Universidade de São Paulo
Instituto de Física

Estudo de processos de degradação de pigmentos de coloração azul e amarela

Natasha Fioretto Agüero

Orientadora: Profa. Dra. Márcia de Almeida Rizzutto

Dissertação apresentada ao Instituto de Física
da Universidade de São Paulo para a obtenção
do título de Mestre em Ciências.

Banca Examinadora:

Profa. Dra. Márcia de Almeida Rizzutto (IFUSP)

Prof. Dr. Fabio Rodrigues (IQ-USP)

Profa. Dra. Marcia de Mathias Rizzo (PUC/SP)

São Paulo

2017

FICHA CATALOGRÁFICA
Preparada pelo Serviço de Biblioteca e Informação
do Instituto de Física da Universidade de São Paulo

Aguero, Natasha Fioretto

Estudo de processos de degradação de pigmentos de coloração azul e amarela. São Paulo, 2017.

Dissertação (Mestrado) – Universidade de São Paulo. Instituto de Física. Depto. de Física Nuclear.

Orientador: Profa. Dra. Márcia de Almeida Rizzutto
Área de Concentração: Física Aplicada

Unitermos: 1. Física experimental; 2. Pigmentos; 3. Arqueometria.

USP/IF/SBI-042/2017

University of São Paulo
Institute of Physics

Study of degradation processes of blue and yellow pigments

Natasha Fioretto Agüero

Advisor: Prof. Dr. Márcia de Almeida Rizzutto

Dissertation presented to the Institute of Physics of the University of São Paulo for the title of Master of Science.

Examination Board:

Prof. Dr. Márcia de Almeida Rizzutto (IFUSP)

Prof. Dr. Fabio Rodrigues (IQ-USP)

Prof. Dr. Marcia de Mathias Rizzo (PUC-SP)

São Paulo

2017

*“Al final del día podemos soportar
más de lo que creemos.”*

Frida Kahlo

Agradecimentos

Pelo apoio financeiro, gostaria de agradecer:

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP) pelo fundamental suporte financeiro, com bolsa de 10/2015 a 02/2017, processo nº 2014/26151-8.

Ao CNPq, pela bolsa concedida no início deste mestrado, de 03/2015 a 09/2015, sob o processo nº 130970/2015-8.

Meus sinceros agradecimentos:

À minha família, por todo suporte que me foi dado durante essa jornada. Em especial, à minha mãe Vanja, a primeira cientista que conheci, e ao meu irmão Ygor, por sempre me ajudar desde que eu nasci. Agradeço ainda a todos os animais de estimação que estiveram conosco nesse período: Tarta, Toby, Hambran, Lady, Trouble, Nina, Tom e Leo.

À minha orientadora, Marcia Rizzutto, por ter acreditado no meu potencial e trilhado este caminho comigo.

Aos meus amigos de pós-graduação, sem os quais jamais teria conseguido: Gubolin, pelo apoio e compreensão infinitos; Leonardo Leano, pela companhia nos piores e melhores momentos; Osvaldo Botelho, pelas conversas sinceras em meio aos cafés; Marina Mendonça, por me dar suporte emocional quando tudo parecia impossível; Thales Borrelly, por alegrar meu dia mesmo sem saber; Rafael Escudeiro, por ser o colega de corredor mais divertido; Dimy Nanclores, por me ajudar com os enrosocos que a vida no IFUSP oferece; Thandryus, por me acompanhar em todos os papéis errados; Vinícius Duarte e Henrique Zanoli, por terem me ajudado mesmo estando longe; Maria Fernanda Resende, por ser o melhor exemplo de pós-graduanda; Gilson Ronchi, cuja ajuda e companhia foram essenciais para o desenvolvimento deste trabalho.

Aos demais colegas: Cauê Ferreira, pela ajuda com o Arduino; Kadu Vido, pela ótima amizade inesperada; Mariana de Marchi, por ser minha melhor amiga desde o primeiro dia da faculdade; Walter Mendes Leopoldo, por sempre estar ao meu lado quando precisei; Anderson Ferreira, pelas agradáveis visitas à minha sala; Cassio Amador, pelas melhores piadas de todas.

A todos os meus colegas de grupo de pesquisa, em especial: Eva Mori, pela contribuição com a análise dos fragmentos de Portinari; Silvia Cunha, pelo auxílio com a fabricação de amostras; Duane Mota, pelo companheirismo nas viagens e na vida universitária; Pedro Campos, pela amizade e pelo bom humor.

À equipe do LAMFI: Tiago Fiorini e Cleber Rodrigues, ambos por sempre estarem dispostos a sugerir novas ideias para este trabalho; Marquinhos, pela enorme prestatividade;

Renan Assis, pelo auxílio com meus projetos, mesmo que não dessem certo; Alisson Rodolfo, por sempre me ajudar quando necessitei e ter se tornado um grande amigo.

Ao Laboratório de Alvos Finos, em especial à Wanda Engel pelo amparo com a manipulação química necessária a este trabalho.

A todos os servidores do IFUSP e dos restaurantes universitários. Gostaria de destacar: Luiz, vigia do edifício Oscar Sala, por sempre ter me recebido de maneira tão atenciosa nas manhãs dos últimos dois anos; Andrea Wirkus e Eber Lima, funcionários da CPG, por me auxiliarem com todas as burocracias da pós; Zenaide Damaceno, Gilda Galvão e Andrea Schlegel, secretárias do DFN, pela gentileza com a qual sempre me atenderam.

Ao professor Fabio Rodrigues, não só pelas diversas contribuições feitas a este mestrado, mas também por ser uma das pessoas de mais boa índole que eu já conheci. A todos os alunos do laboratório de quimiosfera, que sempre me trataram da melhor forma possível e me fizeram sentir bem vinda.

À professora Marcia Rizzo, pelas sugestões à revisão desta dissertação.

À professora Eliane Aparecida Del Lama, por ter atenciosamente cedido o uso do espectrofotômetro Konica Minolta CM 2600d.

Ao Laboratório de Cristalografia do IFUSP: Antonio Carlos e Tarsis, pelo auxílio e companhia durante as medidas de XRD; professora Marcia Fantini, por ter me ensinado todas as potencialidades da cristalografia e pelo auxílio na análise dos difratogramas.

Aos colegas do IPEN, Mariana Araújo e Teo Garcia, pela disposição com as análises de FTIR e XRD, especialmente nos últimos momentos deste mestrado

Ao Laboratório Nacional de Luz Síncrotron: Douglas Galante, por ter me apresentado ao LNLS e ter aberto um mundo novo de possibilidades; Tamires Gallo, pela gentileza e ajuda com o experimento na linha TGM; Santiago Figueroa, pelo fundamental auxílio com as medidas de XANES.

Aos professores Ivã Gurgel e Elisabeth Andreoli, que me acompanham desde a graduação e continuam sendo meus ideais de docente.

Aos meus alunos e alunas da disciplina Introdução às Medidas em Física, com os quais eu aprendi imensamente, o que me incentivou a continuar quando eu mais precisava.

À Daniela Provedel, por ter me amparado por toda essa trajetória, fornecendo-me o suporte mais do que necessário para que eu chegasse até o fim desta maratona.

Natasha Fioretto Agüero
maio, 2017

Resumo

Em arqueometria e nas ciências aplicadas, metodologias físicas e químicas são de grande utilidade para estudar diferentes materiais e objetos do patrimônio cultural como pinturas de cavalete, murais, cerâmicas, metais, etc. No caso particular de pinturas, tais análises podem auxiliar na compreensão do processo criativo, dos materiais utilizados pelo artista e do estado de conservação desta obra. No contexto deste último item, podem ser caracterizados sinais de degradação, como a alteração de cores. Dentro do objetivo de compreender a degradação de alguns pigmentos por exposição luminosa, estudaram-se os pigmentos amarelo de cádmio (CdS), amarelo de cromo (PbCrO_4), azul de cobalto (CoAl_2O_4) e cerúleo (Co_2SnO_4), sendo estes dois últimos também misturados ao branco de zinco (ZnO). Tais estudos foram realizados através de três ensaios com amostras padrões preparadas com estes pigmentos: fotodegradação induzida na linha TGM (*Toroidal Grating Monochromator*) do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron; exposição à luz ultravioleta no simulador solar SOL-UV; e exposição às radiações ultravioleta, visível e infravermelha em uma câmara projetada neste mestrado. Os resultados apontaram para indicativos de alteração em todas as amostras, em especial mudanças no espectro de reflectância na região do visível. Por fim, analisaram-se amostras de tintas obtidas de obras do pintor Candido Portinari que possuíam indícios de alteração cromática. A partir destes fragmentos, construíram-se modelos estratigráficos dos materiais utilizados pelo artista nestas pinturas.

Palavras chaves: Arqueometria; Física Aplicada; Degradação; Pigmentos.

Abstract

In archeometry and applied sciences, physical and chemical methodologies are very useful for studying different materials and objects of cultural heritage such as easel paintings, murals, ceramics, metals, etc. In the particular case of paintings, such analyses can help in understanding the creative process, the materials used by the artist and the conservation status of this work. In the context of this latter item, signs of degradation, such as color change, can be characterized. In order to understand the degradation of some pigments by light exposure, the cadmium yellow (CdS), chrome yellow (PbCrO_4), cobalt blue (CoAl_2O_4) and cerulean blue (Co_2SnO_4) pigments were studied, the latter two being also mixed with zinc white pigment (ZnO). Such studies were carried out through three experiments prepared with these pigments: photodegradation induced in the TGM (Toroidal Grating Monochromator) line of the National Laboratory of Synchrotron Light; exposure to ultraviolet light in the SOL-UV solar simulator; and exposure to ultraviolet, visible and infrared radiation in a chamber designed in this master's degree. The results pointed out changes in all samples, especially in their reflectance spectrum in the visible region. Finally, samples obtained from works by the painter Candido Portinari that had signs of chromatic alteration were analyzed. Based on these fragments, stratigraphic models of the materials used by the artist in these paintings could be constructed.

Keywords: Archaeometry; Applied Physics; Degradation; Pigments.

LISTA DE SÍMBOLOS

Símbolo	Descrição
A	absorbância
E	energia
N	número de fótons
T	transmitância
Z	número atômico
α	polarizabilidade
λ	comprimento de onda
ΔE	medida de mudança visual entre duas cores
Δ_{reflec}	delta de reflectância
μ	coeficiente de atenuação linear
ρ	densidade volumétrica de massa
σ	seção de choque

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AAN	Análises com Ativação Neutrônica
ASTM	American Society for Testing and Materials
ATR	Reflexão Total Atenuada
CAS	Alumino Silicato de Cálcio
CCD	Dispositivo de Carga Acoplada
CIGN	Colour Index Generic Name
CIE	Commission Internationale de l'Eclairage
CM-2600D	Espectrofotômetro CM-2600D - Konica Minolta
DR	Reflexão Difusa
EDS	Sistema de Dispersão de Energia
EDXRF	Fluorescência de Raio X por Dispersão de Energia
EXAFS	Extended X-Ray Absorption Fine Structure
FORS	Espectroscopia de Reflectância por Fibra Óptica
FTIR	Espectroscopia de Infravermelho por transformada de Fourier
GFAA	Grupo de Física Aplicada a Aceleradores
ICSD	Inorganic Crystal Structure Database
IPEN	Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares
IR	Infravermelho
LACICOR	Laboratório de Ciências da Conservação da Escola de Belas Artes
LCD	Display de Cristal Líquido
LED	Diodo Emissor de Luz
LFF	Laboratório de Filmes Finos
LNLS	Laboratório Nacional de Luz Síncrotron
MET	Microscópio Eletrônico de Transmissão
MEV	Microscópio Eletrônico de Varredura
NAP-FAEPAH	Núcleo de Apoio à Pesquisa de Física Aplicada ao Estudo do Patrimônio Artístico e Histórico

PIGE	Emissão Induzida de Radiação Gama por Partículas
PIXE	Emissão Induzida de Radiação X por Partículas
SCE	Componente Especular Excluído
SCI	Componente Especular Incluído
SI	Sistema Internacional de Medidas
SOL-UV	Simulador Solar Sol-UV
TGM	Toroidal Grating Monochromator
UR	Unidade Relativa
USB	Universal Serial Bus
UV	Ultravioleta
XAS	Espectroscopia de Absorção de Raio X
XANES	Espectroscopia de Absorção de Raio X Próximo à Borda
XRF	Fluorescência de Raio X
XRD	Difração de Raio X
WDXRF	Fluorescência de Raios X por Dispersão de Comprimento de Onda

SUMÁRIO

1	Introdução	21
1.1	Motivação	22
1.2	Objetivos	24
2	Fundamentação teórica	25
2.1	Raios-X	25
2.1.1	Produção de raios-X	25
2.1.2	Interação com a matéria	27
2.1.3	Efeito Fotoelétrico	28
2.1.4	Atenuação de raios X na matéria	28
2.1.5	Espalhamento Compton	30
2.1.6	Espalhamento coerente	31
2.1.7	Difração de Raios-X	31
2.2	Espalhamento Raman e absorção no infravermelho	33
2.2.1	Fluorescência em espectros Raman	35
2.3	Teoria de cores	36
2.3.1	Visão e percepção de cor	36
2.3.2	Origem da cor	38
2.3.3	Espaços de cor	39
2.3.4	Normas	45
3	Técnicas	47
3.1	Fluorescência de Raios X por Dispersão de Energia (EDXRF)	47
3.1.1	Instrumentação	47
3.1.2	Espectro de EDXRF	49
3.2	Microscopia ótica	50
3.2.1	Equipamento utilizado	51
3.3	Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV)	52
3.3.1	Instrumentação	52
3.4	Difração de Raios X (XRD)	53

3.4.1	Método Rietveld	54
3.4.2	Instrumentação	55
3.5	X-Ray Absorption Near Edge Spectroscopy (XANES)	56
3.5.1	Equipamento utilizado	58
3.6	Espectroscopia Raman	58
3.6.1	Equipamento utilizado	59
3.7	Espectroscopia de Transformada de Fourier no infravermelho (FTIR)	60
3.7.1	Instrumentação	61
3.8	Espectroscopia de reflectância por fibra óptica (FORS)	62
3.8.1	Sistema FORS desenvolvido	63
3.8.2	Medição da Cartela ColorChecker	65
4	Materiais	71
4.1	Pigmentos	71
4.1.1	Amarelo Cromo	71
4.1.2	Amarelo de Cádmio	74
4.1.3	Azul de Cobalto	76
4.1.4	Azul Cerúleo	77
4.1.5	Branco de Zinco	78
4.2	Pintura a óleo	80
4.2.1	Óleo	80
4.2.2	Tinta a óleo	81
5	Caracterização dos pigmentos e tintas	85
5.1	Pigmentos empregados no experimento na linha TGM	85
5.1.1	Análise EDXRF	85
5.1.2	Espectroscopia Raman	87
5.1.3	Discussão	88
5.2	Amostras empregadas no experimento na câmara projetada	89
5.2.1	EDXRF	92
5.2.2	XRD	95
5.2.3	Espectroscopia Raman	100
5.2.4	FTIR	106
5.2.5	Medidas com FORS e CM-2600d	108
5.2.6	Discussão	110
5.3	Amostras empregadas no experimento no simulador SOL-UV	112

6	Experimento na linha TGM do Laboratório de Luz Síncrotron	115
6.1	Metodologia	116
6.2	Resultados	117
6.3	Discussão	119
7	Experimento no simulador SOL-UV	123
7.1	Resultados	123
7.1.1	Espectroscopia Raman	124
7.1.2	XANES	132
7.2	Discussão	141
8	Experimento na câmara projetada	145
8.1	Construção de uma câmara de envelhecimento	145
8.1.1	Estrutura da câmara	145
8.1.2	Sistema de monitoramento	146
8.1.3	Caracterização das lâmpadas	147
8.2	Resultados	149
8.2.1	EDXRF	150
8.2.2	Espectroscopia Raman	154
8.2.3	FORS	178
8.2.4	Medidas com CM-2600d	198
8.3	Discussão	203
9	Aplicação em caso real: Candido Portinari	207
9.1	O artista Candido Portinari	207
9.2	Levantamento bibliográfico sobre estudos arqueométricos de obras de Portinari	209
9.3	Amostras analisadas	210
9.4	Resultados	211
9.4.1	Microscopia digital (frente e verso)	212
9.4.2	EDXRF	215
9.4.3	Espectroscopia Raman	219
9.4.4	XANES	223
9.4.5	Microscopia ótica (estratigrafia)	224
9.4.6	MEV	226
9.5	Discussão	238
10	Conclusão	245
A	Medidas de FORS	259

B	Medidas de MEV	265
B.1	Espectros EDS das regiões analisadas	265
B.1.1	Amostra QSE06	265
B.1.2	Amostra CBE06	265
B.1.3	Amostra QID06	266
B.1.4	Amostra AXIII	266
B.1.5	Amostra MXIII	267
B.2	Porcentagem atômica dos componentes das regiões estudadas por MEV-EDS	267
B.3	Porcentagem em massa dos elementos nas regiões estudadas por MEV-EDS .	268

Introdução

O termo *arqueometria* significa, na raiz desta palavra, medidas realizadas em objetos antigos [1], sendo aplicado inicialmente apenas a estudos de objetos arqueológicos. No entanto, existem atualmente várias definições para este termo. Segundo Marco Martini *et al*, a arqueometria como campo de pesquisa designa a área em que os métodos das ciências exatas são empregados em questões associadas à conservação, restauro e ao próprio estudo do patrimônio cultural, sendo portanto considerada um estudo multidisciplinar [1]. Para Gilberto Artioli, a arqueometria é um termo que descreve disciplinas que juntas podem envolver a caracterização quantitativa de objetos antigos, realizando a conexão entre as humanidades, arte e conservação em um lado e as ciências “duras” no outro [2]. Para Castellano, define-se arqueometria como a aplicação das ciências experimentais, naturais e tecnologias ao conhecimento e caracterização dos materiais presentes nos objetos do patrimônio cultural, sendo assim um termo que indica um processo metodológico científico para o conhecimento do material cultural [3].

Dentro da realidade brasileira, nossos museus reúnem em seus acervos um importante patrimônio histórico e cultural com diferentes coleções de obras artísticas, objetos, documentos iconográficos e textuais nacionais e internacionais, de valor cultural e etnológico imensurável. Essas obras são constituídas de materiais diversos, o que acarreta uma problemática para a sua conservação. Os museus possuem laboratórios de conservação e restauro que buscam recursos técnico-científicos para a melhor caracterização, identificação e conservação preventiva destes acervos. Deste modo, para entender os materiais e suas modificações ao longo do tempo há necessidade de estudos sistemáticos dos acervos para auxiliar as áreas de conservação e restauro e assim determinar diretrizes com embasamento técnico-científico. Dentro destas premissas, as técnicas para caracterização de objetos de arte, arqueológicos e do patrimônio cultural são de grande interesse para a Física aplicada e para o desenvolvimento da Arqueometria [4].

Estudos de diversos materiais e objetos de arte podem ser realizados através dos métodos de análise estrutural e molecular como Difração de Raios X (XRD) [5], Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) [6], Espectroscopia Raman [7], análises óticas como a Espectroscopia de Reflectância Ótica (FORS) [8] ou microscópicas como MEV (Microscópico Eletrônico de Varredura) e TEM (Microscópico Eletrônico de Transmissão) [9], Análises com Ativação Neutrônica (AAN) [10], Fluorescência de Raios X por Dispersão de Energia (EDXRF) [11–13] e técnicas baseadas em feixes iônicos como Emissão Induzida de

Radiação X por Partículas (PIXE) [14], Emissão Induzida de Radiação Gama por Partículas (PIGE) [15] e Ionluminescência [16]. Tais métodos físicos e químicos podem ser aplicados em diferentes situações para caracterização dos materiais existentes nos objetos ou para auxiliar nos estudos dos processos de degradação que estes objetos sofreram ao longo do tempo.

As várias técnicas citadas têm sido amplamente utilizadas para caracterização de objetos de arte, arqueológicos e do patrimônio cultural e estão estabelecidas há algumas décadas no cenário internacional. No caso específico de objetos de arte, o uso de técnicas físicas e químicas é justificado pela sua importância para a conservação e restauro de obras por sua possibilidade em levantar diagnósticos sobre a natureza e causa de processos de degradação bem como propiciar o melhor entendimento sobre os materiais utilizados pelo artista [1]. No Brasil, o uso destas técnicas aplicadas ao estudo do patrimônio cultural é relativamente recente [17], principalmente quanto a técnicas não-destrutivas com métodos analíticos atômico-nucleares (PIXE, PIGE, XRF), sendo que os trabalhos nesta área estão se ampliando a cada dia [18–20].

Neste trabalho, a degradação de pigmentos devido à exposição à radiação luminosa é estudada, além de se averiguarem as diversas possibilidades de análises que permitam uma melhor caracterização destes materiais artísticos e de seu processo de alteração de cor. Neste sentido são aplicadas diferentes técnicas, como EDXRF, espectroscopia Raman, XANES, difração de raios X, FTIR, MEV, colorimetria e FORS, sendo esta última técnica desenvolvida e implementada no âmbito deste mestrado. Deste modo, as potencialidades, limitações, vantagens e desvantagens das metodologias propostas para este estudo também são discutidas. São aqui priorizados os pigmentos de coloração azul e amarela, a saber: azul de cobalto ($CoAl_2O_4$), cerúleo (Co_2SnO_4), amarelo de cádmio (CdS) e amarelo de cromo ($PbCrO_4$). Incluiu-se, ainda, uma mistura dos azuis com o pigmento branco de zinco (ZnO). Realizou-se um primeiro ensaio na linha TGM (*Toroidal Grating Monochromator*) do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron, na qual pigmentos em pó foram fotodegradados. No segundo ensaio, amostras de tinta à óleo foram expostas por 32h à luz ultravioleta no simulador solar SOL-UV. No último experimento, amostras de tinta sofreram exposição à radiação por 87 dias em uma câmara equipada com luz visível e infravermelha e outra câmara com luz ultravioleta.

1.1 Motivação

Em abril de 2014, uma reportagem de Kenneth Chang no jornal The New York Times chamou a atenção sobre uma obra de Renoir ¹ denominada *Madame Léon Clapisson* de 1883, que teve sua coloração visualmente alterada devido à degradação dos pigmentos vermelhos

¹Pierre-Auguste Renoir (1841-1919) foi um mestre entre os pintores impressionistas franceses. Ao longo de sua vida permaneceu fiel à longa tradição da arte francesa e se inspirou nos grandes coloristas da pintura europeia. [21]

utilizados por este artista. Conservadores e cientistas do *Art Institute of Chicago*, desejando entender o motivo desta perda de coloração, utilizaram um microscópio de alta potência e raios X para examinar as partículas de pigmento nesta obra [22]. Problema semelhante tem sido enfrentado por pesquisadores que estão estudando pinturas de Vincent van Gogh² que também apresentam degradação dos pigmentos de coloração amarela, como o amarelo cromo [23] e o amarelo de cádmio [24], além de outros trabalhos que apresentam esta problemática de perda de coloração [25,26]. A presença de literatura sobre a degradação destes pigmentos amarelos justifica o estudo dos mesmos neste mestrado, como forma de comparação com os resultados encontrados nestes trabalhos.

Os estudos na área de degradação de pigmentos vêm ganhando espaço e relevância dentro da arqueometria nos últimos anos: em pesquisa ao portal Web of Science com as palavras chave *pigment* (pigmento), *degradation* (degradação) e *painting* (pintura), nota-se crescimento de artigos publicados nos últimos anos com esta temática, sendo em 2016 publicados quase o dobro de artigos em relação ao ano anterior (figura 1.1a); quanto ao número de citações a estes trabalhos, o crescimento torna-se exponencial (figura 1.1b). Isto demonstra a relevância que este tema possui atualmente na área da arqueometria.

Figura 1.1: Evolução temporal de publicações contendo as palavras chave *pigment*, *degradation* e *painting*. Gráficos feitos com a ferramenta disponível no site Web of Science [27].

No Brasil, a degradação de pigmentos está começando a ser discutida, como no caso da obra *A subida do foguete* de Cláudio Tozzi³ (pintura à guache e ecoline sobre papel, 1969, 49,1 x 49,1cm) pertencente ao acervo do Museu de Arte Contemporânea da Universidade

²Vincent Van Gogh (1853-90) foi um mestre holandês do período pós-impressionista na França, representando o lado mais emocional e intuitivo dessa escola de arte. Influenciou a pintura do início do século XX dos Fauves na França e os expressionistas do grupo Brücke na Alemanha. [21]

³Cláudio José Tozzi (1944-), arquiteto e pintor paulista formado pela Faculdade de Arquitetura e Urbanismo da USP. Vence em 1962 o concurso de cartazes do 11º Salão Paulista de Arte Moderna. Seus primeiros trabalhos são influenciados pela arte pop. [28]

de São Paulo (MAC- USP) [29] ou da obra *Fuga do Egito* pintada pelo artista Cândido Portinari (óleo sobre tela, 137x158cm, sem data, mas estimada como tendo sido produzida entre 1952 e 1954) pertencente à coleção sacra da Igreja Matriz de Batatais, São Paulo [30], que apresenta processo de degradação da cor do azul principalmente de regiões do céu e da cor rosa. Neste último caso, o estudo de processos de degradação de pigmentos azuis visa compreender as alterações nas cores das obras desse acervo, configurando a principal motivação para a execução deste trabalho. Além disso, como exames preliminares apontaram uma mistura do pigmento branco de zinco às camadas pictóricas de algumas pinturas desta coleção [30], também analisou-se a influência que este pigmento pode ter no processo de degradação ao misturá-lo com os pigmentos azuis estudados neste trabalho.

1.2 Objetivos

O presente mestrado tem por objetivo realizar a caracterização e fotodegradação dos pigmentos amarelo de cádmio e amarelo de cromo, por apresentarem resultados na literatura, e do azul de cobalto e cerúleo, por estarem associados à paleta cromática do artista Candido Portinari e a obras de sua autoria com indícios de alteração de cor. Também foi estudada a mistura destes azuis com branco de zinco, para emular a camada pictórica destas obras.

Para estudar alterações foto-induzidas nestes pigmentos, um conjunto de amostras padrões foram preparadas e expostas à radiação luminosa em três ensaios diferentes:

1. fotodegradação de pigmentos em pó na linha TGM no LNLS ($4nm < \lambda < 400nm$) por 2h;
2. experimento com amostras secas de tinta a óleo no simulador solar SOL-UV ($300nm < \lambda < 400nm$) por 32h;
3. exposição de amostras secas de tinta a óleo à ação da radiação de luz visível e infravermelha ($\lambda > 400nm$) e ultravioleta ($325nm < \lambda < 400nm$) com condições de temperatura e umidade monitoradas por 87 dias em uma câmara especialmente projetada nesse mestrado.

Estes ensaios, na ordem acima reproduzida, pretendiam abranger desde um estudo em ciência básica até um experimento mais aplicado como no caso da câmara, que visava reproduzir condições semelhantes às que uma obra artística estaria exposta.

Além disto, a técnica de espectroscopia de reflectância por fibra ótica (FORS) foi implementada dentre as metodologias de análises pertencentes ao Grupo de Física Aplicada a Aceleradores (GFAA). Esta análise visa estudar a eventual degradação ou alteração de cor que pode ocorrer nestas amostras. Por último, alguns fragmentos de tinta de obras de Portinari na Igreja de Batatais são analisados, tendo em vista a problemática da degradação destes bens culturais e da caracterização dos materiais utilizados por este pintor.

Fundamentação teórica

Neste capítulo será abordada a teoria que fundamenta a interação da radiação eletromagnética (luz visível, raios X, infravermelho, etc) com a matéria (isto é, átomos). Os fenômenos associados são importantes para a compreensão da percepção das cores, em particular no caso de pigmentos, mas também servem base para a maioria das técnicas de análise adotadas neste trabalho.

Dependendo do tipo de experimento, a luz pode apresentar comportamento de onda ou de partícula (chamada fótons). Atualmente, experiências mostram que a luz e a sua interação com a matéria é melhor descrita em termos de fótons [31]. Em seu nível mais simples, o comportamento estatístico de um grande número de fótons é bem representado por uma onda eletromagnética, ou seja, os fótons são os componentes de um feixe de luz, enquanto que as ondas são uma descrição matemática de um feixe de luz [31].

Figura 2.1: Espectro eletromagnético. Adaptado de [31].

2.1 Raios-X

Os raios X foram descobertos em 1895 pelo físico alemão Röntgen e foram assim chamados porque sua natureza era desconhecida [32]. Compreende-se atualmente que os raios-x são radiação eletromagnética de mesma natureza que a luz visível, mas de menor comprimento de onda [32].

2.1.1 Produção de raios-X

Raios X podem ser produzidos quando uma partícula carregada eletricamente e com energia cinética suficiente desacelera rapidamente [32]. Elétrons são normalmente utilizados

para este fim, sendo a radiação produzida num tubo de raios X que contém uma fonte de elétrons e dois eletrodos metálicos [32]. A alta tensão mantida através destes eletrodos, da ordem de dezenas de milhares de volts, rapidamente atrai os elétrons para o ânodo, ou alvo, o qual é atingido com velocidade muito alta [32]. Os raios X são produzidos no ponto de impacto e irradiam em todas as direções.

A figura 2.2 mostra espectros obtidos para radiação produzida sobre um alvo de molibdênio. A intensidade é zero até um certo comprimento de onda, chamado de λ_{SWL} (*short-wavelength limit*), aumenta rapidamente para um máximo e depois diminui, sem limite nítido [32]. Quando a tensão do tubo é elevada, a intensidade em todos os comprimentos de onda aumenta e λ_{SWL} desloca-se para comprimentos de onda mais curtos. As curvas suaves na figura 2.2, que correspondem a tensões aplicadas de 20 kV ou menos no caso de um alvo de molibdênio, representam a radiação denominada policromática, contínua ou branca [32]. A radiação branca também é chamada *Bremsstrahlung*, alemão para “radiação de frenagem”, porque é causada pela desaceleração do elétron [32].

Figura 2.2: Espectro de raios-X do molibdênio. Adaptado de [32].

Quando a tensão num tubo de raios X é elevada acima de um determinado valor crítico, característico do metal alvo, aparecem picos em certos comprimentos de onda sobrepostos ao espectro contínuo, denominados *linhas características* [32]. Estas linhas possuem vários conjuntos, referidos como K, L, M, etc., formando o espectro característico do metal utilizado como alvo. Existem várias linhas K: as componentes $K\alpha_1$ e $K\alpha_2$ possuem comprimentos de onda tão próximos que nem sempre são resolvidos como linhas separadas; se não resolvidos, denomina-se apenas linha $K\alpha$. Ocorre fenômeno semelhante com a linha $K\beta$ [32].

Enquanto o espectro contínuo resulta da desaceleração de elétrons, a origem do espectro

característico reside nos átomos do próprio material alvo [32]. Para entender esse fenômeno, considera-se um átomo como sendo constituído por um núcleo central cercado por elétrons que se encontram em várias camadas (figura 2.3), na qual a designação K, L, M, ... corresponde ao número quântico principal $n = 1, 2, 3, \dots$. Se um dos elétrons que bombardeiam o alvo tem energia cinética suficiente, pode arrancar um elétron da camada K, deixando o átomo em um estado excitado. Um dos elétrons externos imediatamente vai para a vacância da camada K, emitindo radiação com um comprimento de onda bem definido [32].

Figura 2.3: Transições eletrônicas em um átomo. Processos de emissão indicados por setas. Adaptado de [32].

A vacância na camada K pode ser preenchida por um elétron a partir de qualquer uma das camadas exteriores, dando assim origem a uma série de linhas K [32]. As linhas $K\alpha$ e $K\beta$, por exemplo, resultam do preenchimento de uma vacância na camada K por um elétron das camadas L ou M, respectivamente. Linhas L características originam-se de uma maneira similar: um elétron sai da camada L e a vacância é preenchida por um elétron de alguma camada exterior [32].

2.1.2 Interação com a matéria

A radiação eletromagnética interage com a matéria por dois modos primários: absorção (efeito fotoelétrico) e espalhamento (Compton, coerente, etc) [33, 34]. Se, por exemplo, um feixe de raios-x interage com uma substância, sua intensidade é atenuada [33]. Verifica-se que vários tipos distintos de interação podem ocorrer, todas as quais resultam em uma diminuição na intensidade do feixe incidente. As magnitudes destas interações são influenciadas pela energia do feixe de raio-x incidente, seu grau de monocromatização, e o número atômico médio e a estrutura cristalina [33].

As contribuições relativas de cada efeito dependem significativamente do material e da energia da radiação incidente. Abaixo de 100 keV, o efeito fotoelétrico prevalece e representa

mais de 80% em toda a faixa de energia para os elementos com número atômico Z maior que 40 [34]. O espalhamento coerente é, em uma primeira aproximação, quase constante em relação à energia e número atômico, representando 5-10% dos efeitos totais [34]. Já o espalhamento Compton é importante especialmente para radiação de altas energias e para elementos de baixo Z [34].

Além desses modos de interação, quando um feixe de raios X monoenergéticos irradia uma estrutura cristalina, constituída por um arranjo periódico de átomos, obtém-se um feixe difratado, em ângulos definidos [34].

2.1.3 Efeito Fotoelétrico

Se um fóton atinge um elétron ligado e a energia do fóton é maior que a energia de ligação do elétron em sua camada, então é possível que o elétron absorva a energia total do fóton [33]. O fóton desaparece neste processo e sua energia é transferida para o elétron, que é ejetado de sua camada: o elétron ejetado é chamado de fotoelétron, e a interação é chamada de efeito fotoelétrico [33] (figura 2.4). O fotoelétron é emitido com uma energia $E - E_\Phi$, em que E é a energia original do fóton e E_Φ é a energia de ligação do elétron em sua camada. Na figura 2.4, um dos elétrons K foi removido e a vacância produzida na camada K representa uma situação instável [33]. Um elétron de uma camada com energia de ligação inferior será transferido para a camada K, preenchendo essa vacância [33]. A diferença nas energias de ligação entre as duas camadas pode ser dada sob a forma de um fóton de raios X característico [33].

Outro processo que pode ocorrer é a emissão de elétrons Auger, quando um elétron move-se da órbita mais alta para a mais baixa e a energia liberada é absorvida por outro elétron da órbita superior, que emerge (figura 2.4) [34]. Neste caso, não é emitido nenhum raio X característico [33].

A probabilidade de que um raio-X característico seja emitido uma vez que uma vacância tenha sido criada é descrita pelo rendimento de fluorescência ω [33], que pode possuir valores entre 0 e 1. Para elementos de número atômico baixo, a emissão de elétrons Auger é mais provável e para elementos de alto número atômico, a emissão de raios X característicos torna-se mais provável [33].

2.1.4 Atenuação de raios X na matéria

Quando um feixe de fótons de raio X passa através de um material, alguns dos fótons sofrerão interações com os átomos que compõem o material [33]. A fração dos fótons que passam através do material é descrita utilizando o conceito de um coeficiente de atenuação de massa [33]. Quando um feixe de fótons monoenergéticos com energia E_0 e densidade de fluxo incidente N_0 (fótons por unidade de tempo por unidade de área) atravessa uma

Figura 2.4: No efeito fotoelétrico, pode-se produzir um raio X característico ou um elétron Auger. Adaptado de [33].

amostra homogênea de espessura x (em cm), o fluxo de fóton emergentes N é dado por:

$$N = N_0 \exp(-\mu_e x) = N_0 \exp(-(\mu/\rho) \rho x) \quad (2.1)$$

em que μ_e é o coeficiente de atenuação linear, μ/ρ é coeficiente de atenuação de massa (em cm^2/g) para um material de densidade ρ (g/cm^3) e número atômico Z [34]. O coeficiente de atenuação em massa tem a vantagem de ser independente da densidade do material. O coeficiente de atenuação de massa μ/ρ é proporcional à seção de choque de interação de fótons total por átomo, isto é, à soma das seções de choque para todo o processo de espalhamento e absorção [34]. O produto adimensional $A = \mu_e x$ é chamado de absorbância (ou densidade óptica) e a razão N/N_0 é a transmitância T . Logo:

$$\log T = -A \quad (2.2)$$

A equação 2.1 também pode ser convenientemente expressa como

$$N = N_0 e^{-(\mu/\rho) \rho x} \quad (2.3)$$

A seção de choque e a atenuação de massa estão relacionadas pela equação (2.4):

$$\mu/\rho = \sigma N_A / A \quad (2.4)$$

em que A representa a massa atômica em gramas [34]. O coeficiente de atenuação linear pode ser decomposto, na faixa de raios X, nas contribuições de cada um dos modos de interação de fóton acima descritos pela equação (2.5) (figura 2.5):

$$\mu_t = \mu_{ph} + \mu_C + \mu_R \quad (2.5)$$

em que μ_{ph} , μ_C e μ_R são devido ao efeito fotoelétrico, Compton, e espalhamento coerente, respectivamente [34].

Figura 2.5: Diferentes modos de interação entre fótons e a matéria para um alvo de chumbo. Adaptado de [33].

Se o absorvedor for um composto químico ou uma mistura, seu coeficiente de atenuação de massa μ/ρ pode ser avaliado aproximadamente a partir dos coeficientes μ_i/ρ_i para os elementos constituintes de acordo com a média ponderada:

$$\mu/\rho = \sum_i w_i (\mu_i/\rho_i) \quad (2.6)$$

em que w_i é a fração em peso do i -ésimo constituinte [34].

2.1.5 Espalhamento Compton

No espalhamento Compton, ou espalhamento incoerente, quando um fóton colide com um elétron ele perde parte de sua energia e é desviado da direção original [34]. Considerando um fóton incidente de energia E_0 , o efeito Compton dá origem a um elétron de energia E_e e um fóton secundário de energia E_c espalhado por um ângulo θ em relação à sua direção

original [34]. A relação entre a deflexão do fóton e a perda de energia é determinada pela conservação do momento e da energia para o fóton e o elétron [34]. Esta relação pode ser expressa como a equação (2.7):

$$E_c = \frac{E_0}{1 + \alpha(1 - \cos \theta)} \quad (2.7)$$

em que E_c é a energia do fóton espalhado, e $\alpha = E_0(\text{keV})/511(\text{keV})$ onde 511 keV é a energia em massa do elétron.

Os fótons espalhados por efeito Compton são emitidos quase isotropicamente, mas nenhum fóton Compton é emitido na direção frontal, em ângulos pequenos, nos quais o espalhamento coerente (Rayleigh) prevalece fortemente (figura 2.6) [34].

Figura 2.6: A intensidade de espalhamento incoerente i_{inc} e a amplitude do espalhamento coerente f_{Li} para o lítio. Adaptado de [33].

2.1.6 Espalhamento coerente

O espalhamento coerente (também chamado Rayleigh ou espalhamento elástico) é um processo pelo qual os fótons são espalhados por elétrons atômicamente ligados e em que o átomo não é nem ionizado nem excitado. Este processo ocorre principalmente em energias baixas e para materiais de alto Z na mesma região em que os efeitos de ligação eletrônica influenciam o efeito Compton. Fótons coerentes são fortemente espalhados na direção frontal, na qual fótons espalhados por efeito Compton estão ausentes (figura 2.6) [34].

2.1.7 Difração de Raios-X

Max von Laue descobriu em 1912 que as substâncias cristalinas atuam como redes de difração tridimensionais para comprimentos de onda de raios X semelhantes para o espaçamento dos planos de uma estrutura de cristal [35]. A difração é devida essencialmente à existência de certas relações de fase entre duas ou mais ondas [32]. Diferenças no compri-

mento do percurso conduzido levam a diferenças de fase, o que produz uma alteração na amplitude. As diferenças no comprimento do trajeto de vários raios surgem naturalmente quando se considera como um cristal difrata raios-x [32].

Figura 2.7: Difração de raios-X por um cristal. Adaptado de [32].

A figura 2.7 mostra uma seção de um cristal, cujos átomos estão dispostos num conjunto de planos paralelos A, B, C, perpendiculares ao plano do desenho e espaçados a uma distância d' . Suponha que um feixe de raios-x perfeitamente paralelos e monocromáticos com comprimento de onda λ incidisse sobre este cristal em um ângulo θ , chamado de ângulo de Bragg, em que θ é medido entre o feixe incidente e os planos do cristal [32].

Considere os raios 1 e 1a no feixe incidente: eles atingem os átomos K e P no primeiro plano de átomos e estão espalhados em todas as direções. Somente nas direções 1' e 1a', no entanto, os feixes são espalhados completamente em fase e assim capaz de reforçar um outro [32]. Isto ocorre pois a diferença no caminho entre as frentes de onda XX' e YY' é igual a:

$$QK - PR = PK \cos \theta - PK \cos \theta = 0 \quad (2.8)$$

Da mesma forma, os raios espalhados por todos os átomos no primeiro plano em uma direção paralela a 1' estão em fase e adicionam suas contribuições para o feixe difratado [32]. Isto será verdade para todos os planos separadamente. Os raios 1 e 2, por exemplo, são espalhados pelos átomos K e L, e a diferença de trajetória para os raios 1K1' e 2L2' é:

$$ML + LN = d' \sin \theta + d' \sin \theta \quad (2.9)$$

Esta é também a diferença de percurso para os raios sobrepostos espalhados por S e P na direção mostrada, uma vez que nessa direção não existe diferença de percurso entre os raios espalhados por S e L ou P e K [32]. Os raios espalhados 1' e 2' estarão completamente

em fase se esta diferença de percurso for igual a um número inteiro n de comprimentos de onda, ou se:

$$n\lambda = 2d'\sin\theta \quad (2.10)$$

A relação (2.10) foi inicialmente formulada por W. L. Bragg e é conhecida como lei de Bragg. Ele afirma a condição essencial que deve ser atendida para que a difração ocorra [32]. n é chamada de ordem de difração, que corresponde ao número de comprimentos de onda na diferença de percurso entre os raios espalhados por planos adjacentes. Portanto, para valores fixos de λ e d' , pode haver vários ângulos de incidência $\theta_1, \theta_2, \theta_3, \dots$ nos quais a difração pode ocorrer, correspondendo a $n = 1, 2, 3, \dots$ [32].

2.2 Espalhamento Raman e absorção no infravermelho

Quando fótons são espalhados por um átomo ou molécula, uma pequena parcela dos fótons incidentes são espalhados com comprimentos de onda diferentes da fonte de excitação, e estão associados a excitação de níveis de energias mais elevados de níveis rotacionais e vibracionais da molécula. Esse efeito é chamado espalhamento Raman, descoberto em 1928 pelo físico indiano Chandrasekhara Venkata Raman (1888-1970), simultaneamente com os físicos russos G. S. Landsberg (1890-1957) e L. I. Mandelstam (1879-1944) [36].

Desconsiderando-se a energia correspondente a movimentos de translação, a energia total de uma molécula pode ser escrita como a soma das energias eletrônica (E_{ele}), vibracional (E_{vib}) e rotacional (E_{rot}):

$$E_{tot} = E_{ele} + E_{vib} + E_{rot} \quad (2.11)$$

em que $E_{ele} \gg E_{vib} \gg E_{rot}$ [37]. Dessa forma, pode-se considerar estes níveis separadamente, em uma primeira aproximação [37]. Os espectros vibracionais no infravermelho ou o espalhamento Raman são originados pela interação da radiação eletromagnética com o momento vibracional dos átomos da molécula [37]. Juntamente com a absorção de infravermelho (IR), o espalhamento Raman pode ser então usado para obter informações sobre a estrutura e as propriedades das moléculas de suas transições vibracionais [38]. O espalhamento Raman e absorção no infravermelho são, contudo, processos fisicamente diferentes [37].

A absorção de IR surge a partir de uma ressonância direta entre a frequência da radiação IR e a frequência de vibração de um modo normal de vibração [38]. A propriedade da molécula envolvida na interação é a mudança no momento dipolar da molécula em relação ao seu movimento vibracional [38]. A absorção de IR é um evento de um único fóton: o fóton IR encontra a molécula, o fóton desaparece e a molécula possui sua energia elevada pela energia do fóton na frequência de ressonância vibracional [38].

Em contraste, o espalhamento Raman é um evento de dois fótons. Neste caso, a propriedade envolvida é a alteração na polarizabilidade da molécula em relação ao seu movimento vibracional [38]. A interação da polarização com a radiação de entrada cria um momento dipolar induzido na molécula e a radiação emitida por este momento dipolar induzido contém o espalhamento Raman observado [38].

A luz espalhada pelo dipolo induzido da molécula consiste tanto em espalhamento Rayleigh quanto espalhamento Raman. O espalhamento Rayleigh corresponde à luz espalhada na frequência da radiação incidente, enquanto que a radiação Raman é deslocada em frequência e, portanto, energia, da frequência da radiação incidente pela energia vibracional que é adquirida ou perdida na molécula [38]. A polarizabilidade é um tensor com dois componentes cartesianos: um está associado com o fóton incidente e o outro com o fóton espalhado, sendo portanto os dois fótons conectados por um único processo quântico [38].

Figura 2.8: Esquematisação do fenômeno do espalhamento Raman.

Um diagrama de nível de energia é dado na figura 2.8, que ilustra a absorção de IR e o espalhamento Raman. Em ambos os casos, o estado inicial é o do estado fundamental de energia, com nível vibracional zero, e o estado final é o primeiro nível vibracional. O espalhamento Raman requer dois passos envolvendo energias de fótons que são bem superiores à do fóton de IR ou à energia da transição vibracional [38]. Se a molécula ganha energia vibracional, o espalhamento é chamado Raman Stokes, enquanto que se a molécula perde energia vibracional (começando a partir de um nível vibracional elevado), o processo é conhecido como espalhamento Raman anti-Stokes [38] (figura 2.8).

Em graus variados, o espalhamento Raman é sensível a todos os estados eletrônicos

excitados da molécula [38]. Se a energia de fóton incidente se aproxima da energia de transição de um estado eletrônico excitado, tipicamente o mais baixo permitido de tais estados, o espalhamento Raman muda de espalhamento Raman normal para espalhamento Raman ressonante [38], no qual alguns modos vibracionais são intensificados [37].

2.2.1 Fluorescência em espectros Raman

Espalhamento Raman e emissão de fluorescência são dois fenômenos concorrentes, que têm origens semelhantes [39]. Geralmente, um fóton laser é espalhado por uma molécula e perde uma certa quantidade de energia que permite que a molécula vibre (processo de Stokes): o fóton espalhado é, portanto, menos energético e a luz associada exibe uma mudança de frequência [39]. Em contraste, a fluorescência ou a emissão de luminescência segue um processo de absorção [39] (figura 2.9).

Figura 2.9: Diagrama de energia do efeito de fluorescência. Adaptado de [40].

Dependendo do comprimento de onda do laser e da molécula estudada, os efeitos de ressonância (Raman ou fluorescência) podem ou não existir [39]. Se o fóton de excitação não fornecer energia suficiente para a molécula, a transição necessária para gerar fluorescência não terá lugar [39]. No entanto, se a fluorescência é gerada, é muitas vezes muito mais intensa do que o espalhamento Raman, escondendo características do espectro Raman [39]. Espectros Raman com diferentes efeitos de fluorescência podem ser vistos na figura 2.10.

Figura 2.10: Espectros Raman com diferentes efeitos de fluorescência de um polímero poluído. Retirado de [39].

2.3 Teoria de cores

A paleta de cores aplicadas pelo artista em uma obra é um das principais características em uma pintura, possuindo grande valor estilístico. Processos de degradação em pigmentos podem, contudo, provocar mudanças na cor original da obra. Dentro desse trabalho, a questão da cor adquire grande importância, pois será um dos aspectos analisados dos materiais em função do tempo de exposição, sendo desenvolvido um instrumento colorimétrico próprio para realizar tais medidas.

2.3.1 Visão e percepção de cor

A cor, ou mais precisamente a percepção da cor, é o resultado de uma combinação de cérebro e olho que serve para discriminar entre luz de diferentes comprimentos de onda ou energias [31]. A resposta fisiológica da combinação olho-cérebro surge quando as ondas de luz caem sobre a retina sensível à luz, que compõe a superfície interna do olho. A visão em seres humanos envolve um conjunto complexo de reações que ocorrem em dois tipos de células fotorreceptoras localizadas na retina do olho: bastonetes e cones [31]. As células bastonetes, de cerca de 0,002 mm de diâmetro, são quatro vezes mais sensíveis que os cones e são responsáveis pela visão em baixas intensidades de luz. Embora detectem luz ao longo do visível, o pico de sensibilidade é de 500 nm [31]. Os bastonetes não são sensíveis à cor e dão origem a uma imagem monocromática [31]. Além disso, eles saturam em altos níveis de luz, tornando-os insensíveis nessas condições [31].

As células de cone, de aproximadamente 0,006 mm de diâmetro, são sensíveis à luz mais intensa e formam o sistema de detecção de cor à luz do dia [31]. Elas existem em três variedades com picos em sensibilidade em três regiões diferentes do visível: cones L, mais sensíveis ao vermelho (λ_{pico} 560nm), cones M, mais sensíveis ao verde (λ_{pico} 530nm) e cones S, mais sensíveis ao azul (λ_{pico} 420nm) (figura 2.11a) [31].

- (a) Sensibilidade à luz das células de cone em um olho normal em função do comprimento de onda.
- (b) Sensibilidade visual de um olho humano normal à luz vermelha, verde e azul, em função do comprimento de onda.

Figura 2.11: Sensibilidade do olho humano. Retirado de [31].

A visão humana é dita tricromática. O olho humano é otimamente sensível à luz verde, sendo menos sensível à luz vermelha e especialmente azul (figura 2.11b) [31]. A sensibilidade do olho à cor depende não só da quantidade de luz, mas também de qual área da retina está sendo estimulada. A região mais sensível, a *fóvea*, está quase diretamente atrás da lente do olho e contém predominantemente células de cone. A sensibilidade máxima de um olho normal à luz branca brilhante focada na fóvea, que é a soma das contribuições das células do cone e da haste, é para um comprimento de onda próximo a 555 nm (figura 2.12) [31].

Figura 2.12: Sensibilidade visual geral de um olho normal à luz, a função de eficiência luminosa espectral fotópica. A sensibilidade máxima é para um comprimento de onda próximo de 555nm. Retirado de [31].

O reconhecimento de cores é uma função que depende não somente da composição física da luz caindo sobre o olho, mas também de fatores fisiológicos. A cor de um objeto pode ser alterada por fatores como rugosidade superficial ou textura, por exemplo [31]. Ao descrever

a aparência de um objeto em termos de cor é necessário considerar a reflexão especular (espelhada), a reflexão difusa (não espelhada) e o espalhamento subsuperficial, bem como a composição da luz que é refletida ou dispersa. Além disso, os olhos humanos variam em capacidade de interpretação de cores [31].

2.3.2 Origem da cor

A cor observada é uma função tanto da fonte emissora como das interações que ocorreram com a luz, que pode ser descrita em termos de espalhamento ou absorção [31]. O espalhamento elástico em uma superfície é normalmente chamado de reflexão, e o espalhamento elástico dentro de um sólido transparente é chamado de refração [31]. Espalhamento de grupos ordenados de pequenas partículas, ou de pequenos detalhes em objetos maiores, é chamado de difração. Todos esses processos dependem do comprimento de onda e, portanto, podem resultar na produção de luz colorida a partir da luz branca [31].

Figura 2.13: A interação da luz com um material. Todos os processos rotulados dependem do comprimento de onda e podem levar à produção de cores. Adaptado de [31].

O espalhamento inelástico ocorre quando energia é transferida dos fótons da luz para um centro de absorção. A absorção é geralmente o termo reservado para uso quando alguma ou quase toda a radiação incidente é absorvida pela material espalhador [31]. Durante a absorção, a energia é utilizada para excitar os átomos ou moléculas que constituem os centros de absorção para níveis de energia mais elevados. Muitas vezes, a energia absorvida se manifesta como um aumento da temperatura do corpo. Às vezes, parte dessa energia pode ser re-emitada como luz, dando origem à fluorescência e fenômenos relacionados [31].

Diz-se que um material que não absorve significativamente é transparente [31]. A absorção pode ser mínima e a transparência máxima para componentes ópticos de alta qualidade sobre o espectro visível, mas nenhum material é transparente em todos os intervalos de com-

primento de onda. A absorção depende do comprimento de onda e é uma importante fonte de produção de cor [31].

A aparência de um objeto dependerá de vários fatores, especialmente de sua rugosidade e da textura da sua superfície [31]. Estes irão alterar a refletividade da superfície consideravelmente. Se a superfície é lisa, então a reflexão é dita especular, enquanto que se a superfície é rugosa, então a reflexão é difusa (figura 2.14). O componente de reflexão difusa aumenta com a rugosidade superficial à custa do componente especular, de modo que um pó finamente moído mostra apenas reflexão difusa [31].

Figura 2.14: Reflexão de luz em uma superfície áspera. Retirado de [31].

O efeito de cor dos pigmentos é determinado pela interação da luz [41]. De maneira geral, pode-se dizer que quando luz branca atinge o composto, alguns comprimentos de onda serão absorvidos enquanto outros serão refletidos (figura 2.15); estes últimos produzirão a sensação de cor ao atingir o olho humano [41].

Figura 2.15: Exemplo de interação da luz branca com um pigmento azul.

