhante, de grande permanência, estável, com secagem rápida e característica apropriada para aquarela e descoberto em 1802 pelo químico Louis Jacques Thénard (GETTENS; STOUT, 1966).

Os resultados de análise elementar sugeriram a presença também do pigmento azul cerúleo, que foi confirmada por espectroscopia Raman; esse pigmento costuma ser empregado em aquarelas associado a outros colorantes, principalmente por sua característica de dar um acabamento granulado à superfície pintada. Trata-se de um pigmento sintético (estanato de cobalto, $\text{CoO}_n \cdot \text{SnO}_2$) produzido pela primeira vez em 1805, por Andreas Hopfner, inerte frente a ação da luz ou agentes químicos fortes; com o nome *coeruleum*, é empregado desde o século XIX (1860, Rowney and Co.) em aquarela e pintura a óleo (GETTENS; STOUT 1966).

No caso dos pigmentos azuis à base de cobalto, a presença de magnésio associado ao cobalto e estanho estaria relacionado ao processo de fabricação da tinta por Rowney and Co. em 1860 (STONOR; MORRISON, 2012. ANTONOPOULOU-ATHERA et al., 2018), que envolve calcinação dos reagentes sólidos, com o magnésio possivelmente ligado à redução do custo do pigmento, uma vez que é bem mais barato que cobalto; o método de preparação do pigmento também pode estar relacionado à identificação de bandas características de espinélio, um sub-produto da síntese. Além disso, pode-se também levantar a possibilidade de que o próprio artista e ceramista Osir tenha produzido sua tinta pois era, como visto anteriormente, um exímio aquarelista, reconhecido pelo domínio técnico de produzir tintas especiais, como têmpera (LEMOS, 1984).

Análises por XRF identificaram grande número de outros elementos químicos na região do azul céu, azul violáceo e azul rocha, dentre eles cálcio e enxofre, cujas presenças sugerem o uso de um sulfato de cálcio como *extender*. No azul violáceo o pico de ferro é mais intenso, sugerindo que a tonalidade seja mistura de pigmentos azuis e óxido de ferro, entretanto, isso não foi confirmado por microscopia Raman, uma vez que os espectros apresentavam somente fundo de luminescência. No caso das áreas nas quais se representou água do mar sobre rochas, aparentemente as análises por XRF também capturaram a contribuição de marrons, porque há quantidades variáveis de ferro e cobalto, e o cobalto com ou sem associação com estanho. A aparente coloração azul violácea em alguns pontos está relacionada à presença de ferro, e o mesmo acontece com as áreas verdes.

Nas regiões pintadas em verde, exceto no caso das folhagens dos rochedos, não foi possível identificar o pigmento empregado, porque as análises elementares são concordantes com pigmentos azuis e marrons. No verde folhagem há picos intensos de cobre e zinco, sugerindo verde de cobalto, também conhecido como verde de zinco ou verde Rinman, porém sua presença não foi confirmada por microscopia Raman. Este é um pigmento verde sintetizado, pela calcinação do óxido de cobalto com óxido de zinco, e apesar de ter sido descoberto por Rinman em 1780, apenas na segunda metade do século XIX foi empregado em larga escala como pigmento artístico (GETTENS; STOUT, 1966).

As áreas selecionadas contendo tinta vermelho carmim, mostraram-se com aspecto cristalino, portanto de natureza inorgânica, com a análise elementar indicando a presença majoritária de enxofre e cálcio, sugerindo a presença de um sulfato de cálcio (*extender*). Chama a atenção a identificação de fósforo (P), o que pode sugerir algum fosfato, entretanto não foi identificado cobalto na região analisada (o que poderia ser um indício de violeta de cobalto) nem o respectivo espectro Raman pode esclarecer esse ponto por apenas apresentar luminescência.

As regiões pintadas em marrom apresentam grande contribuição de ferro e a microscopia Raman confirmou a presença de ocre vermelho, uma mistura de hematita, silicatos e argilominerais. O mesmo pigmento foi encontrado também em regiões na aquarela de coloração vermelho terra.

Alumínio e silício sugerem a presença de aluminossilicatos usados como carga em tintas, o que explica alta luminescência das amostras observadas por espectroscopia Raman. O mesmo foi observado no caso de pigmentos amarelos e aluminossilicatos também podem estar presentes em pigmentos brancos, com forte presença de sílica (SiO_2). Apesar de arsênio ter sido identificado na análise elementar, bandas características de pigmentos amarelos como o ouropigmento não foram identificados por microscopia Raman.

A complexa e heterogênea composição das tintas de aquarela empregadas por Osir reflete seu domínio técnico e modo de aplicação minuciosamente planejado dos materiais artísticos, revelando-se aqui um de seus principais objetivos ao se dedicar à sólida formação artística, entre as variadas formas de expressão, a da aquarela.

Nas academias que frequentou durante sua formação artística, como visto anteriormente, Osir dedicou-se ao domínio dos materiais e técnicas artísticas (BORTOLUCI, 2007) e tendo sido um exímio aquarelista, pode-se aventar a possibilidade do artista ter fabricado suas próprias tintas, especialmente têmpera, o que o levaria às suas incursões inovadoras como ceramista no atelier Osirarte (1940).

5. CONCLUSÕES

O processo de Musealização do objeto como bem cultural tem início com o enquadramento que é dado ao estudo conceitual e formal de seus elementos de composição, inseridos no contexto histórico que o circunscreve a um determinado espaço geográfico e temporal. Quão importante é saber se o item é autêntico ou ainda, seria suficiente limitar-se a lhe atribuir funções utilitárias e/ou simbólicas? A princípio, a autenticidade do Objeto Museal parte da percepção e avaliação sobre sua materialidade como a coisa em si; todavia, ao prospectar a integralidade de sua forma individual percebem-se os multifacetados aspectos que devem ser avaliados em sua singularidade.

