UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE QUÍMICA
Programa de Pós-Graduação em Química

LAURA DE MEDINA BARROS

**Caracterização espectroquímica de policromias em esculturas
barrocas brasileiras: Estudo de carnações**

Versão Corrigida

São Paulo

Data do Depósito na SPG:
14/01/2020

LAURA DE MEDINA BARROS

Caracterização espectroquímica de policromias em esculturas barrocas brasileiras: Estudo de carnações

*Dissertação apresentada ao Instituto de Química da
Universidade de São Paulo para obtenção do
Título de Mestre em Ciências*

Orientador (a): Prof (a). Dr (a). Dalva Lúcia Araújo de Faria

São Paulo
2020

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

Ficha Catalográfica elaborada eletronicamente pelo autor, utilizando o programa desenvolvido pela Seção Técnica de Informática do ICMC/USP e adaptado para a Divisão de Biblioteca e Documentação do Conjunto das Químicas da USP

Bibliotecária responsável pela orientação de catalogação da publicação:
Marlene Aparecida Vieira - CRB - 8/5562

B277 c Barros, Laura
 Caracterização espectroquímica de policromias em
 esculturas barrocas brasileiras: Estudo de carnações
 / Laura Barros. - São Paulo, 2020.
 181 p.

Dissertação (mestrado) - Instituto de Química da
Universidade de São Paulo. Departamento de Química
Fundamental.

Orientador: de Faria, Dalva Lúcia

1. Microscopia Raman. 2. Microscopia
Vibracional. 3. Carnação. 4. Barroco Mineiro. 5.
Pigmento. I. T. II. de Faria, Dalva Lúcia,
orientador.

Universidade de São Paulo
Instituto de Química

"Caracterização espectroquímica de policromias em esculturas barrocas brasileiras: estudo e carnações"

LAURA DE MEDINA BARROS

Dissertação de Mestrado submetida ao Instituto de Química da Universidade de São Paulo como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestra em Ciências - no Programa de Química.

APROVADO(A) POR:

Prof. Dra. Dalva Lucia Araujo de Faria
(Orientadora e Presidente)

Dra. Yara Ligia Mello Moreira Petrella
MP - USP

Prof. Dr. Italo Odone Mazali
IQ - UNICAMP

SÃO PAULO
19 de março de 2020

Dedico essa Dissertação à minha grande falecida amiga Vanessa Yumi Sakai

Agradecimentos

Agradeço à minha família, meus pais, Carola e Claudio, meus irmãos, Lucas e Júlia, e à minha avó Zuleika que me deram todo o apoio e suporte necessário para começar, continuar e finalizar este trabalho me dando força e revisando minha Dissertação.

À minha orientadora, Professora Dalva, que me orientou com primor, me ajudou nos momentos mais negros desse processo, não desistiu de mim quando eu mesma já o tinha feito. E em vários momentos pegou na minha mão, sentou do meu lado e me ajudou a colocar as ideias em ordem na mente quando os remédios me afetavam a escrita.

Ao Professor Luiz Antônio Souza do LACICOR – Laboratório de Ciência da Conservação da Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG) por ceder as amostras que foram analisadas nesta Dissertação.

Ao Fabio Godoy do Laboratório de Aplicações da Renishaw Latino Americana Ltda. por ceder o equipamento Raman Renishaw inVia Qontor para as análises Raman com foco dinâmico e auxiliar no tratamento destes dados. Agradeço à amiga e colega do grupo de pesquisa Isabela Sodré pela obtenção dos espectros μ ATR-FTIR no microscópio FTIR Hyperion.

Aos meus grandes amigos do IQ, Carol, Mariana e Denise que me auxiliaram revisando essa Dissertação e me dando o apoio necessário para não me perder em meio às angústias da pós-graduação.

Agradeço à minha psicanalista Margarete e à psiquiatra Silvana que me ajudaram com auxílio de medicamentos a superar vários momentos de depressão e transtorno de ansiedade generalizada que foi desenvolvido durante os trabalhos de elaboração desta Dissertação, sem essa ajuda este trabalho não teria sido finalizado.

Agradeço imensamente a Deus e Meishu-Sama que permitiram desenvolver esse estudo mesmo com as purificações vivenciadas da depressão e ansiedade. Agradeço aos membros e amigos da Igreja Messiânica Mundial do Brasil – Igreja Lapa e Johrei Center Lapa por me apoiarem e me ministrarem muito Johrei nessa etapa importante da minha vida.

Ao CNPq pelas bolsas de mestrado (131865/2016-1 e 130261/2018-1).

Quando o impossível já foi eliminado, o que sobra, por mais improvável que pareça, só pode ser a verdade.

Sherlock Holmes (Sir Arthur Conan Doyle)

É um grande erro teorizar antes das provas, já que predispõe à capacidade de julgar.

Sherlock Holmes (Sir Arthur Conan Doyle)

Há muito tempo que o meu axioma é de que as pequenas coisas são infinitamente as mais importantes.

Sherlock Holmes (Sir Arthur Conan Doyle)

Par uma mente ampla, nada é pequeno.