2.3.3 Espaços de cor

Apesar da complexidade inerente ao conceito de cor e sua percepção ao olho humano, verifica-se que todas as cores podem ser especificadas com precisão por três parâmetros [31]. As cores podem então ser convenientemente representadas por pontos num sistema de coordenadas tridimensional [31]. Há muitas formas diagramáticas de representar os três

atributos, e estes são chamados *espaços de cor*. A maneira pela qual as coordenadas de qualquer cor no espaço de cores são derivadas é chamado de *modelo de cor* [31].

Um exemplo de modelo de cor é o modelo HSB que toma como parâmetros iniciais os três atributos matiz (*Hue*), saturação (*Saturation*) e brilho (*Brightness*):

1. **Matiz**, que corresponde ao comprimento de onda ou frequência da radiação. É dado um nome de cor à matiz, como vermelho ou amarelo.
2. **Saturação ou croma**, que corresponde à quantidade de luz branca misturada com a tonalidade e permite que cores pálidas sejam descritas.
3. **Brilho, luminosidade ou luminância**, que descreve a intensidade da cor, o número de fótons atingindo o olho. [31]

Uma forma de construir um espaço de cor em termos deste modelo é organizar a tonalidade ao redor da periferia de um disco com o grau de saturação da cor representada pela distância do centro do disco ao longo do raio. O brilho é definido por um eixo perpendicular ao centro do disco (figura 2.16a). Este arranjo foi quantificado em construções tais como o cilindro de cor Munsell ou o sólido de cor Munsell (figura 2.16b) [31].

(a) A tonalidade é dada por um ponto na circunferência de um disco planar, a saturação pela distância ao longo do raio do centro do disco e a luminosidade pelo eixo vertical do sistema.

(b) A representação sólida das cores forma um cilindro de cores, sendo o mais conhecido o cilindro de cores Munsell

Figura 2.16: Representação de cores num espaço de cores cilíndrico no modelo de cores HSB. Retirado de [31].

A mistura de cor aditiva ocorre quando dois ou mais feixes de luz de cor diferente combinam, isto é, sobrepõem-se numa superfície perfeitamente branca ou chegam ao olho simultaneamente [31]. Cores em telas de televisão são produzidas por coloração aditiva, por exemplo. A maioria das cores aditivas pode ser produzida misturando apenas três cores

primárias aditivas: vermelho, verde e azul. Além disso, misturar quantidades iguais destas três luzes de cores primárias produzirá luz branca [31].

Existem várias maneiras de quantificar as quantidades de cada luz de cor primária presente, que pode ser representada pelos valores $\mathbf{r}$ da componente vermelha, $\mathbf{g}$ da componente verde e $\mathbf{b}$ da componente azul. O uso dessas três primárias aditivas é chamado de modelo de cor RGB [31].

Um espaço de cores simples pode ser construído usando eixos cartesianos para representar a quantidade de três cores primárias, vermelho, verde e azul, enquanto a diagonal representa a transformação de preto para branco (figura 2.17a). Seções através deste espaço de cor permitem representar as cores por uma figura planar. Tais representações são chamadas de *diagramas de cromaticidade*. Um exemplo simples é dado tomando a folha triangular diagonalmente através do cubo, normal à diagonal branco-preto e cortando os cantos do cubo que representam o vermelho, o verde e o azul puros. Isso produz um triângulo de cores (figura 2.17b) [31].

(a) Cores RGB representadas por eixos cartesianos, com preto a branco ao longo da diagonal do corpo.

(b) Triângulo de cor, seção de (a) tomada normal à diagonal passando pelos cantos vermelhos, verdes e azuis do cubo.

Figura 2.17: Espaços de cores e diagramas de cromaticidade. Retirado de [31].

Outras cores podem ser especificadas por coordenadas no plano do triângulo de cores. A localização dada pelas coordenadas corresponde às quantidades r , g e b que compõem a cor [31]. As coordenadas que especificam o caso quando as três cores primárias são misturadas em quantidades iguais corresponderão a um tom de cinza, mas são representadas geralmente pela cor branca [31]. As cores que podem ser obtidas misturando luzes correspondentes aos três vértices é a gama de cores disponíveis. Os diagramas de cromaticidade geralmente representam a tonalidade e a saturação, mas não a luminosidade (isto é, o tom de cinzento), que deve ainda ser adicionada como um terceiro eixo perpendicular ao diagrama de cromaticidade se esta informação tiver de ser apresentada [31].

O estudo da mistura de cores foi quantificado pela *Commission Internationale de l'Eclairage* (CIE), que tem, em várias ocasiões, refinado o conceito de triângulo de cor de modo a per-

mitir que as percepções de cores sejam mais precisamente caracterizadas [31]. Uma cor é aqui especificada por um par de coordenadas x e y , que são derivadas dos valores r , g e b indicados acima pela aplicação de um conjunto padronizado de equações [31].

Nesta representação, a forma triangular foi distorcida em algo como uma parábola. Uma forma comumente encontrada do diagrama de cromaticidade da CIE é a da primeira proposta feita em 1931 (figura 2.18). As cores espectrais são dispostas em torno da borda externa e as cores não vistas no espectro, os roxos e marrons, encontram-se entre as extremidades vermelha e violeta da curva [31]. As cores são totalmente saturadas ao longo da borda externa da curva e tornam-se cada vez menos saturadas à medida que o centro do diagrama é aproximado [31]. A luz natural diurna é representada por um ponto próximo das coordenadas $x = y = 0.33$, mostrado como W na figura 2.18.

Figura 2.18: O diagrama de cromaticidade CIE 1931. Os números marcados em torno da borda externa da curva denotam o comprimento de onda da cor. O ponto W representa a luz branca. Retirado de [31].

O sistema CIE também incorpora um conjunto de iluminantes padrão, que são fontes hipotéticas de luz visível bem definida para padronização (figura 2.19). Existem, por exemplo, o iluminante A , que representa uma lâmpada incandescente com uma temperatura de cor 2856 K; B , que representa a luz do sol ao meio-dia a 4874 K; C , que representa a luz média diurna a 6774 K; $D65$, uma versão aprimorada de C , correspondendo à luz do dia a 6500 K; e $D50$, semelhante ao $D65$ mas a 5003 K [42].

Em 1931, experimentos foram realizados para determinar como um observador humano padrão percebe a cor. Os experimentos foram feitos projetando luzes em uma tela e um observador deveria usar uma combinação de luzes vermelhas, verdes e azuis para formar a

Figura 2.19: Distribuição de potência espectral relativa dos Iluminantes Padrão CIE A (indicado no gráfico como SA, *Standard A*) e D65, e dos Iluminantes CIE B (SB) e C (SC). Retirado de [43].

luz projetada [44]. Estas experiências foram feitas com o observador tendo um campo de visão muito pequeno (dois graus). As curvas geradas a partir desses dados foram manipuladas matematicamente de forma que todas as curvas fossem positivas e o $\bar{y}$ fosse igual à função de luminosidade (a forma como os humanos percebem o brilho) [44]. As curvas resultantes, $\bar{x}$, $\bar{y}$, e $\bar{z}$, são referidas como funções CIE de observador padrão de 2 graus [44] (figura 2.20).

Figura 2.20: As funções de correspondência de cores do CIE para o Observador Colorimétrico Padrão de 1931 (linhas completas) e para o Observador Colorimétrico Padrão de 1964 (linhas tracejadas). Retirado de [43].

Em 1964, experimentos semelhantes foram realizados usando um campo de visão maior (dez graus). Naquele tempo, determinou-se que o campo de visão de dez graus seria um melhor indicador de como a cor é percebida realmente por seres humanos do que o campo de visão de dois graus. Assim, criaram-se as funções CIE de Observador Padrão de 10 graus [44].

Os Valores Tristimulus CIE (XYZ) são calculados a partir destas funções CIE de Observador Padrão, tendo em conta o tipo de iluminação e a reflectância da amostra [44]. A cada comprimento de onda $\bar{x}$, $\bar{y}$, e $\bar{z}$ são multiplicados pela energia espectral emitida pela fonte de luz. Em seguida, esse valor é multiplicado pela reflectância da amostra em cada comprimento de onda. Os valores para todos os comprimentos de onda são então somados. Os valores de XYZ são calculados com base na luminosidade de um difusor refletor perfeito que tem uma reflectância de 100 em cada comprimento de onda. As somas são divididas pela soma da energia espectral vezes $\bar{y}$, em cada comprimento de onda porque Y para o branco perfeito deve ser igual a 100 por definição [44].

$$X = 100 \frac{\int E_{\lambda} R_{\lambda} \bar{x}_{\lambda} d\lambda}{\int E_{\lambda} \bar{y}_{\lambda} d\lambda} \quad (2.12)$$

$$Y = 100 \frac{\int E_{\lambda} R_{\lambda} \bar{y}_{\lambda} d\lambda}{\int E_{\lambda} \bar{y}_{\lambda} d\lambda} \quad (2.13)$$

$$Z = 100 \frac{\int E_{\lambda} R_{\lambda} \bar{z}_{\lambda} d\lambda}{\int E_{\lambda} \bar{y}_{\lambda} d\lambda} \quad (2.14)$$

em que $\bar{x}_{\lambda}$, $\bar{y}_{\lambda}$ e $\bar{z}_{\lambda}$ são os componentes da função do Observador Padrão, E_{λ} é a função do iluminante, R_{λ} é a reflectância do objeto e λ é o comprimento de onda medido.

Em 1976, o CIE recomendou a escala de cores CIE L*a*b* (ou CIELAB) como padrão [45]. O CIELAB é uma escala de cores aproximadamente uniforme. Numa escala de cores uniforme, as diferenças entre os pontos plotados no espaço de cor correspondem às diferenças visuais entre as cores plotadas [45].

No CIELAB, o eixo L* corresponde a L*=0 para a cor preta e L*=100 para o branco, representado um difusor que reflete perfeitamente. Os eixos a* e b* não possuem limites numéricos específicos: a* positivo representa a cor vermelha, a* negativo a cor verde; b* positivo é amarelo e b* negativo é azul [45]. Uma representação desses valores pode ser vista na figura 2.21.

Os valores L*a*b* se relacionam com XYZ da seguinte forma:

$$L^* = 116 \sqrt[3]{\frac{Y}{Y_n}} - 16 \quad (2.15)$$

$$a^* = 500 \left(\sqrt[3]{\frac{X}{X_n}} - \sqrt[3]{\frac{Y}{Y_n}} \right) \quad (2.16)$$

$$b^* = 200 \left(\sqrt[3]{\frac{Y}{Y_n}} - \sqrt[3]{\frac{X}{X_n}} \right) \quad (2.17)$$

em que X, Y, Z são os valores tristimulus CIE; e X_n , Y_n , Z_n são os valores de tristimulus

Figura 2.21: Representação do sólido colorido para o sistema CIE $L^*A^*B^*$. Retirado de [46].

para o iluminante escolhido.

Nesse sistema, ΔL^* , Δa^* e Δb^* indicam quanto duas amostras diferem uma da outra em seus componentes L^* , a^* e b^* [45]. A diferença em cor total, ΔE pode ser calculada pela equação (2.18):

$$\Delta E = \sqrt{(L_1^* - L_2^*)^2 + (a_1^* - a_2^*)^2 + (b_1^* - b_2^*)^2} \quad (2.18)$$

2.3.4 Normas

Existem normas específicas para medidas colorimétricas de superfícies dentro do escopo da conservação de patrimônio cultural, como a BS EN 15886:2010 [47]. Este padrão descreve uma metodologia de testes para medir a cor superficial de materiais inorgânicos porosos e suas possíveis mudanças cromáticas, aplicável a amostras não-tratadas ou sujeitas a envelhecimento. O método baseia-se na determinação da cor de uma superfície com quantificação instrumental, expressada numericamente de acordo com a metodologia definida pelo CIE.

Segundo esta norma, instrumentos comumente utilizados para medidas colorimétricas são colorímetros de tristímulos ou espectrofotômetros de reflectância caracterizados por um intervalo espectral entre 380 nm e 780 nm, com dados adquiridos a cada 10 nm no mínimo. Recomenda-se o uso do iluminante D65 e observador a 10° , além de geometria instrumental tipo $d/8^\circ$ e iluminação difusa com o componente especular excluído, embora outras geometrias sejam também permitidas [47].

As superfícies testadas devem ser representativas da cor do material sob investigação e devem, na medida do possível, ser lisas e planas. Os espécimes devem ser suficientemente grandes para se estenderem para além da área de medição do instrumento. Os espécimes devem ser acondicionados em equilíbrio com o ambiente circundante. Temperatura (T) e

umidade Relativa (UR) devem ser registradas. As medições de cor antes e após o tratamento, e qualquer medição subsequente, devem ser realizadas nas mesmas condições ambientais [47].

Um mínimo de cinco espécimes representativos é considerado adequado. Contudo, se apenas um número limitado de espécimes disponíveis, será utilizado o(s) espécime(s) mais representativo(s). O número de pontos de medição deve ser adaptado à amostra de forma a obter valores estatisticamente representativos [47].

Para o cálculo dos valores de $L^*a^*b^*$, deve haver uma referência branca constituída por um refletor perfeitamente difuso iluminado pela mesma fonte de luz utilizada sobre as amostras. A diferença total em cor ΔE entre duas medidas é dada pela equação (2.18), discutida na seção anterior. Como o espaço de cor $L^*a^*b^*$ não possui equidistância exata entre cores percebidas, também é recomendado o uso de outra fórmula para diferença de cor denominada ΔE_{94} , a qual corrige valores de $L^*C^*H^*$ ao incorporar fatores que corrigem a variação na magnitude de diferença de cor percebida [47]. Neste trabalho em específico, será utilizada apenas a fórmula simples de ΔE (equação (2.18)).

Valores de ΔE são usados frequentemente como controle de qualidade. Tolerâncias podem ser definidas para esses Δ : valores fora da tolerância indicam que há diferenças significativas entre as amostras [45]. Na indústria de tintas de impressão, a norma DIN 6174 fornece as tolerâncias para esse tipo de material [46], que podem ser vistas na tabela 2.1:

Tabela 2.1: Tolerância na indústria de tintas de impressão segundo norma DIN 6174

Diferenças (ΔE)		Classificação
De	Até	
0	0,2	Imperceptível
0,2	0,5	Muito pequena
0,5	1,5	Pequena
1,5	3	Distinguível
3	6	Facilmente distinguível
6		Muito grande

Técnicas

Neste capítulo são apresentadas as técnicas utilizadas para caracterizar e analisar os materiais de interesse deste trabalho. Entre elas, as técnicas da fluorescência de raios x por dispersão de energia (EDXRF), microscopia ótica e eletrônica, difração de raios X (XRD), espectroscopia de absorção de raios X próximo à borda (XANES), espectroscopia Raman, espectroscopia infravermelha de transformada de Fourier (FTIR) e espectroscopia de reflexão por fibra ótica (FORS).

3.1 Fluorescência de Raios X por Dispersão de Energia (EDXRF)

A técnica da fluorescência de raios x por dispersão de energia (EDXRF) é considerada não destrutiva, multielementar e simultânea. Ela pode inferir informações sobre a composição elementar da amostra por meio da análise dos raios X característicos emitidos após a irradiação com um feixe de fótons contínuo e monocromático. No entanto, só podem ser identificados elementos químicos com número atômico maior do que do magnésio ($Z > 12$).

A análise XRF possui duas categorias principais: análise de dispersão de comprimento de onda (WDXRF) e análise por dispersão de energia (EDXRF). Neste trabalho, utilizou-se apenas a análise EDXRF.

3.1.1 Instrumentação

Um aparelho típico para análise de EDXRF (portátil ou de bancada) é composto por: uma fonte de excitação (um radioisótopo ou um tubo de raios X), um detector de raios X com eletrônica relacionada, óptica de focagem (opcional), um analisador multicanal e um software dedicado para análise [34].

O progresso tecnológico permitiu a construção de sistemas EDXRF portáteis, compactos e pequenos, com, em muitos casos, desempenho semelhante aos sistemas de bancada [34]. Um aparelho EDXRF portátil é necessário quando os objetos a serem analisados não podem ser transportados, o que é particularmente útil para o estudo de objetos do patrimônio cultural, no qual os objetos de interesse estão geralmente em museus, igrejas, escavações, entre outros locais [34].

Existem três fontes principais de raios X: fontes radioativas, radiação síncrotron e tubos de raio X, sendo esta última a fonte empregada neste trabalho. Para a análise, é necessário ainda um detector de raios X, que é caracterizado por:

- A espessura da janela de entrada (geralmente Be), que determina a energia mínima dos fótons que atravessam a janela e que entram no detector (figura 3.1);
- A eficiência (isto é, a percentagem de capacidade) de processamento de fótons que entram no seu volume; depende do material do detector e da espessura (figura 3.1);
- Resolução de energia, isto é, capacidade para separar linhas de raios X contíguas em energia (figura 3.2) [34].

Figura 3.1: Eficiência de detectores de raios X típicos (300 e 500 μm Si-PIN, 3 μm Si, 3.5 μm Ge, 2 μm CdZnTe, 1 μm HgI₂); A baixas energias, a eficiência depende da espessura da janela Be (exemplos são dados para espessuras de 7.5, 12.5 e 25 μm). Retirado de [34]

Figura 3.2: Resolução de energia de um detector Ge (diamantes) ou Si (quadrados) de alta qualidade versus energia. Retirado de [34].

3.1.1.1 Sistema utilizado

As medidas de EDXRF foram realizadas com um sistema portátil que inclui um tubo de raio X modelo Mini-X em combinação com o detector de silício modelo XR-100SDD, ambos fabricados pela Amptek¹. O tubo de raio X opera em até 50 kV/80 μ A com alvo de prata, sendo controlado por USB. Este sistema pode ser montado em uma base fixa (figura 3.3), que permite o posicionamento de amostras na distância ideal para medida.

Figura 3.3: Medida de uma amostra com o equipamento de EDXRF utilizado, montado em uma base fixa.

3.1.2 Espectro de EDXRF

O resultado final da análise EDXRF de uma amostra é um espectro de raios X (figura 3.4), que contém:

- Um conjunto de linhas para cada elemento detectável presente no objeto analisado na forma de linhas K e/ou L e/ou M, sendo que a energia e a intensidade dessas linhas dependem da composição do objeto [34].
- Uma contribuição contínua devido ao efeito Compton e espalhamento elástico de radiação incidente (dependendo da fonte de excitação e da amostra) [34].
- Linhas devido a possível “escape” das linhas incidentes no detector dependendo do detector e da energia e intensidade das linhas envolvidas. Este fenômeno ocorre devido

¹<<http://amptek.com>>

a um efeito fotoelétrico de um fóton de energia E_0 no detector, que escapa; isso acontece com mais frequência nas bordas do detector [34].

- Linhas devido a possíveis efeitos de “soma” no detector, dependendo principalmente da taxa de contagem e do tempo de formação do sinal [34].
- Possíveis linhas devido a elementos de alguma forma irradiados por radiação incidente e/ou secundária presentes, por exemplo, na blindagem de fonte ou nos colimadores e filtros de fonte e/ou detector [34].
- Linhas K do argônio devido ao efeito fotoelétrico no ar [34].

Figura 3.4: Espectro de fluorescência de raios X de uma amostra de ouro puro. Retirado de [34]

Os procedimentos de ajuste espectral de raios X (identificação de picos de raio X, subtração de fundo, avaliação de área de pico) são de primordial importância e foram desenvolvidos muitos softwares para tal [34]. Neste trabalho utilizou-se o software WinQxas para análise de EDXRF [48].

3.2 Microscopia ótica

Um microscópio de luz composto é um instrumento óptico que usa luz visível para produzir uma imagem ampliada de um objeto que é projetado na retina do olho ou em um dispositivo de imagem [49]. A palavra composto refere-se ao fato de duas lentes, a lente objetiva e a ocular, trabalharem em conjunto para produzir a ampliação M final da imagem tal que

$$M_{final} = M_{obj} \times M_{oc} \quad (3.1)$$

Dois componentes do microscópio são de importância crítica na formação da imagem: a lente objetiva, que coleta a luz difratada pelo espécime e forma uma imagem real ampliada no

plano real da imagem intermediária perto das oculares, e a lente condensadora, que focaliza a luz do iluminador em uma pequena área da amostra [49]. A disposição destes e de outros componentes é mostrada na figura 3.5. Outros componentes podem compor um microscópio, como o tubo e oculares, lâmpada, filtros, polarizadores, retardadores, entre outros [49].

Figura 3.5: O microscópio composto. Adaptado de [49].

A figura 3.6 mostra como uma imagem torna-se ampliada e é percebida pelo olho. O objeto no microscópio é examinado pela lente objetiva, que produz uma imagem real ampliada do objeto no plano de imagem da ocular [49]. Ao olhar no microscópio, a ocular atua junto com a córnea e projeta uma segunda imagem real na retina, onde é percebida e interpretada pelo cérebro como uma imagem virtual ampliada de cerca de 25 cm à frente do olho [49]. Para fotografia, a imagem intermediária é gravada diretamente ou projetada como uma imagem real em uma câmera [49].

3.2.1 Equipamento utilizado

Neste trabalho, empregaram-se dois microscópios: um microscópio digital Dino-Lite AM3113T, com ampliação de 10x e 50x a 200x, que se conecta a um computador via porta USB e capta imagens com resolução de 640x480 (VGA); e um microscópio e analisador de imagem Leica QWIN 550, com ampliação de 2,5X, 5X, 10X, 20X e 50X e possibilidade de uso de filtros polarizadores. No caso das imagens obtidas neste último equipamento, as mesmas foram tratadas por meio do software Leica Qwin.

Figura 3.6: Percepção de uma imagem virtual em um microscópio. Adaptado de [49].

3.3 Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV)

O microscópio de varredura eletrônica (MEV) é um tipo de microscópio eletrônico que produz imagem de uma amostra por meio da varredura de um feixe de elétrons, que possuem energia entre 2 e 1000 keV. Esses elétrons interagem com os átomos da amostra, produzindo diversos sinais que contêm informação sobre a superfície da amostra e sua composição. O MEV pode fornecer informações sobre topografia de superfície, estrutura cristalina, composição química e comportamento elétrico de 1 μm superficial da amostra [50].

3.3.1 Instrumentação

Em um MEV os elétrons incidentes (de um canhão de elétrons) tipicamente têm energias de 2–40 keV. Existem três tipos de canhões de elétrons em uso geral: filamento de tungstênio, filamento de hexaboreto de lantânio (LaB_6) e canhão de emissão de campo (também conhecido como emissores de cátodo frio) [50].

Duas ou três lentes condensadoras eletromagnéticas transformam o feixe de elétrons em uma sonda fina que varre uma área selecionada da superfície (figura 3.7). Os elétrons penetram a amostra em um volume em forma de lágrima cujas dimensões totais são determinadas pela energia do feixe de elétrons, as massas atômicas dos elementos na amostra e o ângulo em que o feixe de elétrons atinge a amostra [50]. A profundidade de penetração aumenta com a energia do feixe mais elevada, o ângulo de incidência e a massa atômica mais leve [50].

A interação do feixe de elétrons com a amostra produz elétrons secundários, retroespalhados e Auger, raios X e luz (figura 3.8), coletados por vários detectores na câmara da amostra [50]. Vários sinais da amostra podem ser coletados e usados para formar imagens. Os volumes de interação a partir dos quais os sinais surgem são mostrados na figura 3.8.

Por meio desta técnica, podem ser obtidas imagens a partir de elétrons retro-espalhados (BSE). Os elétrons retroespalhados são os elétrons que se aproximam do núcleo de um átomo suficientemente próximos para serem espalhados por um grande ângulo e ressurgir da superfí-

Figura 3.7: Diagrama esquemático mostrando os principais componentes de um microscópio eletrônico de varredura. Adaptado de [50].

Figura 3.8: O volume de interação do feixe com a amostra e as regiões a partir das quais podem ser emitidos elétrons retroespalhados e raios X. Adaptado de [50].

cie. Essas imagens fornecem informação composicional: os elementos da massa atômica mais elevada possuem um contraste mais brilhante [50]. Além disso, a espectroscopia de raios X de dispersão de energia (EDS ou EDX) é um acessório comum nos microscópios MEVs, já que raios X característicos são emitidos de todo o volume de interação amostra-feixe. Isto permite uma análise elemental qualitativa ou semiquantitativa da amostra estudada.

3.3.1.1 Equipamento utilizado

O microscópio eletrônico de varredura utilizado neste trabalho foi o modelo 6460LV, fabricado pela Jeol, disponível no Laboratório de Filmes Finos (LFF) do Instituto de Física da USP. Esse microscópio possui resolução nominal de 3 nm para alto vácuo e 4 nm para baixo vácuo, proporcionando um aumento entre 8X a 300000X. Possui sistema de detecção de elétrons retroespalhados, elétrons secundários, e um sistema de espectroscopia por dispersão de energia (EDS). Opera tipicamente em baixo vácuo, com pressão ajustável de 10 a 270 Pa.

3.4 Difração de Raios X (XRD)

Esta técnica pode identificar a estrutura atômica ou molecular de um determinado composto a partir da difração dos raios X incidentes pelos seus átomos/moléculas. Com a posição

angular e as intensidades dos feixes difratados, pode-se inferir diversas informações, como por exemplo a estrutura cristalina da amostra. Equipamentos de XRD muitas vezes oferecem pouca mobilidade, embora seu uso seja de crescente interesse para estudos arqueométricos.

A técnica de difração de raios X é baseada na interferência construtiva de raios X monocromáticos em uma amostra cristalina [35]. Esses raios X são gerados por um tubo de raios catódicos, filtrados para produzir radiação monocromática, colimados e direcionados para a amostra (figura 3.9) [35].

Figura 3.9: Diagrama esquemático de um sistema de difração. Adaptado de [51].

Os raios X difratados são então detectados, processados e contados. Ao escanear a amostra através de uma gama de ângulos 2θ , todas as possíveis direções de difração da rede devem ser obtidas devido à orientação aleatória do material em pó [35]. A conversão dos picos de difração em espaçamentos d permite a identificação do composto porque cada composto tem um conjunto de espaçamentos d únicos [35]. Tipicamente, isto é obtido pela comparação dos espaçamentos d com padrões de referência padrão [35].

3.4.1 Método Rietveld

O método de Rietveld é uma abordagem de perfil completo que foi inicialmente introduzida para refinamento estrutural de dados obtidos por difração de nêutrons em amostras policristalinas, sendo posteriormente adaptada para a difração de raios-X [52, 53]. Atualmente, o método tem sido aplicado também em análises quantitativas de mistura de fases e microestruturais [53, 54]. O método baseia-se num ajuste de mínimos quadrados entre os dados de um padrão de difração medido e um padrão de difração de raios X calculado a partir da seguinte função fenomenológica [52, 55]:

$$y_i = s \sum_k L_k |F_k|^2 \phi(2\theta_i - 2\theta_k) P_k A + y_{bi} \quad (3.2)$$

em que s é o fator de escala, k representa os índices de Miller (h, k, l) para uma reflexão de Bragg; L_k contem os fatores de Lorentz, polarização e multiplicidade; $\phi(2\theta_i - 2\theta_k)$ é a função que representa o perfil da reflexão; P_k é a função de orientação preferencial; A é o fator de absorção; F_k é o fator de estrutura para a k -ésima reflexão de Bragg; e y_{bi} é a intensidade de fundo no i -ésimo passo.

Tipicamente, a qualidade do refinamento é dada por

$$R_{wp} = \frac{\sum w_i (y_i(\text{obs}) - y_i(\text{calc}))^2}{\sum w_i (y_i(\text{obs}))^2} \quad (3.3)$$

que é a própria função a ser minimizada no ajuste.

O método de Rietveld, no entanto, não é uma ferramenta para a determinação de estruturas cristalinas, sendo necessário um modelo estrutural prévio do material em análise para o início do refinamento.

3.4.2 Instrumentação

Os difratômetros de raios X consistem de três elementos básicos: um tubo de raios X, um suporte de amostra e um detector de raios X. Filtragem, por folhas ou monocromadores de cristal, é necessária para produzir raios X monocromáticos necessários para a difração [35]. $K_{\alpha 1}$ e $K_{\alpha 2}$ são suficientemente próximos em comprimento de onda, de tal forma que uma média ponderada dos dois é utilizada. O cobre é o material alvo mais comum para difração de um único cristal, com radiação $CuK_{\alpha} = 1,5418\text{\AA}$ [35].

Estes raios X são colimados e dirigidos para a amostra. À medida que a amostra e o detector são rotacionados, a intensidade dos raios X refletidos é registrada. Quando a geometria dos raios X incidentes que atingem a amostra satisfaz a lei de Bragg, ocorre interferência construtiva e produz-se um pico na intensidade [35]. Um detector converte os raios X em sinais elétricos, que são então registrados em um computador [35].

A geometria de um difratômetro de raios X é tal que a amostra rotaciona no trajeto do feixe de raios X colimado num ângulo θ enquanto o detector de raios X é montado num braço para recolher os raios X difratados e rotaciona a um ângulo de 2θ [35]. O instrumento utilizado para manter o ângulo e rodar a amostra é denominado goniômetro.

A figura 3.10 mostra a disposição de um difratômetro típico com a fonte de raio X (F) do sistema, as fendas Soller P e RP, a amostra S, a fenda de divergência D e a fenda de recepção R [35]. Esta geometria é conhecida como o sistema de parafofocalização de Bragg-Brentano e é tipificada por um feixe divergente de uma fonte linha F, caindo sobre o espécime S, sendo difratado e passando através de uma fenda de recepção R para o detector [35].

Figura 3.10: Geometria de um difratômetro Bragg-Brentano. Retirado de [35].

3.4.2.1 Equipamento utilizado

As medidas de difração de raio X utilizaram o equipamento Discover D8, fabricado pela Bruker, instalado no Laboratório de Cristalografia (LCr) do Instituto de Física da USP. Os dados foram coletados no modo Bragg-Brentano, com *twin* primária de 0,6 mm ($0,3^\circ$), *soller* axial primária $2,5^\circ$, *twin* secundária aberta ao máximo com 5 mm ($2,5^\circ$) e *soller* axial secundária de $2,5^\circ$. Utilizou-se radiação CuK_α com filtro de níquel.

3.5 X-Ray Absorption Near Edge Spectroscopy (XANES)

A espectroscopia de absorção de raios X (XAS) tem sido uma ferramenta importante para coletar informações espectroscópicas sobre a estrutura do nível de energia atômica [56]. Em resumo, nas técnicas XAS mede-se o coeficiente de absorção de raios X, $\mu(E)$, do material a ser estudado e o espectro resultante possui três regiões: pré-borda, borda de absorção e transições para o estado do contínuo. Esta última é subdividida em região de XANES (X-ray Absorption Near Edge Structure) e EXAFS (Extended X-Ray Absorption Fine Structure) [57]. A técnica EXAFS fornece informações sobre as distâncias interatômicas, números de coordenação dos vizinhos e a dinâmica da rede cristalina; e XANES (X-ray Absorption Near Edge Structure), por outro lado, fornece informações sobre o estado de valência, largura de banda de energia e ângulos de ligação [56].

A seção de choque de absorção, $\mu(E)x$ é medida pela determinação da atenuação dos raios X por uma amostra com espessura x :

$$\ln \frac{I_0}{I} = \mu(E)x \quad (3.4)$$

em que I_0 e I representam a intensidade do feixe incidente e transmitido respectivamente [56].

Há muitas maneiras que dados de XAS podem ser obtidos, mostradas esquematicamente na figura 3.11. O modo de transmissão é o método de detecção mais comum, desde que as amostras estejam na forma de uma folha ou uma amostra homogênea preparada a partir

de pós [56]. A espessura da amostra é ajustada de tal modo que seja igual a 1 ou a 2 comprimentos de absorção calculados à energia de absorção de interesse ($\mu \cdot x = 1$) [56]. Existem tabelas disponíveis para obter a seção de choque de absorção de elemento; para materiais com múltiplos componentes, deve-se usar a seção de choque por média ponderada:

$$\mu(E) = \sum_{i=1}^n \mu_i \cdot (peso_i)\% \quad (3.5)$$

Figura 3.11: Descrição esquemática de várias configurações experimentais para coletar EXAFS e dados relacionados. Adaptado de [56].

O processo de absorção de raios X é o resultado de uma excitação de um elétron de nível interno para um nível de energia mais alto por um fóton incidente [56]. Cada elemento tem uma estrutura de nível de energia característica. Os níveis de energia vazios acima do nível de Fermi em um composto também são sensíveis à natureza da ligação química e da valência, o que proporciona uma base para a determinação de valência através de medições cuidadosas da posição da borda de absorção pela técnica de XANES [56]. As mudanças observadas na posição da borda de absorção podem ser quantitativamente relacionadas com o estado de valência do átomo absorvente [56]. Esses deslocamentos são alguns eV por mudança de valência para as bordas K de metais de transição, e 8–10 eV para as bordas L_3 de terras raras [56]. Uma vez que as alterações da ordem de 0,5 eV são mensuráveis, as alterações fracionárias na carga efetiva sobre os átomos podem ser medidas com esta técnica. Como referência, é comum realizar uma medição simultânea de um composto de referência em conjunto com a amostra analisada.

Essa técnica requer fontes de raios X que sejam ajustáveis em energia: as energias de absorção dos elementos podem variar de alguns eV para mais de 100 keV (115 keV para o urânio na transição de 1s para 7p) [56]. Não existe uma única fonte de luz que possa fornecer fótons que cubram esta gama de energia com intensidade suficiente para fazer uma medição

prática. No entanto, com a disponibilidade de fontes síncrotron de raios X, este problema foi superado em grande medida [56]. Por outro lado, existem limitações na capacidade de monocromatizar esta radiação branca. Os métodos usados para monocromatizar a radiação variam conforme a energia é alterada. Por exemplo, as redes monocromadoras proporcionam uma boa resolução de energia abaixo de 1000 eV, enquanto que os cristais de silício ou de germânio podem ser utilizados entre 2,5 e 20 keV [56].

A informação eletrônica no espectro XANES é manifestada em diferentes formas. Embora a localização relativa da borda de absorção revele a carga efetiva no átomo absorvente, a localização e a intensidade fornecem detalhes adicionais sobre a largura relativa e a ocupação dos estados finais [56].

A espectroscopia XANES pode ser realizada em modo de transmissão ou de fluorescência quando os raios X são detectados, ou no modo de contagem de rendimento total de elétrons (*total electron yield*) quando os elétrons de conversão secundários são detectados. As experiências de transmissão proporcionam a melhor relação sinal-ruído, e além disso a medição é representativa da massa [56]. Para amostras espessas, onde o modo transmissão não é possível, o modo de fluorescência é necessário.

3.5.1 Equipamento utilizado

As medidas de XANES e EXAFS foram realizadas na linha XAFS2 do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron. O layout dessa linha pode ser visto na figura 3.12. A faixa de energia nominal é de 3,5 a 17,0 keV, com resolução de energia de $1,7 \times 10^{-4}$. O tamanho do feixe é de cerca de $450 \times 250 \mu\text{m}$ na posição da amostra, e a densidade de fluxo a 7 keV e 100 mA é de $2,78 \times 10^9$ fótons/s/mm². O monocromador de duplo cristal (DCM) utilizado é um duplo cristal plano de Si(111) [58].

Dentre os detectores disponíveis, conta-se com uma câmara de ionização com dois eletrodos paralelos separados por 14 mm, janela de kapton, de espessura $25\mu\text{m}$, para entrada/saída do feixe com área de $12 \times 30\text{mm}^2$. Há um detector de elétrons com um eletrodo coletor em um campo elétrico gerado por uma ddp de 60V. A fotomultiplicadora disponível é um instrumento da marca Hamamatsu modelo R928. O arranjo ainda conta com um detector de estado sólido de germânio com 15 elementos da marca Canberra modelo G-15 SSD, com capacidade de alta taxa de contagem (300.000 cts/s), área ativa total de 750mm^2 , espessura do elemento sensível de 5 mm e refrigeração por N_2 líquido [58].

3.6 Espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman é considerada uma técnica fotônica de alta resolução, que pode permitir a obtenção de informações químicas e moleculares de compostos orgânicos ou inorgânicos presentes nas amostras. Com efeito, o caráter não destrutivo do método combinado

Figura 3.12: Layout da linha XAFS do LNLS. Retirado de [58].

com a sua capacidade de obter espectros moleculares de partículas até 1 mm são características muito favoráveis ao estudar obras de arte ou objetos arqueológicos [59]. Se não for permitida a retirada de amostra de pinturas, pode-se realizar análises *in situ* com equipamento portátil [59]. A análise direta *in situ* é possível desde que a potência do laser seja mantida suficientemente baixa [59].

Essa técnica utiliza-se de um espectrômetro contendo um feixe de radiação eletromagnética monocromática (laser) que é focalizado na amostra a ser estudada. Neste método, porém, existem algumas restrições devido à sensibilidade do equipamento e também devido à composição da amostra estudada. Em alguns casos, no espectro de aquisição é possível observar uma curva de fundo associada à fluorescência da amostra. Esta curva muitas vezes pode mascarar os picos e bandas de maior interesse, inviabilizando a medida. O escurecimento adequado no local onde a análise ocorre é essencial: a luz ambiente pode sobrecarregar o sinal Raman [59].

3.6.1 Equipamento utilizado

Para espectroscopia Raman utilizou-se o analisador Raman portátil EZRaman-I, fabricado pela Enwave Optronics (atualmente TSI²). O sistema possui duas fontes de excitação: um laser de 532 nm (potência máxima de 50 mW), e um laser de 785 nm (potência máxima de 400 mW). A faixa espectral observada vai de 100 a 2200 cm^{-1} , com resolução nominal de

²<<http://www.tsi.com/raman-spectrometers>>

8 cm^{-1} . O espectrógrafo é composto por um CCD refrigerado em $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$, e o seu controle e leitura dos dados são feitos por meio de um netbook.

Figura 3.13: Equipamento de espectroscopia Raman montado em uma mesa.

A luz da fonte de excitação é levada por meio de sondas (fibras ópticas) até a amostra. Na mesma sonda há uma segunda fibra óptica, que coleta a luz espalhada e a leva para o espectrógrafo. Essa sonda é construída de modo a apresentar alta rejeição no comprimento de onda da luz de excitação (espalhamento Rayleigh), de modo que cada laser possui a sua própria sonda. Dispõe-se de três lentes com focos diferentes: lente de contato, com foco de 7 mm e com foco de 3 mm. A figura 3.13 mostra o equipamento acoplado a uma mesa que permite movimentos na direção XYZ, facilitando o uso de lentes com foco 7 mm e 3 mm.

3.7 Espectroscopia de Transformada de Fourier no infravermelho (FTIR)

A técnica de Espectroscopia de Transformada de Fourier no Infravermelho (FTIR) é baseada na análise das transições vibracionais das moléculas de um material com o intuito de se obter informações sobre a natureza das ligações químicas presentes nesse material. Neste método é necessário um conhecimento prévio de materiais catalogados em diferentes bancos de dados para comparação.

A região infravermelha ($10\text{-}14000\text{ cm}^{-1}$) do espectro electromagnético é dividida em três regiões: IR próximo, médio e distante. O infravermelho médio ($400\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$) é a região mais comumente utilizada para análise, uma vez que todas as moléculas possuem frequências de absorção características e vibrações moleculares primárias neste intervalo [60]. Métodos

de espectroscopia no infravermelho médio são baseados no estudo da interação da radiação infravermelha com amostras [60].

Um espectro IR é medido calculando a intensidade da radiação IR antes e depois de passar através de uma amostra, e o espectro é tradicionalmente traçado com a absorbância (ou transmitância) no eixo das ordenadas, e o número de onda no eixo das abscissas [60].

3.7.1 Instrumentação

Um esquema geral de um espectrômetro FTIR é apresentado na figura 3.14. A fonte IR emite radiação que é passada através de um interferômetro, geralmente um interferômetro de Michelson com um divisor de feixes, um espelho fixo e um espelho móvel. O interferômetro usa padrões de interferência para fazer medições precisas do comprimento de onda da luz. Quando a radiação IR passa através de uma amostra, alguma radiação é absorvida e o resto é transmitido para o detector [60]. O detector mede o interferograma total de todos os diferentes comprimentos de onda IR [60].

Figura 3.14: Componentes básicos de um espectrômetro FTIR. Adaptado de [60].

Uma função matemática chamada transformada de Fourier converte o interferograma (um espectro de intensidade versus tempo) para um espectro de IR (um espectro de intensidade versus frequência) [60].

3.7.1.1 Equipamento utilizado

O equipamento empregado para análise de FTIR foi o Thermo Nicolet-Nexus 870FTIR, disponibilizado pelo Centro de Ciência e Tecnologia de Materiais do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN). Os espectros foram adquiridos no modo transmissão, entre 400 cm^{-1} e 4000 cm^{-1} e resolução de 4 cm^{-1} .

3.8 Espectroscopia de reflectância por fibra óptica (FORS)

A espectroscopia de reflectância por fibra óptica (FORS) é uma técnica não-invasiva que está sendo utilizada para o estudo de tintas e pigmentos [8]. O método consiste em uma fonte de luz, um espectrômetro, e duas fibras óticas: uma é utilizada para iluminar o objeto a ser estudado e a outra coleta a luz refletida. Com essas informações, pode-se obter a reflectância do objeto em função do comprimento de onda da luz incidente, permitindo ainda a realização de medidas colorimétricas. Sendo assim, é uma ferramenta útil para o estudo das mudanças na cor em pigmentos ocasionadas por processos de degradação. Outra vantagem da técnica é sua potencial portabilidade, permitindo a análise do patrimônio in situ.

Um espectro FORS mostra para cada comprimento de onda, a razão entre a intensidade da luz refletida e a luz incidente, medida em relação a uma referência branca padrão [61]. Esta razão é chamada de reflectância e é dada em porcentagem (%). Os espectros obtidos pela técnica FORS podem fornecer informações úteis para a caracterização de pigmentos uma vez que a luz que não é refletida será absorvida ou transmitida dependendo da composição química do material testado [61]. Os procedimentos de identificação de pigmentos utilizando espectroscopia de reflectância envolvem uma base de dados espectral e a comparação das características espectrais (comprimentos de onda característicos) do espectro desconhecido investigado com os disponíveis na base de dados [61].

A vantagem deste método em relação a outras espectroscopias é que o equipamento FORS pode ser montado com componentes de custo relativamente baixo: uma fonte luminosa; um espectrofotômetro; uma sonda; e duas fibras óticas, uma para iluminar a amostra e outra para recolher a luz difusa [61]. O custo do equipamento é consideravelmente baixo se o sistema FORS estiver limitado ao espectro visível, incluindo uma pequena porção do infravermelho próximo e do ultravioleta próximo, entre 360nm e 1000nm [61]. No entanto, se for desejada uma gama espectral mais ampla, é necessário um equipamento mais sofisticado e, por conseguinte, dispendioso [61]. Existem diversos estudos que utilizam a técnica FORS em outros intervalos além do visível, como no infravermelho próximo [62,63] e médio [64,65], com a possibilidade de se identificar nessas regiões sinais de produtos de alteração em obras de arte [63].

Uma vantagem de uso desta técnica é a portabilidade dos equipamentos [61]. Outras vantagens são a velocidade na coleta de dados e a modularidade do sistema: o mesmo espectrômetro poderia ser usado para configurar outro tipo de experimentos simplesmente fornecendo-lhe as sondas e fontes adequadas (tais como espectroscopias de transmitância, fluorescência e colorimetria) [61].

A técnica FORS tem sido amplamente empregado por cientistas para o diagnóstico da cor de objetos de arte por quase três décadas [61]. Em 1987, foi publicado um artigo de pesquisa que introduziu a aplicação da técnica FORS à análise de obras de arte, e em 1997

este método foi aplicado para a identificação de pigmentos e o monitoramento de mudanças de cor na Capela Brancacci em Florença [61]. Na literatura recente tem sido relatado um grande número de trabalhos de pesquisa demonstrando o uso da técnica FORS para a identificação de pigmentos e corantes naturais em uma grande variedade de obras de arte como pinturas e pinturas murais, bem como sobre outras obras poligráficas e manuscritos [61].

3.8.1 Sistema FORS desenvolvido

Como parte deste trabalho, a técnica FORS foi implementada dentre o rol de métodos disponíveis no Grupo de Física Aplicada com Aceleradores. Para este projeto em específico, desenvolveu-se um sistema de FORS (figura 3.15) que utiliza uma única fibra óptica da marca Ocean Optics com diâmetro do núcleo de $50\mu m$, ao contrário dos instrumentos usuais que empregam duas fibras óticas ou uma bifurcada [61]. Esta fibra óptica foi acoplada a um suporte em formato cilíndrico, no qual podem ser dispostos até quatro LEDs. Esse suporte permite que a amostra seja iluminada diretamente pelos LEDs, minimizando influências externas e a necessidade de uma segunda fibra óptica para direcionar a iluminação.

Figura 3.15: Sistema desenvolvido para aplicação da técnica FORS. À direita, detalhe do suporte cilíndrico no qual estão dispostos quatro LEDs.

O LED foi escolhido como fonte de iluminação por seu baixo custo e também por não dissipar uma grande quantidade de calor, tornando seguro a sua aplicação nos estudos de obras de arte. Esta é outra mudança em relação a outros sistemas de FORS, que usualmente empregam lâmpadas halógenas [61–63].

No sistema proposto, instalaram-se quatro LEDs: um branco de alto-brilho, um branco quente de alto-brilho, um violeta e um vermelho. O espectro dos quatro LEDs combinados é apresentado na figura 3.16 e foi coletado utilizando-se o próprio espectrofotômetro empregado no FORS. Esses quatro tipos diferentes de LEDs foram escolhidos para que o espectro resultante possuisse emissão em todos os comprimentos de onda na região do visível. Não há emissão abaixo de 370 nm e acima de 700 nm. Nota-se, contudo, que há menor intensidade nas regiões próximas a 425 nm e 485 nm. A eletrônica que permite alimentar o sistema de iluminação encontra-se na figura 3.17.

Figura 3.16: Espectro dos LEDs utilizados como fonte de luz no sistema de FORS.

Figura 3.17: Esquema da eletrônica para iluminação do sistema FORS desenvolvido.

A outra ponta da fibra óptica é acoplada ao espectrômetro USB2000 da Ocean Optics que trabalha na faixa de 200-1100nm com resolução da ordem de 0,1nm e possui CCD *Sony ILX511 linear silicon* com 2048 pixels. Os dados são coletados e tratados por meio do programa SpectraSuite, da Ocean Optics. Antes de se adquirir medidas de reflexão e colorimetria, é necessário inserir no software um espectro da fonte de luz do FORS refletida em um padrão branco e outro espectro com a luz desligada para excluir-se o ruído de fundo. Para o primeiro caso, realizou-se tal medição posicionando o sistema em uma cartela de cores ColorChecker, na cor *White* já que no momento não se dispõe de um padrão de reflectância. Para o segundo caso, adotou-se como procedimento desligar os LEDs e posicionar o sistema na cor *Black* da cartela. Como o sistema é sensível à luz externa, as medidas devem ser adquiridas em ambientes escuros, com pouca ou nenhuma iluminação.

Além de obter gráficos de reflectância, o software SpectraSuite também possibilita adquirir dados colorimétricos a partir da medida coletada, tais como valores no espaço de cor CIE $L^*A^*B^*$.

3.8.2 Medição da Cartela ColorChecker

A cartela de cores ColorChecker® Classic é fabricada pela X-Rite e é composta por um conjunto de 24 cores dispostas em quatro fileiras e que possuem valores colorimétricos (CIE $L^*A^*B^*$ e RGB) tabulados e especificados [66]. Para testar o sistema proposto, todas as cores da cartela ColorChecker foram medidas utilizando-se a mesma configuração de seus valores tabelados: iluminante D50 com observador a 2 graus (opção ajustável no programa SpectraSuite). O tempo de aquisição de cada medida foi de 1 segundo, com média de 5 *scans*. Na figura 3.18 pode ser vista a realização de uma medida com o sistema.

Figura 3.18: Medida de uma cartela de cores ColorChecker com o FORS.

Para verificação do sistema FORS, a cartela de cor também foi auferida com um espectrofotômetro Konica Minolta CM-2600d (figura 3.19), disponibilizado pelo Instituto de Geociências da USP. Este aparelho utiliza um sistema de iluminação difusa, com medição simultânea SCI (componente especular incluso) ou SCE (componente especular excluído) [67]. A componente especular é a luz refletida a partir da superfície, de modo que o ângulo de reflexão é igual ao ângulo de incidência [68]. O modo SCE é sensível à variabilidade da superfície e imperfeições, ao passo que SCI não é tão sensível neste quesito e possui maior reprodutibilidade de resultados [69].

O medidor Konica Minolta CM-2600d possui uma esfera de integração de 52mm de diâmetro, grade de difração e o elemento receptor de luz é uma matriz de fotodiodos de silício [67]. A fonte de luz são três flashes seguidos de xenônio [67]. A área de medição utilizada foi de 3 mm de diâmetro [67].

Esse equipamento trabalha nominalmente na faixa de comprimento de onda de 360 nm a 740 nm com resolução de 10nm [67]. Nota-se, contudo, que todos os resultados obtidos foram fornecidos pelo 2600d apenas na faixa de 400nm a 700 nm. O equipamento utiliza como padrão de branco uma cerâmica própria que vem inclusa no aparelho.

Novamente, foi utilizada a configuração de iluminante D50 com observador a 2 graus,

Figura 3.19: Funcionamento do espectrofotômetro Konica Minolta CM-2600d. Retirado de [67].

ajustável no aparelho; além disso, os dados analisados foram obtidos no modo SCI. Para comparar essas informações com as fornecidas pelo fabricante do ColorChecker, será utilizado o espaço de cor CIE $L^*A^*B^*$.

Para melhor fluidez de texto, todos os resultados obtidos podem ser vistos no apêndice A, juntamente com os dados tabelados da cartela.

Na tabela A.2, os valores de variação de cor (ΔE) foram calculados segundo a equação (2.18) entre os dados do espectrofotômetro 2600d e o tabelado pelo ColorChecker ($\Delta E_{(2600d-ColorChecker)}$), entre os dados do FORS e o tabelado ($\Delta E_{(FORS-ColorChecker)}$) e entre os dados do FORS e o espectrofotômetro 2600d ($\Delta E_{(FORS-2600d)}$).

Algumas cores possuem $\Delta E_{(2600d-ColorChecker)}$ maior, como por exemplo o Purple e o Blue. Segundo a norma DIN 6174 (ver tabela 2.1), a média $\overline{\Delta E}_{(2600d-ColorChecker)} = 1,53(19)$ seria classificada como diferença pequena ou distinguível, confirmando a expectativa de que alguns valores tabelados podem não condizer com a coloração atual da cartela.

A média de ambos $\Delta E_{(FORS-ColorChecker)}$ e $\Delta E_{(FORS-2600d)}$ são compatíveis em uma incerteza (5,57(54) e 5,81(54), respectivamente). Esse valor médio de ΔE demonstra que a precisão do sistema quanto a parâmetros colorimétricos deve ser melhorada, já que pela norma DIN 6174 diferenças da ordem de $3 < \Delta E \leq 6$ são facilmente distinguíveis. Esperar-se-ia que esta diferença fosse menor ao menos em relação às medidas realizadas com CM-2600d ($\Delta E_{(FORS-2600d)}$), pois ambos instrumentos deveriam aferir valores colorimétricos semelhantes.

Para melhor compreender os fatores que levam a este ΔE , as diferenças ΔL^* , Δa^* e Δb^* foram estudadas e encontram-se respectivamente nas tabelas A.3, A.4 e A.5. Realizou-se a média simples destes valores e a média dos módulos destes dados para comparação.

Percebe-se que em geral existe uma tendência do FORS possuir maior valor em L^* , ou seja, as cores captadas pelo sistema são mais claras. O colorímetro, contudo, registrou em média menor L^* do que o valor da cartela ($\overline{\Delta L^*}_{2600d-ColorChecker} = -0,21(27)$).

Os Δa^* médios obtidos são todos compatíveis com zero; quando é feita a média dos módulos de Δa^* , chega-se ao valor de 1,20(29) quando se compara os dois instrumentos utilizados. Analisando-se cada Δa^* , percebe-se que não há tendência definida no FORS: por vezes, o sistema estima um valor mais alto de a^* em relação ao CM 2600-d ou ao tabelado do ColorChecker, e por vezes um valor mais baixo.

Para Δb^* , observam-se médias maiores. O 2600d tende a registrar valores de b^* maiores, ao passo que o FORS registrou, com poucas exceções, apenas diferenças negativas. Ou seja, o sistema projetado obtém valores menores de b^* ; como o eixo negativo de b^* representa o azul, pode-se afirmar que o FORS capta cores mais azuladas do que o esperado.

Podem-se comparar os espectros de refletância obtidos tanto pelo sistema do FORS quanto pelo espectrofotômetro 2600d nas figuras 3.20, 3.21, 3.22 e 3.23:

Figura 3.20: Espectros obtidos pelo sistema FORS e pelo espectrofotômetro CM 2600d para as cores white, neutral 3.5, neutral 5, neutral 6.5, neutral 8 e black.