Ao adentrar as paredes físicas ou invisíveis da instituição Museu, opera-se na cadeia museológica a atribuição de valores por apresentação ou representação do bem cultural. A *coisa em si* se torna no Objeto Museal porque permanece encapsulada pelo conceito de *semióforo*, termo grego tomado emprestado pelo historiador Pomian (1984) e que a legitimaria dentro desta nova realidade, a Musealidade. Se a *coisa em si* é portadora de significado, pressupõe-se que para ser musealizada como Objeto Museal seja necessário que seja autêntica. Conceitos de autenticidade persistem como desafios ainda latentes dentro das atuais discussões teóricas e epistemológicas no campo da Museologia.

Se a identificação e classificação do objeto se limitarem a uma análise visual, estética e formal da imagem, inúmeros subsídios sobre sua materialidade poderão permanecer velados (invisíveis). O escrutínio com que se conduziu esta Dissertação comprovou que a caracterização físico-química dos elementos químicos e substâncias presentes no objeto é uma ferramenta altamente eficaz, que traz à luz maior e mais ampla compreensão da materialidade expressa em seus elementos de composição formal in(di)visíveis, posto que não podem ser separados da análise visual, estética e formal acima descritas.

Ao selecionar as duas aquarelas como objeto deste estudo, não se tinha quaisquer informações sobre sua origem, procedência ou até mesmo seu histórico de aquisição anteriormente aos anos 1990. Além disso, trata-se de duas obras não musealizadas e que, portanto, não são classificadas como objetos museais. Entretanto, estas foram as condições ideais e adequadas à proposta

deste estudo, qual seja, a de que não havia pressupostos interferindo na condução da investigação e que os dados seriam analisados à luz de sua materialidade (papel e tinta de aquarela), como sendo os únicos pontos de partida para o levantamento de subsídios que poderiam ou não, se correlacionar ao período delimitado para esta investigação (meados dos anos 1920). Desafio ainda maior se colocou à medida em que, com base em imagens fotográficas, a aquarela atribuída a Paul Klee não foi considerada pelo Zentrum Paul Klee de Berna (Suíça) um trabalho original desse artista, no processo de autenticação da peça, em 2009.

Com a caracterização físico-química das substâncias presentes no papel e nas tintas das duas aquarelas pode-se discutir os resultados experimentais e seus elementos de composição revelaram-se totalmente compatíveis com o período analisado. À medida em que se desdobravam as possibilidades de análise, correlações entre os dados foram se tornando gradativamente mais consistentes em termos de originalidade dos objetos investigados e sua historicidade foi vinculada ao período proposto.

Esta Dissertação deixa evidente que, quando a instituição museológica integra os objetos em seu acervo, deveria desde o início de sua catalogação, dar especial atenção à sua identificação e classificação com técnicas mais precisas de caracterização físico-química, pois estes subsídios sustentam de maneira bem mais consolidada todo o processo de musealização dos objetos. Além disso, novas e importantes informações reveladas após estas análises podem enriquecer o estudo do bem cultural.

Exemplificando esse aspecto, a heterogeneidade das tintas usadas por Osir confirmou não somente a reconhecida destreza de seu domínio técnico como exímio aquarelista mas, ao mapear a complexidade dos colorantes na composição das tintas, chama a atenção a possibilidade de que haja um aspecto original do artista ainda pouco explorado, que é o do produtor de suas próprias tintas de têmpera (e talvez aquarela), cujo domínio técnico poderia sugerir um enfoque inovador para a criação de sua empresa Osirarte (1940). Esse é um ponto que merece investigações futuras.

Ao ser estabelecida uma correlação causal com a época estudada (1920), a obra de Osir não só revela a heterogeneidade e complexidade das tintas, como também a escolha criteriosa de um tipo de papel (de esparto) especial para as

artes, o que reforça a peculiar atenção dada à excelência dos materiais, numa época de graves dificuldades interpostas pelas guerras. Em suma, a caracterização da materialidade do bem cultural constrói alicerces muito mais consistentes para denominá-lo testemunho histórico documental.

Efetivamente, a construção desta Dissertação percorreu em sua trajetória as dificuldades e as superações que a abordagem transdisciplinar suscita, desde a coleta dos resultados até a análise, caracterização, identificação e organização dos resultados experimentais, para fornecer subsídios à uma compreensão mais ampla do objeto. Apesar de todos os enormes desafios dessa abordagem, obtém-se através dela uma visão mais completa do objeto tanto em termos do significado museológico que aporta em termos geográficos e cronológicos quanto em termos de sua historicidade, ressignificando as discussões conceituais sobre sua autenticidade.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ADAMOPOULOS; OLIVIER (2006). Composition of Packaging grade papers as determined by the Graff"C" Staining Test. Society of Wood Science and Technology: **Wood and Fiber Science**, October v.38(4), pp.567-575, 2006.

AGAMBEM, G. **Infância e história. Destruição da experiência e origem da história**. Belo Horizonte: Editora UFMG, 2008.

AICHELE, K.P. **Paul Klee Poet/Painter**. Camden House: USA, Library of Congress Cataloging-in-Publications Data, 2006. ISBN: 1-57113-343-7.

ALMEIDA, R.C.P. **O objeto de estudo da Museologia** (Resenha) Peter van Mensch. Para uma Metodologia da Museologia, 1994.