Sherlock Holmes (Sir Arthur Conan Doyle)

RESUMO

Barros, L. M. **Caracterização espectroquímica de policromias em esculturas barrocas brasileiras: estudo de carnações.** 2020. 181p. Dissertação (Mestrado). Programa de Pós-Graduação em Química. Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo.

A presente Dissertação trata da análise de oito amostras de carnações de esculturas policromadas em madeira coletadas de quatro altares diferentes (São Gonçalo, Santa Ana, Santo Antônio e Nossa Senhora da Assunção) da Igreja Matriz Nossa Senhora da Conceição de Catas Altas, MG, representativas do Barroco Mineiro (séculos XVIII-XIX). Foram utilizadas técnicas microanalíticas não destrutivas como SEM-EDS, microscopia Raman e microscopia ATR-FTIR (μ ATR-FTIR) para a identificação de pigmentos, cargas, aglutinantes, colas e possíveis vernizes; tratamento estatístico (HCA e MCR) especificamente para os resultados de μ ATR-FTIR para a busca dos compostos orgânicos foi realizado.

Os resultados obtidos dessas análises foram comparados com os tratados de pintura reconhecidos como referência da arte técnica daquela época (Felipe Nunes, Francisco Pacheco e Cennino Cennini) para descobrir se os artistas brasileiros seguiam ou não esses tratados europeus ou se os adaptavam para a realidade do País. Os resultados foram também comparados com os reportados na literatura para outras peças brasileiras e portuguesas, tanto para fim de contextualização quanto para evidenciar a eficácia e relevância do uso de técnicas microanalíticas neste tipo de investigação.

Foi possível concluir que a composição química das policromias estudadas não difere das de outras policromias brasileiras e portuguesas produzidas no mesmo período e que a possibilidade de estudar individualmente as várias camadas que as compõem também levou à conclusão de que as formulações dos tratados foram seguidas, o que permite descrever a técnica empregada na confecção das policromias como erudita. Não foram encontradas evidências de qualquer tipo de procedimento adotado pelos artistas que trabalharam nas peças dessa igreja que pudesse implicar na produção intencional de tonalidade mais escura para as carnações. Uma camada de *imprimatura* identificada nas amostras Ca026, Ca030, Ca039, Ca045 e Ca126, e de hematita na camada pictórica de todas as amostras podem causar esse efeito de escurecimento nos tons de pele, mas são procedimentos já descritos no tratado de Felipe Nunes.

Palavras-chave: Microscopia Raman, microscopia vibracional, carnação, barroco mineiro, policromia, pigmento.

ABSTRACT

Barros, L. M. **Spectrochemical characterization of polychromy in Brazilian baroque sculptures: flesh-tones study.** 2020. 181p. Masters Thesis. Graduate Program in Chemistry. Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo.

This work reports on the analysis of eight samples of flesh-tones from wooden polychromes collected from four different altars (Saint Gonçalo, Santa Ana, Saint Anthony and Our Lady of the Assumption) of the Mother Church of Our Lady of Conception of Catas Altas, MG, which are representative the Baroque Mineiro (18th-19th centuries). Non-destructive microanalytical techniques such as SEM-EDS, Raman microscopy and ATR-FTIR microscopy (μ ATR-FTIR) were used to identify pigments, fillers, binders, glues and possible varnishes. Statistical processing (HCA and MCR) carried out on the μ ATR-FTIR data aimed at the identification of organic compounds.

The obtained results were compared with painting treatises recognized as references in technical art of the 18th-19th centuries in Portugal and Spain (Felipe Nunes, Francisco Pacheco and Cennino Cennini) to find out whether Brazilian artists followed these European treatises or sought to adapted them to the local reality. The results were also compared with the literature on Brazilian and Portuguese wooden polychromes in order to place the studied samples into context and also to emphasize the effectiveness and relevance of using microanalytical techniques in this type of investigation.

It was possible to conclude that the chemical composition of the studied samples do not differ from the composition of other Brazilian and Portuguese polychromes produced in the same period and that the possibility of analyzing individually each layer in the stratigraphies also led to the conclusion that the treatises formulations were followed, i.e., the wooden polychromes were produce according to the erudite tradition. No evidences were found that could suggest the involvement of the artists who worked on the polychrome sculptures from Catas Altas with procedures aiming at darker flesh-tones. An *imprimatura* layer detected in samples Ca026, Ca030, Ca039, Ca045 and Ca126, and of hematite in the pictorial layer (all the samples) are likely to cause a darkening in the flesh-tone, but such procedures are already described in Nunes's treatise.

Keywords: Raman Microscopy, vibrational microscopy, flesh-tone, baroque mineiro, wooden polychrome, pigment.