Salvo poucas exceções, os espectros obtidos com FORS possuem maior reflectância do que as medidas com o CM-2600d, o que é compatível com a propensão do sistema FORS em obter valores de L^* maiores (ou seja, cores “mais claras”), verificada na tabela A.3. Uma das maiores diferenças neste quesito é verificada no espectro da cor *White*: a curva do FORS

Figura 3.21: Espectros obtidos pelo sistema FORS e pelo espectrofotômetro CM 2600d para as cores blue, green, red, yellow, magenta, cyan.

Figura 3.22: Espectros obtidos pelo sistema FORS e pelo espectrofotômetro CM 2600d para as cores dark skin, light skin, blue sky, foliage, blue flower e bluish green.

encontra-se ao redor de 100%, ao passo que a do outro equipamento sempre está abaixo de 90%. Isso se deve ao fato de que a cor *White* está sendo usada como padrão de reflectância para a calibração do sistema FORS. Dos dados tabelados da cartela ColorChecker (tabela A.1), percebe-se que a cor *White* não possui valores colorimétricos esperados de um branco

Figura 3.23: Espectros obtidos pelo sistema FORS e pelo espectrofotômetro CM 2600d para as cores orange, purplish blue, moderate red, purple, yellow green, orange yellow.

“puro” ($L^* = 100$, $a^* = 0$ e $b^* = 0$). A utilização desta cor como padrão de referência poderia estar relacionada com o aumento da reflectância detectada e também com algumas discrepâncias nos dados de a^* e b^* (ver tabelas A.4 e A.5).

Nota-se a presença de algumas tendências ou artefatos nos espectros do FORS. Em comprimentos de onda menores que 420nm, todas as curvas do FORS possuem um pico pronunciado, o que não ocorre com o outro instrumento; pelo contrário, no CM-2600d a reflectância é menor nos comprimentos de onda iniciais para a maioria das medições.

Outra questão, melhor explicitada no gráfico de cores neutras (figura 3.20), é a presença de duas estruturas/bandas atípicas próximas a 425nm e 480nm, as quais novamente não são demonstradas no espectrofotômetro 2600d. Estas duas *bandas* coincidem com as regiões de menor emissão de luz do conjunto de LEDs. Uma hipótese é que, por haver menor disponibilidade de luz para ser refletida, há menor precisão na medida nestes comprimentos de onda, configurando um erro sistemático do instrumento. Como estas bandas estão na região azul do espectro visível, estas podem ser as causadoras da propensão do FORS em obter valores de b^* mais negativos (ou seja, mais azulados).

A partir de 675nm, nos espectros FORS nota-se a presença crescente de ruído. Novamente, essa faixa coincide com o final da emissão luminosa dos LEDs. Comparando-se as curvas do FORS com as do CM 2600d pode-se perceber que o primeiro possui em geral mais ruído que o segundo. No entanto, deve-se lembrar que a resolução do espectrofotômetro utilizado no FORS é maior (0,1nm contra 10nm do CM2600d), logo a maior presença de ruído seria esperada no primeiro.

O sistema desenvolvido de FORS, portanto, cumpre seu objetivo de obter curvas de reflectância de materiais e seus valores colorimétricos correspondentes; há necessidade, contudo, de melhorias em sua precisão e na eliminação de erros sistemáticos. Por exemplo, a obtenção de um padrão de cor branca próprio para a calibração desse tipo de análise poderia diminuir o ΔE das medidas. As escolhas dos LEDs podem ser repensadas para se obter um espectro de emissão mais homogêneo e assim evitar o aparecimento de *bandas* estranhas ao espectro ou ruído. Outra possível adaptação seria acoplar uma esfera de integração, utilizada no CM 2600-d e em alguns modelos de FORS [61]. A esfera de integração permite calcular a média dos componentes difundido e refletido, proporcionando um espectro que é característico do material analisado e não depende do ângulo de medição específico [61].

Materiais

Como esse trabalho se insere no contexto da física aplicada ao estudo de objetos de arte, diversos materiais de uso comum ao meio artístico foram utilizados; dentre eles os pigmentos amarelo cromo, amarelo cádmio, azul cobalto e azul cerúleo, além de aglutinantes como óleo de linhaça e de cravo. A seguir esses materiais são explicados resumidamente com base em informações advindas de manuais de artistas bem como na literatura científica disponível.

4.1 Pigmentos

Pigmentos são substâncias coloridas que passam seu *efeito de cor* a um material quando misturadas a ele ou aplicadas à sua superfície [41]. Para formação de tintas, o pigmento não se dissolve no veículo líquido utilizado, ficando disperso ou suspenso no mesmo [41]. Existem várias formas de classificar pigmentos, como quanto à sua cor, permanência, entre outros quesitos; no entanto, é mais usual agrupá-los de acordo com sua origem em:

- **Inorgânicos (mineral):** terras-naturais, terras-naturais calcinadas, cores sintéticas inorgânicas.
- **Orgânicos:** vegetal, animal e pigmentos orgânicos sintéticos.

Embora sejam mais conhecidos pelos seus nomes populares, os pigmentos possuem um código denominado Nome Genérico de Índice de Cor (*Colour Index Generic Name - CIGN*). O CIGN é uma sigla internacional que descreve um produto pela sua classe, sua matiz e um número serial [70]. Por exemplo, C.I. Pigment Yellow 34 (ou PY34) refere-se ao pigmento amarelo cromo.

Os pigmentos estudados nesse trabalho são cores sintéticas inorgânicas. A seguir, características gerais dessas substâncias em específico são apresentadas:

4.1.1 Amarelo Cromo

O pigmento amarelo cromo é composto pelo cromato de chumbo (PbCrO_4 , PY34) ou sulfato de cromato de chumbo (VI) ($\text{PbCrO}_4 \cdot x\text{PbSO}_4$) [71, 72]. Sua cor varia de amarelo claro para amarelo-alaranjado, com os tons mais claros geralmente contendo mais sulfato de chumbo [71]. A síntese consiste na adição de uma solução neutra de um sal de chumbo solúvel (acetato ou nitrato) a uma solução de cromato ou de dicromato alcalino (normalmente potássio ou sódio) [71].

Figura 4.1: Exemplo de pigmento *Amarelo Cromo Limão*, do fabricante Maimeri.

O cromato de chumbo foi primeiro reconhecido como um pigmento potencial em 1804 por Berthollet e Vauquelin, mas devido à falta de matéria prima, o amarelo cromo não estava imediatamente disponível comercialmente [71]. A primeira menção do pigmento na literatura de arte se dá em 1815 por meio do registro da compra desse composto pelo pintor dinamarquês Eckersberg¹ [71]. O amarelo de cromo começou a ser amplamente utilizado a partir do segundo quarto do século XIX em diante [71].

O amarelo cromo pode apresentar alteração na sua cor com a exposição à luz, muitas vezes adquirindo um tom mais amarronzado [71]; tal fato é reconhecido em manuais de pintura [73]. Esse processo de degradação foi extensamente discutido na tese de doutoramento de Letizia Monico [23] e na série de artigos publicados com base em seu trabalho com obras do artista Vincent Van Gogh. Um resumo dos principais estudos e conclusão sobre a degradação do amarelo cromo é apresentado na tabela 4.1.

O levantamento bibliográfico sobre amarelo cromo demonstrou que a degradação desse pigmento é citada em manuais de pintura [71, 73], embora o processo em si tenha sido estudado com maior detalhamento em publicações recentes. Há concordância em se atribuir esse fenômeno à redução do Cr(VI) em Cr(III). Esse processo, contudo, atinge grandes níveis de complexidade pois vários fatores parecem influenciar a fotodegradação, como por exemplo a disponibilidade de PbSO₄ na amostra [74]. Outros compostos presentes na tinta, como o litopone (ZnS + BaSO₄) podem ainda agir como catalisadores dessas reações [75].

A forma cristalográfica do PbCrO₄ também possui um papel importante na fotodegradação do mesmo, com a forma ortorrômbica apresentando um envelhecimento mais acentuado [77]. O comprimento de onda da luz incidente é mais um componente desse processo, sendo que para $\lambda \geq 570$ nm a fotodegradação não deve ocorrer [77]. Por fim, a camada de revestimento como o verniz parece não influenciar ativamente na redução do Cr (VI) [78]. Na

¹Christoffer Wilhelm Eckersberg (1783-1853) foi um pintor dinamarquês de retratos, imagens históricas, religiosas e paisagens. Neo-clássico, é conhecido como o “pai da pintura dinamarquesa” [21].

Tabela 4.1: Principais estudos e resultados sobre degradação do amarelo cromo

Ref.	Contexto	Técnicas	Resultados
[74]	Quatro amostras de tintas de amarelo cromo foram envelhecidas artificialmente	μ -XRD, μ -Raman, FTIR, μ -XANES	Não há diferenças nos espectros de XRD e Raman antes e depois do envelhecimento; apenas uma amostra apresenta diferença nos espectros de FTIR e XANES. Nela, houve redução de Cr(VI) do PbCrO_4 em Cr(III); a quantidade de Cr(III) é maior na superfície. A disponibilidade de PbSO_4 pode influenciar no processo de degradação.
[75]	Estudo de amostras de duas pinturas de Van Gogh	μ -XANES, μ -XRF, μ -Raman, FTIR	Resultados concordam com o estudo laboratorial acima. Há redução de Cr(VI) em Cr(III). Compostos de bário e enxofre podem ter catalisado redução dos íons cromato.
[76]	Caracterização de formas cristalográficas do pigmento amarelo cromo	XRD, μ -XANES, Raman, FTIR	Houve uso prolongado por Van Gogh de PbCrO_4 monoclinico, $\text{PbCr}_{1-x}\text{S}_x\text{O}_4$ monoclinico e misturas de $\text{PbCr}_{1-x}\text{S}_x\text{O}_4$ monoclinico e ortorrômbico.
[77]	Relação entre composição química e forma cristalográfica do PbCrO_4 com sua estabilidade	μ -XANES	Luz com $\lambda > 570\text{nm}$ não desencadeia reações de degradação. Forma monoclinica é mais estável do que ortorrômbica, que possui maior suscetibilidade para degradação.
[78]	Investigação sobre distribuição de Cr e S na interface entre a tinta amarelo cromo e camada de revestimento	μ -XRF, μ -XANES	Amostras produzidas em laboratório não mostraram evidência do papel ativo do verniz e da adição de espécies S no processo de redução de amarelos cromados.
[79]	Reprodução de receitas antigas de fabricação de amarelo cromo	FTIR, XRD	Substâncias tidas como produtos de degradação ou como materiais adicionados durante a manufatura da tinta podem na realidade ser subprodutos da síntese do pigmento.

análise dos produtos de fotodegradação, deve-se tomar o cuidado de investigar se o composto observado não é um subproduto da síntese do pigmento [79], evitando conclusões equivocadas. Os resultados em amostras laboratoriais corroboram as análises de amostras de obras de arte, embora estas sejam de uma complexidade ainda maior.

Por último, nota-se que em todos os estudos aqui descritos aplicaram-se diversas técnicas sobre as amostras, obtendo assim um panorama mais completo sobre as mesmas. Há grande destaque para os métodos que utilizam radiação síncrotron [23, 74–78], em especial a técnica de μ -XANES com a qual os autores puderam confirmar o perfil da redução do Cr(VI) em

Cr(III).

4.1.2 Amarelo de Cádmio

O pigmento amarelo de cádmio puro é composto por sulfeto de cádmio calcinado e possui índice de cor PY37. O sal CdS foi descoberto em 1817 e sugerido como pigmento em 1819 por Friedrich Stromeyer; há registros de seu uso artístico na Alemanha em 1829 [41, 71]. Existe também o pigmento amarelo-de-cádmio-zinco (PY35), que é um co-precipitado de sulfeto de cádmio e sulfeto de zinco calcinados. [41]

Figura 4.2: Exemplo de pigmento *Amarelo Cádmio Claro*, do fabricante Kremer.

Existem dois métodos para a síntese de sulfetos de cádmio: o seco e o úmido. O processo seco envolvia originalmente o aquecimento de cádmio metálico, óxido de cádmio ou carbonato com enxofre na ausência de ar a temperaturas próximas de 300-500°C [71]. Uma etapa de moagem úmida seguia-se, o que modificava a morfologia das partículas e a cor final [71]. A principal modificação moderna deste processo é a calcinação a temperaturas mais elevadas (700-800 °C) [71].

No método moderno do processo úmido, inicia-se com uma solução de cloreto de cádmio sem impurezas de ferro e níquel, podendo-se adicionar baixos níveis de cloreto de zinco [71]. Durante um período de cerca de uma hora ou mais, adiciona-se uma solução de sulfeto de bário para precipitar os sulfetos de cádmio/zinco, a uma temperatura de cerca de 70-90°C. O precipitado resultante é calcinado a cerca de 650°C [71].

O sulfeto de cádmio pode ocorrer em dois sistemas de cristais (cúbico e hexagonal), bem como um tipo amorfo. Dois minerais de sulfeto de cádmio também são conhecidos: a *greenockita* comum, de forma hexagonal, e *hawleyita*, que tem a estrutura cúbica. O método histórico comum de preparação de sulfeto de cádmio que precipita o pigmento usando sulfeto de hidrogênio faz com que a forma cúbica seja produzida [71]

A exposição ao ar, à umidade e à radiação ultravioleta têm sido descritas como causadoras de branqueamento devido à conversão do sulfeto em sulfato [71]. Os principais estudos sobre a degradação do amarelo de cádmio são apresentados na tabela 4.2.

Tabela 4.2: Principais estudos e resultados sobre degradação do amarelo de cádmio

Ref.	Contexto	Técnicas	Resultados
[80]	Estudo do quadro <i>Nature morte au chou</i> (1921) do pintor James Ensor ²	XRD, μ -XANES	Em áreas degradadas o enxofre, originalmente na forma (S^{2-}) no composto CdS , é oxidado para (S^{6+}). Glóbulos esbranquiçados possuíam $CdSO_4 \cdot H_2O$ e $[(NH_4)_2Cd(SO_4)_2]$. Sugere-se a reação $CdS + 2O_2 + H_2O \rightarrow CdSO_4 \cdot H_2O$.
[24]	Estudo de amostras do quadro <i>Flores em um vaso azul</i> (1886-87) de Van Gogh	μ -XANES, μ -XRF, μ -FTIR	Transformação de S^{2-} em S^{6+} . O verniz foi aplicado quando a oxidação de CdS estava em andamento, o que teria dissolvido o $CdSO_4$, dispersando íons Cd^{2+} e SO_4^{2-} que podem ter se reprecipitado com os íons $C_2O_4^{2-}$ e Pb^{2+} no verniz, formando $PbSO_4$ e CdC_2O_4 .
[81]	Estudo da obra <i>Le Bonheur de vivre</i> (1905-06) de Henri Matisse ³ .	μ -XANES, μ -FTIR, μ -XRF, SEM-EDS	$CdCl_2$ pode ter sido material de partida da síntese do amarelo de cádmio utilizado; regiões que possuem este composto são mais fotossensíveis. O clareamento dessas regiões deve-se aos compostos brancos $CdSO_4 \cdot nH_2O$ e $CdCO_3$.
[82]	Imageamento por SR-FTIR das amostras da obra anterior	SR-FTIR	Tintas alteradas de amarelo cádmio continham $CdCO_3$, $CdSO_4$ e CdC_2O_4 . As solubilidades relativas destes três produtos de fotodegradação são relevantes para as suas localizações na película de tinta.
[83]	Estudo da obra acima e de <i>Flower Piece</i> (1906-07), de Matisse.	μ -XRD, XRF, FTIR, XANES	$CdCO_3$, CdC_2O_4 e $CdSO_4 \cdot nH_2O$ são produtos de degradação e não de carga da tinta utilizada nas obras.

O levantamento bibliográfico sobre processos de degradação no pigmento amarelo cádmio demonstra que, embora de forma geral concorde-se com a validade da equação química (4.1) como processo básico de fotodegradação, outras reações como a equação (4.3) podem ainda ocorrer:

²James Ensor (1860-1949) foi um pintor belga de figuras, composições religiosas, temas mitológicos, paisagens e natureza morta, além de gravador e litógrafo. Influenciado pelo impressionismo francês da década de 1870, Ensor é colocado historicamente entre os pós-impressionistas mais emotivos do final dos anos 1880 e 1890. [21]

³Henri Matisse (1869-1954) foi um mestre da escola francesa moderna, pintor notável além de escultor, litógrafo e designer de vitrais. Líder do grupo Fauve de 1905, o estilo de Matisse desenvolveu-se com os anos em uma rica apresentação das possibilidades de expressão de cores. [21]

Além do mais, existe uma grande problemática em identificar se os compostos encontrados além do *CdS* são produtos da degradação do mesmo ou se provém de outros processos, como da síntese incompleta desse pigmento ou de aditivos encontrados em tintas comerciais. Em se tratando da síntese da tinta, percebe-se em [81–83] o papel que a qualidade e o tipo de procedimento realizado na fabricação desses materiais exercem na foto-degradação. A análise de degradação em obras de arte atinge um nível maior de complexidade quando são levados em conta outros materiais artísticos presentes na pintura além da tinta, como o caso da interferência do verniz visto em [24].

Processos de degradação físicos, como craquelamento, parecem ter certa influência sobre a fotodegradação, conforme [83] em que é levantada a hipótese de que devido à formação do craquelê, expôs-se uma nova área de tinta ao ar o que promoveu sua oxidação e degradação. Outras propriedades químicas como a solubilidade do material parece influenciar a disposição dos produtos de degradação ao longo da estratigrafia da tinta [82, 83].

Por fim, salienta-se a importância de se estudar o mesmo fragmento por diversas técnicas a fim de se obter uma análise que reúna as potencialidades de cada metodologia e permita uma conclusão mais completa sobre os processos e produtos das reações envolvidas. Essa metodologia foi adotada nos artigos pesquisados [24, 80–83], tendo sido utilizada extensivamente técnicas baseadas em radiação síncrotron, demonstrando sua importância dentro dessa área na arqueometria.

4.1.3 Azul de Cobalto

O pigmento azul de cobalto (PB28) é constituído pela matriz cristalina de espinélio ($CoAl_2O_4$) formada pela calcinação de cobalto e óxido de alumínio. É considerado um pigmento estável com secagem média [41, 71, 73].

Numerosos compostos e processos de fabricação têm sido utilizados sob o nome de azul de cobalto e, embora atualmente se refira especificamente ao óxido de alumínio de cobalto e suas variações, encontra-se uma série de outros significados na literatura histórica [71].

A história mais antiga de pigmentos de aluminato de cobalto começa em 1775 com Leithner em Viena, descobridor do processo de calcinar óxido de cobalto e alumina (óxido de alumínio) [71]. Em 1803 na França, Thénard mostrou que, por calcinação de uma mistura de hidrato de alumínio com fosfato de cobalto acetificado ou arsenato de cobalto acetificado, poder-se-ia produzir mais facilmente o pigmento do que com misturas de carbonato de cobalto

Figura 4.3: Exemplo de pigmento *Azul de Cobalto Médio*, do fabricante Kremer.

ou nitrato de cobalto [71]. Ainda assim, o azul de cobalto como cor artística só foi introduzido com sucesso anos depois em 1820-30 [41].

O azul de cobalto não é afetado por ácidos, álcalis e calor, sendo portanto útil em todas as técnicas de pintura [73]. Por conta de seu poder secante, esse pigmento pode causar craquelamento na pintura se aplicado sobre camadas de tinta que não estiverem completamente secas [73].

No levantamento bibliográfico em artigos científicos, livros e manuais de pintura não foram encontrados registros relevantes de processos de fotodegradação neste pigmento.

4.1.4 Azul Cerúleo

Azul de cerúleo (PB35) é um estanato cobaltoso, que pode ser um composto de óxidos de cobalto e estanho (Co_2SnO_4 ou $CoO.nSnO_2$ [72]). Possui secagem de média a rápida, e maior opacidade se comparado a outros pigmentos azuis [41]. Por conta de seu tom, é uma cor muito utilizada por artistas de paisagens [73].

Há precursores desse pigmento datando do final do século XVIII, nomeadamente o conhecido como azul Höpfner, sendo a publicação mais antiga a do próprio Höpfner em 1789, embora mais comumente a literatura moderna cite a listagem do composto por Schreger em 1805 [71]. O processo original envolvia a mistura da solução filtrada de uma parte de cobalto e água regia com duas ou mais partes de estanho na mesma solução, precipitando-a em seguida com potássio, lavando, secando e calcinando-a num cadinho [71]. Este pigmento parece ter sido esquecido até os anos 1850-60, quando foi reintroduzido na Inglaterra por George Rowney sob o nome *coeruleum* [41, 71].

No levantamento bibliográfico em artigos científicos, livros e manuais de pintura não foram encontrados registros relevantes de processos de fotodegradação neste pigmento.

4.1.5 Branco de Zinco

O branco de zinco (ZnO , PW4) é produzido ou pelo processo americano (direto) tostando-se o minério de zinco com carvão; ou pelo processo francês (indireto) no qual ZnO é obtido pela oxidação controlada de vapores de zinco derivados do aquecimento de zinco metálico a 300°C [41, 71]. Existe um terceiro método menos comum, envolvendo precipitação ou hidrólise. O branco de zinco pode ser usado em todas as técnicas de pintura, menos em afrescos [73].

Figura 4.4: Exemplo de pigmento *Branco de Zinco*, do fabricante Kremer.

Esse composto é conhecido desde os tempos antigos como um subproduto da produção de latão em que o carbonato de zinco e cobre eram fundidos. No entanto, não foi utilizado como pigmento até o final do século XVIII, quando alternativas estavam sendo procurados para substituir o branco de chumbo tóxico [71]. A partir desse século, o branco de zinco como pigmento começou a ser fabricado na França, sendo introduzido comercialmente na América no começo do século XIX [41]. Passou a ser fabricado em escala industrial a partir de 1845, sendo aceito como pigmento industrial na década de 1860. Não foi completamente empregado por pintores como uma tinta à óleo até o século XX, embora tenha sido utilizado como aquarela sob o nome *branco-da-china* desde 1834. [41, 71]

O branco de zinco, juntamente com branco de titânio e branco de chumbo foram os três principais pigmentos brancos utilizados comercialmente na metade e no final do século XX [71]. O óxido de zinco também é adicionado pelos fabricantes em pigmentos coloridos como um agente de iluminação [71].

O óxido de zinco é também um forte absorvedor de UV com uma borda de absorção situada na região de 380 a 400 nm, uma propriedade que pode afetar a cor do pigmento [71]. Os principais estudos sobre a degradação do branco de zinco são apresentados na tabela 4.3.

⁴Salvador Dalí (1904-1989) foi um pintor, ilustrador e escritor de origem espanhola que representava o

Tabela 4.3: Principais estudos e resultados sobre degradação do branco zinco

Ref.	Contexto	Técnicas	Resultados
[84]	Modelo de solvente para interações entre óxido de zinco e ácido esteárico ou estearato de alumínio compatível com observações feitas em filmes de tinta.	-	Disponibilidade de ácido esteárico a partir de estearato de alumínio ou ácidos graxos libertados por hidrólise do óleo facilita a formação de sabões de zinco de acordo com a quantidade de óxido de zinco presente; a seguinte equação química é sugerida: $ZnO + 2HSt \rightarrow ZnSt_2 + H_2O$
[85]	Estudo de problemas de conservação em pinturas a óleo de artistas canadenses	SEM-EDX, GCMS e FTIR	Degradação relacionada com elevada concentração de sais de ácidos graxos de zinco (sabões de zinco); protruções nas pinturas contêm palmitato de zinco e estearato
[86]	Estudo de degradação da obra <i>Couple with Clouds in their Heads</i> , de Salvador Dalí ⁴	microscopia óptica, MEV, ATR-FTIR, XRD	Tinta contendo zinco foi convertida em sabões de zinco, di-hidrato de zinco e sulfeto de zinco. O alto grau de degradação da tinta foi desencadeado pela exposição a altas temperaturas durante uma sessão de fotos.
[87]	Estudo da obra <i>Falling Leaves</i> de Vincent van Gogh	microscopia, FTIR e SEM-EDS	Degradação contém carboxilatos de zinco que por vezes possuem branco de zinco; a aplicação de verniz pode ter agido como um gatilho no crescimento desses agregados
[88]	Estudo da reação heterogênea de formação de peróxido de hidrogênio em superfícies ativadas de óxido de zinco	-	ZnO é um fotossensibilizador para a formação de peróxido e necessita da presença de oxigênio para essa reação. ZnO ativado por luz catalisa a ocorrência de uma reação normalmente exotérmica.

Na literatura pesquisada, percebe-se que o enfoque dado à degradação do óxido de zinco é maior sobre o processo de saponificação desse composto [71, 84–87]. Esse processo parece ocorrer quando determinadas substâncias reagem com o branco de zinco, como estearato de alumínio ou ácido esteárico que podem estar presentes na tinta [84]. Por o óxido zinco ser conhecido como estável à luz em alguns manuais [41, 71, 73], pouca ênfase é dada para sua interação com a luz ultravioleta. Existem, no entanto, estudos que apontam que o branco de zinco sob luz UV é um catalisador para formação de peróxido de hidrogênio, que por sua vez pode interagir com os demais materiais constituintes da pintura [71, 88].

lado figurativo do movimento surrealista moderno, sendo um dos seus maiores expoentes. O método de pintura de Dalí pode ser descrito como uma criação em forma de pintura de um mundo onírico. [21]

4.2 Pintura a óleo

Diversas vezes tentou-se atribuir a descoberta da pintura a óleo a um autor ou uma escola artística, sem grandes sucessos. Sabe-se que a propriedade secativa de alguns óleos já era conhecida e utilizada como material desde pintores mais antigos, como na Inglaterra ao menos desde XIII [41]. Seu uso, contudo, tinha objetivo apenas decorativo e não se configurava como um método artístico bem estabelecido [41]. No século XVI a pintura a óleo desenvolveu-se enquanto técnica e no século XVII já era considerada de uso universal. É conceituada, desde então, como a técnica padrão para pinturas em cavalete. [41]

4.2.1 Óleo

O óleo secativo, como indica o termo, possui a propriedade de secar e formar uma película; alguns óleos vegetais possuem tal característica, como o de linhaça, papoula, soja, entre outros [41]. Sua função é, portanto, agregar os pigmentos à pintura [73]. A secagem não se dá por um processo de simples evaporação, ocorrendo pela oxidação ou absorção de oxigênio do ar [41, 87]. Esse processo, entre outras reações químicas que possam ocorrer, resulta num composto com propriedades diferentes do óleo líquido: transforma-se num sólido e não consegue readquirir suas características originais. [41]

Um dos óleos secativos mais utilizados é o de linhaça, extraído das sementes maduras da planta *Linum usitatissimum*, popularmente conhecida como linho. A extração se dá pela prensagem das sementes por um extrator com auxílio de vapor. A qualidade deste método é inferior à prensagem a frio [41, 73], contudo, este é o mais utilizado por possuir maiores vantagens econômicas. O óleo de linhaça é usado principalmente para moagem de pigmentos, como meio de pintura e em emulsões de têmpera [73]. A seguir, alguns tipos de óleo de linhaça:

- **Cru (sem refino):** Feito a partir do aquecimento do óleo bruto, o qual é deixado em tanques de forma que a chamada *borra* (sedimento sólido) decante. Depois dessa purificação, o óleo prensado torna-se mais claro e é comercializado como óleo de linhaça cru. No ramo artístico, esse tipo de óleo não é empregado por ser considerado de qualidade inferior ao óleo refinado. [41]
- **Refinado:** Para pintura artística, o óleo necessita de um refino posterior. O método empregado industrialmente baseia-se em misturar o óleo com água e ácido sulfúrico para a remoção de impurezas. Após, o óleo é novamente purificado para eliminar a água e o ácido sulfúrico. Isso produz um óleo de tonalidade entre o amarelo-pálido ao dourado. Para fabricação de tintas, não é indicado o emprego do óleo com cor pálida pois pode haver uma tendência de escurecimento no processo de envelhecimento. [41]

- **Stand:** O óleo stand ou polimerizado é obtido através do aquecimento do óleo entre 274°C e 302°C. Se mantido horas nessa temperatura, ocorre uma mudança molecular, a polimerização. Como resultado, esse óleo torna-se mais viscoso e com secagem mais demorada, não sendo então ideal para moagem de pigmentos. Quando misturado a um solvente, pode ser utilizado em valeturas, vernizes ou mesmo adicionado a tintas a óleo. Em comparação com o tipo cru, esse óleo quase não amarela com o tempo. Outra propriedade do stand é sua capacidade de se nivelar, gerando um filme liso e livre de marcas de pinceladas. [41, 73]
- **Soprado, fervido ou espessado:** O óleo nesse caso é espessado pela oxidação ao ar, gerando um óleo de qualidade inferior ao stand mas com características semelhantes. O termo *fervido* não é correto se tomado literalmente: quando o produto possui essa designação, geralmente é apenas aquecido (e não fervido) juntamente com agentes secantes até ficar mais espesso. [41]
- **Alvejado pelo Sol:** Processo existente desde o século XIV, fundamenta-se em misturar o óleo com água e expô-lo à luz solar. Como consequência, o óleo após esse processo é oxidado e polimerizado parcialmente, além de possuir uma cor mais clara. Conforme notado no caso do óleo refinado, uma cor muito alva de óleo pode significar que ele irá amarelar em seu processo de envelhecimento. [41, 73]

Por vezes, o óleo essencial de cravo é adicionado à tinta. Dentre suas funções, ele é conhecido por ser anti-fúngico, além de possuir um odor agradável e forte [41, 73]. O óleo de cravo seca muito lentamente e por vezes é adicionado para retardar o processo de secagem da tinta [41, 73].

4.2.2 Tinta a óleo

O termo tinta é utilizado para designar uma substância formada por partículas finas de pigmentos dispersas homogeneamente em um meio líquido [41], conforme discussão anterior. Sua principal propriedade é a capacidade de secagem, produzindo um filme ao ser aplicada sobre uma superfície com finalidade decorativa ou protetiva [41]. As quatro funções exercidas pelo óleo como meio em tintas são:

- **Executiva:** possibilita a aplicação de cores
- **Aglutinante:** retém o pigmento aglutinado em um filme/película
- **Adesiva:** possibilita a fixação de cores
- **Óptica:** fornece tonalidade e profundidade diferentes daquelas do pigmento seco [41]

Os tubos de tinta a óleo comercialmente disponíveis são produzidos através da moagem do óleo com o pigmento em um recipiente giratório, que possui duas pás girando em sentidos opostos. Na etapa seguinte, essa pasta escoa para moinhos, geralmente compostos de três rolos de aço montados horizontalmente [41]. A moagem nesse caso é importante não só para pulverização e diminuição das partículas dos pigmentos, mas também para facilitar a dispersão homogênea dos mesmos no óleo.

Os fabricantes e instituições como a ASTM fornecem qual é a quantidade necessária de óleo para cada tipo de pigmento, expressado pela porcentagem do óleo e pigmento em peso. Esses números, contudo, não devem ser tidos como absolutos, por haver variações tanto por conta do método de moagem utilizado quando pela qualidade dos materiais envolvidos [41].

Ao secar, a tinta passa por processos físico-químicos entre o pigmento e o óleo, além da própria oxidação do óleo em contato com o ar [41]. O resultado dessas reações varia de pigmento para pigmento. As características da tinta que variam de acordo com o pigmento utilizado são: velocidade da secagem, extensão da oxidação, durabilidade, estabilidade de cor, dureza, flexibilidade e consistência. [41]

Geralmente, fabricantes adicionam outros materiais denominados *estabilizadores* às tintas para manter o pigmento em suspensão e por consequência a consistência da tinta [41]. Existem três classes para esse tipo de material:

1. **Ceras:** provoca um estado coloidal ou gelatinoso no sistema óleo-pigmento. A ação desses materiais cerosos é de cercar as partículas dos pigmentos com uma camada que melhora sua capacidade de umectação. A adição de cera de abelha ou estearatos de alumínio não produzem efeitos prejudiciais na película de tinta se utilizados em pouca quantidade. Os sabões metálicos como o estearato de alumínio podem tornar a película esponjosa, amarelada e quebradiça no envelhecimento se utilizados em quantidade incorreta [41].
2. **Soluções aquosas:** provoca o mesmo efeito das ceras, através da emulsificação do óleo. Essas emulsões não são indicadas, pois filmes de tinta que possuem água se tornam mais esponjosos e amarelados [41].
3. **Pigmentos inertes (cargas):** materiais em pó que são incolores ou quase incolores em tintas (como o hidrato de alumina) que são utilizados para auxiliar na cremosidade da pasta. A adição de grandes quantidades desse material pode comprometer a cor da tinta, pois rebaixam seu tom [41].

O artista pode, ainda, preparar suas próprias tintas através da moagem manual. Primeiramente, o pigmento e o óleo são misturados com auxílio de uma espátula metálica sobre uma tábua de vidro jateada. Quando essa mistura atingir a consistência de uma pasta dura

e uniforme, passa-se a moer a substância com uma moleta. Deve-se ter o cuidado de raspar a tinta da moleta e do vidro várias vezes durante o processo, para garantir uniformidade. Após certo tempo de moagem, a maioria dos pigmentos desenvolve uma consistência mais fluida. Nesse ponto, pode-se acrescentar mais pigmento ou mais óleo, a depender do resultado que o artista esteja procurando. [41, 73]

Caracterização dos pigmentos e tintas

Neste trabalho, três tipos de amostra são utilizados: pigmento em pó puro; pigmento em pó misturado com óleo de linhaça, formando-se uma tinta; e amostras de tubos de tinta a óleo comerciais. Cada um dos três ensaios empregou materiais e substratos diferentes. Dessa forma, esta seção está subdividida em cada ensaio, para melhor organização dos materiais utilizados. Os materiais empregados devem ainda ser caracterizados por diversas técnicas a fim de confirmar a presença dos compostos químicos esperados. Também se deve compreender as demais substâncias que podem vir a compor estes pigmentos e tintas, já que não se tratam de reagentes químicos puros e sim de materiais artísticos produzidos industrialmente.

5.1 Pigmentos empregados no experimento na linha TGM

A tabela 5.1 informa os nomes comerciais, o código utilizado pelos fabricantes e o nome genérico de índice de cor (*Colour Index Generic Name - CIGN*) dos pigmentos empregados no ensaio na linha TGM. Para este experimento, estes materiais em pó foram pastilhados de modo a serem dispostos no porta-amostras utilizado.

Tabela 5.1: Pigmentos em pó empregados no experimento na linha TGM

Nome Comercial	Fabricante	CIGN
Amarelo Cádmio Limão	Sennelier	PY35
Amarelo Cromo Médio	Cornelissen & Son	PY34
Azul Cobalto	Cornelissen & Son	PB28
Azul Cerúleo	Cornelissen & Son	PB35

Os resultados das caracterizações realizadas nestes materiais encontram-se a seguir.

5.1.1 Análise EDXRF

Antes de serem levados ao experimento na linha TGM, as amostras em pó foram caracterizadas com a técnica EDXRF dentro de plásticos envoltórios. Os dados foram coletados com o equipamento portátil com tensão de 30kV, corrente de 10 μ A e tempo de aquisição de 100 segundos. Os resultados estão presentes na tabela 5.2.

Em todas as amostras estão presentes Ag e o Ar. A presença da prata explica-se pelo fato do tubo utilizado no equipamento ser composto por esse elemento e o argônio está presente no ar. O plástico envoltório não possuía elementos detectáveis pela técnica de EDXRF

Tabela 5.2: Elementos detectados pela técnica EDXRF nos pigmentos levados ao LNLS

Pigmento em pó	Elementos Detectados										
	S	Ar	Fe	Co	Zn	Se	Sr	Ag	Cd	Sn	Ba
Amarelo Cádmio	X	X			X			X	X		
Amarelo Cromo	X	X				X	X	X	X		X
Azul Cobalto	X	X	X	X	X			X			
Azul Cerúleo		X		X	X			X		X	

($Z > 12$).

Detectaram-se Cd, S e Zn no amarelo de cádmio, o que sugere presença de CdS , branco de zinco e/ou ZnS do pigmento amarelo-de-cádmio-zinco. No azul de cobalto, houve presença de picos característicos de Fe, Co e Zn. Não foi possível detectar alumínio; a amostra neste caso não estava na condição ideal para detecção deste elemento pelo equipamento. O ferro pode ser uma impureza do material ou o pigmento azul da Prússia ($Fe_4[Fe(CN)_6]_3$ [72]), e o Zn sugere a adição de branco de zinco para clareamento. O azul cerúleo apresentou Co, Zn e Sn, o que é condizente com o composto esperado (Co_2SnO_4 ou $CoO.nSnO_2$ [72]) e novamente uma possível mistura com branco de zinco.

Figura 5.1: Espectro obtido por EDXRF do pigmento em pó amarelo cromo levado ao LNLS em escala logarítmica.

O espectro de EDXRF do pigmento Amarelo Cromo Médio Cornelissen & Sons (figura 5.1) não apresentou picos correspondentes ao cromo nem ao chumbo, que seriam os elementos esperados; foram detectadas linhas de emissão referentes ao S, Se, Sr, Cd e Ba. Existe a

possibilidade de esse pigmento ser composto por uma mistura de pigmentos à base de cádmio, como vermelho ($CdSe$, CdS , $CdS + CdSe$ [72]), laranja ($Cd(S, Se)$, CdS [72]) e amarelo de cádmio (CdS [72]). Além disso, a presença de bário indica a barita ($BaSO_4$) e o estrôncio, por ser da mesma família na tabela periódica, pode estar associado ao bário.

5.1.2 Espectroscopia Raman

As amostras foram caracterizadas por espectroscopia Raman, com laser de 785nm, 42mW de potência e lente com foco de 7 mm. Essas medidas foram realizadas com o laser 7 mm acima do pigmento depositado sobre um recipiente de acrílico. A tabela 5.3 apresenta as bandas de alguns materiais para referência; quando possível, escolheu-se referências que utilizassem laser de 785nm. Idealmente, devem ser comparados dados medidos com laser de mesmo comprimento de onda, entretanto, como bancos de dados de livre acesso para pigmentos são incomuns, haverá momentos em que a referência a ser comparada foi medida com outro comprimento de onda de excitação. A tabela 5.3 apresenta siglas para designar as intensidades relativas de cada banda: **vw**, muito fraca; **w**, fraca; **m**, média; **s**, forte; **vs**, muito forte; **sh**, “ombro”; **br**, larga.

Tabela 5.3: Referências de espectros Raman utilizadas para análise dos materiais

Nome	Composição	Números de onda (cm ⁻¹) e intensidades relativas	Comprimento de onda de excitação e potência
Amarelo Cromo [89]	$PbCrO_4$	338w; 360s; 372m; 403w; 841vs	632.8 nm, 6 mW
Amarelo de Cádmio [89]	CdS	304vs; 609s	514.5 nm, 4 mW
Anglesita [90]	$PbSO_4$	132m, 448s, 605w, 643w, 977vs, 1156w	780nm, ?
Azul Cerúleo [89]	Estanato de cobalto (II), $CoO.nSnO_2$	495m(sh); 532s; 674vs	514.5 nm, 4 mW
Azul Cobalto [89]	Vidro de alumina dopado com cobalto (II), $CoO.Al_2O_3$	203vs; 512vs	514.5 nm, 4 mW
Barita [89]	$BaSO_4$	453m; 461w(sh); 616w; 647w; 988vs	514.5 nm, 4 mW
Branco de Zinco [89]	ZnO	331w; 383w; 438vs	514.5 nm, 4 mW
Calcita [91]	$CaCO_3$	154w, 282w, 712w, 1086vs, 1437vw, 1749vw	785nm, ?
Estearato de Zinco [92]		952w; 1063s; 1107w; 1131s; 1397m; 1464; 1539	632.8 nm, 17 mW
Ftalocianina Azul [93]	Ftalocianina de cobre, $C_{32}H_{16}N_8Cu$	593w; 681m; 748m; 775w; 952w; 1008w; 1143m; 1337s; 1448m; 1524vs	785 nm, 22,3 mW
Litopone [89]	$ZnS + BaSO_4$	216w; 276vw; 342m; 453m; 461w(sh); 616w; 647w; 989vs	514.5 nm, 4 mW
Óleo de linhaça (envelhecido) [94]		123m, 199w, 463w, 866m, 971w, 1264m, 1302m, 1439s, 1655vs, 1743w, 3010w	785nm, 1mW
Óleo de linhaça (fresco) [94]		126m, 204m, 463s, 866m, 971w, 1265s, 1302m, 1439s, 1657vs, 1746w, 3010w	785nm, 1mW

Os resultados de espectroscopia Raman para os pigmentos levados à linha TGM encontram-se na tabela 5.4. Devido à grande fluorescência, a linha de base dos espectros foi retirada por meio da opção *Auto-baseline 2* no software de aquisição de dados do instrumento.

Tabela 5.4: Bandas detectadas nos espectros Raman dos pigmentos levados à linha TGM e possíveis materiais detectados

Pigmentos em pó	Números de onda (cm ⁻¹) e intensidades relativas	Materiais detectados
Amarelo de Cádmio	126w, 148w, 206vs, 302vs, 562w, 612s, 1332br	Amarelo Cádmio
Amarelo Cromo	458 s, 618 w, 987 vs	Barita
Azul Cobalto	-	-
Azul Cerúleo	537s, 668 vs	Azul Cerúleo

Como as medidas não foram feitas no foco exato do equipamento, esses espectros eram ruidosos, não sendo possível identificar bandas no azul cobalto, por exemplo. Quanto ao azul cerúleo (figura 5.2), as únicas bandas detectadas são justamente as relacionadas a este pigmento: 537cm^{-1} e 668cm^{-1} . No espectro do amarelo cádmio, notam-se bandas referentes a esse composto, como 302cm^{-1} e 612cm^{-1} . Já no amarelo cromo medido, todas as bandas identificadas estão ligadas à barita, 537cm^{-1} , 618cm^{-1} e 987cm^{-1} .

Figura 5.2: Espectro Raman do pigmento em pó azul cerúleo levado ao LNLS.

5.1.3 Discussão

Pelos resultados de EDXRF e espectroscopia Raman, nota-se que o pigmento de nome Amarelo Cromo Médio da fabricante Cornelissen & Son não contém o composto PbCrO_4 , típico do amarelo cromo; os resultados indicam se tratar de uma mistura de pigmentos à base de cádmio com barita, provavelmente com o intuito de obter um tom de amarelo semelhante ao amarelo cromo original. O nome incorreto atribuído a esse pigmento pode ser explicado ou por um engano ao catalogá-lo (já que o mesmo adveio de uma doação) ou por o fabricante ter utilizado um nome fantasia que se refere à tonalidade da substância e não ao composto em si. Isto demonstra a necessidade de se caracterizar profundamente materiais artísticos.

Os espectros de EXDRF e espectroscopia Raman para o pigmento amarelo de cádmio estudado indicam a presença desta substância, além de zinco na forma de branco de zinco

ou ZnS . No azul cerúleo, foi possível confirmar a presença deste pigmento por ambas as técnicas. Já quanto ao azul cobalto, o EDXRF não foi capaz de detectar alumínio na amostra e a espectroscopia Raman produziu somente ruído; ainda assim, como havia sinal intenso de linhas características do cobalto e ausência de elementos como estanho, trabalha-se com a hipótese de que neste caso trata-se realmente do pigmento azul de cobalto.

5.2 Amostras empregadas no experimento na câmara projetada

Para o experimento na câmara projetada neste mestrado, foram adquiridos materiais próprios e em maior quantidade: obtiveram-se pigmentos em pó da marca alemã Kremer e tubos de tinta a óleo da marca Rembrandt; este último fabricante foi selecionado por constar no inventário da Casa Portinari sobre os materiais utilizados pelo pintor. A exceção foram os produtos de amarelo de cromo: por conter chumbo, sua fabricação tem sido cada vez menor e em muitos países, como os EUA, a comercialização de tintas com certo teor de chumbo é proibida [95]. Por isso, encontraram-se apenas produtos de outra marca, a italiana Maimeri. A tabela 5.5 contém os produtos utilizados, os seus nomes comerciais, o código utilizado pelas empresas e o seu nome genérico de índice de cor (*Colour Index Generic Name* - *CIGN*).

Tabela 5.5: Pigmentos em pó e tintas a óleo utilizados no experimento na câmara projetada

	Nome Comercial	Fabricante	CIGN
Pigmento em pó	Amarelo de Cromo Limão	Maimeri	PY34
	Amarelo de Cádmio N° 4 Claro	Kremer	PY35
	Azul de Cobalto Médio	Kremer	PB28
	Azul de Cobalto Cerúleo	Kremer	PB35
	Branco de Zinco	Kremer	PW4
Tubo de tinta a óleo	Amarelo de Cromo Limão	Maimeri	PY34
	Amarelo de Cádmio Claro	Rembrandt	PY35
	Azul de Cobalto Claro	Rembrandt	PB28
	Azul Cerúleo	Rembrandt	PB35
	Branco de Zinco	Rembrandt	PW4

Por motivos de clareza, a partir dessa seção será utilizada a nomenclatura *tubo* ou *tinta de tubo* para se referir ao material advindo dos tubos de tinta a óleo comerciais, e a

nomenclatura *pigmento* ou *pigmento em pó* para se referir ao pigmento em pó puro adquirido.

Produziram-se 6 amostras para cada tipo de material/substância, pois são três os ambientes aos quais elas serão expostas (câmara com lâmpada UV, com lâmpada incandescente e o controle) e em cada um deles deve haver duplicatas. Para as misturas, foi feita uma proporção aproximada de 1:1 em massa entre os azuis e o branco de zinco, auferida em uma balança digital de precisão. As amostras de tintas de tubo foram depositadas sobre lâminas de vidro para microscopia cortadas no formato 2,5cm por 2,5cm. O vidro foi selecionado por ser substrato em diversos trabalhos sobre envelhecimento de tintas [75, 96]. Para obter um filme uniforme de tinta, utilizaram-se fitas adesivas como uma canaleta (figura 5.3), auxiliando assim a passagem de forma uniforme da substância por meio de uma espátula. Empregaram-se três fitas adesivas coladas uma sobre a outra, fornecendo uma espessura máxima do filme de aproximadamente 100 μm .

Figura 5.3: Canaleta de fita adesiva utilizada para auxiliar na passagem uniforme de tinta sobre a lâmina.

Para o pigmento em pó misturado com óleo de linhaça, foi possível adquirir dois tipos de óleo de linhaça: *Boiled Linseed Oil* e o *Sun Bleached Linseed Oil* da marca Talens. Optou-se por utilizar a variante *Boiled Linseed Oil*, já que o óleo alvejado *Sun Bleached Linseed Oil* pode amarelar com o tempo e assim interferir nas medidas [41, 73].

Para produzir essas amostras, o pigmento em pó foi depositado sobre uma tábua de vidro e, com o auxílio de um pipetador, o óleo foi acrescentado. Misturou-se o pó ao líquido com auxílio de uma espátula, até chegar na consistência almejada, semelhante à tinta encontrada nos tubos comerciais. Nesse ponto, passou-se a utilizar uma moleta (moedor de pigmentos) em movimentos circulares para macerar a mistura, tornando-a mais homogênea (figura 5.4). Esse procedimento é semelhante ao processo descrito anteriormente de moagem manual, exceto que utilizou-se o lado liso do vidro e não o jateado. Essa opção foi feita pois, em testes anteriores, consumiu-se uma quantidade muito grande de pigmento já que uma parte considerável do mesmo ficava preso nos poros do vidro jateado.

Cada pigmento exigiu uma quantidade diferente de óleo para chegar na mesma consistência, conforme era esperado [41, 73]: as tintas de amarelo de cromo, amarelo de cádmio, e azul cobalto com branco de zinco possuíam proporção em massa de cerca de 25% de óleo; azul cobalto à 30%; e azul cerúleo e azul cerúleo com branco de zinco à 18%.

Figura 5.4: Etapas da preparação da tinta de pigmento em pó misturado com óleo de linhaça: a) seleção e pesagem da quantidade desejada de pigmento (no caso, amarelo de cromo limão); b) mistura gradativa do pó com o óleo; c) e d) utilização da moleta em movimentos circulares para homogenização da tinta.

Logo após a fabricação da tinta, prosseguiu-se à pintura das lâminas de vidro de 2,5cm por 2,5cm de maneira idêntica ao processo realizado com as amostras de tubo. Para a secagem, as amostras foram colocadas dentro de uma capela com fluxo horizontal laminar.

Após a secagem dessas amostras, no entanto, muitas encontraram-se mofadas. Houve indicativo visual do surgimento de fungo em todas as amostras de óleo de linhaça com pigmentos azuis, além de sinais de craquelamento nas amostras de amarelo cromo. Com isso, essas amostras foram refeitas com a adição de uma gota de óleo de cravo, conhecido por ser anti-fúngico [41]. A adição do óleo de cravo representou menos de 0,8% na massa final das tintas refeitas. Após a secagem, as amostras de azul de cobalto e azul cerúleo novamente foram infestadas; as demais não apresentaram avarias ou sinais visuais de mofo. Em especial, foi possível fabricar apenas 4 amostras de azul cobalto com branco de zinco.

Por fim, a nomenclatura dada para as amostras neste experimento é apresentada na tabela 5.6. Os resultados da caracterização feita nestes pigmentos e tintas são apresentados na seção 5.2.

A seguir, os resultados da caracterização feita nestes pigmentos e tintas (presentes na tabela 5.5) são apresentados.

Tabela 5.6: Nomenclatura dada às amostras do experimento na câmara projetada

Amostra	Tipo de Tinta	Sigla	Numeração
Amarelo Cádmio	Pigmento em pó com óleo	AmCdPO	1 a 6
Amarelo Cádmio	Tubo de tinta comercial	AmCdTubo	1 a 6
Amarelo Cromo	Pigmento em pó com óleo	AmCrPO	1 a 7
Amarelo Cromo	Tubo de tinta comercial	AmCrTubo	8 a 13
Azul Cobalto	Tubo de tinta comercial	AzCobPO	1 a 6
Azul Cobalto com Branco de Zinco	Pigmento em pó com óleo	CobZnPO	8 a 13
Azul Cobalto com Branco de Zinco	Tubo de tinta comercial	CobZnTubo	1 a 6
Azul Cerúleo	Tubo de tinta comercial	AzCerPO	1 a 6
Azul Cerúleo com Branco de Zinco	Pigmento em pó com óleo	CerZnPO	8 a 12
Azul Cerúleo com Branco de Zinco	Tubo de tinta comercial	CerZnTubo	1 a 6

5.2.1 EDXRF

Realizou-se a caracterização inicial destes materiais por meio de EDXRF por se tratar de uma técnica multielementar, o que permite realizar um primeiro diagnóstico sobre possíveis pigmentos presentes nas amostras a partir dos elementos detectados. Isto auxilia na análise das demais técnicas, que dependem de padrões de referência para comparação.

Obtiveram-se espectros de EDXRF dos materiais estudados neste trabalho com o equipamento portátil, com a mesma tensão de 30kV e corrente de $10\mu\text{A}$ aplicada anteriormente. Por estarem na forma de pó, pastilharam-se os pigmentos para facilitar a medida; a exceção foi o branco de zinco, medido dentro de um plástico envoltório que não possuía elementos detectáveis por esta técnica. Os elementos detectados nas amostras de pigmentos em pó encontram-se na tabela 5.7.

Tabela 5.7: Elementos detectados pela técnica de EDXRF nos pigmentos em pó

Pigmento em pó	Elementos Detectados																
	Al	Si	S	Cl	Ar	Sc	Ca	Cr	Fe	Co	Zn	Ag	Cd	Sn	Sb	Ba	Pb
Amarelo Cádmio			X		X						X	X	X				
Amarelo Cromo			X		X			X				X			X	X	X
Azul Cobalto	X	X		X	X		X		X	X	X	X					
Azul Cerúleo					X			X	X	X	X	X		X		X	
Branco de Zinco				X	X	X			X		X	X				X	

No espectro EDXRF do pigmento amarelo de cádmio, detectaram-se picos característicos de Cd, S e Zn, condizentes com a composição esperada do pigmento (*CdS*); a presença do zinco pode estar associada a uma adição de branco de zinco (*ZnO*) e/ou sulfeto de zinco (*ZnS*), sendo este último presente no pigmento amarelo-de-cádmio-zinco de CIGN PY35, mesmo código fornecido pela fabricante Kremer para o pigmento estudado.

O espectro EDXRF do amarelo de cromo possui picos pronunciados ligados ao Cr e Pb, além de linhas características de Ba, Sb e S (figura 5.5). Os dois primeiros elementos citados são coerentes com a substância $PbCrO_4$. O antimônio é um elemento que pode compor o pigmento amarelo de Nápoles juntamente com o chumbo, $Pb_3(SbO_4)$ [72]. A presença de Ba e S indica presença da barita ($BaSO_4$ [72]); o enxofre pode ainda estar associado à anglesita, $PbSO_4$.

Figura 5.5: Espectro obtido por EDXRF do pigmento em pó amarelo cromo em escala logarítmica.

No espectro do azul de cobalto, há linhas de emissão relativas ao cobalto (Co) assim como do alumínio (Al), ambos ligados à composição química deste pigmento ($CoAl_2O_4$ ou $CoO.Al_2O_3$ [72]). O zinco pode ser referente a uma mistura com branco de zinco ZnO , enquanto que o cálcio pode ser proveniente da adição de calcita ($CaCO_3$ [72]). O silício poderia estar associado ao pigmento azul ultramar ($Na_{8-10}Al_6Si_6O_{24}S_{2-4}$ [72]); a falta de linhas características do enxofre, no entanto, dificulta tal afirmação. A detecção de ferro pode advir do azul da Prússia (hexacianoferrato de ferro (III), $Fe_4[Fe(CN)_6]_3$ [72]) e/ou de uma contaminação ocorrida pela alta concentração de Co. Por último, o cloro pode também representar uma contaminação.