ANDRIONI, J. L. (org) **Fabricação de Papel – Preparo de Massa**. Curitiba: SENAI – Departamento Regional do Paraná, vol.1, 252 p., 2009, ISBN 85-88980-08-8.

ARAÚJO, C.A.A. Museologia: correntes teóricas e consolidação científica. UNIRIO/ MAST: **Revista Museologia e Patrimônio**, vol.5, nº2, 2012, pp. 31-53. <https://revistamuseologiaepatrimonio.mast.br> Acesso em: Julho 2018

AREA, M.C.; CHERADAME, H. Paper Aging and Degradation: Recent Findings and Research Methods. **Bio-Resources** 6(4), 5307-5337, 2011.

BARREÑA, J.A.; RIVERA, D.; ALCARAZ, F.J. The Esparto Grass Question: A Systematic Approach for a Long-lasting Problem in *Stipa L. (Gramineae)*. **NOVON** A Journal for Botanic Nomenclature (Sept.2009) 16:5-16, 2006 https://www.researchgate.net/publication/232693622_The_Esparto_Grass_Question_A_Systematic_Approach_for_a_Long-lasting_Problem_in_Stipa_L_

BELL, I.M.; CLARK, R.J.H.; GIBBS, P.J. Raman spectroscopic library of natural and synthetic pigments (pre~1850 AD). **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v.53, n.12, p.2159-2179, 1997.

BENJAMIN, W. *A obra de arte na era da sua reprodutibilidade técnica* (segunda versão do texto, iniciada em 1936, publicada em 1955). In: _____ **Magia e técnica, arte e política. Ensaio sobre literatura e história da cultura**. São Paulo: Brasiliense, 1985, p.164-196

BENJAMIN, W. **Paris, capitale du XIX^e Siècle : le Livre des Passages**. 2 ed. Traduit par Jean Lacoste. Paris : Du Cerf, 1993 (Tradução e coordenação: Willy Bolle. São Paulo: Imprensa Oficial do Estado/ UFMG, 2006, p. 504).

BERRIE, B.; CASADIO, F.; DAHM, K.; TRUMFELS, Y.; TEDESCHI, M. & WALSH, J. A Vibrant Surface: Investigating Color, Texture and Transparency in Winslow Homer's Watercolors. **Science and Art** (pp.404-410), 2014

BIEN, H. S., STAWITZ, J., & WUNDERLICH, K. Anthraquinone dyes and intermediates. **Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry**, 2000.

BIN, W.; HUI, Y.; BOVYN, G. & CAEN, J. M. A. In situ investigation of Chinese export watercolours in the nineteenth century: pigments and dyes. **Journal of the Institute of Conservation**, 41(3): 218-234, 2018.

BLOOM, J.M. *Silk road or paper road?* Boston College, 2005.

BORTOLUCI, L.R. **A biblioteca de Paulo Rossi Osir: Coleção e Arte**.2007. Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação Interunidades em Estética e História da Arte, MAC-USP, São Paulo,2007, 220 fls. Ilust.

BRASILEIRO, L.B.; COLODETTE, J.L.; PILÓ-VELOSO, D. A utilização de perácidos na desdesignificação e no branqueamento de polpas celulósicas. **Química Nova**: vol.24, n.6, 819-829, 2001.

BRIDAROLLI, A.; ATA, S.; HERM, C. Analysis of Wilhelm Ostwald's "Colour organ" with Raman microspectroscopy. Springer-Verlag: **Applied Physics A Materials Science & Processing** (2016) 122:982, Berlin.

Burgio, L.; Clark, R. J.; Martin, G.; Pantos, E. & Roberts, M. A. A multidisciplinary approach to pigment analysis: king's yellow and dragon's blood from the Winsor and Newton pigment box at the Victoria and Albert Museum. In: **Molecular and Structural Archaeology: Cosmetic and Therapeutic Chemicals**. Springer, Dordrecht, 2003. p. 61-72.

CARDOSO, G.S. **Modificação das fibras recicladas de papelão ondulado por tratamento enzimático**. 2015. Tese de Doutorado-UFPR, Curitiba, 2015.

CARLYLE, L. Authenticity and adulteration: what materials were 19th century artists really using? **Journal The Conservator**, vol. 17, 1993, n.1, pages 56-60. Published online 17 Sep 2010
<https://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/01410096.1993.9995075>

CARRILLO, I.; VIDAL, C.; ELISSETCHE, J. P.; MENDONÇA, R. T. Wood anatomical and chemical properties related to the pulpability of Eucalyptus globulus: a review. **Southern Forests** 2018, 80(1):1-8.

CARTER, H.A. The Chemistry of Paper Preservation (Part I). **Journal of Chemical Education**, vol.73, n.5, 417-420, May 1996.

CARTER, H.A. The Chemistry of Paper Preservation (Part II). The Yellowing of Paper and Conservation Bleaching. **Journal of Chemical Education**, vol.73, n.11, 1068-1073, Nov. 1996.

CARVALHO, L.M.; SCHEINER, T.C.M.; MIRANDA, N.L.C. Em direção à Museologia Latino-Americana: o papel do ICOFOM LAM no fortalecimento da Museologia como campo disciplinar. Salvador, Bahia: **VII ENANCIB**-Encontro Nacional de Pesquisa em Ciência da Informação, 28-31 Out de 2007 (p.6/13)

ÇANKAYA, N. (2015). Cellulose Grafting by Atom Transfer Radical Polymerization Method. *In* **Cellulose-Fundamental Aspects and Current Trends**.