Tabela de abreviações

ATR	Attenuated Total Reflectance
ATR-FTIR	Attenuated Total Reflectance Fourier Transform Infrared
BSE	Elétrons retroespalhados
C1-C7	Camada 1-Camada 7
ca.	<i>Circa</i> (latim)- "aproximadamente", "por volta de".
CCD	Dispositivo de carga acoplada
CG	Cromatografia Gasosa
Co.	Company - Companhia
DLaTGS	Detector de Sulfato de Triglicina dopado com L-alanina deuterada
DTGS	Detector de Sulfato de Triglicina Deuterado
Dr.	Doutor
EDS	Espectroscopia de raios X por dispersão em energia
EDXRF	Espectrometria de fluorescência de raios X por dispersão em energia
EPR	Espectroscopia de ressonância paramagnética electrónica
FTIR	Espectrometria no infravermelho com transformada de Fourier
GC-MS	Cromatografia Gasosa com espectrometria de massas
HCA	Análise de Agrupamento Hierarquizado
HPLC	Cromatografia líquida de alta precisão
HPLC-DAD	Cromatografia líquida de alta precisão com detector Diodo Array
Inc.	Incorporação - Incorporation
IR	Infravermelho
JIS	Japanese Industrial Standards
LCT	Laboratório de Caracterização Tecnológica
Ltda.	Limitada
MCR	Resolução Multivariada de Curvas
MCT	Mercúrio Cadmio Telúrio
MG	Minas Gerais
MO	Microscopia ótica
NA	Abertura numérica
NIR	Infravermelho próximo
NMR	Espectroscopia por ressonância magnética nuclear
Prof.	Professor
RJ	Rio de Janeiro
RR	Raman Ressonante
SE	Elétrons secundários
SEM-EDS	Microscopia eletrônica de varredura - Espectroscopia de raios X por dispersão em energia
SERRS	Espectroscopia Raman amplificada por superfície e Raman Ressonante
SERS	Espectroscopia Raman amplificada por superfície
SGM	São Gregorius Magnus
SLP	São Leão, o Papa

SORS	Espectroscopia Raman com deslocamento espacial
Sra.	Senhora
Sto.	Santo
UFMG	Universidade Federal de Minas Gerais
USA	United States of América - Estados Unidos da América
XRD	Difratometria de raios X
XRF	Espectroscopia de Fluorescência de raios X
μFTIR	Microscopia no infravermelho com transformada de Fourier
μRaman	Microscopia Raman

Tabela de Compostos Encontrados

Fórmula Química

HgS

$(\text{PbCO}_3)_2 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$

$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$

$\alpha\text{-FeOOH}$

CaCO_3

CaSO_4 anidro

$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

$\text{Si}_2\text{Al}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$

Nome

Vermelhão

Branco de Chumbo

Hematita, Vermelho Ocre,

Goethita, Amarelo ocre

Carbonato de cálcio

Gesso grosso

Gesso fino

Caulim

Sumário

1	Introdução	15
1.1	Barroco Mineiro e as Carnações Barrocas	18
1.2	Técnicas empregadas na análise de bens culturais	22
1.2.1	SEM-EDS	24
1.2.2	Espectroscopia Molecular Vibracional	28
1.3	Referências	37
2	Objetivos	40
3	Material e Métodos	41
3.1	Material	41
3.2	Preparação das amostras	43
3.3	Instrumentação	43
3.4	Referências	46
4	Resultados	47
4.1	Amostra Ca026	47
4.1.1	Microscopia Ótica e Eletrônica	47
4.1.2	SEM-EDS	48
4.1.3	Microscopia Raman	52
4.1.4	Análise Morfológica acoplada à Microscopia Raman	55
4.1.5	Microscopia ATR-FTIR	59
4.2	Amostra Ca039	71
4.2.1	Microscopia Ótica e Eletrônica	71
4.2.2	SEM-EDS	73
4.2.3	Microscopia Raman	77
4.2.4	Microscopia ATR-FTIR	78
4.3	Amostra Ca030	81
4.3.1	Microscopia Ótica e Eletrônica	81
4.3.2	SEM-EDS	82
4.3.3	Microscopia Raman	85
4.3.4	Microscopia ATR-FTIR	86
4.4	Amostra Ca045	89
4.4.1	Microscopia Ótica e Eletrônica	89
4.4.2	SEM-EDS	90
4.4.3	Microscopia Raman	93
4.4.4	Microscopia ATR-FTIR	94
4.5	Amostra Ca049	99
4.5.1	Microscopia Ótica e Eletrônica	99
4.5.2	SEM-EDS	100
4.5.3	Microscopia Raman	103
4.5.4	Microscopia ATR-FTIR	104
4.6	Amostra Ca089	108
4.6.1	Microscopia Ótica e Eletrônica	108
4.6.2	SEM-EDS	109
4.6.3	Microscopia Raman	111
4.6.4	Microscopia ATR-FTIR	113
4.7	Amostra Ca121	116

	4.7.1	Microscopia Ótica e Eletrônica	-----116
	4.7.1	SEM-EDS	-----117
	4.7.2	Microscopia Raman	-----121
	4.7.3	Microscopia ATR-FTIR	-----123
4.8		Amostra Ca126	-----126
	4.8.1	Microscopia Ótica e Eletrônica	-----126
	4.8.2	SEM-EDS	-----127
	4.8.3	Microscopia Raman	-----130
	4.8.4	Microscopia ATR-FTIR	-----131
4.9		Análise de amostras não embutidas	-----136
4.10		Referências	-----143
5		Discussão	-----146
	5.1	Referências	-----173
6		Conclusão	-----175
	5.1	Referências	-----179