Para o caso do azul de cerúleo, ocorrem picos correspondentes a cobalto e estanho (Sn), elementos relacionados ao composto esperado para esse pigmento (Co_2SnO_4 ou $CoO.nSnO_2$ [72]). Novamente, há presença do zinco, possivelmente adicionado como ZnO , e do ferro, que pode estar ligado ao azul da Prússia ou ser um contaminante. O Ba poderia indicar a barita, mas não há picos característicos do enxofre. O cromo (Cr) pode estar associado a diversos pigmentos, como o óxido de cromo (Cr_2O_3 [72]) de coloração esverdeada, amarelo de zinco ($ZnCrO_4$ [72]) e o amarelo de bário ($BaCrO_4$ [72]); a adição deste composto pode ter ocorrido para a obtenção de um determinado tom, por exemplo.

Por fim, o pigmento de branco de zinco analisado possuía picos característicos de Cl, Sc, Fe, Ba e Zn, sendo a área maior nesse último elemento. O Zn está associado ao ZnO esperado para este pigmento. Novamente, o espectro possui linhas características do bário sem que haja emissão de linhas relacionadas ao enxofre, o que dificulta a hipótese de haver barita ou ainda litopone ($ZnS + BaSO_4$ [72]). Como ferro, cloro e escândio não estão ligados a pigmentos de coloração branca, a hipótese sugerida é de contaminação.

Tabela 5.8: Elementos detectados pela técnica de EDXRF nos tubos de tinta

Tinta de tubo sobre vidro	Elementos Detectados																			
	Al	Si	S	Cl	Ar	K	Ca	Cr	Fe	Co	Zn	As	Zr	Mo	Ag	Cd	Sn	Sb	Ba	Pb
Amarelo Cádmio			X		X						X	X	X	X	X	X			X	
Amarelo Cromo			X		X				X		X				X			X	X	X
Azul Cobalto	X			X	X		X		X	X	X	X	X	X	X					
Azul Cobalto + Branco de Zinco	X			X	X		X		X	X	X	X	X	X	X					
Azul Cerúleo		X	X		X		X	X	X	X	X	X	X	X	X		X		X	
Azul Cerúleo + Branco de Zinco			X	X	X		X	X	X	X	X	X	X	X	X		X		X	
Lâmina de vidro		X	X	X	X	X	X		X			X	X	X	X					

A tabela 5.8 apresenta os elementos cujas linhas características foram detectadas nas amostras de tintas comerciais de tubo depositadas sobre lâmina de vidro. O vidro possuía linhas de emissão características dos elementos silício (Si), enxofre (S), cloro (Cl), potássio (K), cálcio (Ca), ferro (Fe), arsênio (As), zircônio (Zr) e molibdênio (Mo). Por vezes, esses picos podem aparecer na análise das amostras de tinta sobre vidro por conta deste último material. Notavelmente, arsênio, zircônio e molibdênio são detectados em todas as amostras, exceto na tinta de tubo de amarelo cromo, podendo indicar uma camada mais espessa desta última amostra.

A tinta de tubo de amarelo cádmio apresenta picos referentes aos elementos S, Zn, Cd e Ba (figura 5.6). De forma semelhante ao pigmento de mesmo nome, o cádmio e o enxofre podem formar o composto CdS esperado; o zinco pode advir do branco de zinco ZnO ou do ZnS , compondo o pigmento amarelo-de-cádmio-zinco. A diferença foi a detecção de bário, que pode provir da barita, $BaSO_4$.

O amarelo cromo na forma de tinta comercial apresenta elementos também detectados no pigmento em pó, como S, Cr, Sb, Ba e Pb, que podem compor as substâncias $PbCrO_4$, $PbSO_4$, $BaSO_4$ e $Pb_3(SbO_4)$. No espectro da tinta de tubo, ainda há a presença de linhas características do zinco; este elemento pode compor o branco de zinco ZnO , o litopone ($ZnS + BaSO_4$ [17]) e/ou o amarelo de zinco ($ZnCrO_4$).

Detectaram-se na tinta de tubo azul cobalto elementos semelhantes aos encontrados no pigmento em pó analisado: Al, Cl, Ca, Fe, Co e Zn. Possíveis materiais que compõe essa

Figura 5.6: Espectro obtido por EDXRF da tinta de tubo amarelo cádmio em escala logarítmica.

tinta são, portanto, o próprio azul cobalto, branco de zinco e a calcita. O ferro pode ser uma contaminação ou compor o azul da Prússia. Com a adição de tinta de branco de zinco, a única diferença entre os espectros é a maior intensidade das linhas características do zinco em detrimento das demais.

Por último, no azul cerúleo na versão tubo de tinta encontraram-se linhas referentes ao S, Ca, Cr, Fe, Co, Zn, Sn e Ba. Estes elementos podem compor o azul cerúleo, branco de zinco, barita, litopone, óxido de cromo, amarelo de zinco e amarelo de bário. Novamente, o ferro pode advir do azul da Prússia ou ser um contaminante. Assim como no caso anterior do azul de cobalto, a mistura das tintas de tubo de azul cerúleo com branco de zinco produziu um espectro semelhante à tinta pura, mas com picos relacionados ao zinco mais intensos.

5.2.2 XRD

Outra técnica utilizada na caracterização foi a difração por raios-X, a partir da qual obteve-se a estrutura cristalina da amostra, seus parâmetros de rede e a porcentagem em massa dessa fase na amostra. Como o XRD permite identificar compostos cristalinos, esta técnica complementa a análise elementar feita com EDXRF. Além disso, alguns pigmentos possuem formas cristalinas diferentes que estão ligadas a processos de degradação: o amarelo cromo monoclinico é mais estável em relação ao ortorrômbico [75], e a forma anatase do branco de titânio (TiO_2) é suscetível à degradação, ao contrário da forma rutilo [97]. No caso de haver mais de uma fase nestes pigmentos, é interessante saber qual é a porcentagem em massa destas fases, em especial no caso do amarelo cromo a fim de compreender se a forma cristalina majoritária é aquela ligada à maior velocidade de degradação.

Para essas medidas, empregou-se o equipamento Discovery D8 da Bruker do Laboratório

Tabela 5.9: Referências utilizadas para difração de raios X

Composto	Sistema	Grupo de Espaço	ICSD	a (Å)	b (Å)	c (Å)
CdS	Hexagonal	P63mc	154186	4,1365(3)	4,1365(3)	6,7160(4)
PbCrO ₄	Ortorrômico	Pnma	26484	8,67(3)	5,59(1)	7,13(2)
PbCrO ₄	Monoclínico	P121/n	28386	7,145(4)	7,436(4)	6,795(4)
Al ₂ CoO ₄	Cúbico	Fd-3mS	1619	8,095(1)	8,095(1)	8,095(1)
Al ₂ O ₃	Romboedro	R-3cH	9770	4,7607(9)	4,7607(9)	12,9947(17)
SnO ₂	Tetragonal	P42/mnm	9163	4,7380(1)	4,7380(1)	3,1865(2)
Co ₂ SnO ₄	Cúbico	Fd-3mS	24119	8,6440	8,6440	8,6440
Co ₃ O ₄	Cúbico	Fd-3mS	36256	8,072(3)	8,072(3)	8,072(3)
ZnO	Hexagonal	P63mc	26170	3,24986(1)	3,24986(1)	5,20662(1)
CaCO ₃	Romboedro	R-3cH	18164	4,9930(3)	4,9930(3)	16,9169(20)

de Cristalografia do IFUSP com feixe linha e radiação $K\alpha$ de um alvo de cobre. Identificaram-se as fases destas amostras pelo software EVA e o refinamento Rietveld foi realizado no software TOPAS, permitindo a quantificação das fases em porcentagem de massa dessas substâncias. Os padrões utilizados encontram-se na tabela 5.9 com os valores de parâmetros de rede e seus códigos na base de dados ICSD (*Inorganic Crystal Structure Database*) para referência.

Tabela 5.10: Resultados obtidos para a difração de raios X dos pigmentos em pó

Pigmento em pó	% fase	Fase	Sistema	Grupo de Espaço	Parâmetros de rede		
					a (Å)	b(Å)	c(Å)
Amarelo Cádmio	100,0	<i>CdS</i>	Hexagonal	P63mc	4,088	4,088	6,649
Amarelo Cromo	88,5	PbCrO ₄	Ortorrômico	Pnma	8,568	5,510	7,054
	11,5	PbCrO ₄	Monoclínico	P121/n	6,928	7,435	6,852
Azul Cobalto	87,4	<i>Al₂CoO₄</i>	Cúbico	Fd-3mS	8,102	8,102	8,102
	12,6	<i>Al₂O₃</i>	Romboedro	R-3cH	4,762	4,762	13,000
Azul Cerúleo	4,5	<i>SnO₂</i>	Tetragonal	P42/mnm	4,738	4,738	3,187
	90,1	<i>Co₂SnO₄</i>	Cúbico	Fd-3mS	8,643	8,643	8,643
	5,4	<i>Co₃O₄</i>	Cúbico	Fd-3mS	8,099	8,099	8,099
Branco de Zinco	100,0	ZnO	Hexagonal	P63mc	3,251	3,251	5,208

Os resultados obtidos para os pigmentos em pó constam na tabela 5.10. Dentre as análises feitas, somente o amarelo de cádmio (figura 5.7) e o branco de zinco apresentam uma única fase, ambas correspondentes ao composto esperado (*CdS* e *ZnO* respectivamente). O sulfeto de cádmio pode apresentar duas formas cristalinas diferentes: hexagonal (greenockita) e cúbica (hawleyita). Várias pesquisas apontam o pigmento amarelo de cádmio na forma hexagonal [98, 99], a mesma encontrada em nossa análise.

O pigmento em pó amarelo de cromo estudado possui uma fase tanto ortorrômica (88,5

Figura 5.7: Difratoograma do pigmento em pó amarelo cádmio. Todos os picos foram identificados como sendo referentes ao CdS hexagonal.

%) quanto monoclinica (11,5 %) de $PbCrO_4$, o que poderia indicar uma maior suscetibilidade à fotodegradação.

No caso dos pigmentos em pó azuis, nota-se a presença de impurezas. Embora a fórmula deste pigmento conste no catálogo da Kremer como sendo $CoO \cdot nSnO_2$ [5], o azul de cerúleo analisado apresenta três fases distintas: 90,1% de espinélio de estanho de cobalto Co_2SnO_4 , 5,4 % de Co_3O_4 e 4,5 % de SnO_2 ; as mesmas fases para este pigmento da fabricante Kremer foram identificadas no trabalho em [5].

O azul de cobalto possui 87,4% de aluminato de cobalto, Al_2CoO_4 , e 12,6% de alumina, Al_2O_3 . A alumina pode advir do processo de fabricação do pigmento, explicitado na seção 4.1.3. Na mesma pesquisa citada no parágrafo anterior [5], analisaram-se os pigmentos *azul cobalto claro* e *azul cobalto escuro* da fabricante Kremer por difração de raios-X. Ambos os pigmentos são descritos como $CoO \cdot Al_2O_3$ no catálogo da Kremer, no entanto, os difratogramas demonstraram que o pigmento azul cobalto escuro não continha fases inorgânicas conhecidas de cobalto e alumínio, não sendo identificada sua composição [5]. Por outro lado, os dados de XRD do azul cobalto claro confirmaram que o reagente adquirido pelo grupo continha espinélio de aluminato de cobalto $CoAl_2O_4$ como fase principal e óxidos metálicos Al_2O_3 e CoO como fases secundárias [5], de forma semelhante aos resultados encontrados neste mestrado.

A tabela 5.11 apresenta os dados de XRD obtidos para as amostras de tinta de tubo sobre vidro. A tinta de amarelo cromo possuía as mesmas fases de $PbCrO_4$ em proporções semelhantes às encontradas no pigmento em pó: 86,4% de fase ortorrômbica e 13,6% monoclinica. O azul de cobalto na versão tubo de tinta apresentou 85,6% em massa de Al_2CoO_4

Tabela 5.11: Resultados obtidos para a difração de raios X das tintas de tubo

Tubo de Tinta	%fase	Fase	Sistema	Grupo de Espaço	Parâmetros de rede		
					a	b	c
Amarelo Cádmio	100	CdS	Hexagonal	P63mc	4,127	4,127	6,704
Amarelo Cromo	86,4	$PbCrO_4$	Ortorrômbico	Pnma	8,566	5,511	7,052
	13,6	$PbCrO_4$	Monoclínico	P121/n	6,923	7,438	6,852
Azul Cobalto	85,6	$CoAl_2O_4$	Cúbico	Fd-3mS	8,092	8,092	8,092
	14,4	$CaCO_3$	Romboedro	R-3cH	5,000	5,000	17,043
Azul Cobalto + Branco de Zinco	16,0	ZnO	Hexagonal	P63mc	3,251	3,251	5,209
	68,6	$CoAl_2O_4$	Cúbico	Fd-3mS	8,096	8,096	8,096
	15,4	$CaCO_3$	Romboedro	R-3cH	5,003	5,003	17,062
Azul Cerúleo	6,5	SnO_2	Tetragonal	P42/mnm	4,740	4,740	3,189
	55,0	Co_2SnO_4	Cúbico	Fd-3mS	8,648	8,648	8,648
	8,9	Co_3O_4	Cúbico	Fd-3mS	8,104	8,104	8,104
	29,6	$CaCO_3$	Romboedro	R-3cH	5,005	5,005	17,057
Azul Cerúleo + Branco de Zinco	21,1	ZnO	Hexagonal	P63mc	3,251	3,251	5,208
	3,0	SnO_2	Tetragonal	P42/mnm	4,739	4,739	3,188
	41,9	Co_2SnO_4	Cúbico	Fd-3mS	8,645	8,645	8,645
	12,7	Co_3O_4	Cúbico	Fd-3mS	8,151	8,151	8,151
	21,3	$CaCO_3$	Romboedro	R-3cH	5,003	5,003	17,050

e 14,4% de carbonato de cálcio; ao contrário do pigmento da marca Kremer, não foi identificada uma fase de alumina. A mistura desta tinta com branco de zinco resultou em uma fase adicional de 16,0% em massa de ZnO ; no entanto, esperava-se obter uma porcentagem mais próxima a 50% já que estas tintas foram misturadas em uma proporção 1:1 em massa.

A tinta de tubo azul cerúleo demonstrou ter as fases SnO_2 , Co_2SnO_4 e Co_3O_4 , também encontradas no pigmento cerúleo, além de $CaCO_3$. De maneira semelhante ao ocorrido com a tinta azul cobalto, a mistura com branco de zinco gerou uma fase de 21,1% de ZnO . Isso pode significar que o ajuste com o refinamento Rietveld não foi satisfatório ou que a tinta de branco de zinco possuía em massa menos ZnO que o esperado.

A tinta amarelo de cádmio apresentou uma singularidade em seu difratograma: os picos pareciam estar duplicados em uma primeira inspeção visual, conforme figura 5.8. No TOPAS, foi possível ajustar apenas uma fase, referente ao CdS hexagonal. Realizaram-se novas medidas de três amostras de tinta de tubo amarelo cádmio no mesmo equipamento, que produziram o mesmo resultado. A figura 5.9 apresenta estas novas medidas e referências para comparação. Comparando-se os dados experimentais com as referências de CdS hexagonal PDF 411049 (CdS -Hex) e de CdS Hexagonal simulado no software PowderCell (CdS -PwC), nota-se que dentre os picos “duplicados”, o que mais se assemelha é o da esquerda, com 2θ menor. Esta é a fase identificada como CdS hexagonal pelo TOPAS. Observa-se ainda que há certa discrepância entre as intensidades relativas dos picos dessa fase com as referências.

Como hipótese para o aparecimento dos demais picos, que possuem sempre maior 2θ

Figura 5.8: Difratograma da tinta em tubo amarelo cádmio.

Figura 5.9: Comparação entre o difratograma de três amostras de tinta em tubo amarelo cádmio com as referências de CdS hexagonal PDF 411049 (CdS-Hex), CdS Hexagonal simulado (CdS-PwC), zinco simulado na rede de CdS hexagonal no lugar do Cd (Zn(Cd)S-PwC) e ZnS hexagonal PDF 100434 (ZnS-Hex). As intensidades foram normalizadas a 100%.

em relação à fase de CdS e por consequência menor distância interplanar d , sugere-se a substituição do cádmio por zinco na rede de CdS. Isso pode ser justificado pelo fato de haver sido detectado zinco pela técnica de EDXRF. Além disso, o zinco possui raio iônico menor que o cádmio; logo, se o cádmio for substituído por zinco, espera-se que a rede diminua, o que explicaria o fato de que estes picos possuem sistematicamente d menor do que a fase de CdS hexagonal. Realizou-se outra simulação no PowderCell na qual o cádmio foi substituído pelo zinco na rede de CdS hexagonal utilizando os parâmetros de rede deste último. Este resultado é indicado na figura 5.9 como Zn(Cd)S-PwC. Nota-se que há um bom acordo entre o posicionamento desta simulação em 2θ em relação aos picos experimentais

da tinta. Há, contudo, divergência quanto às intensidades relativas, em especial no pico próximo a $2\theta = 27^\circ$. Uma outra hipótese seria a presença do ZnS neste difratograma. Na figura 5.9, adicionou-se também uma referência de ZnS hexagonal PDF 100434; observa-se, contudo, que pela falta do pico intenso em aproximadamente $2\theta = 30,5^\circ$, é pouco provável que este composto tenha sido detectado. Por fim, salienta-se que estas são hipóteses: para melhor explorar este caso, sugere-se futuramente simular a substituição de Cd por Zn na rede com outros programas de cristalografia mais apropriados para este fim e então realizar um refinamento Rietveld mais completo incluindo-se todas estas fases.

5.2.3 Espectroscopia Raman

Os materiais também foram caracterizados por espectroscopia Raman: com esta técnica, obtêm-se informações moleculares de compostos orgânicos ou inorgânicos presentes nas amostras, complementando os dados obtidos sobre seus elementos químicos componentes por EDXRF e as fases cristalográficas por XRD. Além disso, pode-se caracterizar os ligantes orgânicos presentes nas tintas, como o próprio óleo de linhaça.

Empregou-se o laser de 785 nm, potência de 131 mW e lente de distância focal de 7 mm. Devido à intensa fluorescência da maioria destes materiais, os espectros foram tratados com a retirada de linha de base pela operação *Auto-baseline 2* oferecida pelo software de aquisição de dados do instrumento. Para caracterizar os pigmentos em pó, colocaram-se estes materiais em um porta amostras de vidro o qual é acoplado a um acessório do equipamento Raman próprio para medidas em pó. Os espectros resultantes encontram-se na figura 5.10.

A tabela 5.12 apresenta as bandas destes espectros e possíveis materiais detectados. Nota-se a presença de bandas de luminescência relativas ao vidro em todos os espectros, em 1358cm^{-1} , com exceção do amarelo cromo que possuía sinal intenso do próprio pigmento.

Retirando-se o sinal referente ao vidro, as demais bandas do branco de zinco (328 cm^{-1} , 377 cm^{-1} e 435 cm^{-1}) concordaram com a referência [89] (331 cm^{-1} , 383 cm^{-1} e 438 cm^{-1}) dentro da resolução do aparelho, de cerca de $8\text{-}10\text{ cm}^{-1}$. As bandas 301 cm^{-1} e 600 cm^{-1} do amarelo de cádmio coincidem com as da referência [89], 304 cm^{-1} e 609 cm^{-1} ; alguns sinais significativos do amarelo de cádmio aqui analisado, como 209 cm^{-1} e 562 cm^{-1} , não são compatíveis com os materiais listados em [89]. A banda em 995 cm^{-1} pode indicar barita ou litopone; como somente uma banda com fraca intensidade deste composto foi identificada, esta sugestão encontra-se na tabela 5.12 entre parênteses.

O amarelo cromo possui cinco bandas em acordo com a referência [89]: 340 cm^{-1} , 355 cm^{-1} , 375 cm^{-1} , 402 cm^{-1} e 840 cm^{-1} ; a intensidade relativa das duas primeiras, contudo, difere de [89]. Existem outros sinais intensos, como 1268 cm^{-1} , 1361 cm^{-1} , 1610 cm^{-1} , que não constam na base de dados de [89]. As bandas 135 cm^{-1} , 433 cm^{-1} , 602 cm^{-1} , e 970 cm^{-1} poderiam se referir às seguintes bandas do composto anglesita (PbSO_4): 132 cm^{-1} , 448 cm^{-1} ,

Figura 5.10: Espectros Raman dos pigmentos estudados.

605 cm^{-1} e 977 cm^{-1} ; como há certa discrepância entre algumas bandas (por exemplo, 433 cm^{-1} contra o sinal intenso de 448 cm^{-1} na anglesita), esse material foi declarado entre parênteses na tabela 5.12.

O azul cobalto apresenta duas bandas (199 cm^{-1} e 511 cm^{-1}) que coincidem com as da referência [89]: 203 cm^{-1} e 512 cm^{-1} . Não foi identificado outro composto que possa explicar as bandas fracas 407 cm^{-1} e 613 cm^{-1} . Ocorre algo semelhante com o azul cerúleo: os sinais em 486 cm^{-1} , 530 cm^{-1} e 668 cm^{-1} relacionam-se com os da referência para este pigmento,

Tabela 5.12: Bandas detectadas nos espectros Raman das amostras de pigmento em pó e possíveis materiais detectados

Amostra	Números de onda (cm ⁻¹) e intensidades relativas	Materiais detectados
Vidro (porta amostra)	488m(br), 803w, 1141w, 1358vs(br), 1530m, 1660m, 1903m	
Branco de zinco	328w, 377w, 435m, 489w(sh), 804w, 1143w, 1356vs(sh), 1525m, 1659m	Branco de zinco, vidro
Amarelo de Cádmio	123w, 146w, 209s, 301s, 347w(sh), 473w, 562m, 600m, 693w, 745w, 817w, 995w, 1128w, 1355vs, 1520w, 1655w, 1904w	Amarelo de Cádmio, vidro, (barita, litopone)
Amarelo Cromo	135w, 340s, 355w(sh), 375m, 402w, 433w, 602w, 840vs, 970m, 1268s(br), 1361m(br), 1610m(br)	Amarelo cromo, (anglesita)
Azul Cobalto	199w, 407w, 511m, 613w, 1356vs(br), 1525w, 1654w, 1900w	Azul cobalto, vidro
Azul Cerúleo	125w, 175w, 344w, 486w, 530m, 668vs, 985w, 1356vs(br), 1525w, 1655w, 1902w	Azul cerúleo, vidro, (barita, litopone)

contudo, outras bandas menos intensas como 125 cm^{-1} , 175 cm^{-1} e 344 cm^{-1} não foram identificadas dentro dessa base de dados. A presença de sinal em 985 cm^{-1} pode indicar presença de barita ou litopone, que possuem sinal muito intenso em 988 cm^{-1} e 985 cm^{-1} , respectivamente.

A figura 5.11 apresenta os espectros de óleo e de uma amostra seca de pigmento misturado à óleo depositado sobre lâmina de vidro. Essas medidas foram feitas sem porta-amostras, com a lâmina montada sobre uma mesa própria para medições Raman e distante 7mm da lente utilizada. A tabela 5.13 contém as bandas e possíveis materiais detectados para o caso das amostras de pigmento com óleo de linhaça sobre lâmina de vidro.

Figura 5.11: Exemplos de espectros Raman das amostras de pigmento com óleo de linhaça sobre lâmina de vidro.

O óleo de linhaça utilizado possui concordância entre suas bandas (867 cm^{-1} , 971 cm^{-1} , 1266 cm^{-1} , 1302 cm^{-1} , 1438 cm^{-1} , 1656 cm^{-1} , 1745 cm^{-1}) e as da referência [94] para os óleo

Tabela 5.13: Bandas detectadas nos espectros Raman das amostras de pigmento em pó com óleo de linhaça sobre lâmina de vidro e possíveis materiais detectados

Amostra	Números de onda (cm ⁻¹) e intensidades relativas	Materiais detectados
Lâmina de vidro	377w, 487w, 730w(br), 1060w, 1168m, 1223w, 1355vs(br), 1574w, 1608w, 1888w	
Óleo de linhaça	724w, 867m, 971w, 1022w, 1071m, 1082m, 1266s, 1302m, 1438s, 1656vs, 1745w	Óleo de linhaça fresco
Amarelo de Cádmio	127w, 148w, 210s, 305vs, 560m, 608m, 689w, 744w, 820w, 871m, 985w, 1070m, 1301m, 1437s, 1654w, 1732w	Amarelo de Cádmio, óleo de linhaça env. (barita, litopone)
Amarelo Cromo	138w, 342s, 377m, 404w, 602w, 843vs, 972w, 1272s(br), 1362m(br), 1611m(br)	Amarelo cromo, (anglesita)
Azul Cobalto + Branco de Zinco	201m, 325w, 410s, 436s, 513vs, 616w, 762w, 865w(br), 1076m, 1303m, 1437s, 1646m(br), 1740w	Azul cobalto, óleo de linhaça envelhecido, Branco de zinco
Azul Cerúleo + Branco de Zinco	344w, 436m, 489w, 533m, 670vs, 867w, 1079m, 1302m, 1438m, 1644w, 1742w	Azul cerúleo, óleo de linhaça envelhecido, Branco de zinco

de linhaça fresco e envelhecido. O maior diferencial entre os sinais do óleo de linhaça fresco e envelhecido é a relação entre as bandas 1265 cm^{-1} e 1302 cm^{-1} : no fresco, a primeira banda é mais intensa que a segunda; ocorre o contrário no envelhecido (figura 5.12). Como no óleo de linhaça estudado a banda 1302 cm^{-1} é menos intensa que a 1266 cm^{-1} , associou-se este material com o óleo fresco da referência [94].

Figura 5.12: Espectros Raman de óleo de linhaça fresco (*fresh linseed oil*) e envelhecido (*aged linseed oil*). Retirado de [94].

Como se tratam dos mesmos pigmentos em pó, as principais diferenças entre as bandas das tabelas 5.12 e 5.13 são a falta do sinal do vidro nesta última e a inclusão de bandas relativas ao óleo de linhaça (exceto no amarelo cromo, que possui sinal do pigmento muito intenso). Algumas bandas fracas presentes na tabela 5.12 não constam nestas medidas de

pigmentos com óleo, como as bandas 985 cm^{-1} do azul cerúleo ou a 355 cm^{-1} do amarelo cromo. Por último, alguns sinais apresentam certo deslocamento dentro da resolução do aparelho, por exemplo na banda 600 cm^{-1} para o pó de amarelo de cádmio e 608 cm^{-1} para a mistura com óleo de linhaça.

Observa-se que algumas bandas da tabela 5.13 coincidem com as referentes ao óleo de linhaça, como no caso da amostra de azul de cerúleo com branco de zinco: 867 cm^{-1} , 1079 cm^{-1} , 1302 cm^{-1} , 1438 cm^{-1} , 1644 cm^{-1} e 1742 cm^{-1} . O óleo fresco, contudo, possui sinal intenso em 1266 cm^{-1} que não aparece claramente no espectro da amostra analisada. Conforme discussão anterior, o óleo de linhaça quando envelhecido possui essa banda menos intensa em relação à banda 1302 cm^{-1} , o que explica sua ausência nos espectros. Todas as amostras da tabela 5.13 que acusaram presença de óleo de linhaça não tinham banda em 1266 cm^{-1} intensa, e por consequência o material foi identificado como sendo óleo de linhaça envelhecido.

Os espectros Raman das amostras de tinta de tubo sobre lâmina de vidro podem ser consultados na figura 5.13; a tabela 5.14 apresenta as bandas e materiais detectados.

Tabela 5.14: Bandas detectadas nos espectros Raman das amostras de tinta de tubo sobre lâmina de vidro e possíveis materiais detectados

Amostra	Números de onda (cm^{-1}) e intensidades relativas	Materiais detectados
Amarelo de Cádmio	127w, 146w, 212s, 237w, 308vs, 560m, 620m, 695w, 743w, 840w, 870w, 988w, 1065m, 1083m, 1298s, 1438vs, 1640w	Amarelo de Cádmio, óleo de linhaça env. (barita, litopone)
Amarelo Cromo	340s, 378m, 405w, 842vs, 972w, 1299w(br), 1441w	Amarelo cromo, (anglesita)
Azul Cobalto	145w, 200w, 271w, 411m, 517m, 617w, 681w, 748m, 1085s, 1144w, 1305m, 1343vs, 1364vs, 1437vs, 1527m, 1651w, 1887w	Azul cobalto, calcita, ftalocianina azul, óleo de linhaça env.
Azul Cobalto + Branco de Zinco	150w, 199w, 277w, 410m, 436m, 515m, 618w, 681m, 748m, 1085vs, 1302m, 1341s, 1372s, 1439vs, 1528m, 1647w, 1895w	Azul cobalto, calcita, ftalocianina azul, óleo de linhaça env., Branco de zinco
Azul Cerúleo	149w, 191w, 277w, 485w, 531m, 671s, 711w, 747w, 988w, 1085s, 1367s, 1438s, 1528m, 1643w, 1883w	Azul cerúleo, calcita, ftalocianina azul, óleo de linhaça env., (barita, litopone)
Azul Cerúleo + Branco de Zinco	150w, 192w, 276w, 330w, 436m, 492w, 531w, 670s, 712w, 747w, 861w, 987w, 1085vs, 1304m, 1342m, 1369m, 1437s, 1528w, 1657w, 1746w	Azul cerúleo, calcita, ftalocianina azul, óleo de linhaça env., Branco de zinco, (barita, litopone)

A tinta de tubo de amarelo de cádmio possui bandas próximas ao amarelo de cádmio da referência [89]: 308 cm^{-1} e 620 cm^{-1} . Novamente aparecem sinais que não são explicados por essa base de dados, como 212 cm^{-1} e 560 cm^{-1} . Em especial, essas duas últimas bandas também são semelhantes às encontradas no pigmento amarelo de cádmio aqui analisado (209

Figura 5.13: Espectros Raman das amostras de tinta de tubo sobre lâmina de vidro.

cm^{-1} e 562 cm^{-1}). Isto pode indicar que todas estas bandas sejam referentes ao pigmento, e não foram detectadas pela referência [89]. A banda 988 cm^{-1} pode indicar presença de barita ou litopone neste composto. Esta amostra ainda possui bandas referentes ao óleo de linhaça envelhecido, como 870 cm^{-1} , 1065 cm^{-1} , 1083 cm^{-1} , 1298 cm^{-1} , 1438 cm^{-1} e 1640 cm^{-1} .

O amarelo cromo na versão tubo de tinta apresenta bandas semelhantes à referência para esse pigmento (340 cm^{-1} , 378 cm^{-1} , 405 cm^{-1} , 842 cm^{-1}) e a banda 972 cm^{-1} que

poderia ser referente à anglesita. Novamente, o sinal do pigmento é muito intenso e mascara o proveniente do óleo.

A tinta de azul cobalto possui as bandas características desse pigmento segundo [89]: 200 cm^{-1} e 517 cm^{-1} ; além do sinal do óleo de linhaça envelhecido: 1305 cm^{-1} , 1437 cm^{-1} , 1651 cm^{-1} . As bandas 681 cm^{-1} , 748 cm^{-1} , 1144 cm^{-1} , 1343 cm^{-1} e 1527 cm^{-1} indicam a presença do pigmento ftalocianina azul, que possui bandas em 681 cm^{-1} , 748 cm^{-1} , 1143 cm^{-1} , 1337 cm^{-1} e 1524 cm^{-1} , segundo [93]. Além disso, esta amostra possui um sinal intenso em 1085 cm^{-1} , típico da calcita [91]. A amostra de tinta de azul cobalto com branco de zinco possui espectro muito semelhante, com a adição da banda característica do branco de zinco (436 cm^{-1}).

A tinta de azul cerúleo apresenta bandas típicas deste pigmento de acordo com [89] (485 cm^{-1} , 531 cm^{-1} , 671 cm^{-1}), além de sinal proveniente do óleo (1438 cm^{-1} e 1643 cm^{-1}) e da ftalocianina (747 cm^{-1} e 1528 cm^{-1}); nota-se que há menos bandas referentes a esse último composto do que no caso anterior do azul cobalto de tubo. Há ainda uma banda forte em 1085 cm^{-1} referente à calcita e um sinal fraco em 988 cm^{-1} , que pode indicar barita ou litopone. Com a adição do branco de zinco, o espectro dessa amostra é acrescido da banda característica desta substância, 436 cm^{-1} .

5.2.4 FTIR

Os pigmentos em pó puderam ser caracterizados por FTIR em modo transmissão. Pastilhou-se este material com KBr (brometo de potássio) para que a medida fosse possível. Os dados de espectros de referência encontram-se na tabela 5.15. Os resultados obtidos para os pigmentos em pó analisados são apresentados na tabela 5.16.

Tabela 5.15: Referências de espectros FTIR utilizadas para análise dos materiais

Pigmento em pó	Números de onda (cm-1) e intensidades relativas	Tipo de FTIR	Ref.
Amarelo Cádmio	1171w(sh), 1086m, 986w, 797vw, 779vw, 634m, 609s, 518w, 458w(br), 397w(br), 237 m, 206w, 169m, 145w, 128m, 108w, 93m, 61m	ATR	[100]
Amarelo Cromo	1173w(sh), 1095sh, 1040vs, 967w, 853vs, 831vs, 627s, 595s, 453br, 383w, 374w, 150w, 127w, 104m, 89m, 82m	ATR	[100]
Azul Cobalto	1164w, 1091m, 1008w, 649s, 546vs, 472m, 392w, 266w, 234m, 224m, 133w, 122w, 113w, 97m, 83m	ATR	[100]
Azul Cerúleo	649m; 591s; 533s; 449s	DR	[101]
Branco de Zinco	501s; 475s; 450s	DR	[101]

Em geral, a análise dos espectros de FTIR foi mais complexa do que a espectroscopia Raman, sendo que várias bandas não puderam ser identificadas. Novamente, um dos pro-

Tabela 5.16: Bandas detectadas nos espectros FTIR das amostras de pigmento em pó e possíveis materiais detectados

Pigmento em pó	Números de onda (cm ⁻¹) e intensidades relativas	Materiais detectados
Amarelo Cádmio	621w, 879m, 1045s, 1087s, 1380w, 1454w, 1639br, 2360w, 2970w	Amarelo Cádmio
Amarelo Cromo	617s, 825vs, 860vs, 1119vs, 1387s, 1589m, 1631sh, 2357w	Amarelo Cromo
Azul Cobalto	505s, 555s, 663s, 748sh, 1045w, 1389w, 1639m, 2364w	Azul Cobalto
Azul Cerúleo	459s, 594s, 663w, 879w, 1045m, 1088w, 1385w, 1639m, 2360w, 2977w	Azul Cerúleo
Branco de Zinco	443vs, 829w, 1045w, 1385m, 1504m, 1558w, 1639w, 2364w	Branco de zinco

blemas encontrados foi a falta de uma base de dados mais extensa acerca destes materiais artísticos.

De todo modo, foi possível identificar bandas nestes compostos referentes aos pigmentos na literatura disponível. As bandas 621 cm^{-1} e 1087 cm^{-1} do amarelo cádmio analisado (figura 5.14a) estão provavelmente ligadas a este pigmento, que na referência [100] possui sinal em 609 cm^{-1} e 1086 cm^{-1} ; nota-se que há um *shift* considerável na primeira banda citada. O amarelo cromo estudado apresentou bandas em 617 cm^{-1} , 825 cm^{-1} , 860 cm^{-1} que podem ser referentes aos sinais típicos deste pigmento: 627 cm^{-1} , 831 cm^{-1} , 853 cm^{-1} , segundo [100].

As bandas do azul cobalto analisado 555 cm^{-1} e 663 cm^{-1} podem estar relacionadas ao sinal da referência em 546 cm^{-1} e 649 cm^{-1} . Já o azul cerúleo (figura 5.14b) apresenta as bandas 459 cm^{-1} , 594 cm^{-1} e 663 cm^{-1} ; o espectro deste pigmento em [101] possui bandas em 449 cm^{-1} , 591 cm^{-1} e 649 cm^{-1} . Por fim, no branco de zinco estudado havia apenas uma banda (443 cm^{-1}) que se relacionasse com a literatura (450 cm^{-1} em [101]).

Nota-se que há um *shift* entre as bandas detectadas e as do banco de dados, chegando a mais de 10 cm^{-1} . Isto pode ter ocorrido por algum erro instrumental e/ou diferenças entre os tipos de medida realizadas. Para os pigmentos deste mestrado, empregou-se o FTIR por transmissão; em [100], utilizou-se a técnica de ATR (*Attenuated Total Reflection*, reflexão total atenuada) e em [101] as medidas foram feitas por DR (*Diffuse Reflection*, reflexão difusa).

5.2.5 Medidas com FORS e CM-2600d

Por fim, analisaram-se os materiais por meio do equipamento FORS desenvolvido e do espectrofotômetro CM-2600d. Como a degradação de pigmentos pode envolver uma alteração na sua cor, é interessante estudar qual é o comportamento dos espectros de reflectância

Figura 5.14: Exemplos de espectros FTIR das amostras de pigmento em pó

destas amostras na região do visível. Pode-se comparar estes resultados com espectros de referência, como por exemplo a base de dados presente em [61], o que permitiria corroborar a identificação dos pigmentos realizada com técnicas anteriores. Como materiais em pó podem danificar o CM 2600d, mediram-se apenas as amostras de tinta sobre vidro (tinta de tubo e pigmento com óleo de linhaça).

Infelizmente, a base de dados citada não possui todos os pigmentos estudados neste trabalho; a análise será limitada, então, ao amarelo de cádmio e ao azul cobalto. Os espectros de reflectância dos pigmentos em pó, da tinta em tubo e da referência encontram-se na figura 5.15. Tanto nos gráficos referentes ao amarelo cádmio quanto ao azul cobalto, nota-se que o FORS possui maior reflectância que o sinal do CM 2600d; comportamento semelhante havia sido notado e discutido na seção 3.8. No entanto, este efeito parece mais pronunciado nestes casos. Como as amostras, principalmente as de pigmento com óleo, não são totalmente opacas e possuem certa especularidade, o equipamento FORS parece ser mais sensível a esta condição superficial do que o CM 2600d. Observam-se artefatos no espectro do FORS semelhantes aos encontrados na seção 3.8, notavelmente entre 400 e 450 nm. Como se trata de um erro sistemático do equipamento e não representa uma medida dos parâmetros da amostra, a partir da figura 5.16 os espectros FORS serão graficados de 450nm a 650nm.

Para melhor comparação entre o formato dos espectros da figura 5.15, realizou-se uma normalização e o resultado encontra-se na figura 5.16. Nota-se que para o amarelo de cádmio, a tinta de tubo e o pigmento com óleo possuem espectros diferentes. Para este caso, as medidas com FORS e CM 2600d possuem boa concordância entre si. Em comparação com o espectro de pigmento amarelo cádmio com óleo da referência, observa-se que entre 460nm e 575nm a curva da referência não se sobrepõe às demais.

No caso do azul cobalto, os espectros FORS e do CM 2600d da tinta de tubo possuem ambos uma estrutura em 475nm na qual a reflectância diminui; esta característica do espectro não é observada na referência. Ao passo que a reflectância no CM 2600d diminui rapidamente,

Figura 5.15: Espectros de reflectância medidos por FORS e com o espectrofotômetro CM-2600d.

chegando próxima ao zero a partir de 550nm, esta queda parece ser mais suave no FORS.

No intervalo selecionado de 450nm a 650nm, os espectros de reflectância do FORS e do CM 2600d possuem curvas de formato semelhante, ao passo que no primeiro instrumento há sistematicamente um maior valor de reflectância. A comparação com a referência [61], contudo, provou-se pouco eficaz na caracterização e identificação deste pigmento devido à pouca similaridade entre os espectros.

5.2.6 Discussão

A análise realizada com diversas técnicas nas seções 5.2.1 a 5.2.5 permite apontar, confrontar e identificar pigmentos e demais substâncias nos materiais estudados. A combinação destas técnicas na ordem apresentada permitiu um primeiro diagnóstico para os potenciais pigmentos contidos nas amostras por meio da análise elementar por EDXRF. A partir disso, a identificação das fases por XRD pelo software EVA foi facilitada, já que os elementos químicos podem ser utilizados como fator de restrição na procura por padrões na base de dados. A espectroscopia Raman possibilitou a caracterização do óleo de linhaça, além de apontar para pigmentos que não foram detectados pelas demais técnicas. Houve dificuldade em se

Figura 5.16: Espectros de reflectância normalizados de medida por FORS e com o espectrofotômetro CM-2600d.

analisar os espectros de FTIR, mas foi possível confirmar bandas características dos pigmentos. Por último, os espectros de reflectância podem auxiliar na confirmação da presença do pigmento majoritário na amostra, mas a falta de uma *database* mais completa e de estudos mais sistemáticos na área dificultam esta análise.

Dito isto, o pigmento branco de zinco é composto por ZnO , hipótese levantada pela análise de EDXRF e confirmada nos espectros Raman, FTIR e no XRD. As amostras de amarelo de cádmio (tinta de tubo e pigmento em pó) possuíam o composto esperado CdS , presente nas análises EDXRF, Raman, FTIR e XRD; neste último, identificou-se que se trata da fase hexagonal desta substância. O zinco detectado no EDXRF pode significar branco de zinco ZnO e/ou ZnS (ligado ao pigmento amarelo-de-cádmio-zinco), embora não tenham sido detectadas bandas características destes dois compostos na espectroscopia Raman. Nesta última técnica, havia uma banda fraca que pode ser relativa à barita ou litopone.

A tinta de tubo e o pigmento em pó de amarelo cromo apresentaram duas fases de $PbCrO_4$: monoclinica e ortorrômbica, sendo esta última majoritária. Embora não tenha sido identificada a anglesita na difração de raios X, há a suspeita de que uma banda nos espectros Raman próxima a 970 cm^{-1} esteja ligada a esta substância. O estudo das fases do cromato de chumbo e da presença de $PbSO_4$ justifica-se pelo papel que possuem na fotodegradação deste pigmento [75]. O espectro Raman deste pigmento é intenso e pode sobrepor bandas relacionadas aos demais componentes, como a barita ou o litopone. No EDXRF, detectou-se antimônio, que pode estar relacionado ao pigmento amarelo de Nápoles, embora não tenha sido detectado pelas demais técnicas.

As amostras de azul cobalto apresentaram uma fase majoritária de Al_2CoO_4 ; o pigmento possuía alumina, proveniente talvez do processo de fabricação, e a tinta de tubo demonstrou a presença de calcita. Os espectros Raman confirmaram bandas de azul cobalto em ambos os tipos de amostra. A fluorescência de raios-X acusou alguns elementos que podem ser contaminantes ou pigmentos adicionados em alguma quantidade para obtenção do tom desejado, como por exemplo branco de zinco.

A tinta de tubo e o pigmento em pó de azul cerúleo compunham-se de uma fase majoritária de Co_2SnO_4 , além de SnO_2 e Co_3O_4 ; a tinta de tubo ainda apresentou $CaCO_3$. Houve bandas relativas ao azul cerúleo nos espectros Raman, além de um indicativo de barita ou litopone. Novamente, o EDXRF detectou elementos que podem estar relacionados a outros pigmentos em menor quantidade, como por exemplo cromo que pode advir do óxido de cromo e/ou amarelo de cromo.

Tanto a tinta de tubo de azul de cobalto quanto a cerúleo apresentaram sinal característico da ftalocianina azul (de cobre) na espectroscopia Raman. No entanto, não foi detectado pico característico do cobre na fluorescência de raios X. Este fenômeno já foi descrito na literatura [102], e é explicado pelo fato de a ftalocianina em geral apresentar efeito Raman ressonante forte, o que aumenta a intensidade das bandas deste composto no espectro mesmo quando o pigmento está em baixa quantidade. A ftalocianina de cobre poderia estar, então, em uma concentração muito baixa para ser detectada pelo método de EDXRF [102]. Por último, salienta-se que em nenhuma amostra foram encontrados vestígios da degradação do óxido de zinco, como por exemplo a presença de estearato de zinco.

5.3 Amostras empregadas no experimento no simulador SOL-UV

Para o ensaio no simulador SOL-UV, necessitou-se fabricar amostras pequenas por conta do *spot* de luz do equipamento, de cerca de 8 cm de diâmetro. Utilizou-se o excedente de tinta feita com pigmento em pó e óleo de linhaça preparada para o experimento na câmara, cuja caracterização já foi realizada na seção anterior. A tinta foi aplicada sobre substrato

de silício cristalino de 0,5x0,5 cm, em triplicatas (figura 5.17). A nomenclatura empregada encontra-se na tabela 5.17.

Figura 5.17: Amostras de tinta feitas especialmente para o experimento na linha XAFS-2.

Tabela 5.17: Nomenclatura dada às amostras do experimento no simulador SOL-UV

Amostra	Sigla	Identificação
Amarelo cromo + óleo de linhaça	AmCd	A a C
Azul Cobalto + óleo de linhaça	AzCob	D a F
Azul cobalto com branco de zinco + óleo de linhaça	CobZn	G a I
Azul cerúleo + óleo de linhaça	AzCer	J a L
Azul cerúleo com branco de zinco + óleo de linhaça	CerZn	M a O

Não foi utilizada a tinta de amarelo cádmio pois, conforme será esclarecido no capítulo 7, o intuito do experimento era estudar essas amostras com a técnica de XANES, e por limitações da linha XAFS-2 do LNLS não era possível estudar o composto *CdS*.

Experimento na linha TGM do Laboratório de Luz Síncrotron

Para compreender a fotodegradação dos pigmentos azul de cobalto, azul cerúleo, amarelo de cádmio e amarelo cromo, propôs-se um experimento na linha TGM (*Toroidal Grating Monochromator*, Monocromador de Grade Toroidal) no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron, que possibilitou expor estes materiais à radiação visível e ultravioleta ao mesmo tempo que eram obtidas medidas do espectro de reflectância dos mesmos. Este foi o primeiro ensaio neste mestrado quanto aos efeitos da fotodegradação nos pigmentos estudados, caracterizando-se por ser um experimento no âmbito da ciência básica. Os próximos ensaios possuem uma faceta mais aplicada, aproximando-se mais ao caso de uma fotodegradação de uma obra artística, culminando no capítulo 9 no qual fragmentos de obras de Portinari, ou seja um caso real, serão estudados.

A linha TGM trabalha com técnicas espectroscópicas, com feixe operando na faixa entre 400 a 4 nm (3 a 330 eV), ou seja, do azul ao ultravioleta profundo [103]. Possui monocromador com três grades toroidais e baseia-se em radiação de dipolo magnético com um magneto de 1,67 T [103]. O layout experimental da linha TGM é apresentado na figura 6.1.

Figura 6.1: Layout experimental da linha TGM. Adaptado de [104].

Nesta linha de luz, as amostras estão em ultra alto vácuo e podem ser irradiadas por esse feixe por longos períodos de tempo, induzindo uma fotodegradação nas mesmas. Nominalmente, a área do feixe incidente é de cerca de 1.0 mm^2 e a densidade de fluxo na amostra é de 5×10^{11} fótons/s/mm² na condição de feixe branco [103]. Este tipo de estudo vem sendo aplicado principalmente em áreas ligadas à astrobiologia [105,106], sendo este ensaio um dos primeiros a serem realizados sobre materiais artísticos de interesse dentro da arqueometria.

6.1 Metodologia

A tomada de medida é semelhante ao FORS (seção 3.8): mede-se um espectro em um padrão de branco para calibração e assim os espectros de reflectância das amostras podem ser obtidos, retirados periodicamente durante a irradiação das mesmas. No caso, o padrão branco adotado foi o CAS (alumino silicato de cálcio); a figura 6.2 apresenta o espectro do feixe branco refletido neste padrão.

Figura 6.2: Espectro do feixe da linha TGM refletido no padrão branco CAS.

O detector utilizado para adquirir estes espectros foi o espectrômetro QE65000 da Ocean Optics, que opera no intervalo de 200 a 1100 nm, com uma fibra óptica do tipo SR (*solar resistant*) com 1m de comprimento e 600 μm de abertura também da Ocean Optics. O esquema da câmara experimental é apresentado na figura 6.3.

Figura 6.3: Esquema da montagem da câmara padrão para o experimento. Retirado de [105].

O fluxo da linha TGM diminui de intensidade com o tempo (figura 6.4) e de forma uniforme quanto ao comprimento de onda. Esta diminuição afeta o espectro de reflectância, já que a calibração no branco CAS pode ser realizada apenas antes da exposição ocorrer. Logo, todas as medidas feitas durante a exposição devem ser de alguma forma corrigidas.

Figura 6.4: Queda da corrente do feixe do LNLS. Retirado de [107].

O procedimento adotado para corrigir a mudança da intensidade no feixe foi subtrair uma linha base de uma banda a ser estudada na curva de reflectância [105]. Dada um comprimento de onda λ , escolhem-se os comprimentos de onda inicial λ_i e final λ_f da banda de interesse. Ajustando-se uma reta entre os pontos λ_i e λ_f :

$$A = \frac{reflect(\lambda_f) - reflect(\lambda_i)}{\lambda_f - \lambda_i} \quad (6.1)$$

$$B = reflect(\lambda_i) - A \cdot (\lambda_i) \quad (6.2)$$

Sendo *reflect* a intensidade da reflectância no ponto. Podemos então encontrar o delta da reflectância da amostra na banda estudada, Δ_{reflec} , durante a irradiação no TGM através da equação (6.3):

$$\Delta_{reflec} = (A \cdot (\lambda) + B) - reflect(\lambda) \quad (6.3)$$

Δ_{reflec} ainda pode ser normalizado dividindo-o pelo valor da corrente no anel do feixe no momento da medida e multiplicando-o por algum valor para referência. Adotou-se uma corrente de 200mA para estar em acordo com [105].

6.2 Resultados

Os pigmentos (discutidos na seção 5.1) foram pastilhados e colocados no porta amostras da figura 6.5. Estas amostras foram expostas ao feixe branco durante 85 a 120 minutos, com espectros de reflectância medidos a cada 5 minutos com tempo de integração de 100 ms e 50 scans de média. Quanto à configuração na linha, não foram utilizados filtros, as fendas empregadas foram de 200/200 μm e a pressão na câmara era $1,2 \times 10^{-7}$ mbar.

Os resultados das curvas de reflectância dos pigmentos fotodegradados na linha TGM podem ser vistos na figura 6.6.

Conforme discussão realizada na seção 6.1, para analisar os dados brutos de reflectância

Figura 6.5: Porta-amostras da linha TGM com os pigmentos pastilhados: a) amarelo cádmio; b) azul cerúleo; c) amarelo cromo; d) azul cobalto. As demais amostras referem-se a outro experimento realizado anteriormente nessa linha.

Figura 6.6: Gráficos da reflectância dos pigmentos fotodegradados na linha TGM do LNLS em diferentes tempos de exposição

presentes na figura 6.6, uma banda de cada gráfico terá seu Δ_{reflec} acompanhado no tempo. Os valores dos comprimentos de onda utilizados nas equações (6.1) a (6.3) constam na tabela 6.1.

Tabela 6.1: Bandas acompanhadas das amostras fotodegradadas na linha TGM

Amostra	Bandas acompanhadas (nm)		
	λ_i	λ	λ_f
Amarelo Cromo	588,66	623,13	653,65
Amarelo Cádmio	650,60	677,22	693,15
Azul Cobalto	430,11	600,17	750,50
Azul Cerúleo	434,01	600,17	771,51

A figura 6.7 apresenta os resultados do Δ_{reflec} de uma banda em função do tempo para cada pigmento fotodegradado.

6.3 Discussão

Analisando-se a figura 6.7, nota-se que todos os pigmentos estudados possuíam mudanças nas bandas estudadas, com diferentes tendências apresentadas para cada material. Isso demonstra que estes pigmentos sofreram alterações durante o período de exposição ao feixe.

O amarelo de cádmio possui uma tendência de aumento no Δ_{reflec} na banda em 677,22nm (figura 6.7b). O aumento na reflectância obtido poderia estar relacionado ao esbranquecimento deste pigmento, reportado na literatura como sinal de degradação. Conforme levantamento bibliográfico realizado na seção 4.1.2, o processo de fotodegradação do CdS sob radiação UV cria pares elétron-buraco; como consequência, esse composto decai quando os buracos o oxidam [80]:

Na presença de oxigênio atmosférico, o enxofre se oxidaria em sulfato [81]:

Outras vias de degradação são apresentadas abaixo, segundo [80,81], as quais produzem os compostos brancos $CdSO_4$ e $CdCO_3$, responsáveis pela alteração da cor deste pigmento:

Figura 6.7: Delta de reflectância dos pigmentos em diferentes tempos na linha TGM, normalizados por uma corrente de 200mA.