CERÁVOLO, S.M. Delineamentos para uma teoria da Museologia. **Anais do Museu Paulista**, USP, Museu Paulista, v.12, p.237-268, 2004.

COLLINGS, T.; MILNER, D. A new chronology of Papermaking Technology. **Journal The Paper Conservator**, vol.14, Issue 1, 1990.
<https://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/03094227.1990.9638387> Acesso Out 2020

D'ALMEIDA, M. L. O. (org.). **Celulose e Papel**: Tecnologia de fabricação do papel. SENAI SP/IPT: São Paulo, 2ª edição, vol.II, 1988.ISBN: 85-09-00041-7.

D'ALMEIDA, M. L. O. (org.); BARROTTI, S.L.B.Tipos de Papel.**Celulose e Papel**: Tecnologia de Fabricação do Papel, Capítulo VIII, SENAI/IPT: São Paulo, 2ª edição, Vol.II, 1988. ISBN:85-09-00041-7.

DAVIES, M.C. **A chemical comparison of two different oxidizing bleaches and the History of early european paper and Papermaking**. Master of Arts, Queen's University Kingston, Ontario Canadá, 2012.

DE FARIA, D. L. A.; EDWARDS, H. G. M. (2018). Pitfalls in Raman Spectroscopy Applied to Art and Archaeology: A Practical Survival Guide for Non-specialists. *In* **Raman Spectroscopy in Archaeology and Art History** (pp. 314-343).

DE FARIA, D. L. A; PUGLIERI, T. S. Diferenciando reproduções e pinturas verdadeiras: um interessante estudo de caso. **Química Nova**, vol.39, nº 5, 542-547, São Paulo: 2016.

DE FARIA, D. L. A.; PUGLIERI, T. S. Um exemplo de aplicação da microscopia Raman na autenticação de obras de arte. **Química Nova**, vol.34, nº8, 1323-1327, São Paulo: 2011.

DEMUNER, B. J. **Inserção da tecnologia enzimática na Indústria de celulose e papel**. UFRJ: Tese de Doutorado, Dez. 2012.

DERRICK, M. R.; STULIK, J.; LANDRY, J. M. Infrared spectroscopy in conservation science. **Library of Congress Cataloging-in-Publication Data**: 1999. ISBN 0-89236-469-6

DESVALLÉES, A.; MAIRESSE, F. (Dir.) **Conceitos chave de Museologia**. São Paulo: ICOM, Brasil, 2013, 100 p.

DIDI-HUBERMAN, G. **Diante do Tempo. História da arte e anacronismo das Imagens**. Belo Horizonte: Editora UFMG, 2015 (Humanitas).

DIDI-HUBERMAN, G. **Diante da Imagem**: questão colocada aos fins de uma história da arte. São Paulo: Editora 34, 2013 (1ª Edição), 360 p

DRAGONI, P. **Couché: papel e papel-cartão**. São Paulo: SENAI-SP Editora, 2016, 160 p.

FEBVRE, L.; MARTIN, H-J. **O aparecimento do Livro**. EDUSP: 2019, 2ª Ed., 580 p.

FERNÁNDEZ, J. C.; CROCKER, A. Esparto español e indústria papelera britânica: el caso del empresário William McMurray. Gran Bretaña, University of Surrey, **Anales de Historia Contemporanea**, 21(2005) ISSN:0212-65-59

FILGUEIRAS, C.A.L. A nova química do estanho. **Química Nova**, vol. 21, nº 2, São Paulo: mar/ago 1998.

FLORES, A. Matérias Primas (colorantes). Disponível em: <https://www.ufrgs.br/napead/projetos/glossario-tecnicas-artisticas/aquarela.php>
Acesso em: Março 2020.

FLORES, B.E; ROQUE, P.C.; OCHOA, L.R. Química del Color. Peru, **Revista de Química**, vol.IX, nº 2, 1995.

GANITIS, V. (et al) . Byzantine icon of St. Nicholas painted on a leather support. Microanalysis and characterisation of technique. **Journal of Cultural Heritage** 5(2004) 349-360, 2004.

FRAUSTO-REYES, C.; ORTIZ-MORALES, M.; BUJDUD-PÉREZ, J. M.; MAGAÑA-COTA, G. E.; & MEJÍA-FALCÓN, R. Raman spectroscopy for the identification of pigments and color measurement in Dugès watercolors. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, 74(5): 1275-1279, 2009.

FREMOUT, W.; SAVERWYNS, S. Identification of synthetic organic pigments: the role of a comprehensive digital Raman spectral Library. **J.Raman Spectrosc.**2012, 43, 1536-1544. <http://willeyonlinelibrary.com> acesso Nov 2020

GETTENS, R.J; STOUT, G.L. **Painting Materials A short Encyclopaedia**. Dober: Library of Congress Catalog Card Number 65-26655, Standard Book Number: 0-486-21597-0, 1966.

GONÇALVES, C.S. Autenticidade. In: GRIECO, B.; TEIXEIRA, L.; THOMPSON, A. (Orgs). **Dicionário IPHAN de Patrimônio Cultural**. 2ª ed. rev. ampl. RJ, Brasília: IPHAN/DAF/Copedoc, 2016 (verbetes). ISBN 978.85-7334-299-4
Dicionário do Patrimônio Cultural: Autenticidade - IPHAN ...
portal.iphan.gov.br/.../detalhes/88/autenticidade. Verbetes: Gonçalves, C.S., 2016.

GUARNIERI, W.R.C. A Interdisciplinaridade em Museologia e Sistema em Museologia. In: BRUNO, M.C.O. (Coord). **Waldisa Rússio Camargo Guarnieri – textos e contextos de uma trajetória profissional.**, vol. 1, pags. 127 a 136, 2010.