1 Introdução

A palavra policromia é a qualidade ou estado de um corpo com várias cores segundo o Dicionário Aurélio [1]. Esta palavra é usada tanto para descrever uma prática de aplicar cores a esculturas, objetos de decoração em arquitetura, objetos cerâmicos etc., quanto para descrever coloquialmente os próprios objetos decorados. A parte da pintura das regiões de pele (braços, pescoço, rosto, pernas) dos santos, anjos e figuras antropomórficas é chamada de carnação (derivada da palavra carne), ou seja, é uma pintura que tenta mimetizar a aparência da pele humana e, quando há, pela parte das vestimentas conhecida como estofado (parte esculpida e pintada para dar sensação de tecidos). Na época estudada, século XVIII no Brasil, havia influência de Portugal e Espanha na execução das policromias e por isso, nas carnações predominam cores claras. Em menor abundância há carnações negras em igrejas levantadas por Irmandades dos Homens Pretos (por exemplo, a igreja de Nossa Senhora do Rosário dos Pretos, Ouro Preto, MG). [2]

O objeto desta Dissertação são as carnações e sua caracterização se deu pela identificação dos pigmentos que as constituem que, em sua maioria são uma mistura de pigmento branco com pigmentos ou lacas vermelhas, e das camadas de preparação para a aplicação da policromia.

Como Carolina Barata diz em sua Dissertação [3] os estudos químicos de estátuas barrocas são bem escassos em Portugal, assim como é no Brasil, onde a situação é até pior. Através de pesquisas na literatura, constatou-se que a situação não é muito diferente na Espanha e também se verificou no âmbito da América Espanhola. Abaixo serão apresentados estudos onde são abordadas as carnações portuguesas e da América Espanhola.

Souza Felix *et al.* estudaram em 2015 as estátuas de Nossa Senhora com o Menino Jesus datado do século XIX e de Santo Antônio com o Menino Jesus do século XVIII de coleção particular. O estudo foi feito usando a técnica de EDXRF (Espectroscopia de Fluorescência de raios X por dispersão de energia) portátil onde a identificação dos pigmentos foi inferida pela composição elementar. Para a carnação foi encontrado para Nossa Senhora e respectivo Menino Jesus vermelho ocre (hematita, Fe_2O_3 (?)) e branco de chumbo, $2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$; já para Sto. Antônio e seu respectivo Menino Jesus foram encontrados branco de chumbo e vermelhão, HgS . [4]

Mangucci *et al.* pesquisaram 9 amostras do retábulo principal da Igreja da Misericórdia e outras 9 do retábulo do convento da Cartuxa em Évora, Portugal; usando as técnicas de SEM-EDS e μFTIR foi analisada uma amostra de carnação de cada retábulo. Os resultados dos pigmentos encontrados foram: branco de chumbo e vermelhão, além disso, observou-se a presença de aluminosilicatos por cima de uma camada de preparação de gesso grosso (CaSO_4 anidro) e gesso fino ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). [5]

Sandu *et al.* estudaram vinte e sete amostras retiradas do retábulo principal da Catedral de Miranda do Douro (antiga Sé), da cidade de Miranda do Douro, Portugal, das quais uma amostra é de carnação (pé de São Evangelista Lucas). Essa amostra foi analisada por μRaman e XRD e encontrou-se que a camada de preparação é constituída de gesso anidro e gesso hidratado, que a primeira camada colorida continha branco de chumbo e a segunda camada colorida continha vermelhão e branco de chumbo; foi detectada também cola animal com traços de ovo (têmpera?). [6]

Barata *et al.* analisaram oito estátuas sendo quatro eruditas (E1-E4) e quatro populares (P1-P4) advindas de museus e coleções particulares que datam do final do século XVII até a primeira metade do XVIII; 8 amostras, divididas da mesma forma,

são de carnações. Foi utilizado SEM-EDS, XRF e XRD para a identificação dos pigmentos e FTIR para as cargas. Na camada de preparação foi encontrado gesso fino em todas as amostras e em somente duas foi encontrado gesso grosso, além disso, também foi encontrado branco de chumbo, carbonato de cálcio, aluminosilicato (argilas) e Fe (a substância não foi identificada pela autora) em três amostras. As carnações apresentavam os seguintes resultados: E1 – branco de chumbo e laca (pigmento transparente constituído de corante orgânico com substrato inorgânico); E2 – branco de chumbo, carbonato de cálcio, mínio (Pb_3O_4) e laca; E3 – branco de chumbo, carbonato de cálcio, vermelhão e laca; E4 – branco de chumbo, carbonato de cálcio, mínio e laca; P1 – branco de chumbo, carbonato de cálcio, mínio; P2 – branco de chumbo, carbonato de cálcio, vermelhão; P3 – branco de chumbo, carbonato de cálcio, mínio (?) e P4 – branco de chumbo, carbonato de cálcio e laca. O objetivo deste trabalho era comparar as obras eruditas das populares pelos materiais utilizados. [7]