A fotodegradação na linha TGM, contudo, ocorreu em vácuo. Logo, o processo descrito acima não é suficiente para explicar a mudança na reflectância no amarelo de cádmio nesse caso. O oxigênio (O_2) presente nas equações (6.6) e (6.7), e o dióxido de carbono (CO_2) em (6.8) não estavam disponível para que estas reações ocorressem. Já as equações (6.4) e (6.5) independem de gases atmosféricos e podem em teoria ocorrer sob vácuo. Deve-se, portanto, reformular as equações que levem à formação dos compostos brancos $CdSO_4$ e $CdCO_3$, ou ainda outros subprodutos da degradação que possam conferir esse aspecto esbranquiçado à tinta de amarelo cádmio.

O amarelo cromo (figura 6.7a) apresentou uma curva de Δ_{reflec} em 623,13 nm cujo comportamento é diferente dos demais: até cerca de 30 minutos de exposição, a tendência era de diminuição neste parâmetro; a partir de 50 minutos, este valor aumenta. Deve-se lembrar que, conforme discussão realizada na seção 5.1, este pigmento não contém o composto esperado $PbCrO_4$ e por isso a figura não representa a fotodegradação do real

pigmento amarelo de cromo. Este material é constituído, na realidade, por pigmentos à base de cádmio, como CdS e $CdSe$. O aumento no Δ_{reflec} pode estar relacionado à fotodegradação do CdS , de maneira semelhante vista no caso do amarelo cádmio, ao passo que a diminuição inicial pode estar associada ao $CdSe$, por exemplo. A partir de 50 minutos, a taxa do aumento no Δ_{reflec} supera a de redução e a maior contribuição para a degradação pode vir do CdS . A literatura sobre fotodegradação do vermelho de cádmio $CdSe$ é escassa, com alguns casos reportados de plásticos tipo PVA contendo esse pigmento [108] e de tinta acrílica com tom vermelho cádmio [109], o que não significa que esta substância possua necessariamente $CdSe$. Logo, o $CdSe$ é um candidato a ter seu processo de fotodegradação induzido e analisado em trabalhos futuros.

Ambos os pigmentos azuis (cobalto e cerúleo) apresentam uma tendência de diminuição de Δ_{reflec} na banda em 600,17 nm, em contraste com o amarelo de cádmio. Isto pode ser um indicativo de que estes pigmentos, embora reconhecidos por serem estáveis à luz, podem se degradar, ao menos sob as condições de exposição deste experimento. Caso a diminuição de Δ_{reflec} ocorra nos demais comprimentos de onda na região do visível, a amostra pode apresentar redução na sua luminosidade e por consequência parecer mais escura à visão humana. Isto poderia resultar, então, em uma alteração na cor destes pigmentos azuis.

Seria interessante realizar medidas com outras técnicas de caracterização de materiais nas pastilhas após essa exposição, como EDXRF, espectroscopia Raman, colorimetria e XANES. No entanto, por se tratarem de pastilhas frágeis, as mesmas acabaram sendo destruídas no processo de retirada e traslado do laboratório, impossibilitando a realização de análises no ponto onde ocorreu exposição ao feixe. Ainda assim, os resultados deste primeiro ensaio confirmaram que existem mudanças graduais nos espectros de reflectância destes pigmentos quando expostos à radiação luminosa, indicando que de fato ocorrem processos de fotodegradação nos materiais estudados. Por último, salienta-se que esta foi uma das primeiras medidas reportadas deste tipo em materiais artísticos, conferindo ineditismo a este trabalho.

Experimento no simulador SOL-UV

Neste segundo ensaio, procurou-se realizar um estudo mais aplicado, no qual compreende-se o efeito que a exposição à luz ultravioleta solar poderia ter sobre amostras de tinta a óleo. Para tanto, utilizou-se o simulador de ultravioleta solar Sol-UV, do laboratório de quimiosfera do Instituto de Química da USP (figura 7.1). Este aparelho possui lâmpada de Xenon de 1000W cujo espectro concentra-se entre 300 e 400 nm (figura 7.2). A intensidade do simulador foi medida antes da exposição ocorrer: em 365nm encontrou-se o valor de 11,69 mW/cm²; em 312 nm, obteve-se 6,727 mW/cm².

Figura 7.1: Esquema do simulador Sol-UV à esquerda e foto do aparato experimental à direita. Retirado de [105].

As amostras foram produzidas em triplicata, conforme explicitado na seção 5.3: uma servia como amostra-controle e não era exposta ao Sol-UV; outra foi exposta até 12h; e a última exposta por um total de 32h. O experimento foi realizado com abertura máxima do obturador, o que equivaleria a aproximadamente oito vezes o fluxo solar terrestre. Tendo em vista esta informação, 32h na Sol-UV com abertura máxima equivaleria a mais de 10 dias completos de exposição direta à radiação ultravioleta do Sol.

7.1 Resultados

Durante a exposição, mediram-se as amostras periodicamente com espectroscopia Raman a fim de se detectar possíveis mudanças em seus espectros com o passar do experimento. Medidas de colorimetria não puderam ser realizadas já que a abertura de ambos os equipamentos

Figura 7.2: Espectro de emissão da lâmpada de Xenon utilizada no simulador de ultravioleta solar Sol-UV. Retirado de [105].

(FORS e CM-2600d) era superior ao 5×5 mm de tamanho das amostras. Realizaram-se também medidas de XANES de amostras controle e expostas à radiação, o que permitiu acompanhar se houve mudança no número de oxidação de seus compostos após o processo de irradiação. Como a estação experimental utilizada (XAFS-2) não permitia estudos sobre as bordas dos elementos cádmio e enxofre, componentes do pigmento amarelo cádmio, estas amostras não são estudadas neste ensaio.

7.1.1 Espectroscopia Raman

Mediram-se periodicamente as amostras durante o processo de fotodegradação com o equipamento de espectroscopia Raman da Enwave Optronics, com laser de 785 nm, potência de 131 mW e lente de contato. As medidas foram realizadas antes do experimento (denotado por 0h) e 4h, 8h, 12h, 28h e 32h após o início do mesmo; salienta-se que estas horas marcam as horas transcorridas do experimento e não necessariamente que a amostra tenha sido irradiada por esse período.

A análise foi feita comparando-se a evolução temporal dos espectros de cada amostra; novamente, utilizou-se a opção *Auto-baseline 2* no software do equipamento para retirar a linha de base destes espectros. Também acompanhou-se a variação temporal nas razões das intensidades entre bandas características selecionadas de cada espectro. Este último tipo de análise foi empregado em [110], no qual razões entre intensidades de bandas Raman de tintas de caneta foram acompanhadas durante diferentes tipos de envelhecimento.

Quanto às incertezas empregadas, supõe-se que as bandas na espectroscopia Raman são dadas por uma distribuição de Poisson. Isto permite que a incerteza na contagem possa ser

estimada segundo a equação (7.1):

$$\sigma = \sqrt{N} \quad (7.1)$$

em que N é o número de contagens ou intensidade. A incerteza final na razão é obtida, portanto, pela propagação da incerteza da contagem.

A figura 7.3 apresenta os espectros Raman obtidos para as três amostras de tinta de amarelo cromo. Nota-se que não há diferenças estruturais, como aparecimento de novas bandas, com o passar do tempo em nenhuma das três amostras.

Figura 7.3: Espectros Raman das amostras de pigmento amarelo cromo com óleo de linhaça em relação ao tempo.

A figura 7.4 apresenta as razões entre intensidades de algumas bandas relacionadas ao pigmento amarelo cromo: 338 cm^{-1} , 840 cm^{-1} e 1270 cm^{-1} . Nota-se que não há nenhuma tendência clara quanto ao comportamento destas curvas com o tempo, estando as três amostras sempre com razões compatíveis dentro de uma incerteza, excetuando-se apenas as medidas realizadas antes do experimento (0h). A espectroscopia Raman, portanto, não indicou

alterações para estas amostras durante o período de exposição neste experimento.

Figura 7.4: Razão entre intensidades de bandas nos espectros Raman das amostras de pigmento amarelo cromo com óleo de linhaça em relação ao tempo.

Os espectros Raman das amostras de tinta de azul cobalto puro e misturado ao branco de zinco podem ser vistos na figura 7.5. Observa-se que para o caso das amostras de azul cobalto expostas ao Sol-UV (figuras 7.5b e 7.5c), as bandas apresentam-se mais nitidamente e a estrutura de fundo diminui após apenas 4h de experimento. Este fenômeno também ocorre com as amostras de azul cobalto misturado com branco de zinco (figuras 7.5e e 7.5f), mas em menor intensidade.

Nos gráficos da figura 7.5 há a presença de diversas bandas estreitas, como em 2100 cm^{-1} na medida em 0h do azul de cobalto F (figura 7.5c), que não se repetem nas demais medidas periódicas. Nestes casos, não se trata de uma estrutura do pigmento ou do óleo, e sim de um pico espúrio.

Para as tintas de azul de cobalto puro, acompanharam-se as razões das intensidades entre as bandas 199 cm^{-1} e 515 cm^{-1} , referentes a este pigmento, e entre as bandas 1300 cm^{-1} e 1439 cm^{-1} , relacionadas ao óleo de linhaça (figura 7.6). Consta-se que existe uma tendência em ambos os gráficos das amostras irradiadas se agruparem, distanciarem-se da amostra controle e apresentarem maior decrescimento nas razões estudadas. Em diversos

Figura 7.5: Espectros Raman das amostras de pigmento azul cobalto com óleo de linhaça em relação ao tempo.

momentos de medida, como após 8h, a amostra controle está distante por mais de duas incertezas dos demais. Ao final do experimento (32h), contudo, observa-se que a curva da amostra controle se aproxima das demais.

(a)

(b)

Figura 7.6: Razão entre intensidades de bandas nos espectros Raman das amostras de pigmento azul de cobalto com óleo de linhaça em relação ao tempo.

Quanto à mistura de azul cobalto com branco de zinco (figura 7.7), estudaram-se razões das intensidades entre bandas relacionadas ao pigmento azul cobalto (198 cm^{-1} e 513 cm^{-1}) e ao óleo de linhaça (1301 cm^{-1} e 1437 cm^{-1}). Ao contrário do caso anterior, não há tendência clara no gráfico referente ao óleo de linhaça (figura 7.7b), no qual as razões possuem incerteza relativa mais alta e encontram-se em um espaço de uma incerteza de distância entre si. Já na razão entre bandas do azul cobalto, nota-se que há certa diferenciação entre o controle e as amostras expostas até a medida em 28h, mas de maneira menos drástica do que a vista para a amostra de azul cobalto pura. Novamente, as razões tendem a ser compatíveis decorridos 32h do experimento.

(a)

(b)

Figura 7.7: Razão entre intensidades de bandas nos espectros Raman das amostras de pigmento azul de cobalto + branco de zinco com óleo de linhaça em relação ao tempo.

Na figura 7.8 são apresentados os espectros Raman adquiridos das amostras de tinta de azul cerúleo puro e da mistura com branco de zinco. Nota-se que, assim como ocorreu com o azul de cobalto, as amostras irradiadas demonstram espectros mais nítidos e com menor ruído após 4h de exposição à luz ultravioleta do Sol-UV.

Para a tinta azul cerúleo puro, estudaram-se as razões entre as intensidades das bandas 530 cm^{-1} e 668 cm^{-1} , referentes ao próprio pigmento: a figura 7.9a demonstra que não há tendências claras e que estas medidas encontram-se distantes apenas por uma incerteza. Na figura 7.9b, que apresenta bandas estudadas do óleo de linhaça (1302 cm^{-1} e 1440 cm^{-1}), nota-se que há certo agrupamento entre as amostras expostas, ainda que em menor grau do que foi observado no azul cobalto.

Figura 7.8: Espectros Raman das amostras de pigmento azul cerúleo com óleo de linhaça em relação ao tempo.

(a)

(b)

Figura 7.9: Razão entre intensidades de bandas nos espectros Raman das amostras de pigmento azul cerúleo com óleo de linhaça em relação ao tempo.

Por fim, as amostras de azul cerúleo com branco de zinco também não demonstraram um aparecimento claro de tendências no gráfico referente às bandas do pigmento azul cerúleo (figura 7.10a). Ao passo que as razões entre as bandas do óleo (1300 cm^{-1} e 1436 cm^{-1} , figura 7.10b) parecem sugerir um agrupamento entre as curvas das amostras expostas, após 32h todas as medidas convergem para um valor próximo. Além disso, a alta incerteza relativa impede que afirmações mais contundentes sejam realizadas.

Figura 7.10: Razão entre intensidades de bandas nos espectros Raman das amostras de pigmento azul cerúleo + branco de zinco com óleo de linhaça em relação ao tempo.

7.1.2 XANES

Espera-se obter por XANES o estado químico de amostras envelhecidas de pigmentos com óleo de linhaça, especialmente os pigmentos amarelo cromo e os azuis, e compará-las com suas respectivas amostras de controle. Como esta linha opera com energias entre 3,5 keV e 17 keV, a tabela 7.1 apresenta as bordas de absorção que puderam ser monitoradas. O enxofre não foi estudado, por possuir borda K em 2,472 keV [111]. A borda LIII do cádmio presente no pigmento amarelo cádmio é de cerca de 3,537 keV [111], mas não pôde ser estudada por dificuldades experimentais relacionadas à movimentação do monocromador perto do limite de energia mínimo da linha de luz.

Tabela 7.1: Bordas analisadas dos pigmentos levados à linha XAFS-2

Pigmento	Elemento	Borda	Energia (keV) [111]
Amarelo Cromo	Cr	K	5,989
Amarelo Cromo	Pb	LIII	13,035
Azul Cobalto	Co	K	7,709
Azul Cerúleo	Co	K	7,709

Espectros de XANES foram adquiridos no modo fluorescência das amostras controle e exposta por 32h ao Sol-UV. Para comparação, mediram-se espectros de padrões com diferentes estados de oxidação, em modo transmissão; a única exceção foi o padrão de amarelo cromo, medido no modo fluorescência. A tabela 7.2 apresenta os padrões medidos e os estados de oxidação esperados; os pigmentos em pó que deram origem às amostras de tinta também foram selecionados como padrão.

Tabela 7.2: Padrões medidos por XANES na linha XAFS-2

Elemento	Padrão	Estado de oxidação esperado
Cromo	PbCrO ₄ (amarelo cromo)	+6
	Cr ₂ O ₃	+3
	K ₂ Cr ₂ O ₇	+6
Chumbo	PbCrO ₄ (amarelo cromo)	+2
	PbO ₂	+4
	Pb(NO ₃) ₂	+2
Cobalto	CoAl ₂ O ₄ (azul cobalto)	+2
	Co ₂ SnO ₄ (azul cerúleo)	+3
	Co ₂ O ₃	+3
	Co ₃ O ₄	+2, +3
	Co(NO ₃) ₂	+2
	CoO	+2

Obtiveram-se ao menos duas medidas de cada amostra em modo transmissão; no modo fluorescência, adquiriram-se três medidas. Cada medição durou de 20 a 30 minutos. Todos os espectros foram analisados com o software Athena [112]. Exceto quando indicado, o espectro final apresentado é a média das medidas realizadas sobre uma mesma amostra.

A figura 7.11 apresenta os espectros de padrões medidos na borda K do cromo. Nota-se que, qualitativamente, há boa concordância entre os espectros do pigmento amarelo cromo e o $K_2Cr_2O_7$. Esta semelhança nos leva a inferir que o estado de oxidação médio esperado para este pigmento seja o de Cr(VI). Também pode-se concluir esta última afirmação comparando as contribuições do pico em 5993 eV para os estados de oxidação mais comuns do cromo (+3 e +6). No caso do composto padrão de Cr(III) estudado (Cr_2O_3), observa-se que este não possui contribuições significativas nesta região. Ocorre exatamente o oposto para o composto de Cr(VI) estudado, $K_2Cr_2O_7$, no qual a importante contribuição da pré-borda está associada a transição quadrupolar 1s-3d que tem um grande incremento ligado ao fato do Cr estar num sítio com simetria tetraédrica [74]. Com este fato, é possível identificar misturas

de compostos com estados de oxidação intermediária entre Cr(VI) e Cr (III) calculando a variação nesta pré-borda.

Figura 7.11: Espectros XANES dos padrões de cromo na borda Cr K.

O próximo passo é a comparação entre os espectros das amostras controle (AmCrA) e exposta por 32h (AmCrC). As três medidas realizadas sobre a amostra AmCrA eram a princípio indistinguíveis, logo a média entre esses valores foi realizada, constando na figura 7.13. A amostra AmCrC, contudo, trouxe algumas dificuldades para essa análise. Como pode ser visto na figura 7.12, a primeira medida sobre esta amostra difere-se das demais. Em especial, houve entre as medidas 1 e 2 um aumento no pico em 5993 eV (figura 7.12b). Ressalta-se que todos os cuidados experimentais e de análise no Athena foram tomados, descartando-se erros que tenham tais origens.

Uma hipótese para o fenômeno ocorrido é de degradação na amostra por parte da incidência do feixe na mesma. Na medida 1, por possuir menor intensidade no pico em 5993eV (figura 7.12b), poderia haver maior concentração de Cr(III); após exposição ao feixe por dezenas de minutos, a amostra foi alterada, oxidando o cromo e a concentração de Cr(VI) aumentou. Este fenômeno não é observado na amostra controle AmCrA pois ela não foi exposta à radiação UV, e por consequência não deve dispor de quantidades expressivas de Cr(III).

Não foi encontrado na literatura indícios de oxidação no cromo induzida pelo feixe empregado para medidas XANES. Há, contudo, relatos de foto-redução e/ou foto-oxidação da

Figura 7.12: Espectros XANES das três medidas realizadas sobre a amostra AmCrC (exposta por 32h).

espécie de enxofre ocasionada por feixes de raios-X intensos empregados neste tipo de análise [113]. Esta informação torna-se importante à medida que a análise de EDXRF indicou haver enxofre nas amostras de pigmento amarelo cromo. Além disso, segundo [114], a degradação do $PbCrO_4$ sob presença de SO_2 pode resultar em $PbSO_4$ e compostos de Cr(III), indicando que compostos sulfurosos podem estar envolvidos nos processos de degradação deste pigmento. Se este for o caso, a incidência do feixe poderia, em tese, ter causado outra degradação sobre esta amostra, mas desta vez agindo sobre estes produtos que continham enxofre; um dos produtos deste novo processo poderiam ser compostos de Cr(VI), justificando a mudança nos espectros. De todo modo, isto é uma hipótese que, para ser validada, deve ser testada realizando-se medidas de XANES na borda K do enxofre.

Na figura 7.13, são apresentados os espectros do padrão de pigmento amarelo cromo, amostra controle (AmCrA) e exposta por 32h (AmCrC). Devido à discussão feita anteriormente, utilizou-se como espectro representativo da amostra AmCrC apenas a primeira medida; para os demais, foi feita a média sobre todas as medidas realizadas. Observa-se que as amostras de tinta possuem menores valores do que o padrão do pigmento. No caso dessas amostras de tinta, podem ter ocorrido efeitos não-lineares conhecidos como auto-absorção [115]: para amostras espessas e concentradas, se houver um número elevado de fótons, os detectores de fluorescência podem saturar porque existe um limite sobre a rapidez com que podem contar e a profundidade de penetração dos raios-X de entrada é reduzida, de modo que todos os fótons sobre a borda correm o risco de serem absorvidos por um número muito baixo de átomos que serão os únicos que contribuem para a fluorescência [115].

Observa-se que há algumas diferenças entre os espectros da amostra controle e a ir-

Figura 7.13: Espectros XANES das amostras de amarelo cromo na borda K do cromo.

Figura 7.14: Espectros XANES na energia 5993eV para as amostras de amarelo cromo AmCrA (controle) e AmCrC (exposta por 32h).

radiada: a exposta por 32h possui menor intensidade no pico em 5993 eV (figura 7.14) e entre 6015 a 6045 eV (figura 7.13). Neste caso, a diferença não pode ser explicada pela auto-absorção já que tratam-se de amostras preparadas exatamente da mesma maneira, com concentrações e espessuras semelhantes. Como discutido, a diminuição no pico em 5993 eV pode, então, indicar uma redução do Cr(VI) em Cr(III).

Em um trabalho sobre a degradação do pigmento amarelo de zinco ($K_2O.4ZnCrO_4 \cdot$

$3H_2O$), constatou-se que este composto também apresenta redução do Cr(VI) em Cr(III) em seu processo de fotodegradação [116]. Com base no fato de que a intensidade do pico 5993 eV do Cr (VI) tem sido usada para determinar com precisão e confiabilidade a proporção de Cr (VI) em relação ao cromo total em uma amostra, os autores deste artigo obtiveram uma curva de calibração representando a altura deste pico normalizada e sem linha de base ($H_{\mu(5993)}$) em função da fração molar de Cr (VI) utilizando-se misturas de Cr(VI) e Cr(III) em proporções conhecidas. A equação de calibração, incluindo seu desvio padrão, é:

$$H_{\mu(5993)} = (0,95 \pm 0,01) \times f \quad (7.2)$$

em que $H_{\mu(5993)}$ é a altura do pico de pré-borda 5993 eV normalizado sem *baseline* e $0 \leq f \leq 1$ representa a fração de Cr(VI)/Cr total.

Subtraiu-se então uma reta representando uma linha de base nos picos da figura 7.14, encontrando-se $H_{\mu(5993)}$ para as amostras controle e exposta. A partir da equação (7.2), obteve-se 97(1)% de proporção Cr (VI) para a amostra controle e 93(1) % para a exposta por 32h.

Figura 7.15: Espectros XANES dos padrões de chumbo.

As medidas realizadas na borda L3 do chumbo (figura 7.15) demonstraram que o espectro do pigmento amarelo cromo assemelha-se ao do nitrato de chumbo $Pb(NO_3)_2$ que possui estado de oxidação +2, indicando que este pigmento possui chumbo com este número de

oxidação. Novamente, isso ratifica as observações iniciais que, pela fórmula química, este composto deveria ter tal estado.

Figura 7.16: Espectros XANES das amostras de amarelo cromo na borda Pb L3.

Existem autores que propõe que o chumbo Pb^{+2} do composto $PbCrO_4$ seria oxidado em PbO_2 , ou seja, Pb^{+4} [117]. Se este fosse o caso, o pico por volta de 13045 eV deveria decrescer, já que esta estrutura existe no espectro do Pb(II) e não no Pb(IV), conforme figura 7.15. A figura 7.16 contém os espectros do padrão de pigmento amarelo cromo, a amostra controle e a irradiada, medidos na borda L3 do chumbo. Observa-se que estes três espectros possuem boa concordância entre si, indicando que não houve mudança no estado de oxidação do chumbo neste experimento e, logo, o processo relatado em [117] pode não ter ocorrido.

A figura 7.17 apresenta os espectros dos padrões medidos na borda K do cobalto, assim como os dois pigmentos à base deste elemento. Verifica-se que há certa concordância com as medidas de azul cobalto e azul cerúleo com o óxido (II) de cobalto, CoO , de número de oxidação +2. Este estado está de acordo com o esperado para o azul cobalto, no entanto, o azul cerúleo deveria possuir Co^{+3} segundo sua fórmula química. Isto indica que pode se tratar de outra forma de estanho de cobalto, como CoO_3Sn , que possui Co^{+2} , ou ainda $CoO.nSnO_2$.

Na figura 7.18, notam-se diferenças entre os espectros do pigmento azul cobalto puro e de ambas as amostras de pigmento com óleo de linhaça (controle e exposta): o pigmento puro possui maior intensidade em aproximadamente 7728 eV e menor em 7709 eV, por exemplo. Fenômeno semelhante ocorre com as amostras de azul cobalto com branco de zinco (figura 7.19). Novamente, isto pode ser efeito da auto-absorção destas amostras.

Figura 7.17: Espectros XANES dos padrões de cobalto.

Figura 7.18: Espectros XANES das amostras de azul cobalto na borda Co K.

Verifica-se que, embora os espectros do controle e da amostra exposta de azul cobalto com branco de zinco coincidam entre si (figura 7.19), nos espectros do azul cobalto puro com óleo de linhaça (figura 7.18) há uma pequena diminuição em intensidade em 7727 eV para a amostra exposta por 32h, da ordem de 1,4%. Como o padrão de Co^{+3} não possui esta estrutura, isto poderia significar que houve oxidação do cobalto, ainda que em pouca quantidade porcentual. Não foram encontrados estudos na literatura específicos sobre esta degradação no azul cobalto.

As figuras 7.20 e 7.21 apresentam os espectros XANES na borda K do cobalto das amostras de tinta azul cerúleo e de azul cerúleo com branco de zinco, respectivamente. Observa-se novamente que existem disparidades entre o padrão de pigmento e as amostras controle e exposta por 32h, principalmente quanto à altura do pico em 7726 eV, o que pode ter sido derivado da auto-absorção.

Os espectros das amostras controle e irradiada do azul cerúleo são semelhantes entre si. Já quanto à mistura de azul cerúleo com branco de zinco, nota-se que há algumas diferenças, como por exemplo o aumento no pico em 7726 eV em 2,2% após a exposição por 32h. Isto poderia significar um aumento nas espécie de $Co(II)$ nesta amostra. Novamente, salienta-se que não foram encontrados estudos quanto à processos de degradação detalhados no azul cerúleo.

Figura 7.19: Espectros XANES das amostras de azul cobalto com branco de zinco na borda Co K.

Figura 7.20: Espectros XANES das amostras de azul cerúleo na borda Co K.

7.2 Discussão

Embora o acompanhamento pela espectroscopia Raman não tenha demonstrado haver mudanças espectrais no caso do amarelo cromo, as medidas de XANES na borda K do cromo indicaram que houve um princípio de redução do Cr(VI) em Cr(III), em acordo com os trabalhos [74,75,77] para a fotodegradação do pigmento amarelo cromo, embora em menor intensidade do que o encontrado nestes artigos (figura 7.22). Salienta-se que em [74] utilizou-se a técnica de μ -XANES na estratigrafia destas amostras de tinta, possibilitando o estudo de sua superfície e o mapeamento em profundidade, no qual confirma-se que a redução citada

Figura 7.21: Espectros XANES das amostras de azul cerúleo com branco de zinco na borda Co K.

ocorre majoritariamente na superfície. No caso deste mestrado, a medida de XANES foi realizada sobre a amostra inteira, com contribuição de seu interior, o que pode ter diminuído o sinal de Cr(III) que obteríamos caso fosse possível medir apenas a sua superfície.

Figura 7.22: (A): Espectros de XANES da borda K do Cr de amostras não envelhecidas. Comparação entre as amostras de referência $PbCrO_4$ (vermelho) e amostras A, B₁, B₂ e C. (B) e (C): série de espectros XANES do modelo B2 (Painel B) e A (Painel C). (D): Montagem dos espectros de μ -XANES como uma combinação linear de espectros de referência. (E): Porcentagem das abundâncias relativas de Cr (VI) (preto) e Cr (III) (vermelho) vs profundidade. Retirado de [74].

Com o auxílio de um estudo sobre outro pigmento à base de cromo [116], encontraram-se valores quantitativos para o percentual de Cr(VI) nessas amostras. Para obter resultados mais confiáveis, seria necessário refazer a equação de calibração (7.2) com medidas obtidas na própria linha XAFS-2. Por fim, houve dificuldade de análise destas amostras em particular, tendo em vista a própria degradação que o feixe possa ter induzido. Quanto às medidas na borda L3 do chumbo, não foram detectadas mudanças no estado de oxidação do chumbo.

As amostras azuis apresentaram em geral sinal menos ruidoso na espectroscopia Raman após serem expostas ao ultravioleta. Visualmente, essas amostras irradiadas pareciam menos opacas que os controles. Visto que não há formação de novas bandas, não há maiores indícios de mudança estrutural. Uma hipótese seria que essas amostras ainda contavam com a colônia de fungos relatada anteriormente e a exposição ao UV pode ter de alguma forma limpado levemente sua superfície dessa infestação, possibilitando um sinal menos ruidoso.

A análise por razão das intensidades de bandas demonstrou haver certa tendência para as tintas irradiadas de azul cobalto, fenômeno observado em menor extensão nas demais amostras azuis. As incertezas relativas altas dificultaram esta averiguação. No XANES, verificou-se indícios de ter ocorrido oxidação no azul cobalto e aumento na disponibilidade de Co(II) na tinta de azul cerúleo com branco de zinco. Tendo em vista a falta de registros na literatura deste tipo de exposição ao ultravioleta e medição subsequente de XANES nestes pigmentos, não foram encontrados dados disponíveis para comparação.

Para próximos estudos, sugere-se produzir duplicatas de amostras controle e irradiada, para que haja maior confiança e reprodutibilidade sobre os resultados obtidos. Além disso, o tempo de exposição ao ultravioleta da Sol-UV pode ter sido insuficiente para desencadear reações mais intensas. O papel que o fungo ou outros agentes biológicos possam ter sobre este tipo de experimento também deve ser melhor explorado. Por último, aplicar esta metodologia para o amarelo cádmio seria interessante, tendo em vista diversos trabalhos que estudam a degradação deste pigmento por XANES [24, 80, 81, 83].

Experimento na câmara projetada

No terceiro ensaio deste mestrado, tanto amostras de tintas de tubo comerciais quanto tintas preparadas com pigmento em pó e óleo de linhaça foram expostas por aproximadamente três meses às radiações ultravioleta, visível e infravermelha em duas câmaras especialmente construídas para este propósito. Este experimento visa estudar as alterações provocadas por tais irradiações com monitoramento de suas condições ambientais e em períodos mais prolongados de exposição, de forma a se aproximar de um caso real. Além disso, procura-se compreender a eficácia deste tipo de ensaio e quais tipos de técnicas podem responder a estas alterações.

8.1 Construção de uma câmara de envelhecimento

Para o estudo dos processos de degradação de pigmentos e outros materiais, é necessária uma câmara capaz de acelerar tal envelhecimento que conte no mínimo com uma fonte de luz e um sistema que realize o monitoramento de condições ambientais. Devido aos altos custos de equipamentos disponíveis comercialmente, as câmaras a serem empregadas foram desenvolvidas e construídas dentro do escopo deste mestrado.

Figura 8.1: Esquematização da estrutura da câmara de envelhecimento e foto da estrutura anterior ao revestimento com adesivo opaco preto.

8.1.1 Estrutura da câmara

Duas câmaras foram construídas: uma abriga o ambiente exposto à luz visível/infravermelha (lâmpada incandescente) e a outra à luz ultravioleta (lâmpada UV). A câmara é constituída por placas de acrílico de espessura de 1cm, formando uma caixa com dimensões de $30 \times 30 \times 30$

cm em seu interior (figura 8.1). Na parte traseira, há um *jack* para a passagem de fios para o interior da caixa e na placa superior há um bocal tipo E27 para instalação de lâmpadas. As câmaras foram posteriormente revestidas com adesivo tipo *contact* opaco preto a fim de que não houvesse fuga nem contaminação de outras fontes de luminosidade.

8.1.2 Sistema de monitoramento

Para registrar as condições ambientais da câmara, tais como temperatura e umidade relativa, produziu-se um sistema de monitoramento por meio de um *Arduino Nano*. Arduino é um microcontrolador de baixo custo e programação simples para controle de saídas/entradas analógicas e digitais, bem como interfaceamento entre outros componentes mais complexos como LCDs, placas de ethernet, controladores e atuadores, etc.

No sistema implementado (figura 8.2), existem dois sensores de temperatura e umidade relativas DHT22: um instalado dentro da câmara e outro em seu exterior. No interior da caixa, instalou-se um luxímetro TSL2561 para registrar medidas de iluminância em lux¹.

Figura 8.2: Esquema da eletrônica do sistema de monitoramento.

Um *display* LCD permite visualização da temperatura, umidade relativa e iluminância internas em tempo real. A leitura, registro de dados e alimentação do circuito é transmitida por uma conexão USB com um computador e, por meio de um programa em linguagem Python, esses dados são guardados em um arquivo .csv.

A figura 8.3 apresenta o arranjo experimental final das câmaras projetadas, no qual é possível ver ambas as caixas operando, o LCD externo e a conexão ao computador.

¹O lux (lx) é a unidade no sistema internacional de medidas (SI) para iluminância ou fluxo luminoso por unidade de área: $1lux = 1lm/m^2$. O lúmen (lm) é a unidade no SI para fluxo luminoso, conceito que representa a potência luminosa de uma fonte, tal como é percebida pelo olho humano [118].

Figura 8.3: Arranjo experimental final das câmaras projetadas, evidenciando a câmara com lâmpada ultravioleta (UV) à esquerda e com luz incandescente (inc) à direita.

8.1.3 Caracterização das lâmpadas

Os espectros de emissão das duas lâmpadas instaladas nas câmaras foram obtidos com o espectrofotômetro USB2000 da Ocean Optics e são apresentados na figura 8.4. O pico mais intenso da lâmpada de UV (fluorescente tipo *luz negra*, de 45W) encontra-se entre $330\text{nm} < \lambda < 400\text{nm}$ com máximo em 365 nm, compreendendo a região conhecida como ultravioleta A (UVA). Os picos menos intensos em 404 nm e 435 nm podem corresponder a linhas de emissão do vapor de mercúrio (404,6563 nm e 435,8328 nm [119]), empregado em lâmpadas fluorescentes, e conferem a cor violeta à luz emitida. A lâmpada incandescente (OSRAM Spot, 60W) possui um espectro muito mais largo na região do visível e do infravermelho próximo ($\lambda > 400\text{nm}$).

Figura 8.4: Espectros de emissão das lâmpadas utilizadas nas câmaras.

Realizou-se o mapeamento da luminosidade dentro das caixas com o auxílio do sensor luxímetro. Para tanto, mapeou-se a base da caixa de 2 em 2 cm, obtendo-se um mapa de 225 pontos com medidas de iluminância (em lux). Esse procedimento foi realizado para a

lâmpada UV e para a lâmpada incandescente ligada a um *dimmer*, conforme foram utilizadas no arranjo experimental. Os gráficos formados encontram-se nas figuras 8.5a e 8.5b. Observa-se que a iluminância possui distribuição aproximadamente radial.

(a) Lâmpada UV

(b) Lâmpada incandescente com dimmer

Figura 8.5: Mapeamento da intensidade da luz em lux para as lâmpadas utilizadas nas caixas.

O valor máximo obtido para a lâmpada UV foi de 290(29) lux na posição 17×15 cm e $2,70(27) \times 10^3$ lux para a lâmpada incandescente com dimmer na posição 17×17 cm. A iluminância dez vezes menos intensa da lâmpada ultravioleta é esperada, já que o fluxo luminoso baseia-se na percepção do olho humano: nesta lâmpada, há pouca emissão na região do visível, ou seja, a região perceptível pela visão humana.

Com esses mapas, realizou-se uma melhor distribuição das amostras em torno do centro das câmaras afim de maximizar a radiação recebida, já que essas medidas demonstraram a não-uniformidade desse parâmetro. O sensor luxímetro foi então fixado na posição 6×6 cm,

próximo à amostra mais distante do ponto de maior iluminância da câmara.

8.2 Resultados

Apos seis meses de secagem, as amostras sobre lâminas de vidro descritas na seção 5.2 foram separadas em três grupos: *Controle*, o qual permaneceu guardado em uma capela com ventilação e sem iluminação; *Incandescente*, o qual foi exposto à luz visível e infravermelha na caixa com lâmpada incandescente; e *Ultravioleta* o qual sofreu exposição a esse tipo de radiação.

Figura 8.6: Monitoramento das condições nas caixas com lâmpada ultravioleta (indicada por UV) e incandescente (indicada por Inc) durante período de exposição

As amostras do grupo *incandescente* e *ultravioleta* foram inseridas em suas respectivas câmaras de envelhecimento e ali permaneceram de 05/12/2016 até 02/03/2017, totalizando um período de 87 dias de exposição. A figura 8.6 apresenta o monitoramento das condições de cada caixa; os momentos de queda e/ou variações bruscas ocorreram quando a caixa foi aberta para retirar amostras para medições. A média de cada um destes valores encontra-se na tabela 8.1.

Tabela 8.1: Parâmetros médios das condições das caixas durante período em operação

	Temperatura (°C)	Umidade Relativa (%)	Iluminância (lux)
Ambiente externo	25,0(3)	45,3(5)	-
Câmara (Ultravioleta)	34,5(3)	31,1(5)	136(14)
Câmara (Incandescente)	38,1(3)	23,4(5)	880(88)

Nota-se que a temperatura interna de ambas as caixas estava condicionada às variações da temperatura externa, com flutuações diárias da ordem de décimos de °C; tomando-se o panorama dos três meses de exposição, houve pouca variação nestes valores. Ocorre fenômeno semelhante com a umidade relativa, mas nota-se que a umidade relativa da câmara com lâmpada incandescente possuiu uma tendência de diminuição durante todo o período do experimento.

Quanto à iluminância, nota-se que a lâmpada UV emitiu cada vez menos durante o experimento. Já a incandescente possuía flutuações maiores neste valor e uma tendência de aumento ao decorrer dos três meses de exposição. A exposição média anual na *National Gallery*, em Londres, é estimada em cerca de $1,5 \times 10^6$ lxh (lux-hora) [120]. Para o caso da exposição à lâmpada incandescente, obtêm-se o valor de aproximadamente $1,84 \times 10^6$ lxh para o período de exposição realizado, ou seja, amostras nesta câmara foram expostas ao equivalente a 1,2 ano na *National Gallery*.

Feita a análise das condições monitoradas nas câmaras, as próximas seções versarão sobre as técnicas aplicadas nas amostras durante o processo de exposição. Realizaram-se medidas periódicas de EDXRF, espectroscopia Raman e FORS: antes do experimento, após cerca de 15 dias, 40 dias, 2 meses e, por fim, 3 meses.

8.2.1 EDXRF

Mediram-se todas as amostras periodicamente por EDXRF com o equipamento portátil com tensão de 30 kV e corrente de $10 \mu\text{A}$. O cronograma empregado foi: início do experimento (dia zero ou 0d) e após 15 dias, 37 dias, 63 dias e 87 dias. As medidas foram feitas em duplicata, em dois pontos diferentes da amostra. Os dados apresentados são referentes a média destes valores.

A razão entre a área dos picos de linhas de emissão $K\alpha$ ou $L\alpha$ de dois elementos diferentes foi acompanhada temporalmente; os elementos escolhidos relacionam-se com os que compõem a fórmula esperada do pigmento analisado. A figura 8.7 apresenta tal acompanhamento para as amostras de coloração amarela. Nota-se que não há agrupamento das razões nos grupos de

amostras, como por exemplo as curvas das duplicatas do tipo ultravioleta se aproximarem.

Há algumas tendências, como no caso da razão entre as linhas $K\alpha$ do cádmio e do enxofre na tinta de tubo amarelo cádmio (figura 8.7a) que diminui com o tempo. Quando isto ocorre, o mesmo comportamento é visto em todos os grupos de amostras no gráfico, sem grandes distinções. Observa-se ainda que, em alguns casos, a variação nas razões com o tempo acontece em um espaço maior do que três incertezas, indicando não se tratar de medidas compatíveis entre si. A razão entre as linhas $Pb L\alpha$ e $S K\alpha$ para o amarelo cromo, tanto preparado com pigmento e óleo (figura 8.7d) quanto a tinta de tubo (figura 8.7a) possui análise mais complexa, já que estas duas linhas se sobrepõem no espectro de EDXRF.

A figura 8.8 contém os resultados desta análise para amostras feitas com azul cobalto. Observa-se novamente que não há agrupamento ou tendência das curvas dentro dos grupos controle, incandescente e ultravioleta.

Em comparação com os amarelos (figura 8.7), nota-se que os gráficos referentes ao azul cobalto possuem um comportamento mais aleatório, como pode ser visto na figura 8.8a acerca da razão entre as linhas $K\alpha$ do cobalto e alumínio. Particularmente, como o alumínio encontra-se próximo ao limite de detecção do EDXRF, a área da linha $Al K\alpha$ do alumínio possui incerteza relativa alta e grande variabilidade, o que pode ter contribuído para o comportamento aleatório visto nesses gráficos.

Os gráficos referentes ao azul cerúleo encontram-se na figura 8.9. Mais uma vez, não ocorrem agrupamentos claros. Há maiores tendências com o tempo, no entanto, do que em relação ao azul cobalto. Nota-se isso, por exemplo, na razão entre linhas $Co K\alpha / Sn K\alpha$ do azul cerúleo com branco de zinco misturados a óleo de linhaça (figura 8.9c): todas as razões encontram-se estáveis até o dia 39, a partir do qual há um salto nesse valor. Por exemplo, a amostra CerZnPO13 apresentou razão de 2,499(28) no dia 39 e 2,652(30) na medida seguinte. Este valores para o CerZnPO13 demonstram que há razões não compatíveis num espaço de 3 incertezas, assim como no caso dos amarelos.

No processo de degradação, não são esperadas mudanças quanto ao elementos que compõem as amostras e que sejam detectáveis pelo EDXRF. Logo, as razões entre as áreas dos picos destes espectros não deveriam ser modificadas com o tempo. Constatou-se, entretanto, que para algumas linhas de emissão este não foi o caso. Um efeito de degradação pode ser descartado, já que quaisquer mudanças ocorridas são acompanhadas por todos os grupos de amostras de maneira semelhante, inclusive o controle; além do mais, não houve agrupamentos expressivos destas curvas entre si. Como para um mesmo tipo de amostra ajustou-se sempre o mesmo modelo no WinQxas, também é pouco provável ter ocorrido um problema devido ao software. Descarta-se ainda erro do experimentador, já que realizaram-se todas as medidas seguindo os mesmos parâmetros, como a distância instrumento-amostra, por exemplo.

Dentre as razões para este comportamento, existe a possibilidade de mudança na inten-

(a) Amarelo cádmio (tubo de tinta)

(b) Amarelo cádmio (pigmento + óleo de linhaça)

(c) Amarelo cromo (tubo de tinta)

(d) Amarelo cromo (pigmento + óleo de linhaça)

Figura 8.7: Razão entre linhas de emissão detectadas nos espectros de EDXRF das amostras amarelo cádmio e cromo em relação ao tempo.

(a) Azul cobalto (tubo de tinta)

(b) Azul cobalto com branco de zinco (tubo de tinta)

(c) Azul cobalto com branco de zinco (pigmento + óleo de linhaça)

Figura 8.8: Razão entre linhas de emissão detectadas nos espectros de EDXRF das amostras de azul cobalto em relação ao tempo.

sidade do feixe devido a instabilidades no tubo de emissão de raios x ou uma mudança na curva de rendimento, o que envolveria também o detector. Para se afirmar qual é a origem deste problema com exatidão, deve ser realizado um estudo mais extensivo sobre este equipamento. Pode-se por fim concluir que o equipamento portátil de EDXRF disponível não possui estabilidade suficiente para realizar medidas sistemáticas sobre uma mesma amostra tal como este tipo de ensaio exigia.

(a) Azul cerúleo (tubo de tinta)

(b) Azul cerúleo com branco de zinco (tubo de tinta)

(c) Azul cerúleo com branco de zinco (pigmento + óleo de linhaça)

Figura 8.9: Razão entre linhas de emissão detectadas nos espectros de EDXRF das amostras de azul cerúleo em relação ao tempo.

8.2.2 Espectroscopia Raman

Realizaram-se medidas periódicas de espectroscopia Raman nas amostras do grupo controle, incandescente e ultravioleta: antes do experimento começar (dia 0), e após 16 dias, 38 dias, 64 dias e por fim 87 dias. Cada amostra foi medida duas vezes em pontos diferentes nestas datas; os espectros mostrados são a média dessas duas medidas. O equipamento utilizado foi o Enwave Optronics, com laser de 785 nm, potência de 131mW e lente de distância focal de 7 mm.

A análise foi feita comparando-se a evolução temporal dos espectros de cada amostra e das razões das intensidades entre bandas características selecionadas de cada espectro (tabela 8.2), de maneira semelhante ao realizado no ensaio com o equipamento Sol-UV (seção 7.1.1).

8.2.2.1 Amarelo cádmio - pigmento com óleo de linhaça

A figura 8.10 apresenta a média dos espectros Raman medidos em diferentes tempos para cada amostra de pigmento amarelo cádmio com óleo de linhaça. Há alguns comportamentos diferentes entre esses espectros, como um aspecto mais ruidoso em algumas amostras em relação às demais. Este fenômeno pode ser explicado pelas condições diferentes de medição: este pigmento possuía forte sinal de fluorescência que saturava facilmente o detector; por vezes, era necessário mudar o número de scans ou tempo de medição para evitar a saturação.

Nota-se que não há indicativo claro de aparecimento de novas bandas em nenhum dos espectros. Há, entretanto, um aumento aparente na intensidade de algumas bandas com o passar do tempo; um exemplo é a banda em 1074 cm^{-1} : de intensidade média a forte nos tempos iniciais de cada amostra, ela passa a ser a banda mais intensa das amostras do grupo ultravioleta após os 87 dias de exposição. Para melhor acompanhar essa evolução temporal, a razão entre as intensidades de algumas bandas foi monitorada e pode ser vista na figura 8.11.

As razões analisadas das amostras de amarelo cádmio com óleo de linhaça estão relacionados a bandas ligadas à presença do pigmento amarelo cádmio (figuras 8.11a e 8.11b) ou ao óleo (figuras 8.11c e 8.11d). Percebe-se nos gráficos referentes às bandas do pigmento que as razões das amostras do grupo incandescente distanciam-se das demais. No gráfico 8.11b, que demonstra a razão entre as bandas 302 cm^{-1} e 612 cm^{-1} , as medidas do grupo incandescente tendem a uma razão superior aos demais, que se concentram próximos a 1,7. Já na figura 8.11a referente à razão entre 206 cm^{-1} e 303 cm^{-1} , as medidas tendem a se agrupar de acordo com o tipo de exposição submetido.

Isto pode indicar que há alguma mudança em nível molecular ocorrendo no pigmento, principalmente quando a tinta é exposta à luz incandescente. Como as razões são compatíveis no espaço de ao menos 2 incertezas, deve-se expor essas amostras por mais tempo e acompanhar estas variações para poder realizar tal afirmação. Nota-se também que a amostra controle por vezes possui certa variação no comportamento de suas bandas, o que não era esperado. Isto pode ser uma variação estatística, já que ocorre dentro do espaço de uma incerteza, ou um processo tardio de cura da substância.

Nos gráficos referentes às razões com bandas identificáveis como pertencentes ao óleo, observa-se que as amostras expostas à lâmpada incandescente mantêm-se relativamente estáveis com o tempo; já o grupo ultravioleta possui tendência de aumento nas razões estudadas. O agrupamento entre os tipos de amostra é mais claro na razão entre as bandas 1074 cm^{-1}

Tabela 8.2: Bandas cujas razões entre intensidades foram acompanhadas na análise de espectroscopia Raman das amostras submetidas à câmara com irradiação UV, visível e infravermelha

Amostra	Razão realizada entre as intensidades das bandas:	Bandas referentes à:
Amarelo Cádmio - Pigmento com óleo de linhaça	$206cm^{-1}$ e $303cm^{-1}$	Pigmento amarelo cádmio
	$303cm^{-1}$ e $616cm^{-1}$	Pigmento amarelo cádmio
	$1074cm^{-1}$ e $1442cm^{-1}$	Óleo de Linhaça
	$1304cm^{-1}$ e $1442cm^{-1}$	Óleo de Linhaça
Amarelo Cádmio - Tinta de tubo	$207cm^{-1}$ e $308cm^{-1}$	Pigmento amarelo cádmio
	$306cm^{-1}$ e $619cm^{-1}$	Pigmento amarelo cádmio
	$1068cm^{-1}$ e $1439cm^{-1}$	Óleo de Linhaça
	$1302cm^{-1}$ e $1439cm^{-1}$	Óleo de Linhaça
Amarelo Cromo - Pigmento com óleo de linhaça	$340cm^{-1}$ e $378cm^{-1}$	Pigmento amarelo cromo
	$340cm^{-1}$ e $842cm^{-1}$	Pigmento amarelo cromo
	$842cm^{-1}$ e $971cm^{-1}$	Pigmento amarelo cromo e $PbSO_4$, respectiv.
	$842cm^{-1}$ e $1270cm^{-1}$	Pigmento amarelo cromo
Amarelo Cromo - Tinta de tubo	$340cm^{-1}$ e $379cm^{-1}$	Pigmento amarelo cromo
	$340cm^{-1}$ e $842cm^{-1}$	Pigmento amarelo cromo
	$842cm^{-1}$ e $971cm^{-1}$	Pigmento amarelo cromo e $PbSO_4$, respectiv.
	$842cm^{-1}$ e $1297cm^{-1}$	Pigmento amarelo cromo
Azul cerúleo - tinta de tubo	$530cm^{-1}$ e $669cm^{-1}$	Pigmento azul cerúleo
	$1367cm^{-1}$ e $1440cm^{-1}$	Estrutura desconhecida e Óleo de Linhaça, respect.
Azul cerúleo com branco de zinco - tinta de tubo	$435cm^{-1}$ e $669cm^{-1}$	Pigmento branco de zinco e azul cerúleo, respectiv.
	$530cm^{-1}$ e $669cm^{-1}$	Pigmento azul cerúleo
	$1366cm^{-1}$ e $1437cm^{-1}$	Estrutura desconhecida e Óleo de Linhaça, respect.
Azul cerúleo com branco de zinco - Pigmento com óleo de linhaça	$434cm^{-1}$ e $669cm^{-1}$	Pigmento branco de zinco e azul cerúleo, respectiv.
	$669cm^{-1}$ e $533cm^{-1}$	Pigmento azul cerúleo
	$1300cm^{-1}$ e $1440cm^{-1}$	Óleo de Linhaça
Azul cobalto - tinta de tubo	$200cm^{-1}$ e $513cm^{-1}$	Pigmento azul cobalto
	$1305cm^{-1}$ e $1436cm^{-1}$	Óleo de Linhaça
Azul cobalto com branco de zinco - tinta de tubo	$202m-1$ e $513cm^{-1}$	Pigmento azul cobalto
	$513cm^{-1}$ e $435cm^{-1}$	Pigmento azul cobalto e branco de zinco, respectiv.
	$1302cm^{-1}$ e $1438cm^{-1}$	Óleo de Linhaça
Azul cobalto com branco de zinco - Pigmento com óleo de linhaça	$198m-1$ e $513cm^{-1}$	Pigmento azul cobalto
	$435cm^{-1}$ e $513cm^{-1}$	Pigmento branco de zinco e azul cobalto, respectiv.
	$1304cm^{-1}$ e $1439cm^{-1}$	Óleo de Linhaça

Figura 8.10: Espectros Raman das amostras de pigmento amarelo de cádmio com óleo de linhaça em relação ao tempo.

(a) Razão entre intensidades de bandas relacionadas ao pigmento amarelo cádmio

(b) Razão entre intensidades de bandas relacionadas ao pigmento amarelo cádmio

(c) Razão entre intensidades de bandas relacionadas ao óleo de linhaça

(d) Razão entre intensidades de bandas relacionadas ao óleo de linhaça

Figura 8.11: Razão entre intensidades de bandas nos espectros Raman das amostras de pigmento amarelo cádmio com óleo de linhaça em relação ao tempo.

e 1442 cm^{-1} (figura 8.11c). Estes resultados podem demonstrar que a exposição a diferentes condições leva a diferentes mudanças no óleo de linhaça componente destas tintas. Entretanto, em consonância com a discussão anterior, o acompanhamento destas bandas deve ser realizado por um período maior de tempo para que sejam confirmadas alterações no óleo.

8.2.2.2 Amarelo cádmio - tinta de tubo

Os espectros Raman relativos a amostras de tinta de tubo de amarelo de cádmio encontram-se na figura 8.12. Nota-se comportamento semelhante ao anterior, sem surgimento de novas bandas ou estruturas; o aspecto mais ruidoso de alguns espectros também está ligado a mudanças nos parâmetros de aquisição dos espectros como número de scans e tempo de medida. Um aumento nas intensidades de algumas bandas pode ser verificado, como em 1302 cm^{-1} para as amostras expostas ao ultravioleta.

Assim como no caso do pigmento amarelo de cádmio com óleo de linhaça, a razão de algumas bandas foi acompanhada em relação ao tempo. Nas figuras 8.13a e 8.13b apresentam-se gráficos de bandas relacionadas ao pigmento amarelo de cádmio presente na tinta de tubo e nas figuras 8.13c e 8.13d ao óleo de linhaça. Nota-se que esta tinta também possui a tendência de que as razões do grupo incandescente se distanciem dos demais, que permanecem agrupados. Ao contrário das amostras de pigmento com óleo de linhaça, não há indicativos para a tinta de tubo de que os grupos controle e UV agrupem-se de acordo com seus tipos, exceto para os tempos intermediários de medida (como 39 dias) para a razão entre as intensidades em 1068 cm^{-1} e 1439 cm^{-1} .

Essa variação nas razões mais acentuada nas amostras de tinta de tubo amarelo cádmio expostas à luz da lâmpada incandescente é semelhante à encontrada no caso das amostras deste pigmento com óleo, e pode mais uma vez indicar que há alguma alteração sendo induzida no pigmento por esta exposição.

Nas figuras referentes às bandas do óleo de linhaça, nota-se que o grupo incandescente se separa dos demais, ainda que dentro de uma incerteza, diminuindo sua razão com o passar do tempo. Ao passo que este último resultado é semelhante ao ocorrido nas amostras de amarelo cádmio com óleo de linhaça, não há agrupamento tão claro dos demais tipos de exposição.