HALPINE, Susana M. An improved dye and lake pigment analysis method for high-performance liquid chromatography and diode-array detector. **Studies in Conservation**, v. 41, n. 2, p. 76-94, 1996.

HEINEMANN, S. Chemical Pulp. In: HOLIK, H. (Ed.) **Raw Materials for Paper and Board Manufacture. Handbook of Paper and Board**, Germany, 2006.

HILL, A. D.; LEHMAN, A. H.; PARR, M. L. Using scanning electron microscopy with energy dispersive X-ray spectroscopy to analyze archaeological materials. Introducing scientific concepts and scientific literacy to students from all disciplines. **Journal of chemical education**, 84(5), 810, 2007.

HOLIK, H. (Ed.) Paper and Board Today. **Handbook of Paper and Board**, Germany, 2006.

HOLIK, H; AUHORN, W.J. Paper and Board,3. Chemical Additives. Wiley-VCH Verlag. In: **ULLMANN'S Encyclopedia of industrial chemistry. Paper and Board, 3. Chemical Additives** Auhorn. Germany: W.J.Wiley-VCH BASF 2012.

HOLIK, H.; TSCHUDIN, P. F. Paper and Board, 1. General. In: **ULLMANN'S Encyclopedia of Industrial Chemistry**. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co.KGaA, 2012 p.1-7.

HUBBE, M.A., VENDITH, R.A., ROJAS, O.J. How fibers change in use, recycling. **BioResources** 2(4), 739-788, 2007.

HUBBE, M. A.; BOWDEN, C. Handmade Paper: A review of its history, craft, and science . **BioResources** 4(4), 1736-1792, 2009.

HUBBE, M. A.; AYOUB, A.; DAYSTAR, J. S.; VENDITTI, R. A.; PAWLAK, J. J. Enhanced absorbent products incorporating cellulose and its derivatives: A review. **BioResources.com**, 8(4), 6556-6629, 2013.

HUBBE, M. A.; CHANDRA, R.P.; DOGU, D.; van VELZEN, S.T.J. Analytical Staining of Cellulosic Materials: A Review. **BioResources**, 14(3), pp.7387-7464, 2019.

HUNTER, D. **Papermaking: The History and Technique of an Ancient Craft** . New York, Dover Publications, Inc., 1978, ISBN:0-486-23619-6

IGLESIAS, M. C.; GOMES-MALDONADO; D.; VIA, B. K.; JIANG, Z.; PERESIN, M. Pulping Processes and Their Effects on Cellulose Fibers and Nanofibrillated Cellulose Properties: A Review. Forest Products Society, **Forest Prod. Journal**, 70(1):10-21, 2020.

KLOCK, U.; ANDRADE, A. S.; HERNANDEZ, J. A. **Polpa e Papel** (manual didático). UFPR: Curitiba, 3ª Edição revisada, 2013.

KOGOU, S.; LUCIAN, A.; BELLESIA, S.; BURGIO, L.; BAILEY, K.; BROOKS, C.; & LIANG, H. A holistic multimodal approach to the non-invasive analysis of watercolour paintings. **Applied Physics A**, 121(3): 999-1014, 2015.

LARA FILHO, D. Museu, objeto e informação. **TransInformação**, Campinas, 21(2):163-169 Maio/Ago, 2009.

LEMOS, C. A.C. Azulejos decorados: na modernidade arquitetônica brasileira. **Revista do Patrimônio: histórico e artístico nacional**, RJ,(20): 167-174, 1984.
LIBRARY OF CONGRESS.The Deterioration and Preservation of Paper: Some Essentials Facts. Collections Care – Resources. Washingyon DC:(**Preservation**, Library of Congress), USA, 2016 .

LIN, N.; HUANG, J.; DUFRESNE, A. Preparation, properties and applications of polysaccharide nanocrystals in advanced functional nanomaterials: a review. **Nanoscale**, 4(11), 3274-3294, 2012.

LIN, X.; WU, Z.; ZHANG, C.; SHIJIE, L.; NIE, S. *Enzymatic pulping of lignocellulosic biomass*. **Industrial crops & Products** 120(2018), 16-24.<http://doi.org/10.1016/j.ind.crop.2018-04-033>.Elsevier, April 2018

LOUREIRO, J. M. M.; LOUREIRO, M. L. N. M.; SILVA, S. D. Museus, informação e cultura material: o desafio da interdisciplinaridade.Comunicação oral GT-01. **Estudos Históricos-Epistemológicos da Informação**.IX Enancib, USP, 2008

LOURENÇO, M.C.F. **Operários da Modernidade**. SP: HUCITEC/EDUSP, 1995, 324 p. _____ **OSIRARTE**. Pinturas sobre azulejo de Volpi, Zanini, Hilde Weber e Gerda Bretani. Pinacoteca do Estado de São Paulo, 1985

LÖWY, M. A filosofia da história de Walter Benjamin. In: **Estud. av.**, vol.16 nº 45 *São Paulo, May/Aug.2002*.
<http://dx.doi.org/10.1590/S0103-40142002000200013> acesso Novembro 2019

LUQUE DE CASTRO, M. L. & JURADO-LÓPEZ, A. The role of analytical chemists in the research on the cultural heritage. **Talanta**, 205: 120106, 2019.

MACHADO Jr., R. VEDDA, M.(orgs). **Walter Benjamin: Experiência histórica e imagens dialéticas**. Editora UNESP: 2015, cap.3, São Paulo.