Gómez *et al.* estudaram duas peças jesuítas do século XVIII da Missão Jesuíta de Trinidad no Paraguai e que hoje estão no Museu de Ciências Naturais de Buenos Aires, Argentina. Foram utilizadas as técnicas de SEM-EDS, FTIR e HPLC-DAD. Foram retiradas 12 amostras da estátua de São Gregorius Magnus (SGM) e 5 amostras de São Leão, o Papa (SLP). Dessas amostras, três são de carnações: uma de SGM (SGM1) e duas de SLP (SLP2 e SLP 3). Na camada de preparação foi encontrado S, Ca, Al e Si, o que indicaria a presença de gesso e aluminosilicato por SEM-EDS. Já a camada pictórica (analisada por SEM-EDS e HPLC-DAD) contém laca madder e branco de chumbo (SGM1), vermelhão e mínio (SLP2), mínio (SLP3). A carnação destas peças, pelas fotos, aparenta ser mais escura, mas não há como saber se é a madeira que está visível nas imagens. Os autores concluíram que os pigmentos encontrados estão de acordo com a época anterior à expulsão dos jesuítas na América Latina. [8]

1.1 Barroco Mineiro e as Carnações Barrocas

O período que compreende o movimento artístico Barroco tem início na Itália após o Concílio de Trento que durou de 1545 até 1563 como um movimento da Igreja Católica contra a Reforma Protestante. Posteriormente, o movimento se expandiu para outros países da Europa [9]. Em Portugal chega mais tardiamente em razão do domínio da coroa espanhola sobre a portuguesa. Somente após a reconstituição da coroa portuguesa foi que o Barroco chegou a terras brasileiras, começando no século XVIII e se estendendo até a primeira metade do século XIX, mais precisamente em 1822, com a independência do Brasil [10].

O ponto alto do barroco no Brasil se dá durante o século XVIII, quando houve a maior exploração de ouro e pedras preciosas no país. No Estado de Minas Gerais, o Barroco se diferenciou das demais regiões principalmente pelo fato de ser uma região montanhosa, conferindo certa dificuldade de acesso, e por ser isolada do litoral [9], [10].

No mesmo período surgiu outro movimento além do Barroco, anterior a este, chamado de Rococó. O movimento Rococó, em Minas, tem uma concepção mais leve que o Barroco. Em outras palavras, pode ser entendido como um barroco mais contido [10] - [14].

As igrejas barrocas são caracterizadas por terem o seu exterior mais simples que remetem a conceitos de solidez, pureza de medidas e decoro. Já seu interior, tinha-se o oposto, sendo extremamente rico, tanto em detalhes como no uso de ouro [10] - [14]. Tais decorações consistiam em entalhes, pinturas e estátuas de anjos, figuras antropomórficas, santos etc. policromadas e douradas.

O processo de feitura das policromias é em camadas; primeiramente há a camada de preparação da superfície de madeira com várias camadas de gesso grosso (CaSO_4 anidro) e fino ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), nessa ordem, que é translúcido para o uso como fundo de

policromia. Por esse motivo não é raro ter o pigmento branco de chumbo para deixar a camada de preparação mais opaca; carbonato de cálcio (calcita, CaCO_3) também pode ser encontrado como impureza do gesso ou colocado propositalmente como carga. Posteriormente, pode-se ter uma camada de branco de chumbo como fundo para a camada pictórica ou uma camada de argila ferrosa (com óxido de ferro, Fe_2O_3), que é chamada de bolo (o bolo armênio é o mais comum), que é usada no processo de folheação de ouro ou prata, e, por fim, a camada contendo pigmentos da carnação. [9]

Tendo em vista esse método de aplicação das policromias, a presente Dissertação tem por objetivo estudar essas camadas para entender a técnica empregada na confecção dessas obras, identificando os seus componentes químicos. Assim sendo, o objeto deste estudo envolve oito fragmentos de estátuas pertencentes à Igreja barroca e rococó de Nossa Senhora da Conceição da cidade de Catas Altas, Minas Gerais (antigamente chamada de Catas Altas do Mato Dentro), cuja localização é mostrada no mapa da Figura 1.1. A Igreja é mostrada nas Figuras 1.2 e 1.3 nas quais se pode ver que apresenta em seu interior decorações inacabadas abrindo, portanto, a oportunidade para o estudo e documentação das etapas de concepção das decorações e das técnicas de policromia das peças e retábulos do período. [9]

Figura 1.1: Mapa da região de Catas Altas, MG (delimitado pela linha vermelha) com a indicação da Igreja Matriz Nossa Senhora da Conceição em Catas Altas ($20^{\circ} 04' 30''$ S, $43^{\circ} 24' 29''$ O) sendo o alfinete verde no mapa. (retirado do Google Maps).

Figura 1.2: Vista frontal da Igreja Matriz Nossa Senhora da Conceição de Catas Altas. (retirado de <http://www.iepha.mg.gov.br/index.php/programas-e-acoes/patrimonio-cultural-protetido/bens-tombados/details/1/66/bens-tombados-centro-hist%C3%B3rico-de-catas-altas>)

A Igreja Matriz de Nossa Sra. da Conceição de Catas Altas começou a ser construída em 1738, período no qual a mineração de ouro era muito presente na região. A edificação foi praticamente toda erguida na primeira metade do século XVIII e a talha (escultura em madeira, que inclui estátuas de santos, altares e elementos decorativos) e douramento datam da primeira metade do século XIX. Ainda há partes da ornamentação que não chegaram a ser terminadas, ficando na camada de preparação (gesso), sem nenhum douramento ou policromia (Figura 1.3) [11], [12].