8.2.2.3 Amarelo cromo - pigmento com óleo de linhaça

A figura 8.14 apresenta os espectros Raman com o passar do tempo para as amostras de pigmento amarelo cromo com óleo de linhaça. Nota-se que não há diferenças notáveis em nenhum destes espectros durante o decorrer do experimento.

Acompanhando-se as razões entre as bandas ligadas ao pigmento (figura 8.15), nota-se que as medidas do grupo ultravioleta desviam-se das demais após 39 dias, voltando a

Figura 8.12: Espectros Raman das amostras de tinta de tubo amarelo de cádmio em relação ao tempo.

(a) Razão entre intensidades de bandas relacionadas ao pigmento amarelo cádmio

(b) Razão entre intensidades de bandas relacionadas ao pigmento amarelo cádmio

(c) Razão entre intensidades de bandas relacionadas ao óleo de linhaça

(d) Razão entre intensidades de bandas relacionadas ao óleo de linhaça

Figura 8.13: Razão entre intensidades de bandas nos espectros Raman das amostras de tinta em tubo de amarelo cádmio em relação ao tempo.

Figura 8.14: Espectros Raman das amostras de pigmento amarelo de cromo com óleo de linhaça em relação ao tempo.

se aproximar dos demais logo após este período. Este comportamento anômalo pode ter ocorrido por conta do saturamento do número de contagens nessas amostras. Como o amarelo cromo possui sinal muito intenso nas medidas de Raman com laser de 785nm, para esta medida em específico as bandas mais intensas podem ter saturado o detector do aparelho, o que levou a uma contagem errônea.

Excetuando-se esses pontos da análise, nota-se que em todos os gráficos da figura 8.15 as razões são compatíveis em uma incerteza após 87 dias de experimento. Ainda assim, observa-se que no gráfico das bandas 340 cm^{-1} e 378 cm^{-1} (figura 8.15a) as razões possuem valores muito próximos, de cerca de 2,9, no início das medições; decorridos os 87 dias, as amostras do grupo incandescente agrupam-se e se distanciam das demais. Na figura 8.15b sobre as bandas 340 cm^{-1} e 842 cm^{-1} , ao final do experimento as amostras expostas se agruparam. Na razão entre as intensidades em 842 cm^{-1} e 1270 cm^{-1} (figura 8.15d), o grupo UV parece separar-se dos demais, mas ainda dentro de sua incerteza. Por último, a razão entre 842 cm^{-1} e 971 cm^{-1} , sendo esta última banda possivelmente ligada ao composto $PbSO_4$, parece sofrer pouca variação comparando-se os valores iniciais com os finais; há, contudo, um agrupamento entre os tipos de amostra.

Como o comportamento das tendências das razões no amarelo cromo com óleo de linhaça varia dentro da incerteza de seus pontos, não se pode confirmar quais são os efeitos da exposição à luz sobre este composto.

8.2.2.4 Amarelo cromo - tinta de tubo

A figura 8.16 contém a evolução temporal dos espectros Raman das amostras de tubo de tinta de amarelo cromo. Assim como no caso do pigmento amarelo cromo misturado ao óleo, não se notam diferenças nos espectros obtidos em diferentes momentos do experimento.

Analisando-se as razões de algumas bandas (figura 8.17), observa-se que não há grandes variações entre as medidas feitas, eliminando-se a questão da saturação trazida no caso anterior. Dois gráficos não apresentam tendências claras de comportamento dessas razões: razão entre as bandas 340 cm^{-1} e 842 cm^{-1} e 842 cm^{-1} e 971 cm^{-1} (figuras 8.17b e 8.17c); isto difere das medidas feitas sobre essas mesmas bandas nas amostras de amarelo cromo e óleo linhaça, já que havia certo agrupamento dentro da incerteza dessas razões.

Assim como ocorreu nas amostras de pigmento com óleo, o grupo incandescente da tinta de tubo separou-se dos demais no gráfico da razão entre as bandas 340 cm^{-1} e 379 cm^{-1} . Há ainda certo agrupamento entre os tipos de amostra na figura 8.17d, entre as bandas 842 cm^{-1} e 1297 cm^{-1} especialmente para as expostas à lâmpada incandescente.

Novamente, a variação dessas razões ocorreu sempre dentro de uma incerteza, o que não permite afirmar se houve alguma alteração de fato nestas amostras. No entanto, o comportamento de separação do grupo incandescente nos gráficos das figuras 8.17a e 8.17d

(a) Razão entre intensidades de bandas relacionadas ao pigmento amarelo cromo

(b) Razão entre intensidades de bandas relacionadas ao pigmento amarelo cromo

(c) Razão entre intensidades de bandas relacionadas ao pigmento amarelo cromo e $PbSO_4$

(d) Razão entre intensidades de bandas relacionadas ao pigmento amarelo cromo

Figura 8.15: Razão entre intensidades de bandas nos espectros Raman das amostras de amarelo de cromo com óleo de linhaça em relação ao tempo.

Figura 8.16: Espectros Raman das amostras de tubo de tinta pigmento amarelo de cromo em relação ao tempo.

(a) Razão entre intensidades de bandas relacionadas ao pigmento amarelo cromo

(b) Razão entre intensidades de bandas relacionadas ao pigmento amarelo cromo

(c) Razão entre intensidades de bandas relacionadas ao pigmento amarelo cromo e $PbSO_4$

(d) Razão entre intensidades de bandas relacionadas ao pigmento amarelo cromo

Figura 8.17: Razão entre intensidades de bandas nos espectros Raman das amostras de tubo de tinta amarelo de cromo em relação ao tempo.

em contraste com a falta de tendência nos demais gráficos pode ser um indicativo de que as radiações visível e infravermelha podem afetar certas bandas dessa tinta. Seria necessário um maior tempo de exposição para acompanhar quais são essas alterações e se as razões do grupo incandescente podem ser separadas pois mais de 3 incertezas dos demais.

8.2.2.5 Azul cerúleo - tinta de tubo

A evolução temporal dos espectros da tinta de tubo azul cerúleo pode ser vista na figura 8.18. Observa-se que, além de não haver aparecimento de novas bandas, a estrutura por volta de 1400 cm^{-1} parece diferenciar-se de amostra para amostra. Visualmente, esta estrutura não parece mudar com o tempo.

A figura 8.19 apresenta o acompanhamento da razão de algumas bandas: 530 cm^{-1} e 669 cm^{-1} , ligadas ao pigmento azul cerúleo; e 1367 cm^{-1} , relativo à estrutura notada anteriormente, e 1440 cm^{-1} , ligado ao óleo de linhaça.

Observa-se que o gráfico da figura 8.19a, referente ao pigmento, não possui variações consideráveis nas razões ao longo do tempo e nem qualquer tipo de agrupamento. No gráfico da razão entre as intensidades das bandas 1367 cm^{-1} e 1440 cm^{-1} também não há variabilidade nos valores representados, mas as amostras AzCerTubo 1 e 2 se concentram acima dos demais; voltando à evolução temporal dos espectros na figura 8.18, nota-se que as amostras citadas possuem estrutura em 1367 cm^{-1} semelhante entre si e diferente das demais, o que justifica este comportamento.

Pela falta de mudanças notáveis nos gráficos das razões, conclui-se que dentro do tempo de exposição de 87 dias, não há indicação de alteração nos espectros Raman para a tinta de tubo azul cerúleo.

8.2.2.6 Azul cerúleo + branco de zinco - tinta de tubo

A figura 8.20 contém os gráficos da evolução temporal dos espectros Raman das amostras de tintas de tubo azul cerúleo com branco de zinco. Assim como anteriormente, não há mudanças notáveis nestes espectros. Mais uma vez, há diferença entre amostras quanto ao formato da estrutura próxima a 1350 cm^{-1} .

Na figura 8.21 são apresentadas as razões entre as seguintes bandas, de números de onda semelhantes aos acompanhados no caso da tinta azul de cerúleo: 530 cm^{-1} e 669 cm^{-1} ; 435 cm^{-1} e 669 cm^{-1} , sendo o primeiro ligado ao pigmento branco de zinco; e 1366 cm^{-1} e 1437 cm^{-1} .

Os gráficos das figuras 8.21a e 8.21b referentes aos pigmentos não apresentam variação significativa das razões no decorrer do tempo. Na razão entre as intensidades das bandas 1366 cm^{-1} e 1437 cm^{-1} , as curvas encontram-se menos concentradas do que nos gráficos anteriores, embora não haja mudanças temporais. Justifica-se esse comportamento por essas

Figura 8.18: Espectros Raman das amostras de pigmento azul cerúleo com óleo de linhaça em relação ao tempo.

(a) Razão entre intensidades de bandas relacionadas ao pigmento azul cerúleo

(b) Razão entre intensidades de bandas relacionadas a uma estrutura desconhecida e o óleo de linhaça

Figura 8.19: Razão entre intensidades de bandas nos espectros Raman das amostras de tinta em tubo de azul cerúleo em relação ao tempo.

amostras possuem estruturas diferentes em 1366 cm^{-1} . Devido a estes resultados, conclui-se que não há indícios de alteração nos espectros Raman devido à exposição à radiação visível, infravermelha e ultravioleta para esse tipo de amostra.

8.2.2.7 Azul cerúleo + branco de zinco - pigmento com óleo de linhaça

Na figura 8.22 podem ser consultados os espectros Raman das amostras de pigmento azul cerúleo e branco de zinco com óleo de linhaça em diferentes momentos do experimento. Ao contrário das amostras de tubo, os espectros das amostras são semelhantes entre si e não apresentam estruturas diferentes nem em relação ao tempo decorrido de exposição.

Os gráficos das razões acompanhadas encontram-se na figura 8.23. As bandas estudadas foram: 434 cm^{-1} e 669 cm^{-1} ; 669 cm^{-1} e 533 cm^{-1} ; 1300 cm^{-1} e 1440 cm^{-1} .

Nota-se no gráfico da figura 8.23a que a razão entre as bandas 434 cm^{-1} e 669 cm^{-1} da amostra controle CerZnPO 8 aumenta decorridos 16 dias e diminui logo em seguida. Provavelmente, formou-se um pico espúrio próximo à banda 434 cm^{-1} o que aumentou a razão nesta medida em específico. Excetuando-se esse acontecimento, todas as razões desta

Figura 8.20: Espectros Raman das amostras de tinta de tubo azul cerúleo + branco de zinco em relação ao tempo.

(a) Razão entre intensidades de bandas relacionadas ao pigmento branco de zinco e azul cerúleo

(b) Razão entre intensidades de bandas relacionadas ao pigmento azul cerúleo

(c) Razão entre intensidades de bandas relacionadas a uma estrutura desconhecida e o óleo de linhaça

Figura 8.21: Razão entre intensidades de bandas nos espectros Raman das amostras de tinta em tubo de azul cerúleo + branco de zinco em relação ao tempo.

figura são compatíveis entre si e não possuem tendências. O mesmo ocorre com a figura 8.23b, sobre a razão entre as bandas 669 cm^{-1} e 533 cm^{-1} . Quanto ao sinal do óleo, as razões entre 1300 cm^{-1} e 1440 cm^{-1} não parecem demonstrar algum comportamento notável. Tendo em vista os demais gráficos, não se pode concluir que houve de fato algum processo nesses espectros.

Figura 8.22: Espectros Raman das amostras de pigmento azul cerúleo + branco de zinco com óleo de linhaça em relação ao tempo.

(a) Razão entre intensidades de bandas relacionadas ao pigmento branco de zinco e azul cerúleo

(b) Razão entre intensidades de bandas relacionadas ao pigmento azul cerúleo

(c) Razão entre intensidades de bandas relacionadas ao óleo de linhaça

Figura 8.23: Razão entre intensidades de bandas nos espectros Raman das amostras de pigmento azul cerúleo + branco de zinco com óleo de linhaça em relação ao tempo.

8.2.2.8 Azul Cobalto - tubo de tinta

A figura 8.24 apresenta a evolução temporal dos espectros Raman para o azul de cobalto em versão tinta de tubo. Assim como no caso da tinta azul cerúleo, nota-se que a estrutura próxima à 1350 cm^{-1} possui formatos diferentes nas amostras. A parte disso, não há aparecimento de novas bandas com o tempo de exposição.

Os gráficos das razões versus tempo encontram-se na figura 8.25; as bandas acompanhadas foram: 200 cm^{-1} e 513 cm^{-1} , referentes ao pigmento azul cobalto; e 1305 cm^{-1} e 1436 cm^{-1} , ambos relacionados ao óleo de linhaça. Nota-se que em todos os gráficos, não há

Figura 8.24: Espectros Raman das amostras de pigmento azul cobalto com óleo de linhaça em relação ao tempo.

tendências marcantes e, em sua maioria, as razões são compatíveis entre si em uma incerteza. Isso demonstra que não foram detectada alterações pela espectroscopia Raman.

(a) Razão entre intensidades de bandas relacionadas ao pigmento azul cobalto

(b) Razão entre intensidades de bandas relacionadas ao óleo de linhaça

Figura 8.25: Razão entre intensidades de bandas nos espectros Raman das amostras de tinta em tubo de azul cobalto em relação ao tempo.

8.2.2.9 Azul cobalto + branco de zinco - tinta de tubo

Os resultados da espectroscopia Raman para as medidas de amostras de azul de cobalto com branco de zinco na versão tubo de tinta encontram-se na figura 8.26. Mais uma vez, embora bandas novas não surjam com o passar do tempo, existe uma variabilidade na forma da estrutura próxima à 1350 cm^{-1} nessas amostras.

Na figura 8.27 constam os gráficos das razões entre as bandas 202 cm^{-1} e 513 cm^{-1} (relacionada ao pigmento azul cobalto), 513 cm^{-1} e 435 cm^{-1} (a última banda é referente ao branco de zinco) e 1302 cm^{-1} e 1438 cm^{-1} (óleo de linhaça). Nota-se que não há agrupamento ou tendência entre as medidas; na realidade, as curvas parecem se manter constantes no tempo com poucas exceções.

Figura 8.26: Espectros Raman das amostras de tinta de tubo azul cobalto + branco de zinco em relação ao tempo.

(a) Razão entre intensidades de bandas relacionadas ao pigmento azul cobalto

(b) Razão entre intensidades de bandas relacionadas ao pigmento azul cobalto e branco de zinco

(c) Razão entre intensidades de bandas relacionadas ao óleo de linhaça

Figura 8.27: Razão entre intensidades de bandas nos espectros Raman das amostras de tinta em tubo de azul cobalto + branco de zinco em relação ao tempo.

8.2.2.10 Azul cobalto + branco de zinco - pigmento com óleo de linhaça

A figura 8.26 apresenta os espectros Raman das amostras de azul de cobalto com branco de zinco feitas com pigmento e óleo de linhaça. Observa-se que não há aparecimento de bandas novas com o passar do tempo, assim como não há indicativo visual de mudanças nas estruturas das bandas existentes.

Devido ao fato de os grupos incandescente e ultravioleta não possuírem duplicatas, a

Figura 8.28: Espectros Raman das amostras de pigmento azul cobalto + branco de zinco com óleo de linhaça em relação ao tempo.

análise das razões das intensidades (figura 8.29) não permite a busca por agrupamentos entre esses tipos de amostra. As bandas acompanhadas foram: 198 cm^{-1} e 513 cm^{-1} (ligadas ao pigmento azul cobalto), 435 cm^{-1} e 513 cm^{-1} (a primeira banda refere-se ao branco de zinco) e 1304 cm^{-1} e 1439 cm^{-1} (relacionada ao óleo de linhaça). Nota-se que as curvas em geral não possuem tendências claras, além de uma incerteza relativa alta.

8.2.3 FORS

Medidas com o sistema FORS projetado foram feitas nas amostras deste experimento nas seguintes datas: início (dia 0), e após 17 dias, 39 dias, 65 dias e 87 dias. No software Spectra-Suite, os dados foram adquiridos com iluminante D65 com observador a 10° . Realizaram-se duas medidas em cada amostra, com tempo de integração de 500 ms e 2 scans para média. Os gráficos, valores de $L^*a^*b^*$ e ΔE advém da média das duas medidas realizadas em cada amostra.

Quando o instrumento foi utilizado no dia 87, um de seus LEDs (branco de alto brilho)

(a) Razão entre intensidades de bandas relacionadas ao pigmento azul cobalto

(b) Razão entre intensidades de bandas relacionadas ao pigmento branco de zinco e azul cobalto

(c) Razão entre intensidades de bandas relacionadas ao óleo de linhaça

Figura 8.29: Razão entre intensidades de bandas nos espectros Raman das amostras de pigmento azul cobalto + branco de zinco com óleo de linhaça em relação ao tempo.

apresentou defeitos e foi trocado por um LED de mesma designação e espectro de emissão. No entanto, após esta troca, houve uma mudança significativa no formato dos espectros de reflectância (figura 8.30), o que não era esperado tendo em vista os cuidados feitos. Além disso, como a reflectância é uma razão entre intensidade da luz refletida pela incidente, não deveria haver grande dependência quanto à fonte de luz desde que haja emissão nos comprimentos de onda desejado. Uma hipótese é que o LED substituto possuía ângulo de abertura diferente do anterior, iluminando uma área menor da amostra. Nota-se que o intervalo do comprimento de onda no qual há maior mudança na figura 8.30, entre 400 e

500nm, coincide justamente com o intervalo em que há maior emissão do LED branco.

Figura 8.30: Espectros de reflectância obtidos por FORS de uma amostra controle em relação ao tempo, evidenciando a mudança no espectro no dia 87.

Por conta deste erro instrumental, os dados serão analisados apenas entre as medidas feitas no dia 0 e dia 65. Como não há diferença significativa entre a evolução dos espectros de duplicatas do mesmo grupo, serão mostrados gráficos individuais dos espectros para somente uma amostra de cada grupo (como na figura 8.31).

8.2.3.1 Amarelo cromo - pigmento com óleo de linhaça

Na figura 8.31, referente à evolução individual e temporal dos espectros de reflectância das amostras de pigmento amarelo cromo com óleo de linhaça, nota-se que há alguma variação entre 450nm a 500nm para a amostra controle. Já a amostra incandescente (figura 8.31b) possui uma mudança mais clara no formato do espectro após 39 dias, com maior reflectância ao relação às medidas anteriores. A do grupo ultravioleta (figura 8.31c) apresenta modificação no espectro a partir do 17º dia, com a diminuição da reflectância entre 500 nm e 650 nm; todas as medidas subsequentes coincidem com este espectro.

Quando os espectros de todas as amostras são graficados no dia 0 e no dia 65 (figura 8.32), observa-se que antes do experimento todos os espectros coincidem entre si, demonstrando a uniformidade entre as amostras. Decorridos os 65 dias, os espectros reúnem-se entre os grupos de amostra: os do grupo incandescente com maior reflectância a partir de 500nm e curva mais plana a partir de 550nm; os controles, que possuem boa concordância entre si; e os do grupo ultravioleta logo abaixo, com uma reflectância ligeiramente melhor. Isto demonstra que o tipo de exposição produziu mudanças diferentes nos espectros destas amostras.

A evolução temporal do ΔE em relação à medida feita no dia 0 do experimento encontra-se na figura 8.33. Nota-se que existe a tendência de crescimento no ΔE inclusive nas amostras

Figura 8.31: Espectros de reflectância obtidos por FORS das amostras de pigmento amarelo cromo com óleo de linhaça em relação ao tempo.

Figura 8.32: Espectros de reflectância obtidos por FORS das amostras de pigmento amarelo cromo com óleo de linhaça em momentos temporais diferentes.

controle: o controle AmCrPO8, por exemplo, possui ΔE de 1,1(1,1) após 17 dias de experimento, chegando a 8,63(53) no dia 65. As altas incertezas relativas decorrem da variabilidade nas medidas de LAB realizadas pelo FORS. Por fim, não há agrupamento claro destas curvas dentre os grupos incandescente, controle e ultravioleta.

Figura 8.33: Valores de ΔE das amostras de pigmento amarelo cromo com óleo de linhaça ao longo do tempo.

8.2.3.2 Amarelo cromo - tinta de tubo

Quanto à tinta de tubo amarelo cromo (figura 8.34), observa-se que a amostra controle possui maior reflectância no dia 0; as medidas subsequentes coincidem entre si com menor reflectância. Na amostra do grupo incandescente (figura 8.34b), o espectro adquire maior reflectância e formato semelhante ao visto para o pigmento com óleo (figura 8.31b) com o passar do tempo. No ultravioleta (figura 8.34c), observa-se novamente uma reflectância mais baixa entre 500 nm e 650 nm a partir do 39º dia.

A figura 8.35 apresenta todos os espectros tomados no dia 0 e no dia 65. No dia 0, já boa concordância entre os espectros; já no 65º dia, apenas o grupo incandescente destaca-se dos demais, concentrando-se com maior reflectância a partir de 500nm, de forma semelhante ao notado anteriormente para o caso do pigmento com óleo. Mas, ao contrário deste último, o grupo ultravioleta parece agrupar-se com o controle.

A figura 8.33 apresenta as curvas de ΔE . Há crescimento no ΔE para as amostras do grupo incandescente e AmCrTubo1 controle; as demais reúnem no dia 65 com um menor valor de ΔE .

8.2.3.3 Amarelo cádmio - pigmento com óleo de linhaça

Para o amarelo cádmio na versão pigmento com óleo, os resultados da evolução temporal dos espectros encontram-se na figura 8.37. Observa-se que as curvas de reflectância do controle modificam-se, diminuindo após 17 dias, mantendo-se estável aos 39 dias, e voltando

Figura 8.34: Espectros de reflectância obtidos por FORS das amostras tinta de tubo amarelo cromo em relação ao tempo.

Figura 8.35: Espectros de reflectância obtidos por FORS das amostras de tinta de tubo amarelo cromo em momentos temporais diferentes.

Figura 8.36: Valores de ΔE das amostras de tinta de tubo amarelo cromo ao longo do tempo.

a coincidir com a primeira medida após 65 dias. Essa variação pode ser devido a algum erro instrumental, já que não se espera que a amostra mude seu espectro e retorne novamente ao estado anterior. Para o grupo incandescente, a curva sofre uma pequena diminuição em reflectância após 17 dias, e nas duas medidas em sequência a curva aumenta e coincide. Já o ultravioleta é o que apresentou menor variação, excetuando-se na parte inferior da curva ($\lambda < 500\text{nm}$).

Na figura 8.38, nota-se que as curvas são semelhantes e coincidentes na medida anterior ao experimento, exceto para o controle AmCdPO1; isto pode significar ou um erro experimental ou que essa amostra em específico era de alguma forma diferente das demais. Decorridos 65 dias, o grupo ultravioleta parece concentrar-se abaixo dos demais com menor reflectância. As outras amostras não possuem distinção clara entre si.

Quanto ao ΔE (figura 8.39), a tendência após 65 dias é de aumento neste valor, sem que novamente haja uma separação clara entre grupos. Nota-se que o controle AmCdPO1 cai de $\Delta E = 5,9(1,1)$ no 19º dia para $\Delta E = 2,1(1,1)$ na medida seguinte, e por fim volta a aumentar no 65º dia com $\Delta E = 6,60(86)$. Embora esta variação esteja dentro de um espaço de 3 incertezas, isto pode indicar ou a falta de estabilidade do sistema FORS ou uma mudança real nas amostras controle.

8.2.3.4 Amarelo cádmio - tinta de tubo

Os espectros individuais de amostras de tinta de tubo amarelo cádmio são apresentados na figura 8.40. Verifica-se a pouca variação entre os espectros do controle; o grupo ultravioleta apresenta uma pequena diminuição em reflectância entre 525nm e 600nm. A amostra da lâmpada incandescente também possui redução em reflectância nas medidas no 17º e 39º dias, ao passo que há aumento neste parâmetro no 65º dia.

Na primeira medida no dia 0 (figura 8.41), todos os espectros coincidem entre si; decorridos 65 dias, as amostras do grupo incandescente concentram-se com reflectância maior que

Figura 8.37: Espectros de reflectância obtidos por FORS das amostras de pigmento amarelo cádmio com óleo de linhaça em relação ao tempo.

Figura 8.38: Espectros de reflectância obtidos por FORS das amostras de pigmento amarelo cádmio com óleo de linhaça em momentos temporais diferentes.

Figura 8.39: Valores de ΔE das amostras de pigmento amarelo cádmio com óleo de linhaça ao longo do tempo.

Figura 8.40: Espectros de reflectância obtidos por FORS das amostras de tinta de tubo amarelo cádmio em relação ao tempo.

os demais.

Figura 8.41: Espectros de reflectância obtidos por FORS das amostras tinta de tubo amarelo cádmio em momentos temporais diferentes.

O acompanhamento temporal de ΔE na figura 8.42 demonstra que o grupo incandescente e a amostra UV denominada AmCdTubo6 tendem a aumentar seu ΔE , ao passo que as demais possuem um máximo em 39 dias e voltam a diminuir para valores próximos aos do dia 17. Se forem comparadas as medidas do dia 19 com as do dia 65, nota-se que todos os valores de ΔE são compatíveis para uma mesma amostra, tendo em vista a considerável incerteza relativa.

Figura 8.42: Valores de ΔE das amostras de tinta de tubo amarelo cádmio ao longo do tempo.

8.2.3.5 Azul cerúleo - tinta de tubo

A figura 8.43 apresenta os resultados para a tinta de tubo azul cerúleo. Nota-se que na amostra controle, a reflectância aumenta a partir da medida realizada no 39º dia, o que pode significar um erro instrumental ou uma real mudança nesta amostra. Os grupos incandescente e ultravioleta, no entanto, não apresentam diferenças significativas na reflectância com o tempo.

Figura 8.43: Espectros de reflectância obtidos por FORS das amostras de tinta de tubo azul cerúleo em relação ao tempo.

No início do experimento, todas as amostras possuem espectros semelhantes (figura 8.44a), ao passo que após 65 dias há certa variação na reflectância entre 450nm e 500nm (figura 8.44b), sem que haja agrupamento aparente entre as amostras.

Quanto ao ΔE , cuja evolução temporal encontra-se na figura 8.45, nota-se que os valores são mais baixos em relação aos encontrados nos amarelos: o maior ΔE encontrado foi de 5,20(34) para o AzCerTubo1 no dia 39. Ainda nesta comparação, as curvas do azul cerúleo possuem tendências menos nítidas, podendo ser consideradas constantes se as incertezas relativas forem levadas em consideração.

8.2.3.6 Azul cerúleo + branco de zinco - tinta de tubo

Os resultados para a mistura de tintas de tubo azul cerúleo com branco de zinco encontram-se na figura 8.46. Novamente, a amostra controle apresenta um ligeiro aumento na reflectância entre 450 e 500nm no 65º dia. Os grupos incandescente e ultravioleta não demonstram

Figura 8.44: Espectros de reflectância obtidos por FORS das amostras tinta de tubo azul cerúleo em momentos temporais diferentes.

Figura 8.45: Valores de ΔE das amostras de tinta de tubo azul cerúleo ao longo do tempo.

mudanças notáveis em seus espectros com o passar do tempo.

As medidas realizadas no início do experimento (figura 8.47a) são semelhantes para todas as amostras. Após 65 dias (figura 8.47b), nota-se que há formação de 2 grupos: as amostras controle e CerZnTubo3 (UV) concentram-se com maior reflectância que os demais, entre 450 e 500 nm; e as amostras incandescente e CerZnTubo6 (UV), logo abaixo. Embora as amostras controle e incandescente estejam agrupadas com seus respectivos pares, as ultravioletas encontram-se separadas.

Observa-se que neste caso o ΔE possui tendências mais bem definidas (figura 8.48), embora ainda com valores menos extremos que os dos amarelos: a amostra incandescente CerZnTubo5, por exemplo, vai de $\Delta E = 0,74(31)$ no dia 19 a $\Delta E = 4,93(44)$ no dia 65. Além disso, há uma tendência, ainda que dentro da incerteza desses valores, de as amostras do grupo incandescente possuírem maior diferença em cor que os demais.

Figura 8.46: Espectros de reflectância obtidos por FORS das amostras de tinta de tubo azul cerúleo com branco de zinco em relação ao tempo.

Figura 8.47: Espectros de reflectância obtidos por FORS das amostras tinta de tubo azul cerúleo com branco de zinco em momentos temporais diferentes.

Figura 8.48: Valores de ΔE das amostras de tinta de tubo azul cerúleo com branco de zinco ao longo do tempo.

8.2.3.7 Azul cerúleo + branco de zinco - pigmento com óleo de linhaça

Para as amostras de pigmentos azul cerúleo e branco de zinco com óleo de linhaça (figura 8.49), nota-se que o controle possui certa variação em intensidade no seu espectro com o tempo. O grupo incandescente diminui em reflectância na medida feita no 17º dia, permanecendo todos os demais espectros similares a este. Na amostra exposta à luz ultravioleta, as curvas são semelhantes entre si até a medida no 65º dia, a qual apresenta maior reflectância entre 450 e 500 nm.

As medidas realizadas antes do experimento (figura 8.50a) demonstram que há uma variabilidade nas curvas destas amostras entre 450nm e 525nm. Após 65 dias de exposição (figura 8.50b), as amostras possuem maior variação neste intervalo, estando as amostras controle agrupadas com maior reflectância.

Já quanto ao ΔE (figura 8.51), apenas as amostras do grupo incandescente possuem uma tendência clara, de aumento no ΔE . Nota-se também que o azul cerúleo com branco de zinco na forma pigmento com óleo possui valores maiores de ΔE em relação à versão de tinta de tubo, chegando a 9,07(31) para a amostra UV CerZnPO13 após 19 dias de exposição.

8.2.3.8 Azul cobalto - tinta de tubo

A figura 8.52 apresenta os resultados das amostras feitas à base de azul cobalto. Nota-se que tanto as amostras controle, incandescente e ultravioleta possuem certa variação na reflectância ao longo do tempo, especialmente entre 450nm e 500nm. Não há uma tendência bem definida, visto que na amostra incandescente por exemplo (8.52b), a curva aumenta após 17 dias, mantém-se constante no 39º dia e volta a diminuir no 65º.

Na figura 8.53, observa-se que na primeira medição no dia zero todas as curvas assemelham-se entre si, excetuando-se a do AzCobTubo6 que possui maior reflectância que os demais.

Figura 8.49: Espectros de reflectância obtidos por FORS das amostras de pigmentos azul cerúleo e branco de zinco com óleo de linhaça com branco de zinco em relação ao tempo.

Figura 8.50: Espectros de reflectância obtidos por FORS das amostras pigmentos azul cerúleo e branco de zinco com óleo de linhaça em momentos temporais diferentes.

Figura 8.51: Valores de ΔE das amostras de pigmentos azul cerúleo e branco de zinco com óleo de linhaça ao longo do tempo.

Figura 8.52: Espectros de reflectância obtidos por FORS das amostras de tinta de tubo azul cobalto em relação ao tempo.

Decorridos 65 dias, os espectros tendem a se reunir em dois grupos: amostras incandescentes e AzCobTubo3 (UV) com menor reflectâncias, e as demais acima. Resultado semelhante foi

notado nas curvas das tintas de tubo azul cerúleo com branco de zinco (figura 8.47)

Figura 8.53: Espectros de reflectância obtidos por FORS das amostras tinta de tubo azul cobalto em momentos temporais diferentes.

Não há tendências bem estabelecidas para o ΔE para a tinta de tubo azul cobalto (figura 8.54). Na realidade, as amostras do grupo incandescente e a AzCobTubo3 (UV) parecem diminuir o valor de ΔE com o tempo, o que não era esperado: a amostra AzCobTubo2 possuía $\Delta E = 5,22(82)$ no 19º dia e diminui esse valor para $\Delta E = 1,84(58)$ no 65º dia.

Figura 8.54: Valores de ΔE das amostras de tinta de tubo azul cobalto ao longo do tempo.

8.2.3.9 Azul cobalto + branco de zinco - tinta de tubo

A mistura das tintas de tubo azul cobalto com branco de zinco também apresenta variação em seus espectros com o tempo na faixa de 450nm a 500nm (figura 8.55); devido a aumentos seguidos por diminuições na reflectância, este comportamento parece ser aleatório.

Na figura 8.56a, nota-se que todos os espectros coincidem na medida realizada no dia zero. Decorridos 65 dias (figura 8.56b), observa-se que há certa variação, principalmente entre 450 nm e 500 nm; no entanto, não há agrupamentos visíveis.

Figura 8.55: Espectros de reflectância obtidos por FORS das amostras de tinta de tubo azul cobalto com branco de zinco em relação ao tempo.

Figura 8.56: Espectros de reflectância obtidos por FORS das amostras tinta de tubo azul cobalto com branco de zinco em momentos temporais diferentes.

Quanto ao ΔE (figura 8.57), observa-se que os grupos incandescente e ultravioleta tendem a aumentar o valor de ΔE : por exemplo, a amostra CobZnTubo2 apresentou $\Delta E = 1,5(1,3)$ no 19º dia, aumentando esse valor para $\Delta E = 5,4(1,4)$ após 65 dias. Já o grupo controle aparentou possuir certa estabilidade ou mesmo diminuição, em especial entre os dias 39 e 65.

Figura 8.57: Valores de ΔE das amostras de tinta de tubo azul cobalto com branco de zinco ao longo do tempo.

8.2.3.10 Azul cobalto + branco de zinco - pigmento com óleo de linhaça

Para as amostras de pigmento azul cobalto misturado a branco de zinco e óleo de linhaça, nota-se que o controle (figura 8.58a) possui boa concordância entre os espectros com o passar do tempo, exceto na medida realizada no dia 17, o que pode configurar um erro experimental. A amostra exposta à lâmpada incandescente (figura 8.58b) diminuiu sua reflectância entre 500nm e 650nm em relação à primeira medida feita no dia 0. O mesmo ocorre com a ultravioleta (figura 8.58c), ao passo que também há mudanças no espectro entre 450nm e 500nm.

As medidas feitas no início do experimento (figura 8.59a) possuem alguma variação na parte inicial do espectro; após 65 dias, todas as curvas coincidem entre si (figura 8.59b). Esperava-se o contrário, já que as amostras deveriam ser uniformes antes da exposição e não após. Ainda assim, há a questão de que, para o caso do azul cobalto com branco de zinco e óleo, não há duplicatas para os grupos incandescente e ultravioleta, dificultando a análise.

Devido à essa falta de duplicadas, não se pode dizer se há ou não agrupamentos quanto ao ΔE na figura 8.60. Nota-se, ainda, que há valores altos de Δ para essas amostras, como 13,3(1,4) para o CobZnPO8 no dia 19.

Figura 8.58: Espectros de reflectância obtidos por FORS das amostras de pigmentos azul cobalto e branco de zinco com óleo de linhaça com branco de zinco em relação ao tempo.

Figura 8.59: Espectros de reflectância obtidos por FORS das amostras pigmentos azul cobalto e branco de zinco com óleo de linhaça em momentos temporais diferentes.

Figura 8.60: Valores de ΔE das amostras de pigmentos azul cobalto e branco de zinco com óleo de linhaça ao longo do tempo.

8.2.4 Medidas com CM-2600d

Foi possível realizar medidas com o espectrofotômetro Konica Minolta CM 2600d apenas antes e após o experimento. Três medidas foram feitas em pontos diferentes da amostra; todos os resultados referem-se à média destes valores. Utilizou-se o iluminante D65 com observador a 10° e o modo SCE, conforme recomendado pela norma BS EN 15886:2010 [47].

A figura 8.61 apresenta os espectros de reflectância obtidos por este aparelho para as amostras amarelas. Nota-se que os espectros coincidem em todos os gráficos referentes ao dia zero, demonstrando a uniformidade das amostras; a única exceção é a amostra AmCdPO1 que possui reflectância um pouco acima dos demais.

Já os gráficos das medidas após 87 dias de experimento demonstram haver diferenças entre os grupos de amostras. Em geral, as duplicatas possuem espectros tão coincidentes que apenas uma linha está visível no gráfico. Para o amarelo cádmio tubo, nota-se que o grupo incandescente possui maior reflectância do que os demais entre 530nm e 600nm; os grupos controle e UV coincidem entre si. Quanto ao amarelo cádmio pigmento com óleo, observa-se uma distinção clara entre os três grupos no intervalo entre 520nm e 630nm: o incandescente novamente possui maior reflectância, o controle encontra-se numa posição intermediária, e o ultravioleta logo abaixo. Isto indica que para o amarelo cádmio, a exposição à luz incandescente (ou seja, radiações visível e ultravioleta) altera o espectro de reflectância destas amostras. O tipo de amostra parece também possuir influência sobre essas alterações, já que na versão tinta de tubo comercial não há como diferenciar controle e ultravioleta, ao passo que a tinta preparada com pigmento e óleo de linhaça evidenciou o agrupamento entre esses três tipos de amostra.

Resultados semelhantes são vistos para o amarelo cromo: na versão tinta de tubo, novamente apenas o grupo incandescente destaca-se dos demais por possuir maior intensidade entre 510nm e 610nm. No pigmento com óleo, há novamente agrupamento entre os tipos de

Figura 8.61: Espectros de reflectância obtidos pelo CM-2600d das amostras de tintas amarelas em momentos temporais diferentes.

amostra entre 510nm e 620nm: incandescente, com maior reflectância, controle intermediário e a ultravioleta com menor intensidade que os demais. Entre 400nm e 490nm, nota-se também que o grupo UV possui reflectância ligeiramente maior.

Figura 8.62: Espectros de reflectância obtidos pelo CM-2600d das amostras de pigmento azul cerúleo em momentos temporais diferentes.

A figura 8.62 apresenta os resultados para as amostras de azul cerúleo. Novamente, observa-se que os espectros coincidem entre si nos gráficos antes do início do experimento. Decorridos os 87 dias, existem algumas diferenças entre as curvas. Para a tinta de tubo azul cerúleo, há uma pequena diferença entre os espectros no intervalo entre 400nm e 430nm: as

amostras controle possuem menor reflectância, ao passo que os grupo UV e incandescente concentram-se acima. A mistura com tinta de tubo branco de zinco também produziu resultado semelhante, porém em menor intensidade.

Efeito mais evidente é visto no gráfico da mistura entre pigmentos azul cerúleo e branco de zinco com óleo de linhaça: entre 400nm e 500nm, os grupos incandescente e ultravioleta encontram-se visivelmente acima do controle, possuindo maior reflectância. Isto indica que a alteração espectral foi maior na tinta preparada com pigmento e óleo do que no tubo de tinta adquirido.

Figura 8.63: Espectros de reflectância obtidos pelo CM-2600d das amostras de pigmento azul cobalto em momentos temporais diferentes.

Por último, a figura 8.63 apresenta os resultados para o azul de cobalto. Mais uma vez, observa-se que os espectros medidos no dia zero coincidem entre si, devido à boa uniformização das amostras. Após o final do experimento em 87 dias, nota-se a existência de diferenças entre os grupos nos espectros. Para a tinta de tubo, o grupo controle possui menor reflectância que os demais entre 400nm e 500nm; as amostras UV e incandescente agrupam-se logo acima. O mesmo efeito é visto para a mistura de tintas de tubo azul cobalto e branco de zinco, mas em menor intensidade.

Para a mistura de pigmentos em pó azul cobalto e branco de zinco com óleo de linhaça, nota-se que as amostras controle agrupam-se com menor reflectância entre 400 e 470nm, enquanto que a ultravioleta e a incandescente reúnem-se acima. Mesmo não havendo duplicatas para estes dois últimos grupos, nota-se que há boa concordância entre eles.

Figura 8.64: Representação dos dados obtidos pelo CM 2600d de ΔE entre a medida inicial e após 87 dias de experimento.

A figura 8.64 apresenta de forma gráfica os dados obtidos pelo CM 2600d de ΔE entre a medida inicial e após 87 dias de experimento. Verifica-se que existe a tendência de agrupamento entre os valores das amostras controle, incandescente e ultravioleta. O grupo que possui menor ΔE é, geralmente, o controle; a exceção são as duas versões de amarelo cromo, cujo menor ΔE pertence às amostras expostas à luz incandescente. Os maiores ΔE dentro de um mesmo tipo de amostra pertencem principalmente ao grupo ultravioleta, excetuando-se as amostras de tinta de tubo amarelo cádmio e a mistura de azul cerúleo com branco

de zinco na versão tubo de tinta e pigmento com óleo, nas quais o maior ΔE pertence às irradiadas com luz incandescente. O maior ΔE registrado pertence à amostra de pigmento amarelo cromo com óleo AmCrPO10, irradiada com luz UV: $\Delta E = 12,05(55)$.

O pigmento que apresentou maiores ΔE foi justamente o amarelo cromo, em ambas versões. O amarelo cádmio apresenta menores ΔE do que o amarelo cromo, e não possui agrupamentos tão claros. As tintas de tubo azul cerúleo e a mistura com branco de zinco possuíram baixos ΔE , com pouca mudança em cor devido à exposição à radiação luminosa. As amostras preparadas com pigmento e óleo de linhaça (CerZn P+O) possuem, contudo, o maior ΔE entre os azuis, chegando a 4,55(15) para a amostra exposta à luz incandescente CerZnPO9.

A tinta de tubo azul cobalto possuiu maiores ΔE do que a tinta de azul cerúleo. Quando misturado com branco de zinco, as amostras controle tiveram ΔE menores, e os demais grupos se concentraram próximos a $\Delta E \approx 2,4$. A versão pigmento com óleo de linhaça destas amostras apresentou maiores ΔE para a exposta à luz incandescente. Em geral, nota-se que as tintas de tubo possuem ΔE menores em relação às amostras feitas somente com pigmento e óleo de linhaça.

8.3 Discussão

Reunindo-se as informações de todas as técnicas empregadas, primeiramente conclui-se que o equipamento portátil de EDXRF pode não possuir estabilidade suficiente para tomada de dados sistemáticas em uma mesma amostra entre períodos longos de tempo. Ainda assim, nota-se que a razão entre as áreas de linhas características pouco varia com o tempo e, quando há tendência, esta ocorre igualmente entre todas as amostras.

Também ocorreram problemas quanto ao instrumento desenvolvido de FORS, em especial na última medida no 87º dia, a qual teve de ser inutilizada. Além deste contratempo, nota-se que em relação ao CM 2600d, os espectros FORS são mais ruidosos, possuem artefatos e menor estabilidade. Devido a isso, a análise torna-se mais difícil pois a comparação entre os espectros devem levar estes fatores em consideração. Foi possível obter informações depois confirmadas com o CM 2600d, principalmente quanto aos espectros após 65 dias de exposição para o caso do amarelos, já que os agrupamentos entre amostras do grupo controle, UV e incandescente foram semelhantes aos encontrados no outro equipamento. Para os azuis, houve maior dificuldade, pois como visto nos espectros do CM 2600d, a diferença se deu em $\lambda < 450nm$, justamente onde há artefatos no FORS.

Outra questão relacionada com a estabilidade do sistema foram as incertezas relativas altas no ΔE , advindas da variação grande entre as medidas de L, a^* e b^* . Isso impossibilitou a procura por agrupamentos ou tendências entre os grupos. Por fim, o FORS teve êxito em ser ao menos uma ferramenta para um diagnóstico inicial, mas por conta de sua falta de

estabilidade, seus dados ainda possuem incerteza relativa alta e não possui ainda robustez suficiente.

As técnicas que melhor responderam ao acompanhamento proposto foram a espectroscopia Raman e as medidas do espectrofotômetro CM-2600d. Nos espectros Raman, não houve aparecimento de bandas novas nos espectros, mas houve em alguns casos uma tendência nas razões das intensidades de bandas com o tempo, ainda que em geral dentro da incerteza.

Nos espectros Raman das duas versões do amarelo cádmio, houve separação do grupo incandescente nos gráficos de bandas referentes ao pigmento e ao óleo. No caso do pigmento preparado com óleo, as curvas agruparam-se de forma mais clara entre controle, incandescente e UV quanto ao sinal referente ao óleo. Isto indica que pode haver uma mudança a nível molecular no pigmento quando exposto à radiação visível e ultravioleta, e que há diferentes formas de alteração no óleo a depender da radiação utilizada. Os espectros de reflectância do CM 2600d confirmam a expectativa de que houve mudanças nestas amostras: para a tinta de tubo, o espectro que possui maior diferença em relação aos demais após 87 dias de experimento é o do grupo incandescente, e para o pigmento com óleo, há agrupamento entre os três tipos.

Acontece algo semelhante com o amarelo cromo: há certo agrupamento para as amostras do tipo incandescente para as bandas do espectro Raman comparadas. Como o sinal do pigmento era muito intenso, não foi possível acompanhar as bandas relativas ao óleo. O CM 2600d demonstrou mudanças espectrais semelhantes às vistas no amarelo cádmio: ao final do experimento, o grupo incandescente se separa dos demais no caso da tinta de tubo; para a tinta feita com pigmento e óleo de linhaça, os três grupos separam-se no espectro. O amarelo cromo foi o tipo de amostra que demonstrou maior diferença em cor (ΔE) que os demais, para as amostras expostas ao UV; o grupo incandescente foi a que possui menor ΔE , abaixo dos valores encontrados para o grupo controle. Isto pode indicar que as amostras controle podem ter sofrido pequenas alterações no tempo, podendo ser hipotetizado um processo de cura tardia. Embora haja indicativos de mudanças a nível molecular, a luz incandescente produziu menos diferenças em cor do que os demais. Já a luz ultravioleta, embora não possuindo resultados interessantes na espectroscopia Raman, foi a que mais provocou mudanças na cor da amostra.

O acompanhamento das bandas dos espectros Raman das amostras azuis possuiu em geral pouca ou nenhuma tendência, ao contrário dos amarelos. Também não foram encontradas bandas referentes a produtos de degradação do branco de zinco nas amostras feitas com este pigmento, como o estearato de zinco que possui bandas intensas em 1063 cm^{-1} , 1131 cm^{-1} e 1539 cm^{-1} [92]. Não se pode afirmar, portanto que há indícios de mudanças moleculares nestas amostras. Ainda assim, as medidas com o CM-2600d demonstraram haver diferenças nos espectros de reflectância na região do visível nessas amostras, principalmente na região

de $\lambda < 450nm$, na qual as amostras irradiadas passaram a refletir mais. Ou seja, existe algum processo de alteração de cor ocorrendo nestas amostras o qual não foi captado na espectroscopia Raman.

Por fim, nota-se em especial pelas medidas de reflectância e de ΔE obtidas pelo CM 2600d que as maiores alterações ocorrem nas amostras feitas com pigmento e óleo de linhaça. Isso ocorre pois nas tintas industriais são adicionadas várias outras substâncias, sendo algumas com o propósito de aumentar a resistência à luz ou de acelerar o processo de cura. Ainda assim, verificou-se que ocorreram mudanças na cor e no espectro mesmo nas tintas de tubo. Em estudos futuros, seria interessante acrescentar uma amostra de óleo de linhaça puro sobre vidro, a fim de identificar os processos que envolvem sua cura e polimerização e como afetam as medidas, em especial na espectroscopia Raman, além dos efeitos que a exposição à radiação luminosa dessas lâmpadas possa causar no óleo em si.

Aplicação em caso real: Candido Portinari

Neste último capítulo, apresenta-se uma aplicação destas técnicas e conhecimento em um caso real de objetos artísticos com sinais visuais de degradação. Obras do artista Candido Portinari pertencentes ao acervo da Igreja Matriz de Batatais foram estudadas, por metodologias físicas e químicas, durante seu processo de restauro dentro da parceria do núcleo de pesquisa NAP-FAEPAH e o ateliê De Vera Artes [30]. Durante esse processo de restauro, um conjunto de 18 obras foram analisadas com o objetivo de identificar a paleta de pigmentos empregada pelo artista, bem como auxiliar os restauradores no entendimento de fatores que estariam levando a processos de alteração de cor ocorridos em algumas obras deste acervo. As áreas degradadas estavam associados às cores azuis, tendo o pigmento azul cerúleo identificado nestes locais, e vermelhas, com indicativos de haver pigmentos à base de CdSe e ferro [30]. As condições do ambiente museológico ao qual tais obras estão expostas não são ideais: durante anos, houve grande exposição à luz solar no interior da igreja, além de variações de temperatura e umidade. Por exemplo, em uma das obras, *Fuga para o Egito* (óleo sobre tela, 1952-54), a iluminância máxima sobre a tela atinge 530 lux [121].

Devido à alteração cromática existente em algumas destas telas, selecionaram-se cinco amostras de fragmentos de tintas retirados das obras *Sagrada Família* e *Passo XIII - Jesus é Descido da Cruz* para serem estudadas por técnicas físicas e químicas com maior detalhamento.

9.1 O artista Candido Portinari

Candido Portinari foi um dos mais importantes artistas plásticos brasileiros. Nasceu em 30 de dezembro de 1903, na Fazenda Santa Rosa, nas proximidades da cidade de Brodowski, interior do estado de São Paulo. Em 1919, viaja ao Rio de Janeiro, tornando-se aluno da Escola Nacional de Belas-Artes a partir de 1920. A atividade de retratista é uma das facetas mais emblemáticas deste pintor: no 35º Salão em 1928, Portinari ganha o prêmio de viagem à Europa com a obra *Retrato de Olegário Mariano*, um dos seus retratos mais famosos da década de 1920 [122].

Em junho de 1929, viaja e fixa residência em Paris. Em 1931, Portinari volta ao Brasil e em 1932 expõe no Palace Hotel pinturas que possuem temática brasileira, com base em memórias de sua infância em Brodowski [122]. Em dezembro de 1934, realiza sua primeira

exposição individual em São Paulo com cerca de 50 obras, sendo *Mestiço* (1934) adquirida pela Pinacoteca do Estado de São Paulo [122]. Outras obras de destaque desse período são *O Lavrador de Café* (1934) e *Café* (1934–1935), sendo esta última adquirida pelo Museu Nacional de Belas-Artes em 1935. A pintura social começa a despontar nas obras deste artista, sendo *Despejados* (1934) a primeira com este mote [122].

Durante o verão de 1941, Portinari pinta a *Capela da Nonna* situada nos jardins da sua casa em Brodowski, sendo considerado o primeiro conjunto de obras deste artista com temática sacra [123]. A Capela foi uma homenagem do pintor à sua avó, que embora muito religiosa, sua idade avançada a impedia de se deslocar até a Igreja [123]. Neste local, Portinari faz seu primeiro uso em grande escala da técnica de têmpera em murais [123].

Em 1952, o artista atende uma encomenda para a igreja matriz de Batatais (SP) [122]. Em 1953 são inaugurados nesta igreja os grandes painéis: no altar, *Jesus e os Apóstolos*; nas capelas laterais, *A Transfiguração*, *O Batismo de Jesus*, *São Sebastião*, *A Sagrada Família*, *A Fuga para o Egito*; além da *Nossa Senhora da Conceição Aparecida* [124]. Em 1955 a série de 14 telas da *Via Sacra* é inaugurada nesta igreja [124], cada qual representando um passo na *via crucis* de Jesus Cristo.

Figura 9.1: Portinari pintando o painel *Paz*, no galpão da TV Tupi em 1955. Retirado de [125].

Entre 1953-57, período no qual o artista também produziu as obras da Igreja Matriz de Batatais, Portinari pinta os murais *Guerra e Paz* (figura 9.1), uma de suas obras mais reconhecidas internacionalmente. Doada pelo Itamaraty à sede das Nações Unidas em Nova Iorque, essa obra possui recursos de espacialidade cubista já utilizados em outras ocasiões pelo pintor [122]. *Guerra e Paz* é composta por dois painéis de 14×10 m em cedro contraplacado,

pintados em doze seguimentos com auxílio de Enrico Bianco¹ e Rosalina Leão².

Portinari foi diagnosticado com intoxicação por chumbo sete anos antes de sua morte, ou seja, em um período próximo ao da confecção das obras em Batatais e os painéis Guerra e Paz. Há possível conexão da doença com os pigmentos que ele utilizava [128]. Mesmo contra advertências médicas, ele continuou a pintar com pigmentos à base de chumbo [128]. Portinari morre aos 58 anos em 1962, enquanto preparava uma exposição para o Palácio Real de Milão [128].

9.2 Levantamento bibliográfico sobre estudos arqueométricos de obras de Portinari

Na literatura, a caracterização dos materiais e o estado de conservação das obras de Candido Portinari têm sido objetos de estudo recentes [30, 97, 129]. Em trabalho realizado pelo LACICOR (Laboratório de Ciências da Conservação da Escola de Belas Artes - UFMG), foram analisadas 14 obras deste artista por EDXRF, espectroscopia Raman, FTIR e fluorescência sob luz UV, além de entrevistas com os assistentes do pintor; os resultados deste trabalho encontram-se na tabela 9.1. Nestas entrevistas, Enrico Bianco afirma que o próprio Portinari preparava suas telas: ele mesmo esticava o tecido, aplicava cola de coelho e utilizava gesso ou carbonato de cálcio como base de preparação; o suporte era geralmente composto por um fino tecido de algodão fabricado para lençóis de cama [129].

Dentre os pigmentos brancos analisados por esse grupo, as cores teriam sido misturadas com branco de chumbo em ao menos 5 obras e este pigmento não foi utilizado na base de preparação. O branco de titânio começa a aparecer nas obras analisadas após 1947 [129]. A presença de cálcio em todas as pinturas estudadas sugere o uso de carbonato de cálcio como base de preparação, provavelmente em combinação com o branco de zinco [129]. O branco de zinco consta em todas as obras e parece ser o pigmento branco de escolha do artista [129]. Por fim, também verificou-se que a proporção de zinco na base de preparação das telas era muito maior do que a proporção de chumbo [129].