MACKAY, Christine; SARKAR, Aditi Nath. Lalighat Pats: An Examination of Techniques and Materials. In: **Scientific Research on the Pictorial Arts of Asia: Proceedings of the Second Forbes Symposium at the Freer Gallery of Art**. Archetype Publications, 2005. p. 135.

MANSO, M; CARVALHO, M. L.; QUERALT, I.; VICINI, S.; PRINCI, E. Investigation of the composition of Historical and Modern Italian Papers by Energy Dispersive x-ray, Fluorescence (EDXRF), x-ray Diffraction (XRD), and Scanning Electron Microscopy Energy Dispersive Spectrometry (SEM-EDS). **Applied Spectroscopy**, vol.65, Issue 1, pp.52-59, 2011.

MENESES, U. T. B. Do teatro da memória ao laboratório da História: a exposição museológica e o conhecimento histórico. **Anais do Museu Paulista**. São Paulo, N.Serv. v.2, p. 9-42, Jan./Dez., 1994.

MIRANDA, A. C. N; HANNESCH, O. Termos e Conceitos para Diagnóstico em Documentos em Suporte Papel. de Escrita e Impressão **Glossário de Materiais de Suporte e Processos**. Rio de Janeiro: Museu de Astronomia e Ciências Afins, 2019.www.crb8.org.br/wp-content/uploads/2017/02/termos-e-conceitos-para-diagnostico-em-documentos-em-suporte-papel.pdf acesso Novembro 2020

MOTTA, E.; SALGADO, M.L.G. **Iniciação à pintura**. Rio de Janeiro: Nova Fronteira, 1976, 216 p.

NASCIMENTO, R. O objeto museal, sua historicidade: implicação na ação documental e na dimensão pedagógica do museu. **Cadernos de Sociomuseologia** nº11 (1998). <http://recil.grupolusofona.pt/handle/10437/4475>, acesso em Julho 2020.

NEWMAN, Richard; WESTON, C.; FARRELL, E. Analysis of watercolor pigments in a box owned by Winslow Homer. **Journal of the American Institute for Conservation**, v. 19, n. 2, p. 103-105, 1980.

OGATA, B.H. **Caracterização das frações de celulose, hemicelulose e lignina de diferentes genótipos de cana-de-açúcar e potencial de uso em biorrefinarias**. Piracicaba: Dissertação de Mestrado, Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz, 2013.

ORMSBY, B. A.; TOWNSEND, J. H.; SINGER, B. W.; & DEAN, J. R. British watercolour cakes from the eighteenth to the early twentieth century. **Studies in Conservation**, 50(1), 45-66, 2005.

Pinacoteca do Estado de São Paulo OSIRARTE, Pinturas sobre Azulejo de Volpi, Zanini, Hilde Weber e Gerda Bretani. 1985, Secretaria de Estado da Cultura.

PADMANABHA, S.; AITHAL, P.S.A study on History of Paper and possible Paper Free World. **IJMIE** (International Journal of Management), volume 6, Issue 1, Jan 2016. ISSN: 2249-0558.

PICCININI, P., CONTOR, L., PAKALIN, S., RAEMAEEKERS, T., & SENALDI, C. (2015). Safety of tattoos and permanent make-up. **State of play and trends in tattoo practices**. EUR27528.

PINACOTECA DO ESTADO DE SÃO PAULO. **OSIRARTE**, Pinturas sobre Azulejo de Volpi, Zanini, Hilde Weber e Gerda Bretani. São Paulo:Secretaria de Estado da Cultura, 1985.

PLESTERS, J. (1966). 2. Ultramarine Blue, Natural and Artificial. **Studies in conservation**, 11(2), 62-75.

PLESTERS, J. in **Artist's Pigments: A Handbook of their History and Characteristics**, Vol. 2 (Ed.: A. Roy), National Gallery of Art: Washington, DC, 1993, pp 37.

POMIAN, K. **La comparaison en sciences humaines et sociales**. Librairie Droz: pp.93-107, 1986.

POMIAN, K. **Colectioneurs, amateurs et curieux**. Paris, Venise: Éditions Gallimard: XVI-XVIIIe. Siècle, Bibliothèque des Histoires, 1987.

POZZI, F.; LOMBARDI, J.R.; LEONA, M. Winsor&Newton original handbooks: a surface-enhanced Raman scattering (SERS) and Raman spectral database of dyes from modern watercolor pigments. **Heritage Science** 2013, 1:23.

PRATI, S.; JOSEPH E.; SCIUTTO, G.; MAZZEO, R. (2010). New advances in the application of FTIR microscopy and spectroscopy for the characterization of artistic materials. **Accounts of Chemical Research**, 43(6), 792-801.

QUINTANA, L. B. Mário Zanini, o pintor que lê: arte e biblioteca. 2018. Tese de Doutorado, MAC USP, São Paulo, 2018

REHREN, Th. (2001a). Aspects of the production of cobalt-blue glass in Egypt. **Archaeometry**. 43. doi:10.1111/1475-4754.00031

REYDEN, D. van der. Recent Scientific Research in Paper Conservation. *In: Journal of the American Institute for Conservation*, vol. 31, n.1, artigo14, pp. 117 - 138, 1992.

RICHTER, E. L. & HÄRLIN, H. A nineteenth-century collection of Pigments and Painting Materials. **Journal Studies in Conservation**, vol.19, 1974, n.2, pages 76-82. Published online 12 Feb 2014.

<https://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1179/sic.1974.009?src=recsys>

RIEGL, Aloïs. **O culto moderno dos monumentos: a sua essência e a sua origem**. São Paulo: Perspectiva, 2014. [1903]

ROBERTS, M.; ETHERINGTON, D. Bookbinding and the conservation of books: a dictionary of descriptive terminology. Washington: **Library of Congress**, 1982.