Figura 1.3: Altar-mor da Igreja Matriz de Nossa Senhora da Conceição de Catas Altas, MG.

De acordo com documentação de Ivo Porto de Menezes citada na tese de doutorado de Luiz Antônio Cruz Souza [11], Manoel da Costa Ataíde (pintor) teria trabalhado na ornamentação interna da igreja.

As amostras analisadas neste trabalho foram estudadas inicialmente em 1996, como parte de um doutoramento defendido na Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG). Naquele trabalho [11] são mostradas esquematicamente as camadas formadoras das carnações (Figura 1.4), identificadas como veladura (camada colorida e transparente final que tem como objetivo a mudança do tom da camada colorida),

camadas de tinta à óleo (camada pictórica), camada de selagem e base de preparação (gesso fino e gesso grosso). Essas camadas podem ser estudadas individualmente quando fragmentos da pintura são montados em resina e polidos (cortes estratigráficos). Através dessas estratigrafias é possível visualizar as camadas que formam as carnações desde a preparação até a camada pictórica. Na Figura 1.5 é possível observar os tipos de substâncias usualmente encontradas nesse tipo de policromias [9].

Esquema da Carnação

Figura 1.4: Representação esquemática da estratigrafia de amostras de carnações retiradas da Igreja de Nossa Senhora da Conceição, em Catas Altas. Adaptado da referência [11].

Figura 1.5: Estrutura esquemática da composição de pinturas e amostras de policromias [13].

1.2 Técnicas empregadas na análise de bens culturais

Tradicionalmente as informações obtidas de um bem cultural advêm de pesquisas documentais feitas por historiadores da arte, através de documentos de época, recibos, livros-caixa de compra e venda de pigmentos e materiais artísticos, diários e outros

escritos dos próprios artistas etc. Análises e comparações subjetivas do estilo do artista e entre os movimentos artísticos na História da Arte, análise comparativa por cor dos pigmentos, são também outros procedimentos usualmente adotados.

Métodos químicos de caracterização de substâncias abrem novas possibilidades de se entender mais profundamente a obra de arte ou bem cultural e obter informações mais precisas de sua composição, processo de feitura e criação do artista. No Brasil, contudo, esses estudos em obras de arte brasileira são escassos e quando o há não necessariamente resultam em publicações e continuidade destes estudos.

Além disso, a investigação de bens culturais demanda cada vez mais o uso de técnicas físico-químicas de análise além dos métodos tradicionais de pesquisa documental, inspeção visual (macro e microscópica), observação dos atributos físicos das peças etc. Adicionalmente, o emprego de técnicas físico-químicas permite compreender tanto a composição química do objeto quanto a dos produtos de degradação eventualmente formados, orientando a elaboração de um programa de manejo tanto conservação preventiva quanto de restauração.

O uso de técnicas virtualmente não invasivas e não destrutivas é uma vantagem para o estudo de bens culturais, pois não há a necessidade de retirada de amostras das peças ou quando há são requeridas porções extremamente pequenas (20 a 50 μm), não causando danos aparentes às peças. Além disso, em amostras coletadas, o uso destas técnicas é vantajoso porque há a possibilidade da realização de várias análises de uma mesma amostra sem destruí-la. Nesse sentido, a espectroscopia Raman atrelada à microscopia óptica, isto é, microscopia Raman, tem-se mostrado um instrumento poderoso de investigação, com a vantagem de permitir que as análises sejam feitas em amostras de dimensão micrométricas [12] - [16].

As técnicas podem ser ou não invasivas; quando há necessidade de coleta de amostras e esta é pequena (20 a 50 μm) a técnica é classificada como virtualmente não invasiva; contudo, se a amostragem é maior ela é invasiva; por exemplo, técnicas como SEM-EDS, que necessita amostras muito pequenas pode ser classificada como virtualmente não invasiva, já a microscopia Raman, dependendo do tamanho da obra ou bem analisado não necessita retirada de amostra, então esta pode ser classificada como não invasiva. Também elas podem ser ou não destrutivas, isto é, quando há qualquer interferência física ou química (mudança no estado físico original ou alteração química) durante a análise a técnica é destrutiva, quando não há ela é não destrutiva; por exemplo, espectroscopia FTIR necessita de pastilha de KBr para analisar (a não ser no modo de ATR, explicado mais adiante) e esse procedimento muda as características físicas da amostra, então é classificada como destrutiva; testes microquímicos alteram a constituição química da amostra também são destrutivas, já técnicas como SEM-EDS (sem recobrimento metálico) e Raman não há contato com a amostra nem ocorrem alterações físicas ou químicas na mesma então são classificadas como não destrutivas.

Neste trabalho foram utilizadas as técnicas de Microscopia eletrônica de varredura acoplada à espectroscopia por dispersão de energia (SEM-EDS - Scanning Electron Microscopy with Energy Dispersive Spectroscopy), microscopia Raman (μRaman) e Microscopia de absorção no infravermelho em modo de reflexão total atenuada (ATR-FTIR) tanto usando um acessório com cristal de uma única reflexão, quanto um microscópio com objetiva de ATR ($\mu\text{ATR-FTIR}$).