Sobre os pigmentos coloridos (tabela 9.1), entre os azuis analisados havia um uso diversificado de azul ultramar, azul de cerúleo, azul de cobalto, e azul de ftalocianina. Os verdes mais utilizados foram o verde de ftalocianina e o verde cromo. O único amarelo a constar nesta lista é o amarelo de cádmio, presente em todas as obras após 1947; já o vermelho de cádmio foi detectado em um número maior de pinturas. O óxido de ferro (terra marrom) está presente em todas as obras estudadas, com exceção de *Baile na Roça*; a paleta de Portinari

¹Enrico Bianco (1918-2013) foi um pintor, gravador, ilustrador e desenhista italiano radicado no Brasil. Modernista, foi um dos principais colaboradores de Portinari [122, 126].

²Rosalina Leão foi aluna e colega de Portinari, tendo estudado junto com a arquiteta Lota Macedo de Moraes nas aulas lecionadas por Portinari na Universidade do Distrito Federal [122, 127].

Tabela 9.1: Pigmentos sugeridos e identificados em obras de Candido Portinari, segundo [129]

Pinturas, data	Pigmentos															
	Branco de chumbo	Branco de zinco	Branco de titânio	Carbonato de cálcio	Azul ultramarino	Azul de cerúleo	Ftalocianina azul	Azul de cobalto	Ftalocianina verde	Verde esmeralda	Verde cromo	Marrom terra	Amarelo cádmio	Vermelho cádmio	Vermelho	Violeta de cobalto
Baile na Roça, 1924		X			X					X						X
Sonho, 1938	X	X				X					X	X		X		
Floresta, 1938		X					X		X		X	X		X		
Grupo de Meninas, 1940	X	X		X							X	X		X		
A Barca, 1941	X	X		X		X	X	X	X		X	X		X	X	
Lavadeiras, 1943	X	X										X				
Menino com Pião, 1947	X	X	X	X			X		X			X				
Flores, 1947	X	X	X								X	X	X	X		
Menino com Carneiro, 1953	X	X				X					X	X	X			
Guerra e Paz, 1955		X	X		X		X	X	X			X	X	X		X
Civilização Mineira, 1959		X	X		X		X	X	X		X	X	X	X		

é conhecida pela associação de cores vibrantes com tons terrosos [129].

Em 2010, os painéis *Guerra e Paz* retornaram ao Brasil para restauro; as obras apresentavam uma camada de poeira e fuligem, além de um processo de descolamento das madeiras de suporte da obra [97]. A maior questão apresentada pelo estado de conservação destes painéis, especialmente no painel *Paz*, foi a presença de manchas esbranquiçadas associadas ao pigmento branco de titânio (TiO_2) na sua forma anatase [97, 129]. Essa forma do dióxido de titânio é conhecida por causar tal efeito ao absorver radiação ultravioleta e promover danos ao óleo; a forma rutilo do TiO_2 não possui tal propriedade [129]. Discute-se que embora Portinari tenha utilizado tintas industrializadas, em especial da marca Rembrandt, este branco em específico teria sido preparado em seu ateliê a partir da anatase [97]. O artista provavelmente não sabia que estava empregando a forma anatase deste composto [129].

Também acusou-se a presença do pigmento branco de zinco em alguns pontos mais restritos, como em figuras humanas; tais áreas apresentaram maior estabilidade [97]. Os autores deste último trabalho associam a maior presença dos brancos de titânio e zinco, em contraste ao uso constante do branco de chumbo pelo artista em obras anteriores, devido às recomendações médicas relacionadas ao saturnismo adquirido pelo pintor.

9.3 Amostras analisadas

Em 2014, antes do processo de conservação e restauro das obras do artista Cândido Portinari na Igreja Matriz de Batatais [130], restauradores coletaram pequenas amostras de

tinta que se desprenderam de algumas telas, em especial das obras *Sagrada Família* e *Passo XIII - Jesus é descido da cruz*. A pintura *Sagrada Família* (óleo sobre tela, 1951) faz parte do conjunto de grandes painéis desta igreja. Esta obra possuía sinais de alteração de cor em áreas de coloração azul e rosada: a coloração azul, por exemplo, apresentava-se mais intensa nas áreas que estavam originalmente recobertas pela moldura [30]. Coletaram-se amostras desprendidas em três locais diferentes desta obra, observados na figura 9.2: duas amostras de tonalidade rosa (denominados QID06 - Quadrante Inferior Direito, e CBE06 - Centro da Borda Esquerda) e uma azulada (QSE06 - Quadrante Superior Esquerdo).

Figura 9.2: Obra *Sagrada Família* de Cândido Portinari, óleo sobre tela, 1951. Área das amostras retiradas em destaque. Foto: Adriana V. Duarte.

A obra *Passo XIII - Jesus é descido da cruz* (óleo sobre tela, 1953) faz parte do conjunto de 14 telas que compõem a Via Sacra na Igreja Matriz de Batatais. Nesta obra, diversos fragmentos de tinta desprenderam-se da tela (figura 9.3) e duas amostras deste conjunto foram estudadas: uma amostra de coloração azul (denominada AXIII) e outra de tom marrom-avermelhado (MXIII).

9.4 Resultados

Estas amostras tiveram suas faces frontal e traseira analisadas por EDXRF portátil, espectroscopia Raman e microscopia digital. Os fragmentos foram posteriormente embutidos

Figura 9.3: Obra *Passo XIII - Jesus é descido da cruz* de Cândido Portinari, óleo sobre tela, 1953. As amostras foram obtidas de fragmentos que se soltaram da área central da obra, em destaque. Foto: Marcia Rizzutto.

em acrílico para o estudo de sua estratigrafia por microscopia ótica e MEV.

9.4.1 Microscopia digital (frente e verso)

Realizaram-se imagens de microscopia destes fragmentos, inicialmente da frente e verso da amostra com um microscópio digital Dino-Lite com magnificação nominal de 10X e 50-200X. Não foi possível obter os valores de magnificação para cada imagem.

Pelas imagens da amostra azul QSE06 (figuras 9.4a e 9.4b), nota-se que seu lado frontal possui um recobrimento azulado com a presença de pequenas manchas escuras. O verso apresenta a provável base de preparação, mas também há vestígios do azul frontal, desta vez mais intenso, limpo e sem manchas.

O fragmento QID06 possui um pedaço de tela em seu verso (figura 9.4d), com fibras entrelaçadas e algumas pequenas partículas aderidas. A imagem frontal (figura 9.4c) demonstra uma perda da camada de tinta, já que é possível ver o tecido da tela em alguns pontos. Verifica-se que a superfície é composta de forma irregular por áreas em tom de rosa

(a) QSE06: Frente

(b) QSE06: Verso

(c) QID06: Frente

(d) QID06: Verso

(e) CBE06: Frente

(f) CBE06: Verso

Figura 9.4: Imagens do microscópio digital Dino-Lite da obra *Sagrada Família*.

(a) AXIII: Frente

(b) AXIII: Verso

(c) MXIII: Frente

(d) MXIII: Verso

Figura 9.5: Imagens do microscópio digital Dino-Lite das amostras da obra *Passo XIII*.

e outras esbranquiçadas.

A amostra rosada CBE06 também apresenta tecido em seu verso (figura 9.4f), embora em menor quantidade em relação à amostra QID06. Pode-se ver a trama da tela, algumas partículas brancas e a base de preparação onde não há tecido impregnado. A parte frontal (figura 9.4e) possui uma cor rosada mais homogênea comparando-se com o caso anterior.

Na imagem do verso da amostra azul AXIII (figura 9.5b) retirada da obra *Passo XIII*, nota-se a base de preparação empregada pelo artista, assim como o relevo da tela. Neste caso, não houve impregnação do tecido na amostra. Na parte frontal, há a presença do recobrimento azul com algumas manchas esverdeadas. O verso do fragmento marrom MXIII é muito semelhante, sendo possível ver a base de preparação e as marcas deixadas pela textura do tecido (figura 9.5d). A parte frontal possui uma coloração marrom-avermelhada homogênea.

9.4.2 EDXRF

As medidas de EDXRF foram realizadas com o sistema portátil com tensão de $30kV$, corrente de $10\mu A$ e tempo de aquisição de 100 segundos. Mediram-se a face e o verso das amostras dentro do plástico envoltório que as continha, devido à fragilidade e tamanho diminuto destes fragmentos. Para a análise da contribuição desse material polimérico aos espectros de EDXRF, realizaram-se diversas medidas nestes plásticos; os resultados mostraram que a principal contribuição seria um aumento no *background* nos espectros, não havendo contaminação por elementos pesados [131]. A figura 9.6 apresenta um espectro típico deste plástico: os picos detectados estão relacionados ao Ar por esta medida ser realizada no ar; Cl, que pode ser componente do plástico; e Ag, por conta do espalhamento do feixe de raios-X do tubo utilizado [131].

Figura 9.6: Espectro do plástico envoltório de uma das amostras da obra *Sagrada Família*. Retirado de [131].

Os espectros de EDXRF obtidos para cada amostra da obra *Sagrada Família* encontram-se na figura 9.7. A tabela 9.2 contém resumidamente os elementos detectados por EDXRF na frente e verso de cada amostra da obra *Sagrada Família*.

Tabela 9.2: Elementos detectados por EDXRF na frente e verso de cada amostra da obra *Sagrada Família*

Amostra	Região	Elementos detectados por EDXRF										
		S	Ar	Ca	Fe	Co	Zn	Sr	Ag	Cd	Sn	Pb
QSE06	Frente		X	X	X	X	X		X		X	X
	Verso		X		X	X	X		X		X	X
CBE06	Frente		X		X		X		X		X	X
	Verso		X		X		X		X		X	X
QID06	Frente		X		X		X	X	X	X	X	X
	Verso	X	X		X		X	X	X	X	X	X

O espectro de EDXRF do fragmento azul QSE06 demonstra presença de linhas de emissão dos elementos chumbo (Pb), zinco (Zn), ferro (Fe), cobalto (Co) e estanho (Sn) em ambas as faces. Há presença do cálcio apenas no espectro da parte frontal. As áreas dos picos

(a) Amostra QSE06 (azul)

(b) Amostra QID06 (rosa com tela)

(c) Amostra CBE06 (rosa)

Figura 9.7: Espectros de medidas de EDXRF realizadas na frente e verso das amostras da obra *Sagrada Família*.

referentes ao Fe, Co e Zn são maiores na frente em relação ao verso. Isto sugere que estes elementos estão mais concentrados na parte azul (frente) da amostra e que o zinco pode não estar presente na base de preparação (verso). Devido à presença de Co e Sn, um possível pigmento é o azul cerúleo. A mesma quantidade de contagens de Pb na frente e verso pode indicar que o Pb se concentra tanto na base de preparação quanto misturado aos pigmentos na parte frontal.

Percebe-se pelo espectro de EDXRF da amostra rosada com tela, QID06, que este fragmento é constituído majoritariamente pelos elementos chumbo (Pb), zinco (Zn), ferro (Fe) e bário (Ba), com indício de haver também o elemento cádmio (Cd). A presença do estrôncio (Sr) pode estar relacionada à ocorrência do bário, já que ambos são da família dos metais alcalino terrosos. No verso, também foi detectado indícios de enxofre (S), que pode advir da base de preparação ou do tecido da tela. Excetuando-se o enxofre, os mesmos elementos foram detectados na frente e no verso. A diferença está nas áreas dos picos de emissão do chumbo nas linhas M e L, mais intensas na parte frontal, e nos picos do bário na linha L, mais intensos no verso. Isso indica que o chumbo se concentra na frente do fragmento, ao passo que o bário pode estar mais próximo do tecido.

O espectro EDXRF da face da amostra rosa CBE06 apresenta linhas de emissão dos elementos chumbo (Pb), zinco (Zn), ferro (Fe) e indícios de bário (Ba). Já na parte traseira do fragmento, as áreas dos picos referentes ao ferro, zinco diminuem ao passo que os picos das linhas de emissão L do bário aumentam. Isso pode indicar que os dois primeiros elementos estão na área frontal da amostra, e o bário concentra-se no verso. Assim como no caso da amostra azul QSE06, a intensidade semelhante nos picos associados ao Pb sugerem que este elemento esteja misturado à base de preparação e à camada frontal.

A figura 9.8 apresenta os espectros de EDXRF obtidos para os fragmentos da tela *Passo XIII*. A tabela 9.3 apresenta elementos detectados por EDXRF na frente e verso desses fragmentos.

Tabela 9.3: Elementos detectados por EDXRF na frente e verso de cada amostra da obra *Passo XIII*

Amostra	Região	Elementos detectados por EDXRF											
		Al	Si	S	Ar	Ca	Ti	Fe	Co	Zn	Ag	Sn	Pb
AXIII	Frente	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X
	Verso				X					X	X		X
MXIII	Frente				X	X	X	X		X	X		X
	Verso				X					X	X		X

O espectro de EDXRF da parte frontal (figura 9.8a) da amostra azul AXIII possui linhas de emissão característica dos elementos chumbo (Pb), zinco (Zn), ferro (Fe), cobalto (Co), estanho (Sn), titânio (Ti), cálcio (Ca), e indícios da presença de alumínio (Al) e silício (Si).

(a) Amostra AXIII (azul)

(b) Amostra MXIII (marrom-avermelhado)

Figura 9.8: Espectros de medidas de EDXRF realizadas na frente e verso das amostras da obra *Passo XIII*.

O verso apresenta apenas linhas de emissão características do Pb e Zn; as áreas dos picos referentes ao Zn são menores no verso, ao passo que a área dos picos do Pb é maior nessa região. Nota-se ainda que a linha M do chumbo encontra-se atenuada no espectro da parte frontal, indicando que o Pb deve estar apenas no verso (base de preparação). Os demais elementos, como o Ti, devem estar presentes na parte mais frontal da amostra.

Resultado semelhante é observado nos espectros da amostra marrom-avermelhada MXIII (figura 9.8b). No verso, foram detectados os elementos chumbo (Pb) e zinco (Zn), sendo que na frente houve a presença de linhas de emissão de mais elementos: cálcio (Ca), titânio (Ti), ferro (Fe), além do zinco (Zn) e chumbo (Pb). Nota-se mais uma vez que a área dos picos ligados ao Zn é maior na parte frontal e a relacionada ao Pb é menor, indicando a maior concentração de Pb no verso do fragmento e os demais elementos em sua parte frontal.

As linhas mais intensas de ferro neste fragmento sugerem o uso de pigmentos à base deste elemento para a coloração marrom. Outra observação a ser feita é o uso de Ti nesta obra, o que não foi observado na tela *Sagrada Família*.

9.4.3 Espectroscopia Raman

Para análise da parte frontal e verso dos fragmentos, empregou-se o equipamento de espectroscopia Raman da Enwave Optronics, com laser de 785 nm, potência de 47mW e lente de 7 mm. As amostras foram medidas fora do plástico envoltório no qual se encontravam e antes de serem embutidas em acrílico.

Para a identificação de possíveis pigmentos, utilizaram-se como referências os espectros contidos na tabela 9.4. Quando possível, escolheram-se espectros medidos com laser de 785nm.

Tabela 9.4: Referências de espectros Raman utilizadas para análise dos fragmentos

Nome	Composição	Números de onda (cm^{-1}) e intensidades relativas	Comprimento de onda de excitação e potência
Anatase [132]	Uma das formas minerais do TiO_2	145vs; 393m; 510m; 634w;	785 nm, ?
Azul Cerúleo [89]	Estanato de cobalto (II), $CoO.nSnO_2$	495m(sh); 532s; 674vs	514.5 nm, 4 mW
Azul Cobalto [89]	Vidro de alumina dopado com cobalto (II), $CoO.Al_2O_3$	203vs; 512vs	514.5 nm, 4 mW
Azul Ultramar (Lazurita) [89]	$Na_8[Al_6Si_6O_{24}]S_n$	258w; 548vs; 822w; 1096m	514.5 nm, 4 mW
Branco de Chumbo [89]	Carbonato de chumbo (II) básico, $2PbCO_3.Pb(OH)_2$	667vw; 665vw; 687vw; 829vw; 1050vs	514.5 nm, 4 mW
Branco de Zinco [89]	ZnO	331w; 383w; 438vs	514.5 nm, 4 mW
Estearato de Zinco [92]		952w; 1063s; 1107w; 1131s; 1397m; 1464; 1539	632.8 nm, 17 mW
Ftalocianina Azul [93]	Ftalocianina de cobre, $C_{32}H_{16}N_8Cu$	593w; 681m; 748m; 775w; 952w; 1008w; 1143m; 1337s; 1448m; 1524vs	785 nm, 22,3 mW
Ocre Vermelho (Red Earth) [89]	Ferro (III) óxido cromóforo (Fe_2O_3 + argila + sílica)	220vs; 286vs; 402m; 491w; 601w	632,8 nm, 3mW
Purpurina [89]	$C_{14}H_{18}O_5$	953m; 1019w; 1049m; 1091w; 1138w; 1160vw; 1229vs; 1312s; 1334s(sh); 1394s; 1452vs	632.8 nm, 1.5mW
Rutilo [133]	Uma das formas minerais do TiO_2	141w; 238m; 444s; 613m;	780nm, ?
Vermelho de Chumbo [89]	Pb_3O_4	122vs; 149m; 223w; 313w; 340vw; 1390w; 480vw; 548vs	632.8 nm, 3 mW

A figura 9.9 contém os espectros obtidos para as amostras da obra *Sagrada Família*; a tabela 9.5 apresenta as bandas detectadas em cada amostra, subdividida em medidas da frente e verso, e o possível pigmento detectado comparando-se com os valores da tabela 9.4.

Na medida frontal do fragmento azul QSE06 (figura 9.9a), identificaram-se diversas bandas referentes ao pigmento ftalocianina azul (680 cm^{-1} , 746 cm^{-1} , 951 cm^{-1} , 1006 cm^{-1} , 1141 cm^{-1} , 1338 cm^{-1} , 1448 cm^{-1} e 1524 cm^{-1}); além do branco de chumbo cuja banda característica está presente no espectro em 1051 cm^{-1} . Nota-se que as bandas típicas do

(a) Amostra QSE06.

(b) Amostra QID06.

(c) Amostra CBE06.

Figura 9.9: Medidas de espectroscopia Raman realizadas na frente e verso das amostras da obra *Sagrada Família*.

Tabela 9.5: Bandas detectadas nos espectros Raman das amostras da obra *Sagrafa Família* e possíveis pigmentos detectados

Amostra	Região	Números de onda (cm ⁻¹) e intensidades relativas	Pigmentos detectados
QSE06	Frente	145w, 324w, 418br, 680m, 746s, 651w, 1006w, 1051s, 1141m, 1183w, 1338s, 1448m, 1524vs	Ftalocianina de cobre, Branco de chumbo
	Verso	145w, 324w, 418br, 680m, 746m, 651w, 1006w, 1051vs, 1141w, 1338w, 1362w, 1448w, 1524m	Ftalocianina de cobre, Branco de chumbo
QID06	Frente	144w, 320w, 561w, 622w, 685w, 752w, 817w, 1050vs, 1298br, 1434w	Branco de chumbo
	Verso	144m, 320m, 561m, 622m, 685m, 752m, 817m, 1298br	-
CBE06	Frente	144w, 321w, 412br, 680w, 1051vs, 1031w, 1362w, 1439w	Branco de chumbo
	Verso	144w, 321w, 412br, 680w, 1051vs, 1031w, 1362w, 1439w	Branco de chumbo

branco de chumbo são mais intensas no verso, ao passo que ocorre o inverso com o sinal da ftalocianina azul. Isto indica que o uso da ftalocianina se deu na parte frontal e colorida do fragmento, e o branco de chumbo pode estar mais concentrado em seu verso. Neste caso, a espectroscopia Raman sugere a presença da ftalocianina como pigmento azul, ao passo que na técnica de EDXRF indica-se o azul cerúleo, além de não haver linhas características relativas ao cobre, um dos componentes da ftalocianina azul. Essa discrepância pode ser devido à alta eficiência Raman para a detecção de ftalocianina [102].

Na amostra rosa QID06 (figura 9.9b), identificou-se apenas o pigmento branco de chumbo em sua parte frontal devido à banda em 1050cm^{-1} . Em seu verso, não foi possível detectar nenhum pigmento; o espectro do verso da amostra pode ter advindo apenas do tecido da tela. Na amostra rosa CBE06 (figura 9.9c) também se constataram bandas apenas provenientes do pigmento branco de chumbo, mas desta vez em ambas as faces do fragmento. O verso possui sinal mais intenso da banda em 1051cm^{-1} , característica do branco de chumbo, sugerindo que este pigmento possui maior concentração no verso em relação à região frontal. Em ambos os fragmentos de cor rosada, não foi possível identificar nos espectros Raman algum pigmento que pudesse conferir esse tom às amostras.

A figura 9.10 contém os espectros Raman obtidos para as amostras da obra *Passo XIII*. As bandas detectadas são apresentadas na tabela 9.6, assim como o possível pigmento detectado.

Na área frontal da amostra AXIII (figura 9.10a), identificaram-se novamente bandas referentes aos pigmentos ftalocianina azul (680 cm^{-1} , 745 cm^{-1} , 1140 cm^{-1} , 1336 cm^{-1} , 1448 cm^{-1} , 1523 cm^{-1}). Há a presença marcante de bandas ligadas à anatase (138 cm^{-1} , 392 cm^{-1} e 634 cm^{-1}). Também existe indicação da presença do azul ultramar, que coincide com a banda em 544cm^{-1} . No verso, o espectro é dominado pelo sinal característico do branco de chumbo (banda em 1051cm^{-1}), além de bandas pouco intensas relativas à anatase.

(a) Amostra AXIII

(b) Amostra MXIII

Figura 9.10: Medidas de espectroscopia Raman realizadas na frente e verso das amostras da obra *Passo XIII*.

Esse comportamento sugere que o branco de chumbo encontra-se apenas no verso (base de preparação), e os pigmentos ftalocianina azul, azul ultramar e anatase estão em sua superfície frontal. Na análise de EDXRF, indicou-se haver o pigmento azul cerúleo e não houve linhas características do cobre; mais uma vez, essa discrepância pode ser devida à alta eficiência na detecção de ftalocianina na espectroscopia Raman.

Na amostra marrom-avermelhada MXIII (figura 9.10b), há presença na parte frontal de bandas características da anatase; além disso, algumas bandas que podem ser referentes ao pigmento vermelho ocre *red earth* (218cm^{-1} e 286cm^{-1}) foram detectadas. Seu verso é semelhante ao da amostra AXIII, possuindo um sinal intenso da banda 1051cm^{-1} do branco de chumbo e menor intensidade das bandas da anatase em relação à frente da amostra. Isso indica mais uma vez que o branco de chumbo encontra-se no verso da amostra, e os demais

Tabela 9.6: Bandas detectadas nos espectros Raman das amostras da obra *Passo XIII* e possíveis pigmentos detectados

Amostra	Região	Números de onda (cm ⁻¹) e intensidades relativas	Pigmentos detectados
AXIII	Frente	138vs, 192w, 392m, 510m, 544m, 634m, 680w, 745m, 1140w, 1336m, 1448w, 1523m	Ftalocianina de cobre, Anatase, Azul ultramar
	Verso	138w, 322w, 680w, 1051vs, 1360w	Branco de chumbo, Anatase
MXIII	Frente	139vs, 193w, 218w, 286m, 397m, 508m, 634s	Anatase, Ocre (“Red Earth”)
	Verso	139s, 172w, 410br, 508w, 680w, 1051vs, 1362br	Branco de chumbo, Anatase

componentes na sua parte frontal, em acordo com os resultados encontrados por EDXRF.

9.4.4 XANES

No mesmo experimento na linha XAFS-2 no LNLS realizado no capítulo 7, foi possível medir o fragmento azul QSE06 na borda K do cobalto para comparação com pigmentos azuis que possuam este elemento, a saber: azul cerúleo e azul de cobalto. O fragmento foi medido dentro do plástico envoltório. Os dados obtidos foram tratados com o software Athena e os espectros resultantes constam na figura 9.11.

Figura 9.11: Espectro XANES da amostra QSE06 e dos pigmentos em pó azul cerúleo e azul cobalto para referência.

Na análise qualitativa destes espectros, observa-se que o espectro do fragmento QSE06 possui grande semelhança com o pigmento azul cerúleo de referência e difere-se do azul cobalto. Essa concordância confirma a utilização de um pigmento à base de cobalto nesta amostra, provavelmente o próprio azul de cerúleo. Isto está em acordo com a detecção de cCo e Sn pela técnica de EDXRF. As demais amostras não puderam ser analisadas por essa técnica devido ao tempo escasso de medidas no LNLS.

9.4.5 Microscopia ótica (estratigrafia)

A estratigrafia das amostras embutidas em resina acrílica foi analisada com um microscópio ótico de luz polarizada Leica. Nas imagens de microscopia ótica da amostra azul QSE06 (figura 9.12b), nota-se que este fragmento é composto por três camadas: a azul mais externa, uma faixa azul mais clara e a base de preparação de cor branca. Estas camadas possuem espessuras semelhantes, da ordem de $40\mu m$ cada. A faixa azul clara do meio possui limites bem definidos, o que parece indicar uma escolha consciente do pintor, além de conter particulados de pigmento azul. Na camada branca, também se observa a presença de grãos, provavelmente materiais que não foram totalmente moídos no processo de preparação do material da base.

Nas imagens da estratigrafia da amostra QID06, observa-se que a camada rosada, quando presente, é mais fina em relação à base de preparação. Verifica-se na figura 9.12c que há áreas que não possuem camada rosada, o que é compatível com as constatações feitas pela microscopia digital na parte frontal deste fragmento. Ainda nesta figura, nota-se à esquerda que há penetração da tinta rosa dentro da base de preparação, provavelmente por uma falha ou rachadura. O tom desta tinta rosa que penetrou é mais vivo do que as camadas rosadas mais externas, sugerindo que a coloração rosa está mais preservada no interior da amostra do que na sua superfície. Por último, é possível observar a estrutura da trama da tela nas figuras 9.12c e 9.12d.

As imagens da estratigrafia da amostra CBE06 mostram que esse fragmento possui recobrimento rosado em quase toda sua extensão, ao contrário de QID06. A camada rosa é mais espessa nesta amostra em relação à anterior, chegando a cerca de $41\mu m$ segundo medida da figura 9.12f. Novamente é possível notar alguns particulados vermelhos na tinta rosada, além de grãos na base de preparação.

Nas figuras 9.13a e 9.13b referentes à amostra AXIII, notam-se ao menos quatro camadas: uma faixa esverdeada superficial de cerca de $15\mu m$, a camada azul com cerca de $30\mu m$, uma faixa intermediária branca de cerca de $70\mu m$, e a base de preparação logo abaixo. A camada esverdeada, que será designada como “azul alterado”, pode corresponder às manchas observadas na face do fragmento (figura 9.5a). Notam-se particulados de diferentes tons de azul nestas duas primeiras camadas. Novamente, verifica-se a presença de grãos na base de preparação (figura 9.13a).

A amostra MXIII possui quatro camadas: uma faixa avermelhada de cerca de $15\mu m$, uma faixa mais clara e intermediária de aproximadamente $14\mu m$, uma camada amarela de $38\mu m$ e a base de preparação de $43\mu m$, segundo figura 9.13d. Nas camadas avermelhadas, observam-se pequenos particulados escuros e alguns maiores de coloração branca. Ao contrário do caso da amostra azul QSE06 da obra *Sagrada Família*, a faixa intermediária não possui limites tão bem definidos na interface com o vermelho externo.

(a) QSE06: Magnificado 10X

(b) QSE06: Magnificado 50X

(c) QID06: Magnificado 10X

(d) QID06: Magnificado 50X

(e) CBE06: Magnificado 10X

(f) CBE06: Magnificado 50X

Figura 9.12: Imagens de microscopia ótica das amostras da obra *Sagrada Família*.

(a) AXIII: 20X

(b) AXIII: 50X

(c) MXIII: 10X

(d) MXIII: 50X

Figura 9.13: Imagens de microscopia ótica das amostras da obra *Passo XIII*.

9.4.6 MEV

Para análises de MEV, utilizou-se o equipamento Microscópio Eletrônico de Varredura 6460LV da Jeol. Por se tratarem de amostras não condutoras, necessitou-se recobri-las com ouro para que a análise MEV fosse possível. A figura 9.14 apresenta as imagens de MEV por elétrons retroespalhados em modo composicional das amostras retiradas da obra *Sagrada Família*. Nestas imagens, quanto mais clara a região, mais pesado é o elemento atômico que a compõe.

Percebe-se que em todas as imagens a região mais clara coincide com a base de preparação, o que já demonstra que esta camada pode ser constituída por um elemento pesado como o chumbo. Nota-se que em todas as amostras a base de preparação possui grande quantidade de grãos de tamanho superior em relação às camadas restantes do fragmento, com ordem de grandeza de dezenas de microns.

Nas imagens MEV da amostra QSE06 (figuras 9.14a e 9.14b), há uma diferença em

(a) QSE06(45X)

(b) QSE06(400X)

(c) QID06 (30X)

(d) QID(200X)

(e) CBE06 (75X)

(f) CBE (200X)

Figura 9.14: Imagens de microscopia MEV por elétrons retroespalhados em modo composicional das amostras da obra *Sagrada Família*

granulometria entre as camadas azul externa e a azul mais clara interna. Nas áreas originalmente azuis, há uma grande variedade de grãos, desde alguns particulados de elementos mais leves a pequenos grãos de elementos pesados.

Na imagem com menor aumento da amostra rosada QID06 (figura 9.14c), nota-se que a camada de tinta possui grande contraste em relação ao restante do fragmento, demonstrando que trata-se de uma camada formada por elementos mais pesados. O tecido da tela constitui-se de elementos mais leves, possuindo algumas partículas de compostos mais pesados incrustadas. Há uma estrutura acima do fragmento composta de elementos leves, que pode estar relacionada ao material que embutiu a amostra. Na figura 9.14d, constata-se que há uma diferença de contraste entre a base de preparação e a camada visualmente rosada, tendo esta última menor granulometria. Na camada rosa, há a presença de alguns particulados mais escuros na imagem MEV; em comparação com as imagens de microscopia (figura 9.12c), estas áreas parecem ser pequenas fibras de tecido ou algum outro material orgânico.

Na imagens da amostra CBE06 (figuras 9.14e e 9.14f), observa-se o contraste entre a base de preparação e a camada pictórica rosa. Com aumento de 200X (figura 9.14f), constatam-se algumas áreas mais escuras na base de preparação, que podem ser ou grãos de algum composto orgânico ou fibras do tecido. A camada rosa parece ter uma variedade de grãos, com partículas claras representando elementos mais pesados assim como pequenos grãos mais escuros.

As imagens de MEV por elétrons retroespalhados em modo composicional dos fragmentos retirados da obra *Passo XIII* encontram-se na figura 9.15. Novamente, percebe-se nestas imagens que a base de preparação possui coloração mais clara, podendo então ser composta por um elemento pesado tal qual o chumbo. A base de preparação contém grãos da ordem de dezenas de microns, superiores aos das demais camadas.

Nas imagens do fragmento AXII, em especial com o aumento de 400X (figura 9.15b), nota-se a presença das quatro camadas vistas no microscópio ótico (figura 9.13b). Alguns grãos nas camadas azuis possuem coloração clara na imagem MEV, sugerindo que se tratam de elementos mais pesados do que seu entorno; além disso, a camada azul alterada apresenta coloração mais clara que a camada azul imediatamente inferior.

Na amostra MXIII, é possível separar a imagem MEV em três camadas (figura 9.15d); a camada intermediária entre a faixa avermelhada e a amarela vista na microscopia ótica (figura 9.13d) não é distinguível. A camada amarela apresenta diversos particulados escuros, ou seja, de elementos leves, e aparenta ser menos homogênea que a faixa avermelhada superior. Há uma incrustação de um material orgânico no canto superior da imagem MEV; por ser escuro, trata-se provavelmente de um pedaço de tecido ou material orgânico similar.

Além das imagens composicionais, analisaram-se algumas áreas de cada amostra por MEV-EDS (figura 9.16). Os elementos detectados nessa análise estão presentes nas tabe-

Figura 9.15: Imagens de microscopia MEV por elétrons retroespalhados em modo composicional das amostras da obra *Passo XIII*.

las 9.7 e 9.8. Os espectros resultantes podem ser consultados no apêndice B.1; as tabelas com os percentuais dos elementos detectados nessas regiões encontram-se nos apêndices B.2 (porcentagem atômica) e B.3 (porcentagem em massa).

A presença de ouro (Au) em todas as amostras justifica-se por estas terem passado pelo processo de douramento. Também detectaram-se carbono (C) e oxigênio (O) em todos as áreas estudadas em diferentes proporções. Houve linhas de emissão referentes ao alumínio em grande parte dos espectros; uma hipótese seria a de contaminação do material tubo de tinta utilizado. Nas bases das amostras QSE06, CBE06 e MXIII, há indícios de haver traços de níquel (Ni), que também podem provir do tubo de tinta; este elemento não foi detectado nos espectros de EDXRF. Há traços de flúor na base de preparação dos fragmentos CBE06, QID06 e MXIII, que pode ser uma contaminação ambiental.

Na base de preparação dos cinco fragmentos, o elemento chumbo (Pb) compunha mais de 50% da massa desta camadas, compatível com a análise das imagens composicionais e

Figura 9.16: Áreas das amostras estudadas por MEV-EDS.

com os resultados de EDXRF.

Na amostra QID06, tanto a camada rosa externa quanto a reentrância rosa possuíam linhas de emissão características de carbono (C), oxigênio (O), alumínio (Al), zinco (Zn), e chumbo (Pb); a camada externa possuía ainda indícios da presença de silício (Si). As porcentagens atômicas destes elementos em ambas regiões são compatíveis em um espaço de duas incertezas. Na região de tela, foram detectados os elementos carbono, oxigênio, alumínio, silício, cálcio, que devem ser os componentes da fibra de tecido utilizada por Portinari, excetuando-se o ouro.

Tabela 9.7: Elementos detectados por MEV-EDS nas regiões analisadas de cada amostra da obra *Sagrada Família*

Amostra	Região	Descrição	Elementos detectados no MEV-EDS												
			C	O	F	Al	Si	Ca	Fe	Co	Ni	Zn	Sn	Au	Pb
QSE06	1	Base de preparação	X	X		X					X			X	X
	2	Camada azul claro	X	X		X				X		X	X	X	X
	3	Camada azul	X	X		X				X		X	X	X	X
QID06	1	Camada rosa externa	X	X		X	X					X		X	X
	2	Reentrância rosa	X	X		X						X		X	X
	3	Tela	X	X		X	X	X						X	
	4	Base de preparação	X	X	X									X	X
CBE06	1	Camada rosa	X	X		X			X			X		X	X
	2	Base de preparação	X	X	X	X					X			X	X

Na camada rosa do fragmento CBE06, também foram detectados os elementos carbono, oxigênio, alumínio, zinco, ouro e chumbo; houve indício de traços de ferro nesta amostra, o que não foi identificado nos rosas do fragmento QID06. Na análise EDXRF, linhas características de Zn e Fe apareceram tanto na frente quanto no verso; já na análise MEV, percebe-se nitidamente que o Zn está na frente apenas.

Na amostra QSE06, tanto na camada azul externa quanto na azul clara, detectaram-se linhas de emissão referentes aos elementos carbono, oxigênio, alumínio, cobalto, zinco, estanho, e chumbo; excetuando-se C e O, todos elementos foram observados no EDXRF. Na região azul externa, há maior porcentagem atômica de zinco (4,13(9)% contra 3,67(8)% da camada interna) e chumbo (6,18(13)% ante 5,29(12)%). Já a camada azul mais clara possui maior porcentagem atômica de cobalto (0,30(4)% contra 0,11(3)% da camada azul externa) e estanho (0,62(2)% contra 0,31(2)%).

No fragmento AXIII, a camada branca possuía linhas de emissão características de carbono, oxigênio, alumínio, e zinco, sendo este último elemento responsável por 42,14(31)% da massa desta camada. Excetuando-se o alumínio que não está presente na faixa alterada, detectaram-se os mesmos elementos nas camadas azuis, a saber: carbono, oxigênio, sódio, magnésio, silício, enxofre, titânio, ferro, cobalto, zinco, estanho e ouro. Em porcentagem atômica, alguns elementos possuem concentrações discrepantes: na camada alterada, há um maior percentual expressivo de carbono (80,3(1,3)% contra 54,9(1,6)% da camada azul), assim como maior concentração de cobalto e estanho. Ouro e ferro possuem concentrações compatíveis dentro de uma incerteza. Todos os demais elementos estão em menor porcen-

Tabela 9.8: Elementos detectados por MEV-EDS nas regiões analisadas de cada amostra da obra *Passo XIII*

			Elementos detectados no MEV-EDS																
Amostra	Região	Descrição	C	O	F	Na	Mg	Al	Si	S	Ca	Ti	Fe	Co	Ni	Zn	Sn	Au	Pb
AXIII	1	Base de preparação	X	X				X										X	X
	2	Camada branca	X	X				X								X		X	
	3	Camada azul	X	X		X	X	X	X	X		X	X	X		X	X	X	
	4	Camada azul alterado	X	X		X	X		X	X		X	X	X		X	X	X	
MXIII	1	Base de preparação	X	X	X			X							X			X	X
	2	Camada amarela	X	X				X				X	X		X	X		X	
	3	Camada avermelhada	X	X				X	X		X	X	X			X		X	

tagem na camada alterada, destacando-se o sódio (0,48(8)% contra 4,19(14)% da camada azul).

Na amostra MXIII, detectaram-se os seguintes elementos na camada avermelhada: carbono, oxigênio, alumínio, silício, cálcio, titânio, ferro, zinco. Na faixa amarela, houve linhas de emissão referentes aos elementos carbono, oxigênio, alumínio, titânio, ferro, níquel, zinco. A proporção elementar nessas duas regiões diferiram-se. Na camada amarela, havia maior porcentagem atômica de zinco (9,86(7)% contra 2,15(5)% da faixa vermelha) e carbono (76,5(1,5)% em relação aos 55,1(1,2)% da outra região). Os demais elementos possuem maior proporção na camada avermelhada; titânio e ferro, por exemplo, perfazem respectivamente 13,72(6)% e 2,46(4)% da composição elementar nesta camada ao passo que não passam de 0,5% na região amarela. Isto sugere que há mistura de branco de titânio à camada pictórica.

Foi possível realizar um mapeamento elementar por MEV-EDS de algumas destas amostras; as figuras 9.17 e 9.18 apresentam os mapas referentes ao fragmento azul QSE06 da obra *Sagrada Família*. A distribuição de oxigênio e alumínio nesta amostra (figuras 9.17c e 9.17d) parece ser uniforme; o níquel (figura 9.17f) está presente na área ocupada pela amostra também de maneira uniforme e em baixa concentração. O mapa do carbono (figura 9.17b) possui maior concentração deste elemento no acrílico usado como suporte, embora seja possível observar uma aglomeração próxima a ao menos um grão de coloração escura na imagem composicional. O zinco está distribuído nas camadas superiores azuis; nota-se que há menor concentração em alguns particulados (figura 9.18a). Justamente nestes grãos, há aglomerações de cobalto e estanho, o que pode ser visto nas figuras 9.17e e 9.18b. Por último, no mapeamento do chumbo (figura 9.18c), nota-se que este elemento está distribuído em toda a área da amostra, estando mais concentrado na base de preparação.

As figuras 9.19, 9.20 e 9.21 apresentam o mapeamento feito na amostra AXIII. Para este

(a) Área analisada

(b) Carbono

(c) Oxigênio

(d) Alumínio

(e) Cobre

(f) Níquel

Figura 9.17: Mapeamento elementar da amostra QSE06 por MEV-EDS.

Figura 9.18: Mapeamento elemental da amostra QSE06 por MEV-EDS (continuação).

fragmento, nota-se que o mapa da distribuição do carbono (figura 9.19b) parece ser uniforme ao longo da amostra, mas há maior concentração em um grão escuro na camada branca. O mapeamento do oxigênio (figura 9.19c) também evidencia certa uniformidade; a camada alterada, contudo, aparenta possuir menor concentração deste elemento em relação às demais. Também foi feito o mapeamento do cobre, que resultou numa imagem com distribuição homogênea (figura 9.21b). Quanto ao níquel (figura 9.21a), este elemento distribui-se por toda a amostra, mas parece haver uma maior concentração na base de preparação e menor nas camadas azuis. O caso do ferro (figura 9.20e) é semelhante, embora haja um aglomerado deste elemento na camada azul alterada mais externa.

Na figura 9.21e, nota-se que o chumbo está concentrado na camada de preparação, como era esperado. O titânio encontra-se distribuído nas camadas azuis superiores, como pode

Figura 9.19: Mapeamento elementar da amostra AXIII por MEV-EDS.

Figura 9.20: Mapeamento elemental da amostra AXIII por MEV-EDS (continuação).

Figura 9.21: Mapeamento elemental da amostra AXIII por MEV-EDS (continuação).

ser visto na figura 9.20d. Quanto ao zinco (figura 9.21c), observa-se que, embora haja certa quantidade deste elemento nas camadas azuis, a maior concentração encontra-se na camada branca. A imagem do mapa do sódio (figura 9.19d) também indica maior concentração nesta camada, mas o software de aquisição de dados tende a confundir os picos referentes ao sódio com os do zinco e, conseqüentemente, aumenta artificialmente a concentração de sódio quando há presença de zinco. O mesmo fenômeno pode ocorrer com o enxofre, já que suas linhas de emissão podem ser confundidas pelo software com a linha M do chumbo; observa-se no mapeamento da figura 9.20b que se obteve maior concentração do enxofre justamente na base de preparação.

Há maior presença do alumínio, silício e enxofre (figuras 9.19f, 9.20a e 9.20b, respectivamente) na camada azul. Magnésio, cálcio, cobalto e estanho estão relacionados e presentes nos mesmos grãos, de aparência mais clara que o seu redor na imagem composicional, o que pode ser visto nas figuras 9.19e, 9.20c, 9.20f e 9.21d.

Os mapeamentos referentes à amostra MXIII são apresentados nas figuras 9.22 e 9.23. O mapeamento mostra que o alumínio (figura 9.22e) possui distribuição homogênea. Os elementos oxigênio e carbono (figuras 9.22c e 9.22b, respectivamente) também aparentam estar igualmente distribuídos ao longo da amostra, com a exceção da incrustação, na qual possuem maior concentração. Nos mapas do flúor, alumínio e níquel (figuras 9.22d, 9.22e e 9.23d), parece haver uma concentração ligeiramente superior na base de preparação.

A figura 9.22f mostra que o silício está presente em alguns aglomerados na camada avermelhada superior. O titânio está concentrado nesta camada, conforme a figura 9.23b; nota-se que há um pequeno aglomerado deste elemento na extremidade da base de preparação. Há relativamente mais cálcio na região vermelha do que nas demais (figura 9.23a), assim como ferro (figura 9.23c); no caso deste último elemento, observa-se que há uma pequena região de maior concentração na camada amarela e que onde há presença de aglomerados de silício não há presença de ferro.

O zinco está distribuído nas camadas coloridas, com grande concentração na camada amarela, conforme figura 9.23b. Já o mapeamento do chumbo (figura 9.23f) demonstra que este elemento está presente somente na camada de preparação.

9.5 Discussão

Tendo em vista todas as técnicas aplicadas para o estudos das amostras, como microscopia ótica, EDXRF, espectroscopia Raman e MEV, levantaram-se hipóteses acerca da composição da estratigrafia de cada fragmento, que podem ser esquematicamente vistas na figura 9.24.

Pode-se concluir que todos os fragmentos possuem uma base de preparação composta por branco de chumbo ($2PbCO_3.Pb(OH)_2$). Os resultados de EDXRF indicaram a presença de

(a) Área analisada

(b) Carbono

(c) Oxigênio

(d) Flúor

(e) Alumínio

(f) Silício

Figura 9.22: Mapeamento elementar da amostra MXIII por MEV-EDS.

Figura 9.23: Mapeamento elemental da amostra MXIII por MEV-EDS (continuação).

Figura 9.24: Hipótese da estrutura estratigráfica das amostras analisadas

linhas de emissão de chumbo mais intensas no verso em todas as medidas destes fragmentos, assim como os espectros Raman apresentaram bandas características do pigmento branco de chumbo de maior intensidade no verso. A análise por MEV-EDS também demonstrou que a base de preparação possui majoritariamente chumbo. Ao contrário do constatado em outras obras do artista por [129], a base de preparação da *Sagrada Família* e do *Passo XIII* não possui zinco.

Com base nos resultados de MEV-EDS e mapeamentos, o pigmento branco de chumbo foi misturado às camadas coloridas da obra *Sagrada Família*. O aparecimento da banda característica do branco de chumbo nos espectros Raman da parte frontal das amostras desta pintura também contribui para essa dedução. A utilização do branco de chumbo misturado a pigmentos coloridos nas obras de Portinari também é relatada em [129].

Já o zinco aparece em todas as camadas coloridas, provavelmente na forma de branco de zinco (ZnO). Embora não tenha sido detectado sinal deste composto nos espectros Raman, em todos os espectros de EDXRF há linhas de emissão referentes ao zinco, em geral mais intensas na parte frontal. A confirmação se dá pelo MEV-EDS, em que todas as camadas coloridas analisadas possuíam zinco.

O mapeamento das amostras da obra *Passo XIII* mostram, contudo, que o zinco é um componente minoritário nas camadas pictóricas deste quadro: o titânio também está misturado às camadas coloridas nesta obra e em maior concentração do que o zinco. A presença de titânio na parte frontal das amostras explica o fato de haver linhas de emissão relacionadas ao titânio apenas nos espectros de EDXRF da face dos fragmentos. Segundo a espectroscopia Raman, o composto de titânio presente nestas amostras é provavelmente a forma anatase do dióxido de titânio (TiO_2). A anatase está associada a alterações não desejadas em pinturas por causar esbranquiçamento indesejado [97] e já foi detectada em outra obra deste artista, os painéis *Guerra e Paz* (1957) [97, 129].

As camadas azuis da amostra QSE06 parecem ter pouca distinção entre si quanto à composição. A hipótese levantada é de que haveria o pigmento azul cerúleo em ambas. O espectro EDXRF da face deste fragmento possui linhas de emissão referentes ao cobalto e ao estanho. As áreas analisadas por MEV-EDS demonstraram haver ambos elementos nas duas camadas azuis, com maior concentração na camada azul clara. No mapeamento, é possível aferir que existe uma correlação entre a presença de cobalto e estanho, que se concentra em alguns grãos principalmente na camada azul clara. Estes grãos coincidem com alguns particulados azuis observados nas imagens de microscopia (figura 9.12).

A análise XANES da amostra QSE06 reafirma a presença de cobalto, e o espectro resultante é compatível com o pigmento azul cerúleo; o espectro Raman da amostra, contudo, indica apenas a presença do pigmento ftalocianina azul ($C_{32}H_{16}N_8Cu$). Nas análises de MEV e EDXRF, não se detectaram linhas de emissão referentes ao elemento cobre. O mesmo ocorre com o fragmento AXIII. Este fenômeno já foi abordado nesta dissertação quanto à presença de ftalocianina nas tintas de tubo azuis comerciais (seção 5.2.3). A ftalocianina de cobre poderia estar em uma concentração muito baixa para ser detectada pelos métodos de EDXRF e MEV-EDS [102]. O sinal intenso da ftalocianina no espectro Raman pode ter obscurecido as bandas referentes aos demais pigmentos.

Sobre os rosas das amostras CBE06 e QID06, ambos os fragmentos possuem linhas de emissão características do ferro nos espectros de EDXRF, o que poderia indicar o pigmento FeO_2 . A análise por MEV-EDS, contudo, acusou ferro apenas como um traço em CBE06. Os espectros Raman são dominados pelas bandas características do branco de chumbo, não acusando bandas referentes ao FeO_2 ou outros pigmentos vermelhos. Uma hipótese seria que o artista teria utilizado compostos orgânicos como lacas de tom vermelho, por exemplo o

corante purpurina, para dar este tom à essa camada ou ainda o pigmento vermelho de chumbo (Pb_3O_4). No entanto, esses pigmentos não foram detectados na espectroscopia Raman. Por isso, os materiais utilizados na camada rosa, além do branco de zinco e de chumbo, são colocados entre parênteses no esquema das figuras 9.24b e 9.24c.

Quanto à amostra QID06, as únicas diferenças vistas no MEV-EDS entre as camadas rosa externa e a reentrância rosa, que possuía coloração mais viva na microscopia ótica, foi a presença de silício na camada externa. Para atestar uma possível alteração da parte externa deste fragmento seriam necessárias outras análises, como μ -Raman ou μ -FTIR nessas áreas em específico.

As camadas azuis da amostra AXIII possuem composições semelhantes, mas em diferentes proporções. Para compor este azul, propõe-se que o artista tenha utilizado vários pigmentos diferentes. Há presença de cobalto e estanho segundo as análises de EDXRF e MEV-EDS; nos mapas elementares nota-se que estes dois elementos estão relacionados, especialmente em alguns grãos espalhados pela estratigrafia, o que indica o pigmento azul cerúleo. A espectroscopia Raman apontou bandas referentes aos pigmentos ftalocianina azul e azul ultramar. O espectro EDXRF da face do fragmento AXIII indicou linhas de emissão dos elementos alumínio, silício e enxofre, assim como na análise por regiões de MEV-EDS, na qual também detectou-se o elemento sódio. Como o azul ultramar é composto por $Na_8[Al_6Si_6O_{24}]S_n$, confirma-se este pigmento como um dos componentes deste azul.

As diferenças entre a camada azul e a faixa superior de coloração alterada residiram nas proporções elementares. Na camada dita alterada, havia maior porcentagem atômica de carbono, cobalto e estanho, indicando que há mais presença de azul de cerúleo. A grande diferença entre as proporções de carbono pode indicar que esta camada contenha alguma substância orgânica que não está presente na camada abaixo; um verniz, por exemplo. Os demais elementos possuem menor porcentagem em relação à camada azul, o que pode indicar que o pigmento azul ultramar, por exemplo, está em menor quantidade nesta região. A camada alterada da amostra AXIII necessita de mais análises, como μ -Raman ou μ -FTIR, para atestar se trata-se de uma degradação de algum componente da tinta ou um verniz.

Segundo o mapa elementar da amostra AXIII, o zinco é o maior constituinte da sua camada branca, provavelmente sob a forma do pigmento branco de zinco (ZnO). Há ainda grande concentração deste elemento na camada amarela da amostra MXIII. Pelo mapeamento e análise da região amarela da amostra MXIII por MEV-EDS, há traços de ferro nesta camada e um possível grão de silício próximo à interface com a camada vermelha. Poder-se-ia tratar do pigmento amarelo ocre ($Fe_2O_3.H_2O$ + argila + sílica), mas a concentração destes elementos é baixa. Por isso, a sugestão de amarelo ocre na estrutura da figura 9.24e encontra-se entre parênteses.

A camada avermelhada da amostra MXIII pode ser composta pelo pigmento vermelho

ocre (FeO_2 + sílica SiO_2 + argila), conforme foi detectado pela espectroscopia Raman na medida de sua parte frontal. O espectro EDXRF possui linhas de emissão do ferro apenas na face da amostra; a presença deste pigmento na camada vermelha é confirmada pela análise da região por MEV-EDS e pelo mapeamento elementar. No mapeamento, é possível notar que há pequenas aglomerações de silício, nas quais não há presença de ferro, o que ratifica a hipótese de haver grãos de SiO_2 e FeO_2 nesta região. Ao passo que a microscopia ótica sugeriu que houvesse um degradê da camada vermelha em direção à amarela, não foi identificada nenhuma alteração nos mapeamentos que explicasse essa sutil mudança de coloração.

Além destes apontamentos, pode-se notar que há uma diferença no processo criativo do artista comparando-se os fragmentos das duas obras. Embora a base de preparação seja semelhante em todos os casos, composta por branco de chumbo, os fragmentos da pintura *Sagrada Família* possuem este pigmento misturado à camada pictórica, juntamente com branco de zinco. Já na tela *Passo XIII*, o branco de chumbo está limitado à base de preparação. As camadas coloridas mais externas possuem uma mistura de primariamente branco de titânio com os demais pigmentos, além de uma menor quantidade de branco de zinco. Os dois fragmentos desta obra possuíam uma camada subjacente e intermediária de ZnO , uma faixa branca no caso de AXIII e de coloração amarelada em MXIII.

Por último, salienta-se que os indícios de degradação nestas amostras foram encontrados apenas na inspeção visual da alteração de cor nas imagens de microscopia. As demais técnicas aplicadas não possibilitaram apontar a ocorrência de processos de degradação. Por exemplo, a presença de estearato de zinco, produto de degradação ligado ao branco de zinco e detectável pela espectroscopia Raman, não foi detectada em nenhum desses fragmentos.