ROBUSTI, C. *et al.* Tecnologia de Fabricação de Papel: Aspectos Históricos para a Fabricação do Papel. SENAI SP: **Papel**, 2014.

RODÁ, C. D. **Tintas naturais para edificações**: componentes e técnicas de aplicação. São Paulo: IPT SP, Dissertação de Mestrado, 2006.

SALIBA, E. O. S.; RODRIGUEZ, N. M.; MORAIS, S. A. L.; PILÓ-VELOSO, D. Ligninas: métodos de obtenção e caracterização química. **Ciência Rural**, Santa Maria, v. 31, n. 5, p. 917-928, out. 2001.

https://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S010, ISSN1678-4596, acesso em Jan.2019.

SANDBERG, C., HILL, J., JACKSON, M. On the development of the refiner mechanical pulping process-a review. **Nordic Pulp & Paper Research Journal** 2020 35(1):1-17.

SAUNDERS, D; KIRBY, J. Wavelength-dependent fading of artists pigments. **Journal Studies in Conservation**, vol.39, 1994, issue sup2.

SCHAEFFER, T.T. (1939). Effects of light on materials in collections: data on photoflash and related sources. **Library of Congress Cataloging**, 2001.

SCHEINER, T. Museu, Museologia e a 'relação específica': considerações sobre os fundamentos teóricos do campo museal. **Ci. inf.** Brasília, DF, v.42 n.3, p.358-378, Set./Dez. 2013.

SEERY, M. Paper Conservation. **Education in Chemistry**. Royal Society of Chemistry, March 2013. Disponível em: https://www.rsc.org/images/EiC0213-paper-conservation-chemistry_tcm18-227485.pdf. Acesso em Maio 2019

SHACKLEY, M. S. (2011). An introduction to X-ray fluorescence (XRF) analysis in archaeology. In *X-ray fluorescence spectrometry (XRF) in geoarchaeology* (pp. 7-44). Springer, New York, NY.

SLOTZNICK, S. P., & SHIM, S. H. In situ Raman spectroscopy measurements of MgAl₂O₄ spinel up to 1400 °C. **American Mineralogist**, 93(2-3), 470-476, 2008.

STIEGLER, B. Walter Benjamin e a Fotografia. In: MACHADO, C.E.J., MACHADO Jr., R., VEDDA, M. (orgs). **Walter Benjamin : Experiência histórica e imagens dialéticas**. São Paulo, Editora Unesp:2015,Cap.3.

STJERNFELT, F. Authenticities and their conflicts: Genuine challenges of Museology. In: Thomas Bloch Ravn and Elsebeth Aasted(eds), **Authenticities and Relevance**. Report from the 24th Conference in the Association of European Open Air Museums, Denmark, 40-59, 2009 (publicado em 2011, ISBN 9788789328591)

SOARES, B. B. Provocando a Museologia: o pensamento geminal de Zbyněk Z. Stránský e a Escola de Brno. In: **Anais do Museu Paulista: História e Cultura Material**, vol.25, nº1, 2017.

SOARES, B.B. História da Museologia. **Blog Escola de Museologia** , UNIRIO, 2014. Disponível em: <https://historiadamuseologia.blog/>. Acesso em: Janeiro 2019

SOARES, B.B. Os objetos de Museu, entre a Classificação e o Devir. **Inf. & Soc. Est.** João Pessoa, v.25, n.1, p.25-37, Jan-Abr 2015.

SOARES, M.L.A. De Semióforos, Motivo Edênico e Ensino de Geografia. Londrina: **Geografia**, v.10, n.2, p.129-133 jul-dez 2001.

SOUZA, L.A.C., A Importância da Conservação Preventiva. **Revista da Biblioteca Mário de Andrade**, 1994.

SOUZA, L.A.C. Química aplicada à restauração de papel: **Curso de Conservação/Restauração de Documentos Gráficos**. Rio de Janeiro: Fundação Casa de Rui Barbosa, 1988.

STRIOVÁ, J.; COCCOLINI, G.; MICHELI, S.; LOFRUMENTO, C.; GALEOTTI, M.; CAGNINI, A. & CASTELLUCCI, E. M. Non-destructive and non-invasive analyses shed light on the realization technique of ancient polychrome prints. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, 73(3), 539-545, 2009.

SUSARLA, S. M.; MULLIKEN, J. B.; KABAN, L. B.; MANSON, P. N.; DODSON, T. B. (2017). The colourful history of malachite green: from ancient Egypt to modern surgery. **International journal of oral and maxillofacial surgery**, 46(3), 401-403.

TOWNSEND, J.H.; CARLYLE, L.; KHANDEKAR, N & WOODCOCK, S. Later nineteenth century pigments: Evidence for addition and substitutes. **The Conservator**, v.19, n.1, p.65-78, 1995. Published online:17 Sep 2010. Disponível em:
<https://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/01410096.1995.9995096>

TOWNSEND, J.H. The materials of J.M.W. Turner: pigments. **Journal Studies in Conservation**, v.38, n.4, p.231-254, 1993. Published online: 19 Jul 2013
<https://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1179/sic.1993.38.4.231>

ULLMANN'S Encyclopedia of industrial chemistry. Paper and Board, 3. Chemical Additives Auhorn. Germany: W.J.Wiley-VCH BASF 2012.