1.2.1 SEM-EDS

Na técnica de SEM utiliza-se um feixe de elétrons que incide sobre a amostra, interagindo com ela, e permite visualizar detalhes que não são possíveis pelo

microscópio ótico. Por ter o feixe de elétrons um comprimento de onda associado muito pequeno, bem menor (em torno de $\lambda=0,005\text{\AA}$) [17] que o da luz visível, é possível ver detalhes da amostra na faixa de poucos nanômetros. Essa técnica consegue identificar praticamente todos os elementos da tabela periódica, menos os elementos muito leves abaixo do carbono (por exemplo, H, He, Li) e tem como limite de detecção a de elementos traço (0,001-0,003 fração em massa dependendo do elemento) [17].

O ganho obtido pela microscopia eletrônica frente à microscopia óptica é alto, pois nesta última o limite de resolução é definido pelo comprimento de onda da radiação de acordo com relação de Abbe (1):

$$r = (1,22\lambda)/2n\text{sen}\alpha \quad (1)$$

(Sendo λ o comprimento de onda, α o ângulo da normal com o cone de luz e n o índice de refração do meio). Considerando o ar como meio de propagação da radiação ($n = 1$), a resolução máxima é $r = 0,61\lambda$. Como na microscopia eletrônica a fonte luminosa é um feixe de elétrons o comprimento de onda referente (dualidade onda-partícula do elétron) é muito pequeno e a resolução espacial é muito melhor.

A interação entre o feixe e a amostra resulta em alguns fenômenos como elétrons retroespalhados, elétrons secundários, raios x característico, elétrons Auger etc. A partir destes fenômenos é possível analisar a amostra tanto morfológicamente como pelos elementos constituintes (a análise de EDS é usada desde 1992) [18]. No âmbito das análises de obras de arte o SEM (microscópio eletrônico) é usado desde 1973-75 [19], [20].

A informação morfológica é dada por imagens obtidas por elétrons retroespalhados (BSE – obtida com elétrons de alta energia, maior que 50eV) e elétrons secundários (SE – obtida com elétrons de baixa energia menor que 50eV). No caso de

BSE o contraste é dado pelo número atômico (Z) sendo que brancos e cinzas claros estão relacionados com valores de Z altos, enquanto cinzas escuros e pretos, com valores de Z baixos. A informação da constituição química é dada pelo EDS que traz os espectros de raios x característicos dos elementos que estão presentes na amostra; com essa informação é possível construir imagens químicas, isto é, mapas químicos com distribuição dos elementos.

As vantagens desta técnica são: o ganho elevado na resolução na ordem de 2 a 5 nm em relação ao microscópio ótico (MO), cuja resolução gira em torno de 0,5 μm , sendo por isso possível obter informações bem detalhadas da morfologia da amostra; e a identificação de elementos químicos presentes (EDS). Como desvantagens, pode-se citar: a necessidade de recobrimento com ouro ou grafite para análises morfológicas, o que torna a técnica destrutiva, e a necessidade de utilizar energia baixa do feixe em amostras sensíveis (como amostras orgânicas, biológicas etc) a fim de evitar deterioração.

SEM-EDS é muito usado nas ciências físicas, biológicas e químicas, sendo uma técnica muito poderosa quando aliada a outras como Microscopia Raman e microscopia FTIR, pois com ela é possível obter informações dos elementos presentes e isso fornece as primeiras pistas da composição química do objeto de análise; esse fato é extremamente importante para as análises de bens culturais, pois como dito anteriormente, contribui para os estudos da História da Arte com informações além dos documentos escritos. Na arqueologia essas análises são importantes para o entendimento mais profundo dos objetos de um povo e de uma cultura passada. Além disso, é importante para a autenticação de obras de arte e por fim, mas não menos importante, para a conservação e restauro de bens culturais.

Em 1962 Hornblower sugeriu o uso da técnica na arqueologia [21] e a partir daí ela começou a ser usada para as análises de bens culturais e a cada ano seu uso tem aumentado de modo geral (Figura 1.6). Na referência [21] são demonstrados vários exemplos de uso da SEM-EDS na arqueologia, em análises de estratigrafias de pinturas e até em vidros históricos. Em 2008, por exemplo, é relatado o uso da técnica para a análise de vernizes de instrumentos musicais de madeira, analisando em estratigrafias [22]. No ano de 2012, em Portugal, foi aplicada em um Biombo Namban do período Edo do Japão e usaram o SEM-EDS em conjunto com outras técnicas como espectroscopia Raman [23] para analisar as áreas douradas.

Figura 1.6: Gráfico com a quantidade de artigos sobre SEM-EDS usando as palavras chave “SEM-EDS”, “Pigment” e “art” do Web of Science publicados por ano.

Nas análises de estátuas policromadas essa técnica é importante pelos mesmos motivos já mencionados. Exemplificando, em Cuba no ano de 2008 foi feita a análise de três estátuas de santos espanhóis que ficam no Colégio Universitário San Gerónimo de La Habana por diversas técnicas entre elas SEM-EDS para identificar os elementos presentes e deduzir quais possíveis pigmentos se encontravam [24]. Em 2011 Sandu *et al.* publicaram um review sobre análises de bens culturais da Europa utilizando várias técnicas, entre elas SEM-EDS [25]. Com esses exemplos demonstra-se como esta técnica é importante para o escopo geral de entendimento da obra como um todo.