Conclusão

Neste trabalho, aplicaram-se diversas técnicas espectroscópicas nas faixas do visível, infravermelho e de raio X para caracterização de pigmentos e acompanhar seu processo de envelhecimento frente à exposição à radiação luminosa. Três ensaios foram realizados, indo desde um estudo dentro da ciência básica até experimentos mais aplicados ao caso real de uma pintura sendo foto-degradada: fotodegradação induzida na linha TGM do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron, exposição por 32h ao simulador solar Sol-UV e o experimento nas câmaras de exposição à radiação UV, visível e infravermelha por 87 dias.

Antes de serem submetidos aos experimentos citados, esses pigmentos e amostras de tinta foram caracterizados com uma série de técnicas. Com a aplicação de multi-técnicas foi possível conhecer detalhadamente estes pigmentos, pois cada tipo de análise trouxe informações diferentes sobre os mesmos. Por exemplo, a contaminação de azul de ftalocianina nas tintas de tubo azul cerúleo e cobalto foi detectada apenas pela espectroscopia Raman. A separação de fases do amarelo cromo entre PbCrO_4 monoclinico e ortorrômbico foi determinada pela técnica de XRD. Salienta-se ainda a necessidade de se caracterizar esses materiais pela existência de nomes “fantasia”: um exemplo encontrado foi o pigmento Amarelo Cromo Médio Cornelissen & Sons, que era na realidade composto por uma mistura de compostos à base de cádmio e não de PbCrO_4 característico do amarelo cromo. Por fim, impurezas e/ou materiais adicionais nessas amostras puderam também ser detectados, como a presença marcante da calcita nas tintas azuis da marca Rembrandt.

Dentre os resultados obtidos nos ensaios para o pigmento amarelo cádmio, observou-se que no experimento realizado na linha TGM, a variação na reflectância em 677,22nm do amarelo cádmio aumentou com o tempo de exposição ao feixe, indicando que neste comprimento de onda houve aumento na reflectância, que pode estar ligado ao clareamento deste pigmento. Na câmara projetada para incidência luz UV, visível e infravermelha, as amostras expostas à lâmpada incandescente apresentaram diferenças no espectro de reflectância no visível e surgiram tendências nas razões entre intensidades de bandas estudadas pela espectroscopia Raman. Estes mesmos indicativos ocorreram também para o grupo iluminado por luz UV no caso das tintas preparadas com pigmento e óleo de linhaça. Embora não tenham sido registradas diferenças drásticas de cor (representadas pela variação de cor ΔE), o experimento provocou alterações nessas amostras.

O amarelo cromo foi o único pigmento que não pôde ser estudado pela linha TGM, já que o material utilizado neste ensaio não era composto por PbCrO_4 . Quanto aos demais experimentos (simulador Sol-UV e câmara projetada), há um indicativo de redução do Cr(VI)

em Cr(III) nas amostras irradiadas no Sol-UV segundo a análise XANES. Isto é condizente com os resultados obtidos na literatura [74,75,77], ainda que em menor proporção. No ensaio da câmara de incidência de radiação UV, visível e infravermelha, resultados semelhantes aos do amarelo cádmio foram obtidos: há indicativos de que radiação da lâmpada incandescente possa ter induzido mudanças em bandas do espectro Raman, além de seus espectros de reflectância se distanciarem dos demais. No caso do pigmento com óleo, também houve efeitos da radiação ultravioleta nos espectros Raman e de reflectância. O ultravioleta foi a radiação que provocou as maiores variações em cor ΔE , ao passo que a incandescente obteve valores menores que os controle. Uma hipótese seria de que a amostra controle ainda estaria em processo de secagem. A radiação da lâmpada incandescente pode ter desacelerado este processo de algum modo para as amostras expostas a esse tipo de luz. De qualquer forma, estes resultados indicam mais uma vez que a exposição aos dois tipos de luz trouxe alterações para o amarelo cromo.

Quanto aos azuis de cobalto e cerúleo, não havia relatos na literatura sobre mudanças significativas em sua cor e estes pigmentos são considerados resistentes à luz [41,71]. Os espectros de XANES na borda K do cobalto demonstraram haver pequenas diferenças entre amostras controle e exposta ao Sol-UV para os casos da tinta de azul cobalto “puro” e azul cerúleo com branco de zinco; as demais possuíam espectros idênticos. Os espectros Raman deste experimento e do ensaio na câmara não apresentaram diferenças estruturais marcantes. Já os espectros de reflectância demonstraram que as radiações ultravioleta, visível e infravermelha provocaram alterações em todas as amostras, em especial entre 400 nm e 450 nm. Houve alguns valores de variação de cor ΔE expressivos, como no caso das amostras feitas com óleo de linhaça. A fotodegradação induzida na linha TGM também havia indicado que há mudanças nesse espectro, tendo em vista que o acompanhamento em 600,17 nm resultou em uma diminuição no delta de reflectância dos pigmentos azul de cobalto e azul cerúleo. Isto demonstra que a irradiação desses materiais nessas faixas espectrais pode provocar mudanças em suas cores, justificando estudos futuros e mais detalhados sobre os processos que levem a tais alterações.

No ensaio na câmara com luz UV e incandescente, notou-se que em geral as amostras de pigmento com óleo de linhaça possuíam sinais de alteração mais pronunciados do que as tintas de tubo de mesmo tipo, como, por exemplo, diferenças mais evidentes nos espectros de reflectância ou valores maiores de ΔE . Isso pode ser causado por conta das demais substâncias presentes na tinta de tubo, já que compostos podem ter sido adicionados para auferir maior resistência à luz e/ou promover uma cura mais rápida.

Como alterações de cor foram observadas em algumas obras da coleção Portinari na Igreja de Batatais, as análises realizadas em fragmentos destas pinturas acrescentaram uma aplicação de caso real ao estudo da degradação dos pigmentos azuis, além de complementar

estudos prévios feitos com análises não-destrutivas nesta coleção [30]. A união entre as diversas técnicas aplicadas permitiu a construção de um modelo de materiais utilizados pelo artista em cada camada de suas obras. Em especial, pôde-se concluir que ambas as obras analisadas, *Sagrada Família* e *Passo XIII*, possuem bases de preparação formadas basicamente por branco de chumbo. A *Sagrada Família* possuía branco de chumbo também misturado às camadas pictóricas, ao passo que o mesmo não ocorreu com a outra obra. Esta em particular possuía uma camada intermediária de branco de zinco, além de branco de titânio na forma anatase, que é sujeita à degradação [97,129], misturado à camada pictórica. Isto demonstra uma diferença artística e estilística empregada pelo artista em duas obras de coleções diferentes. No entanto, dentro do objetivo de melhor entender as alterações em cor notadas nestas obras, não foram encontrados sinais ou subprodutos claros deste processo por meio das técnicas empregadas, ainda que houvesse indicativo visual de alterações em algumas amostras. Para confirmar isso, outras técnicas como μ -Raman ou μ -FTIR devem ser aplicadas às estratigrafias destes fragmentos.

Por fim, nota-se que para haver maiores indicações de processos de degradação nos ensaios realizados, faz-se necessário expor as amostras às fontes de luz por um período mais prolongado de tempo, tanto na SOL-UV quanto na câmara projetada com incidência de radiação UV, visível e infravermelha. Uma das câmaras possuía uma fonte de luz UV de baixa potência (45 W) e emissão; uma alteração futura pode ser a troca para uma lâmpada mais potente. Como as bordas K do cromo e do enxofre não estavam contempladas no intervalo de energia oferecido pela linha XAFS-2, não foi possível fazer medidas de XANES no amarelo cádmio; seria interessante realizar tais medições, uma vez que vários artigos na literatura utilizam esta técnica para estudar o processo de degradação deste pigmento [81]. Dentre as técnicas utilizadas no acompanhamento das amostras da câmara, o sistema projetado de FORS mostrou-se pouco estável para realizar análises reprodutíveis e sistemáticas em diferentes momentos temporais, necessitando-se portanto de melhorias quanto à sua performance.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 MARTINI, M.; MILAZZO, M.; PIACENTINI, M. *Physics Methods in Archaeometry*. Itália: IOS Press, 2004. XVII p.
- 2 ARTIOLI, G. *Scientific Methods and Cultural Heritage: An introduction to the application of materials science to archaeometry and conservation science*. 1. ed. Nova York: Oxford University Press, 2010. 1-2 p.
- 3 CASTELLANO, A.; MARTINI, M.; SIBILLIA, E. *Elementi di archeometria. Metodi fisici per i beni culturali*. Itália: EGEA, 2007. 3 p.
- 4 RIZZUTTO, M. de A. *Projeto do Núcleo de Pesquisa FAEPAH (Física Aplicada ao Estudo do Patrimônio Artístico e Histórico) entregue à Pró-Reitoria de Pesquisa da Universidade de São Paulo*. São Paulo: Universidade de São Paulo, 2010.
- 5 JONYNAITE, D. et al. XRD characterization of cobalt-based historical pigments and glazes. *Chemija*, v. 20, n. 1, p. 10–18, 2009.
- 6 VAHUR, S. et al. ATR-FT-IR spectral collection of conservation materials in the extended region of 4000-80 cm⁻¹. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, v. 408, n. 13, p. 3373–3379, 2016.
- 7 LOPES, F. N. *Espectroscopia Raman aplicada ao estudo de pigmentos em bens culturais: I - pinturas rupestres*. Dissertação (Mestrado) — Instituto de Química da Universidade de São Paulo, 2005.
- 8 BACCI, M. Fibre optics applications to works of art. *Sensor and Actuators*, B29, p. 190–196, 1995.
- 9 ANDRES, M. S. et al. Transmission electron microscopy applied to the study of works of art: sample preparation methodology and possible technique. *Journal of Microscopy*, v. 188, p. 42–50, 1997.
- 10 MENINGA, C. et al. Neutron activation analysis of pottery samples from Abila of the Decapolis. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, v. 266, p. 235–244, 2005.
- 11 GORGHINIAN, A. et al. XRF analysis of roman imperial coins. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, v. 309, p. 268–271, 2013.
- 12 PESSANHA, S. et al. Elemental analysis by portable Ag and Rh X-ray sources of a namban type folding screen. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, v. 309, p. 254–259, 2013.

- 13 CESAREO, R. et al. Multilayered artifacts in the Pre-Columbian metallurgy from the north of Peru. *Applied Physics A*, v. 113, n. 4, p. 889–903, 2013.
- 14 WU, Q. Q. et al. PIXE-RBS analysis on potteries unearthed from Lijiaba Site. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, v. 296, p. 1–6, 2013.
- 15 SMIT, Z. et al. Analysis of glass from the post-Roman settlement Tonovcov grad (Slovenia) by PIXE-PIGE and LA-ICP-MS. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, v. 311, p. 53–59, 2013.
- 16 QUARANTA, A. et al. Ion beam induced luminescence on white inorganic pigments for paintings. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, v. 266, p. 2301–2305, 2008.
- 17 APPOLONI, C. R.; CESAREO, R. The impact of X and gamma ray tomography in the field of archaeometry. BetaGamma, Viterbo, 1992.
- 18 KAJIYA, E. A. M. et al. Evaluation of the veracity of one work by the artist Di Cavalcanti through nondestructive techniques: XRF, Imaging and Brush Stroke Analysis. *Radiation Physics and Chemistry*, v. 95, p. 373–377, 2014.
- 19 CAMPOS, P. H. O. V. et al. X-Ray Fluorescence and Imaging analyses of paintings by the Brazilian artist Oscar Pereira da Silva. *Radiation Physics and Chemistry*, v. 95, n. 362–367, 2014.
- 20 LIMA, S. C. et al. Prehispanic ceramics analyzed with PIXE and radiography techniques. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research. Section B, Beam Interactions with Materials and Atoms*, B269, p. 3025–3031, 2011.
- 21 MYERS, B. S.; MYERS, S. D. *Encyclopedia of Painting*. 4. ed. Nova York: Crown, 1979.
- 22 CHANG, K. *How This Renoir Used to Look*. 2014. Disponível em: <<https://www.nytimes.com/2014/04/22/science/renoir-shows-his-true-colors.html?mcubz=0>>.
- 23 MONICO, L. *Degradation Process of Lead Chromate Yellows in Paintings by Vincent Van Gogh*. Tese (Doutorado) — University of Antwerp e University of Perugia, 2013.
- 24 SNICKT, G. V. der et al. Combined Use of Synchrotron Radiation Based Micro-X-Ray Fluorescence, Micro-X-Ray Diffraction, Micro-X-Ray Absorption Near-Edge, and Micro-Fourier Transform Infrared Spectroscopies for Revealing an Alternative Degradation Pathway of the Pigment Cadmium Yellow in a Painting by Van Gogh. *Analytical Chemistry*, n. 84, p. 10221–10228, 2012.
- 25 BERNS, R. S.; BYRNS, S.; AL et. Rejuvenating the color palette of Georges Seurat's A Sunday on La Grande Jatte-1884: A simulation. *COLOR research and application*, v. 31, n. 4, p. 278–293, 2006.
- 26 WHITE, R. et al. In-situ investigation of discolouration processes between historic oil paint pigments. *Microchim Acta*, v. 155, p. 319–322, 2006.
- 27 WEB of Science. 2017. Acessado em 03/03/2017. Disponível em: <<https://www.webofknowledge.com>>.

- 28 KLINTOWITZ, J. *Versus: 10 Anos de Crítica de Arte*. Brasil: Espade, 1978.
- 29 CLEMENCIO, R. E. et al. *Estudo da obra A subida do Foguete de Cláudio Tozzi por técnicas espectroscópicas*. São Paulo: MASP, 2014. Apresentação oral no II Simpósio de Inovação, Desenvolvimento e Tecnologia na Preservação de Acervos.
- 30 RIZZUTTO, M. A.; ALLEGRO, P. R. P.; CURADO, J. F. *Relatório resumido das análises técnico-científicas realizados nas pinturas de Candido Portinari do acervo da Igreja Matriz do Bom Jesus da Cana Verde, Batatais, SP*. São Paulo, 2014. Enviado ao IPHAN em novembro de 2014.
- 31 TILLEY, R. J. D. *Colour and the Optical Properties of Materials - An Exploration of the Relationship Between Light, the Optical Properties of Materials and Colour*. Reino Unido: John Wiley and Sons, 2011.
- 32 CULLITY, B. D.; STOCK, S. R. *Elements of X-Ray Diffraction*. 3. ed. Reino Unido: Pearson, 2014.
- 33 JENKINS, R.; GOULD, R. W.; GEDCKE, D. *Quantitative X-Ray Spectrometry*. Nova York: Marcel Dekker, 1981. ISBN 0824795547.
- 34 CESAREO, R. X-Ray fluorescence spectrometry. In: *Ullmanns Encyclopedia of Industrial Chemistry*. Weinheim: John Wiley and Sons, 2000.
- 35 BUNACIU, A. A.; UDRISTIOIU, E. G.; ABOUL-ENEIN, H. Y. X-ray diffraction: instrumentation and applications. *Critical Reviews in analytical chemistry*, v. 45, n. 4, p. 289–299, 2015.
- 36 SINGH, R. C. V. Raman and the discovery of the Raman effect. *Physics in Perspective*, v. 4, n. 4, p. 399–420, 2002.
- 37 SALA, O. *Fundamentos da Espectroscopia Raman e no Infravermelho*. 2. ed. São Paulo: Editora UNESP, 2008.
- 38 NAFIE, L. A. Theory of raman scattering. In: *Handbook of Raman Spectroscopy - From the Research Laboratory to the Process Line*. Nova York: Marcel Dekker, Inc, 2001.
- 39 HORIBA. Raman scattering and fluorescence. *Application Note*. Acessado em 15/01/2017. Disponível em: <<http://www.horiba.com/fileadmin/uploads/Scientific/Documents/Raman/Fluorescence01.pdf>>.
- 40 VANDENABEELE, P. *Practical Raman Spectroscopy*. 1. ed. Reino Unido: Wiley, 2013.
- 41 MEYER, R. *Manual do Artista*. São Paulo: Martins Fontes, 2006.
- 42 NASSAU, K. *The Physics and Chemistry of Color - The Fifteen Causes of Color*. Estados Unidos: John Wiley and Sons, 1983.
- 43 HUNT, R. W. G.; POINTER, M. *Measuring colour*. 4. ed. Kingston upon Thames: Wiley, 2011.

- 44 HUNTERLAB. XYZ - CIE Tristimulus Values. *Applications Note - Insight on Color*, v. 8, n. 1, 2008. Acessado em 07/01/2017. Disponível em: <<https://www.hunterlab.se/wp-content/uploads/2012/11/XYZ-CIE-Tristimulus-Values.pdf>>.
- 45 HUNTERLAB. CIE L*a*b* color scale. *Applications Note - Insight on Color*, v. 8, n. 7, 2012. Acessado em 07/01/2017. Disponível em: <<https://www.hunterlab.se/wp-content/uploads/2012/11/CIE-L-a-b-.pdf>>.
- 46 SILVA, R. de A. *Avaliação da perda da coloração artificial de ágatas*. Dissertação (Mestrado) — Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2006.
- 47 BSI. *BS EN 15886:2010 - Conservation of cultural property - Test methods - Colour measurements of surfaces*. 2010.
- 48 CAPOTE, R.; LÓPEZ, E.; MAINEGRA, E. *WinQXAS Manual (Quantitative X-Ray Analysis System for Windows) Version 1.2*. Austria: IAEA, 2000.
- 49 MURPHY, D. B. *Fundamental of Light Microscopy and Electronic Imaging*. Estados Unidos: Wiley, 2001.
- 50 VERNON-PARRY, K. Scanning electron microscopy: an introduction. *III-Vs Review*, v. 13, n. 4, p. 40–44, 2000.
- 51 SHIMADZU. *OneSight - Wide-Range Array Detector with 1280 Channels*. 2017. Acessado em 19/05/2017. Disponível em: <<http://www.shimadzu.com/an/elemental/xrd/onesight.html>>.
- 52 RIETVELD, H. M. A profile refinement method for nuclear and magnetic structures. *Journal of Applied Crystallography*, International Union of Crystallography (IUCr), v. 2, n. 2, p. 65–71, jun 1969. Disponível em: <<https://doi.org/10.1107%2Fs0021889869006558>>.
- 53 DINNEBIER, R. A profile refinement method for nuclear and magnetic structures. *Newsletters*, Commission for Powder Diffraction, n. 26, dez 2001. Disponível em: <<https://doi.org/10.1107%2Fs0021889869006558>>.
- 54 MONECKE, T. et al. Quantitative phase-analysis by the Rietveld method using X-ray powder-diffraction data: application to the study of alteration halos associated with volcanic-rock-hosted massive sulfide deposits. *Canadian Mineralogist*, v. 39, n. 6, p. 1617–1633, 2001.
- 55 YOUNG, R. A. Introduction to the Rietveld method. In: *The Rietveld Method*. Oxford: Oxford University Press, 1995.
- 56 ALP, E. E.; MINI, S. M.; RAMANATHAN, M. Synchrotron x-ray sources and new opportunities in the soil and environmental sciences. In: *X-Ray Absorption Spectroscopy: EXAFS and XANES - A Versatile Tool to Study the Atomic and Electronic Structure of Materials*. Chicago, EUA: U. S. Department of Energy, 1990.
- 57 MAZALI, I. O. *EXAFS como técnica de caracterização estrutural de materiais: fundamentos teóricos e aplicações*. Tese (Doutorado) — Unicamp, 1998.

- 58 LNLS. *XAFS2 - Visão Geral*. 2017. Acessado em 17/01/2017. Disponível em: <<http://lnls.cnpem.br/linhas-de-luz/xafs2/overview/>>.
- 59 VANDENABEELE, P.; DONAIS, M. K. Mobile spectroscopic instrumentation in archaeometry research. *Applied Spectroscopy*, v. 70, n. 1, p. 27–41, 2016.
- 60 DAVIS, R.; MAUER, L. Fourier transform infrared (FT-IR) spectroscopy: A rapid tool for detection and analysis of foodborne pathogenic bacteria. In: *Current Research Topics in Applied Microbiology and Microbial Biotechnology*. Seville: World Scientific Publishing Company, 2009.
- 61 COSENTINO, A. For spectral database of historical pigments in different binders. *e-conservation Journal*, v. 2, p. 53–65, 2014.
- 62 MARCHIAFAVA, V. et al. Colour measurements for monitoring the conservation of contemporary artworks. *Journal of the International Colour Association*, v. 13, p. 36–42, 2014.
- 63 BACCI, M. et al. Detection of alteration products in artworks by non-destructive spectroscopic analysis. *Materials Research Society Symposia Proceedings*, v. 352, p. 153–159, 1995.
- 64 POLI, T.; ELIA, A.; CHIANTORE, O. Surface finishes and materials: Fiber-Optic Reflectance Spectroscopy (FORS) problems in cultural heritage diagnostics. *e-Preservation Science*, v. 6, p. 174–179, 2009.
- 65 FABBRI, M. et al. Mid-Infrared Fiber-Optics Reflectance Spectroscopy: A noninvasive technique for remote analysis of painted layers. Part I: Technical setup. *Applied Spectroscopy*, v. 55, n. 4, p. 420–427, 2001.
- 66 X-RITE. *ColorChecker Classic*. 2017. Acessado em 18/01/2017. Disponível em: <<http://xritephoto.com/colorchecker-classic>>.
- 67 KONICA-MINOLTA. *Espectrofotômetro CM-2600d*. [S.l.], 2017. Acessado em 18/01/2017. Disponível em: <http://sensing.konicaminolta.com.br/products/cm-2600d-spectrophotometer/support/14KMBR_06June_CM-2600d_%20BR.pdf>.
- 68 HOSOYA, Y. et al. Effects of specular component on color differences of different filler type resin composites after aging. *Journal of Dentistry*, v. 37, n. 585–590, 2009.
- 69 AKSARANAN, T. *A Study on Quantifying Color Appearance of Translucent Material*. Tese (Doutorado) — University of Wisconsin-Madison, 2008.
- 70 DYERS, S. et al. *Colour Index Generic Name (CIGN)*. Acessado em 05/06/2016. Disponível em: <<http://www.colour-index.com/colour-index-generic-name>>.
- 71 EASTAUGH, N. et al. *Pigment Compendium - A Dictionary and Optical Microscopy of Historical Pigments*. Reino Unido: Elsevier, 2008.
- 72 SILVA, W. D. da; APPOLONI, C. R. *Pigmentos: propriedades físicas, químicas e o período histórico de utilização*. Londrina, 2009.

- 73 DOENER, M. *The Materials of the Artist and Their Use in Painting: With Notes on the Techniques of the Old Masters*. 1^o edição revisada. ed. San Diego: Harvest Book, 1984.
- 74 MONICO, L. et al. Degradation process of lead chromate in paintings by Vincent van Gogh studied by means of synchrotron X-ray spectromicroscopy and related methods. 1. artificially aged model samples. *Analytical Chemistry*, v. 83, n. 4, p. 1214–1223, 2011.
- 75 MONICO, L. et al. Degradation process of lead chromate in paintings by Vincent van Gogh studied by means of synchrotron X-ray spectromicroscopy and related methods. 2. original paint layer samples. *Analytical Chemistry*, v. 83, n. 4, p. 1224–1231, 2011.
- 76 MONICO, L. et al. Degradation process of lead chromate in paintings by Vincent van Gogh studied by means of synchrotron X-ray spectromicroscopy and related methods. 3. synthesis, characterization, and detection of different crystal forms of the chrome yellow pigment. *Analytical Chemistry*, v. 85, p. 851–859, 2013.
- 77 MONICO, L. et al. Degradation process of lead chromate in paintings by Vincent van Gogh studied by means of synchrotron X-ray spectromicroscopy and related methods. 4. artificial aging of model samples of co-precipitates of lead chromate and lead sulfate. *Analytical Chemistry*, v. 85, p. 860–867, 2013.
- 78 MONICO, L. et al. Degradation process of lead chromate in paintings by Vincent van Gogh studied by means of synchrotron X-ray spectromicroscopy and related methods. part 5. effects of nonoriginal surface coatings into the nature and distribution of chromium and sulfur species in chrome yellow paints. *Analytical Chemistry*, v. 86, p. 10804–10811, 2014.
- 79 OTERO, V. et al. Chrome yellow in nineteenth century art: historic reconstructions of an artists pigment. *RSC Advances*, v. 2, p. 1798–1805, 2012.
- 80 SNICKT, G. V. der et al. Characterization of a degraded cadmium yellow (CdS) pigment in an oil painting by means of synchrotron radiation based X-ray techniques. *Analytical Chemistry*, v. 81, p. 2600–2610, 2009.
- 81 MASS, J. L. et al. The photodegradation of cadmium yellow paints in Henri Matisse Le Bonheur de vivre (1905-1906). *Applied Physics A*, v. 111, n. 1, p. 59–68, 2013.
- 82 MASS, J. et al. SR-FTIR imaging of the altered cadmium sulfide yellow paints in Henri Matisse Le Bonheur de vivre (1905-6) - examination of visually distinct degradation regions. *Analyst*, v. 138, n. 20, p. 6032–6043, 2013.
- 83 POUYET, E. et al. 2D X-ray and FTIR micro-analysis of the degradation of cadmium yellow pigment in paintings of Henri Matisse. *Applied Physics A: Materials Science and Processing*, v. 121, n. 3, p. 967–980, 2015.
- 84 OSMOND, G. Zinc white and the influence of paint composition for stability in oil based media. In: *Issues in Contemporary Oil Paint*. Suíça: Springer, 2014. p. 263–281.
- 85 HELWIG, K. et al. Conservation issues in several twentieth-century canadian oil paintings: The role of zinc carboxylate reaction products. In: *Issues in Contemporary Oil Paint*. Suíça: Springer, 2014. p. 167–184.

- 86 KEUNE, K.; BOEVÉ-JONES, G. Its surreal: Zinc-oxide degradation and misperceptions in Salvador Dalí Couple with Clouds in Their Heads, 1936. In: *Issues in Contemporary Oil Paint*. Suíça: Springer, 2014. p. 283–294.
- 87 WEERD, J. van der. *Microspectroscopic analysis of traditional oil paint*. Tese (Doutorado) — University of Amsterdam, 2002.
- 88 RUBIN, T. R. et al. Photochemical synthesis of hydrogen peroxide at zinc oxide surfaces. *Journal of the American Chemical Society*, v. 75, n. 12, p. 2850–2853, 1953.
- 89 BELL, I. M.; CLARK, R. J.; GIBBS, P. J. *Raman Spectroscopic Library of Natural and Synthetic Pigments*. 1998. Acessado em 20/02/2017. Disponível em: <<http://www.chem.ucl.ac.uk/resources/raman/>>.
- 90 RRUFF. *Calcite R040070*. 2017. Acessado em 12/03/2017. Disponível em: <<http://rruff.info/Anglesite/R050408>>.
- 91 RRUFF. *Calcite R040070*. 2017. Acessado em 12/03/2017. Disponível em: <<http://rruff.info/calcite/display=default/R040070>>.
- 92 OTERO, V. et al. Characterisation of metal carboxylates by Raman and infrared spectroscopy in works of art. *Journal of Raman Spectroscopy*, v. 45, n. 11-12, p. 1197–1206, 2014.
- 93 HARROUN, S. G. et al. Surface-enhanced Raman spectroscopy analysis of house paint and wallpaper samples from an 18th century historic property. *Analyst*, v. 136, p. 3453–3460, 2011.
- 94 SCHÖNEMANN, A.; EDWARD, H. G. M. Raman and FTIR microspectroscopic study of the alteration of Chinese tung oil and related drying oils during ageing. *Anal Bioanal Chem*, v. 400, p. 1173–1180, 2011.
- 95 HARDING, A. *Lead-laden paint still widely sold around the world*. 2009. Disponível em: <<http://www.reuters.com/article/us-lead-paint-idUSTRE57O64G20090825>>.
- 96 DUCEA, C. et al. FTIR study of ageing of fast drying oil colour (FDOC) alkyd paint replicas. *Spectrochimica Acta Part A*, v. 130, p. 214–221, 2014.
- 97 TEIXEIRA, C. V. et al. O restauro dos painéis Guerra e Paz de Candido Portinari. In: *Actas do I Encontro Luso-Brasileiro de Conservação e Restauro*. Porto: [s.n.], 2011. p. 196–206. Acessado em 20/02/2017. Disponível em: <http://citar.artes.porto.ucp.pt/sites/default/files/files/artes/CITAR/Edicoes/15_restau-ro-guerra-paz.pdf>.
- 98 RADVAN, R. et al. The stability of cadmium chalcogenide pigments in the process of laser cleaning of painted surfaces. *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials*, v. 3, n. 4, p. 847–902, 2001.
- 99 SNICKT, G. V. der et al. Combined use of synchrotron radiation based Micro-X-ray Fluorescence, Micro-X-ray Diffraction, Micro-X-ray Absorption Near-Edge, and Micro-Fourier Transform Infrared Spectroscopies for revealing an alternative degradation pathway of the pigment cadmium yellow in a painting by Van Gogh. *Analytical Chemistry*, v. 84, p. 10221–10228, 2012.

- 100 VAHUR, S. *Database of ATR-FT-IR spectra of various materials*. 2017. Acessado em 20/03/2017. Disponível em: <http://lisa.chem.ut.ee/IR_spectra/>.
- 101 SILVA, C. E. et al. Diffuse reflection FTIR spectral database of dyes and pigments. *Anal Bioanal Chem*, v. 386, p. 2183–2191, 2006.
- 102 FARIA, D. L. A. de; PUGLIERI, T. S. Diferenciando reproduções e pinturas verdadeiras: um interessante estudo de caso. *Química Nova*, v. 39, n. 5, p. 542–547, 2016.
- 103 LNLS. *TGM - Visão Geral*. 2017. Acessado em 31/03/2017. Disponível em: <<http://lnls.cnpem.br/linhas-de-luz/tgm/overview/>>.
- 104 FILHO, R. C. et al. Advances on the Brazilian toroidal grating monochromator (TGM) beamline. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, v. 144–147, p. 1125–1127, 2005.
- 105 GALLO, T. M. *Implicações da resiliência de biomoléculas e efeitos de substrato em ambientes planetários simulados de alta radiação para a detecção de bioassinaturas espectroscópicas*. Dissertação (Mestrado) — Instituto de Geociências e Ciências Exatas Campus de Rio Claro, Universidade Estadual Paulista, 2016.
- 106 ABREVAYA, X. C. et al. Comparative survival analysis of deinococcus radiodurans and the haloarchaea natrialba magadii and haloferax volcanii exposed to vacuum ultraviolet irradiation. *Astrobiology*, v. 11, n. 10, p. 1034–1040, 2011.
- 107 LNLS. *Status da fonte de luz síncrotron*. 2017. Acessado em 25/04/2017. Disponível em: <<http://lnls.cnpem.br/uvx/status/>>.
- 108 WEI, S.; PINTUS, V.; SCHREINER, M. Photochemical degradation study of polyvinyl acetate paints used in artworks by py-gc/ms. *J Anal Appl Pyrolysis*, v. 97, n. 5, p. 158–163, 2012.
- 109 KASIRI, M. B.; BABAYLOU, A. N.; ZANDKARIMI, H. Photo-oxidative stability of a series of red acrylic paints. *Prog. Color Colorants Coat.*, v. 7, p. 177–185, 2014.
- 110 GORSHKOVA, K. O. et al. The investigation of dye aging dynamics in writing inks using Raman spectroscopy. *Dyes and Pigments*, v. 131, p. 239–245, 2016.
- 111 SKULD. *X-ray Absorption Edges*. 2017. Acessado em 07/04/2017. Disponível em: <http://skuld.bmsc.washington.edu/scatter/AS_periodic.html>.
- 112 RAVEL, B.; NEWVILLE, M. ATHENA, ARTEMIS, HEPHAESTUS: data analysis for X-ray absorption spectroscopy using IFEFFIT. *Journal of Synchrotron Radiation*, v. 12, p. 537–541, 2005.
- 113 WILKE, M. et al. The origin of S4+ detected in silicate glasses by XANES. *American Mineralogist*, v. 93, p. 235–240, 2008.
- 114 ERKENS, L. J. H. et al. Lead chromates: A review of the state of the art in 2000. *Surface Coatings International Part B: Coatings Transactions*, v. 84, p. 169–242, 2001.

- 115 GIANOLIO, D. How to start an xas experiment. In: BOKHOVEN, J. A. V.; LAMBERTI, C. (Ed.). *X-Ray Absorption and X-Ray Emission Spectroscopy - Theory and Applications*. Reino Unido: John Wiley and Sons, 2016.
- 116 ZANELLA, L. et al. The darkening of zinc yellow: XANES speciation of chromium in artist paints after light and chemical exposures. *J. Anal. At. Spectrom.*, v. 26, p. 1090–1097, 2011.
- 117 BLOCH, G. Chrome yellows and molybdate oranges. *Double liaison, Chimie des peintures*, v. 161, p. 51–60, 1969.
- 118 SCHUBERT, E. F. *Light-Emitting Diodes*. 2. ed. Nova York: Cambridge University Press, 2006.
- 119 NIST. *Strong Lines of Mercury (Hg)*. 2017. Acessado em 08/04/2017. Disponível em: <http://physics.nist.gov/PhysRefData/Handbook/Tables/mercurytable2_a.htm>.
- 120 THOMSON, G. Annual exposures within museums. *Studies in Conservation*, v. 12, p. 26–35, 1967.
- 121 DUARTE, A. V. *O Projeto de Conservação e Restauro das obras sacras de Candido Portinari em Batatais e a Multidisciplinaridade*. São Paulo, 2014. Trabalho de conclusão do Curso Superior de Tecnologia da Conservação e Restauro da Pontifícia Universidade Católica de São Paulo.
- 122 FABRIS, A. *Cândido Portinari*. São Paulo: EDUSP, 1996.
- 123 VAZ, T. de F. *Casa de Portinari, lugar de memória*. Tese (Doutorado) — UNESP, 2006.
- 124 ZAMBONI, L. S. *Portinari na Matriz de Batatais*. Tese (Doutorado) — Unicamp, 1997.
- 125 PORTINARI pintando os painéis para a ONU. Acessado em 15/01/2017. Disponível em: <<http://www.portinari.org.br/#/acervo/documento/6602/detalhes>>.
- 126 FIDELIS, L. *Gabinete de Arte - Enrico Bianco*. 2010. Disponível em: <<http://www.casabrasileira.art.br/fotog/02dba763db3f220fd0f830b33c19d67e.pdf>>.
- 127 NOGUEIRA, N. *Lota Macedo Soares e Elizabeth Bishop: amores e desencontros no Rio dos anos 1950-1960*. Tese (Doutorado) — Unicamp, 2005.
- 128 SANTIAGO, J. M. Goya, Fortuny, Van Gogh, Portinari: el saturnismo en los pintores a lo largo de tres siglos. *Revista Clínica Española*, v. 206, n. 1, p. 30–32, 2006.
- 129 ROSADO, A. et al. Material and technical studies of a selected group of paintings by Candido Portinari, a major Brazilian modernist painter. In: SGAMELLOTTI, B. G. B. A.; MILIANI, C. (Ed.). *Science and Art. The Painted Surface*. 1. ed. Estados Unidos: Cambridge, 2014. v. 1, p. 460–474.
- 130 VERA, F. W. de. *Projeto de Conservação e Restauro das obras de Portinari do acervo da Igreja Matriz de Bom Jesus de Cana Verde, Batatais*. 2014. De Vera Conservação e Restauro.

- 131 RIZZUTTO, M. A.; ALLEGRO, P. R. P. *Relatório técnico das análises por Fluorescência de raios X por dispersão de energia (ED-XRF) da obra Sagrada Família - Cândido Portinari - Igreja Matriz do Bom Jesus da Cana Verde Batatais, São Paulo, Brasil*. São Paulo, 2014.
- 132 RRUFF. *Anatase R120064*. 2017. Acessado em 28/02/2017. Disponível em: <<http://rruff.info/Anatase/R120064>>.
- 133 RRUFF. *Rutile R040049*. 2017. Acessado em 28/02/2017. Disponível em: <<http://rruff.info/rutile/display=default/R040049>>.

Medidas de FORS

Tabela A.1: Medida das cores da cartela ColorCheck no CIE L*A*B* (D50, 2 graus) segundo o fabricante, obtidas pelo sistema proposto de FORS e pelo espectrofotômetro 2600d

	ColorCheck			FORS			Espectrofotômetro 2600d		
	L*	a*	b*	L*	a*	b*	L*	a*	b*
Black	20,461	-0,079	-0,973	27,2	0,1	-5,7	21,115	-0,003	-0,578
Blue	28,778	14,179	-50,297	34,7	11,5	-47,8	29,526	12,145	-46,231
Blueflower	55,112	8,844	-25,399	55,4	9,9	-28,2	56,186	8,666	-24,323
Blue Sky	49,927	-4,880	-21,925	46,9	-4,1	-25,4	49,556	-4,821	-22,031
Bluish Green	70,719	-33,397	-0,199	70,6	-33,6	-4,0	70,283	-32,716	-0,798
Cyan	51,038	-28,631	-28,638	52,0	-23,5	-30,0	49,128	-28,429	-28,369
DarkSkin	37,986	13,555	14,059	45,5	9,0	3,9	38,346	13,277	14,432
Foliage	43,139	-13,095	21,905	42,8	-13,6	17,5	43,175	-13,539	22,723
Green	55,261	-38,342	31,370	54,5	-36,8	25,4	53,763	-38,136	30,658
Lightskin	65,711	18,130	17,810	65,1	21,2	13,8	65,191	20,165	17,304
Magenta	51,935	49,986	-14,574	52,9	51,5	-14,3	51,439	51,012	-13,039
Moderate Red	51,124	48,239	16,248	53,4	47,7	13,3	51,901	49,065	17,468
Neutral 3.5	35,656	-0,421	-1,231	39,8	-0,4	-5,1	35,930	-0,625	-0,925
Neutral 5	50,867	-0,153	-0,270	51,5	0,2	-3,4	50,445	-0,241	-0,110
Neutral 6.5	66,766	-0,734	-0,504	66,1	-0,6	-3,2	65,536	-0,940	0,332
Neutral 8	81,257	-0,638	-0,335	81,5	-0,3	-2,5	80,199	-0,863	0,616
Orange	62,661	36,067	57,096	63,3	35,7	49,2	62,610	35,704	59,510
Orange Yellow	71,941	19,363	67,857	73,0	18,4	59,4	71,413	18,144	68,646
Purple	30,325	22,976	-21,587	34,0	17,5	-19,8	31,504	21,319	-19,429
Purplish Blue	40,020	10,410	-45,964	43,0	11,4	-49,4	39,923	10,783	-44,461
Red	42,101	53,378	28,190	46,5	49,5	21,0	42,133	53,152	29,080
White	96,539	-0,425	1,186	100,0	-0,1	0,1	94,959	-0,365	2,483
Yellow	81,733	4,039	79,819	83,5	3,4	74,9	81,337	2,639	80,184
Yellow Green	72,532	-23,709	57,255	73,3	-23,9	50,5	72,930	-23,240	56,843

Tabela A.2: Valores de ΔE entre os dados do espectrofotômetro CM-2600d e o tabelado pelo ColorCheck ($\Delta E_{(2600d-ColorCheck)}$), entre os dados do FORS e o tabelado ($\Delta E_{(FORS-ColorCheck)}$) e entre os dados do FORS e o espectrofotômetro CM-2600d ($\Delta E_{(FORS-2600d)}$).

	$\Delta E_{(2600d-ColorCheck)}$	$\Delta E_{(FORS-ColorCheck)}$	$\Delta E_{(FORS-2600d)}$
Black	0,77	8,23	7,95
Blue	4,61	6,96	5,45
Blueflower	1,53	3,01	4,14
Blue Sky	0,39	4,67	4,35
Bluish Green	1,01	3,81	3,34
Cyan	1,94	5,40	5,93
DarkSkin	0,59	13,43	13,43
Foliage	0,93	4,45	5,24
Green	1,67	6,21	5,47
Lightskin	2,16	5,09	3,65
Magenta	1,91	1,82	1,99
Moderate Red	1,67	3,76	4,63
Neutral 3.5	0,46	5,67	5,70
Neutral 5	0,46	3,21	3,48
Neutral 6.5	1,50	2,78	3,59
Neutral 8	1,44	2,20	3,42
Orange	2,44	7,93	10,33
Orange Yellow	1,55	8,58	9,38
Purple	2,97	6,83	4,58
Purplish Blue	1,55	4,65	5,85
Red	0,92	9,28	9,88
White	2,04	3,64	5,58
Yellow	1,50	5,27	5,76
Yellow Green	0,74	6,80	6,39
Média	1,53(19)	5,57(54)	5,81(54)

Tabela A.3: Valores de ΔL^* entre os dados do espectrofotômetro CM-2600d e o tabelado pelo ColorCheck ($\Delta L^*_{(2600d-ColorCheck)}$), entre os dados do FORS e o tabelado ($\Delta L^*_{(FORS-ColorCheck)}$) e entre os dados do FORS e o espectrofotômetro CM-2600d ($\Delta L^*_{(FORS-2600d)}$).

	$\Delta L^*_{(2600d-ColorCheck)}$	$\Delta L^*_{(FORS-ColorCheck)}$	$\Delta L^*_{(FORS-2600d)}$
Black	0,654	6,739	6,085
Blue	0,748	5,922	5,174
Blueflower	1,074	0,288	-0,786
Blue Sky	-0,371	-3,027	-2,656
Bluish Green	-0,436	-0,119	0,317
Cyan	-1,910	0,962	2,872
DarkSkin	0,360	7,514	7,154
Foliage	0,036	-0,339	-0,375
Green	-1,498	-0,761	0,737
Lightskin	-0,520	-0,611	-0,091
Magenta	-0,496	0,965	1,461
Moderate Red	0,777	2,276	1,499
Neutral 3.5	0,274	4,144	3,870
Neutral 5	-0,422	0,633	1,055
Neutral 6.5	-1,230	-0,666	0,564
Neutral 8	-1,058	0,243	1,301
Orange	-0,051	0,639	0,690
Orange Yellow	-0,528	1,059	1,587
Purple	1,179	3,675	2,496
Purplish Blue	-0,097	2,980	3,077
Red	0,032	4,399	4,367
White	-1,580	3,461	5,041
Yellow	-0,396	1,767	2,163
Yellow Green	0,398	0,768	0,370
Média (dos valores)	-0,21(17)	1,79(53)	2,00(48)
Média (dos módulos)	0,67(11)	2,25(45)	2,32(41)

Tabela A.4: Valores de Δa^* entre os dados do espectrofotômetro CM-2600d e o tabelado pelo ColorCheck ($\Delta a^*_{(2600d-ColorCheck)}$), entre os dados do FORS e o tabelado ($\Delta a^*_{(FORS-ColorCheck)}$) e entre os dados do FORS e o espectrofotômetro CM-2600d ($\Delta a^*_{(FORS-2600d)}$).

	$\Delta a^*_{(2600d-ColorCheck)}$	$\Delta a^*_{(FORS-ColorCheck)}$	$\Delta a^*_{(FORS-2600d)}$
Black	0,076	0,179	0,103
Blue	-2,034	-2,679	-0,645
Blueflower	-0,178	1,056	1,234
Blue Sky	0,059	0,780	0,721
Bluish Green	0,681	-0,203	-0,884
Cyan	0,202	5,131	4,929
DarkSkin	-0,278	-4,555	-4,277
Foliage	-0,444	-0,505	-0,061
Green	0,206	1,542	1,336
Lightskin	2,035	3,070	1,035
Magenta	1,026	1,514	0,488
Moderate Red	0,826	-0,539	-1,365
Neutral 3.5	-0,204	0,021	0,225
Neutral 5	-0,088	0,353	0,441
Neutral 6.5	-0,206	0,134	0,340
Neutral 8	-0,225	0,338	0,563
Orange	-0,363	-0,367	-0,004
Orange Yellow	-1,219	-0,963	0,256
Purple	-1,657	-5,476	-3,819
Purplish Blue	0,373	0,990	0,617
Red	-0,226	-3,878	-3,652
White	0,060	0,325	0,265
Yellow	-1,400	-0,639	0,761
Yellow Green	0,469	-0,191	-0,660
Média (dos valores)	-0,10(18)	-0,19(46)	-0,09(38)
Média (dos módulos)	0,61(13)	1,48(35)	1,20(29)

Tabela A.5: Valores de Δb^* entre os dados do espectrofotômetro CM-2600d e o tabelado pelo ColorCheck ($\Delta b^*_{(2600d-ColorCheck)}$), entre os dados do FORS e o tabelado ($\Delta b^*_{(FORS-ColorCheck)}$) e entre os dados do FORS e o espectrofotômetro CM-2600d ($\Delta b^*_{(FORS-2600d)}$).

	$\Delta b^*_{(2600d-ColorCheck)}$	$\Delta b^*_{(FORS-ColorCheck)}$	$\Delta b^*_{(FORS-2600d)}$
Black	0,395	-4,727	-5,122
Blue	4,066	2,497	-1,569
Blueflower	1,076	-2,801	-3,877
Blue Sky	-0,106	-3,475	-3,369
Bluish Green	-0,599	-3,801	-3,202
Cyan	0,269	-1,362	-1,631
DarkSkin	0,373	-10,159	-10,532
Foliage	0,818	-4,405	-5,223
Green	-0,712	-5,970	-5,258
Lightskin	-0,506	-4,010	-3,504
Magenta	1,535	0,274	-1,261
Moderate Red	1,220	-2,948	-4,168
Neutral 3.5	0,306	-3,869	-4,175
Neutral 5	0,160	-3,130	-3,290
Neutral 6.5	0,836	-2,696	-3,532
Neutral 8	0,951	-2,165	-3,116
Orange	2,414	-7,896	-10,310
Orange Yellow	0,789	-8,457	-9,246
Purple	2,158	1,787	-0,371
Purplish Blue	1,503	-3,436	-4,939
Red	0,890	-7,190	-8,080
White	1,297	-1,086	-2,383
Yellow	0,365	-4,919	-5,284
Yellow Green	-0,412	-6,755	-6,343
Média (dos valores)	0,80(22)	-3,78(62)	-4,57(55)
Média (dos módulos)	0,99(18)	4,16(51)	4,57(55)

Medidas de MEV

B.1 Espectros EDS das regiões analisadas

B.1.1 Amostra QSE06

Figura B.1: Espectros EDS das regiões analisadas da amostra QSE06.

B.1.2 Amostra CBE06

Figura B.2: Espectros EDS das regiões analisadas da amostra CBE06.

B.1.3 Amostra QID06

Log full scale counts: 4733 QID(1)_pt1

(a) Região 1: Camada rosa externa

Log full scale counts: 5716 QID(1)_pt2

(b) Região 2: Reentrância rosa

Log full scale counts: 1534 QID_pt3

(c) Região 3: Tela

Log full scale counts: 8254 QID_pt4

(d) Região 4: Base de preparação

Figura B.3: Espectros EDS das regiões analisadas da amostra QID06.

B.1.4 Amostra AXIII

Log full scale counts: 6460 A_XIII_pt1

(a) Região 1: Base de preparação

Log full scale counts: 4342 A_XIII_pt2

(b) Região 2: Camada branca

Log full scale counts: 5166 A_XIII_pt3

(c) Região 3: Camada azul

Log full scale counts: 3584 A_XIII_pt4

(d) Região 4: Camada azul alterado

Figura B.4: Espectros EDS das regiões analisadas da amostra AXIII.

B.1.5 Amostra MXIII

Figura B.5: Espectros EDS das regiões analisadas da amostra MXIII.

B.2 Porcentagem atômica dos componentes das regiões estudadas por MEV-EDS

Tabela B.1: Porcentagem atômica dos componentes das regiões estudadas por MEV-EDS das amostras da obra *Sagrada Família*.

	QSE06			QID06				CBE06	
	Região 1	Região 2	Região 3	Região 1	Região 2	Região 3	Região 4	Região 1	Região 2
C	81.3(2.2)	82.9(1.4)	81.7(2.4)	85.2(1.6)	83.4(1.8)	76.45(84)	72.7(1.9)	80.3(1.6)	74.6(1.6)
O	8.10(70)	6.4(1.0)	6.7(1.1)	6.79(81)	8.07(88)	22.26(67)	10.2(1.2)	10.60(91)	9.2(1.0)
F							8.34(87)		7.73(73)
Al	0.34(7)	0.21(3)	0.35(3)	0.26(4)	0.24(4)	0.04(1)		0.32(2)	0.24(4)
Si				1.03(4)		0.85(2)			
Ca						0.06(1)			
Fe								0.07(1)	
Co		0.30(4)	0.11(3)						
Ni	0.15(3)								0.12(2)
Zn		3.67(8)	4.13(9)	2.42(5)	2.65(6)			3.37(6)	
Sn		0.62(2)	0.31(2)						
Au	0.60(7)	0.57(6)	0.58(4)	0.43(4)	0.52(5)	0.34(2)	0.54(5)	0.48(5)	0.38(3)
Pb	9.53(17)	5.29(12)	6.18(13)	3.85(8)	5.18(10)		8.28(13)	4.88(9)	7.75(11)

Tabela B.2: Porcentagem atômica dos componentes das regiões estudadas por MEV-EDS das amostras da obra *Passo XIII*.

	AXIII				MXIII		
	Região 1	Região 2	Região 3	Região 4	Região 1	Região 2	Região 3
C	83.9(2.0)	76.2(1.5)	54.9(1.6)	80.3(1.3)	70.1(2.0)	76.5(1.5)	55.1(1.2)
O	6.31(61)	10.40(56)	21.63(99)	6.02(48)	10.4(1.2)	12.62(70)	25.2(1.3)
F					9.70(93)		
Na			4.19(14)	0.48(8)			
Mg			0.53(3)	0.33(2)			
Al	0.24(3)	0.14(2)	1.08(3)	0.08(2)	0.30(3)	0.20(2)	0.22(2)
Si			1.62(3)	0.45(3)			0.36(2)
S			1.18(3)	0.77(3)			
Ca							0.41(2)
Ti			11.46(6)	8.19(5)		0.13(2)	13.72(6)
Fe			0.31(2)	0.34(3)		0.49(1)	2.46(4)
Co			0.16(2)	0.32(2)			
Ni					0.12(2)	0.03(1)	
Zn		12.89(9)	1.99(6)	1.37(5)		9.86(7)	2.15(5)
Sn			0.54(3)	0.95(3)			
Au	0.56(6)	0.36(3)	0.41(4)	0.45(4)	0.37(5)	0.22(2)	0.31(2)
Pb	8.44(14)				9.09(14)		

B.3 Porcentagem em massa dos elementos nas regiões estudadas por MEV-EDS

Tabela B.3: Porcentagem em massa dos elementos nas regiões estudadas por MEV-EDS das amostras da obra *Sagrada Família*.

	QSE06			QID06				CBE06	
	Região 1	Região 2	Região 3	Região 1	Região 2	Região 3	Região 4	Região 1	Região 2
C	30.36(82)	37.68(66)	35.0(1.0)	46.38(86)	428(85)	67.11(74)	28.97(74)	39.01(80)	31.06(65)
O	4.03(35)	3.88(62)	3.80(63)	4.92(59)	5.19(57)	26.02(79)	5.39(62)	6.86(59)	5.09(56)
F							5.25(55)		5.09(48)
Al	0.28(5)	0.21(3)	0.34(3)	0.32(5)	0.27(5)	0.08(2)		0.35(2)	0.23(4)
Si				1.31(06)		1.75(4)			
Ca						0.17(3)			
Fe								0.16(3)	
Co		0.68(10)	0.23(5)						
Ni	0.27(5)								0.24(4)
Zn		9.08(20)	9.61(21)	7.16(16)	6.96(16)			8.91(16)	
Sn		2.78(9)	1.33(9)						
Au	3.67(44)	4.21(46)	4.08(31)	3.80(37)	4.10(38)	4.87(32)	3.50(34)	3.79(36)	2.61(18)
Pb	61.4(1.1)	41.47(94)	45.66(99)	36.11(75)	43.20(80)		56.89(86)	40.92(74)	55.68(77)

Tabela B.4: Porcentagem em massa dos elementos nas regiões estudadas por MEV-EDS das amostras da obra *Passo XIII*.

	AXIII				MXIII		
	Região 1	Região 2	Região 3	Região 4	Região 1	Região 2	Região 3
C	32.80(76)	45.79(90)	31.73(90)	52.42(83)	26.60(78)	49.68(95)	31.62(68)
O	3.29(32)	8.32(45)	16.65(76)	5.24(42)	5.24(62)	10.92(61)	19.27(98)
F					5.82(56)		
Na			4.63(15)	0.61(10)			
Mg			0.63(04)	0.44(3)			
Al	0.21(3)	0.19(3)	1.40(4)	0.12(3)	0.26(3)	0.29(2)	0.29(3)
Si			2.20(3)	0.69(5)			0.49(2)
S			1.82(5)	1.34(5)			
Ca							0.79(4)
Ti			26.42(14)	21.33(14)		0.33(4)	31.38(13)
Fe			0.83(4)	1.03(09)		1.48(3)	6.55(10)
Co			0.45(5)	1.03(06)			
Ni					0.22(4)	0.10(2)	
Zn		42.14(31)	6.27(18)	4.89(19)		34.85(25)	6.71(16)
Sn			3.09(16)	6.11(20)			
Au	3.59(40)	3.56(32)	3.89(38)	4.77(43)	2.32(34)	2.35(25)	2.91(22)
Pb	56.93(96)				59.55(89)		