VALEN, L.V. **The Matter of Chinese Painting Case Studies of 8th century murals**. 2005. Doctoral thesis, Chapter 3, p.71-126, Leiden University, 2005 (ISBN: 9090193820)

VAZ, I.G.R. **Sobre a Musealidade**. 2017. Dissertação de Mestrado- MAE USP, São Paulo, 2017.

VICKERMAN, K.D. Papermaking Then and Now. A History of Hand Papermaking from Its Beginning, Plus a Process for Using Natural Fibers to Make Paper. **ERIC**, 93 p., 1995.

VOLYNETS, B.; EIN-MOZAFFARI, F.; DAHMAN, Y.. Biomass processing into ethanol: pretreatment, enzymatic hydrolysis, fermentation, rheology, and mixing. **Green Processing and Synthesis**, 6(1), 1-22, 2017.

WEI, Z. **Cuatro grandes inventos en la antigüedad china**. Beijing, 1989 (ISBN 7-119-00824-2)

WOODWARD, D. The Analysis of Paper and Ink in Early Maps. University of Wisconsin-Madison Department of Geography, **Library Trends** Summer 1987, p.85-107.

ZENTRUM PAUL KLEE (2011). Disponível em
<http://www.kleegestaltungslehre.zpk.org/ee/ZPK/Archiv/2011/01/25/00001/>
Acesso em: 06/12/2020.

ZENTRUM PAUL KLEE (2011a). Disponível em
<http://www.kleegestaltungslehre.zpk.org/ee/ZPK/Archiv/2011/01/25/>
Acesso em: 06/12/2020.

ZENTRUM PAUL KLEE (2011b). Disponível em
<http://www.kleegestaltungslehre.zpk.org/ee/ZPK/Archiv/2011/01/25/83070/>
Acesso em: 06/12/2020.

ZENTRUM PAUL KLEE (2011c). Disponível em
<http://www.kleegestaltungslehre.zpk.org/ee/ZPK/Archiv/2011/01/25/83084/>
Acesso em: 06/12/2020.

ZENTRUM PAUL KLEE (2011d). Disponível em
<http://www.kleegestaltungslehre.zpk.org/ee/ZPK/Archiv/2011/01/25/25958/>
Acesso em: 06/12/2020.

ZENTRUM PAUL KLEE (2011e). Disponível em
<http://www.kleegestaltungslehre.zpk.org/ee/ZPK/Archiv/2011/01/25/61634/>
Acesso em: 06/12/2020.

ZENTRUM PAUL KLEE (2011f). Disponível em
<http://www.kleegestaltungslehre.zpk.org/ee/ZPK/Archiv/2011/01/25/61571> .
Acesso em: 06/12/2020.

ZENTRUM PAUL KLEE (2011g). Disponível em
<http://www.kleegestaltungslehre.zpk.org/ee/ZPK/Archiv/2011/01/25/83222> .
Acesso em: 06/12/2020.

ZENTRUM PAUL KLEE (2011h). Disponível em
<http://www.kleegestaltungslehre.zpk.org/ee/ZPK/Archiv/2011/01/25/62361> .
Acesso em: 06/12/2020.

ZENTRUM PAUL KLEE (2011i). Disponível em
<http://www.kleegestaltungslehre.zpk.org/ee/ZPK/Archiv/2011/01/25/3001/3483> .
Acesso em: 06/12/2020.

ZENTRUM PAUL KLEE (2011j). Disponível em
<http://www.kleegestaltungslehre.zpk.org/ee/ZPK/Archiv/2011/01/25/62402> .
Acesso em: 06/12/2020.

ZENTRUM PAUL KLEE (2011k). Disponível em
<http://www.kleegestaltungslehre.zpk.org/ee/ZPK/Archiv/2011/01/25/83218> .
Acesso em: 06/12/2020.

ZENTRUM PAUL KLEE (2011l). Disponível em
<http://www.kleegestaltungslehre.zpk.org/ee/ZPK/Archiv/2011/01/25/83156> .

Acesso em: 06/12/2020.

ZENTRUM PAUL KLEE (2011m). Disponível em
<http://www.kleegestaltungslehre.zpk.org/ee/ZPK/Archiv/2011/01/25/66849> .
Acesso em: 06/12/2020.

ZENTRUM PAUL KLEE (2011n). Disponível em
<http://www.kleegestaltungslehre.zpk.org/ee/ZPK/Archiv/2011/01/25/83099> .
Acesso em: 06/12/2020.

ZENTRUM PAUL KLEE (2011o). Disponível em
<http://www.kleegestaltungslehre.zpk.org/ee/ZPK/Archiv/2011/01/25/61132> .
Acesso em: 06/12/2020.

ZENTRUM PAUL KLEE (2011p). Disponível em
<http://www.kleegestaltungslehre.zpk.org/ee/ZPK/Archiv/2011/01/25/61827> .
Acesso em: 06/12/2020.

ZENTRUM PAUL KLEE (2011q). Disponível em
<http://www.kleegestaltungslehre.zpk.org/ee/ZPK/Archiv/2011/01/25/61882> .
Acesso em: 06/12/2020.

ZENTRUM PAUL KLEE (2011r). Disponível em
<http://www.kleegestaltungslehre.zpk.org/ee/ZPK/Archiv/2011/01/25/61177> .
Acesso em: 06/12/2020.

ZENTRUM PAUL KLEE (2011s). Disponível em
<http://www.kleegestaltungslehre.zpk.org/ee/ZPK/Archiv/2011/01/25/83084> .
Acesso em: 06/12/2020.

ZENTRUM PAUL KLEE (2011t). Disponível em
<http://www.kleegestaltungslehre.zpk.org/ee/ZPK/Archiv/2011/01/25/64427> .
Acesso em: 06/12/2020.