1.2.2 Espectroscopia Molecular Vibracional

As técnicas de espectroscopia molecular, infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) e Raman, têm sido usadas cada vez mais desde 1983 e 84 [26]- [29], as duas técnicas trazem informações sobre as ligações químicas presentes nas moléculas, o que facilita a identificação das substâncias. Essas técnicas aliadas a um microscópio possibilitam análises pontuais, as quais são muito importantes para amostras que sejam heterogêneas (como são as amostras de obras de arte). Estas duas técnicas têm a vantagem de serem não destrutivas (no caso do FTIR no modo ATR [30]) e podem ser não invasivas ou virtualmente não invasivas aliando a possibilidade de análise direta da obra, ou uma amostragem que não interfira visualmente no objeto. A espectroscopia Raman é um destaque nas análises de obras de arte já que não há contato direto com a obra; seu uso também é vantajoso porque podem ser detectadas moléculas orgânicas e inorgânicas (uma informação mais abrangente e mais rica que a proporcionada por XRF e SEM-EDS) em meios heterogêneos.

A microscopia Raman e a FTIR são técnicas muito importantes para a análise de amostras heterogêneas e complexas pelos motivos já apresentado acima, principalmente quando usadas conjuntamente. Como ver-se-á nesta Dissertação, o uso destas técnicas na análise de bens culturais é importantíssimo, para identificar quais substâncias estão presentes no objeto e com isso obter mais informações sobre esse bem e, comparando com outros do mesmo suposto artista ou da suposta época de feitura, podem ser tiradas algumas conclusões sobre a técnica empregada ou sobre sua autenticidade. Ainda com as informações da constituição química do objeto podem-se saber quais são as substâncias originais e quais seriam os produtos de degradação e assim desenvolver um protocolo de conservação e estabilização; com a informação da constituição química

original pode-se também desenvolver um programa de restauração mais efetivo e que não cause novos problemas de conservação e que seja facilmente identificado e retirado em intervenções futuras.

1.2.2.1 Microscopia Raman

A espectroscopia Raman baseia-se no fenômeno do espalhamento inelástico de fótons pela matéria. Emprega-se uma fonte monocromática de radiação (laser) a qual provoca a geração de um dipolo induzido oscilante na eletrosfera das espécies químicas presentes o qual depende da polarizabilidade molecular. As vibrações atômicas modulam essa polarizabilidade fazendo com que a radiação espalhada tenha também energia diferente da radiação incidente [31]. A radiação espalhada terá, portanto, como principal componente, a radiação Rayleigh que corresponde ao espalhamento elástico (mesma energia) e uma pequena fração de radiação inelasticamente espalhada, chamada de espalhamento Raman, a qual pode ter energia maior (região anti-Stokes do espectro) ou menor (Região Stokes do espectro) que a incidente, mas a diferença corresponde a um quantum vibracional (Figura 1.6)

A intensidade dos fótons espalhados com energia menor do que a radiação incidente são registrados em função de sua energia e constituem o espectro Raman, o qual, de forma análoga ao espectro de absorção no IR traz informações sobre as vibrações moleculares e se constitui, por esse motivo, em um registro inequívoco daquela substância química.

Usa-se como fonte de luz lasers comumente nas frequências de 632,8 nm (laser de He-Ne), 457,9 nm, 488 e 514,5 nm (laser de Ar^+), 785 nm (laser de semicondutor) e 1064 nm (laser de Nd^{3+} -YAG).

Figura 1.7: Esquema representando o espalhamento de luz [23].

Além da exploração do efeito Raman tradicional (chamado de ordinário), explicado acima, há dois efeitos especiais de particular utilidade no estudo de bens culturais: o efeito Raman ressonante e o efeito SERS (*Surface Enhanced Raman Scattering*). No efeito Raman Ressonante (RR – Resonance Raman) a intensidade das bandas Raman é afetada por transições eletrônicas altamente permitidas, que influenciam grandemente a polarizabilidade molecular, provocando um aumento na intensidade das vibrações associadas ao grupo cromofórico de até 4 ordens de grandeza [32]. O segundo é a espectroscopia Raman intensificada por superfícies (SERS) na qual ocorre uma seletiva intensificação de algumas vibrações por causa da proximidade da molécula com uma superfície metálica (tipicamente ouro, prata ou cobre) de rugosidade em escala nanométrica [33]. Esse aumento de intensidade pode ser causado tanto devido a aspectos químicos relacionados à interação com clusters metálicos da superfície (contribuição química), ou então devido a efeitos plasmônicos da superfície nanoestruturada (contribuição eletromagnética) [34].

Microscópios Raman tem acoplado ao espectrômetro um microscópio de luz branca permitindo a escolha das áreas a serem sondadas, que podem ser reduzidas ao limite operacional quando o instrumento está configurado em modo de alta confocalidade, um procedimento de filtragem e bloqueio espacial da radiação que não provenha especificamente da região da amostra na qual a radiação laser está focalizada. Também é possível obter imagens químicas, onde atrelam-se informações obtidas nos espectros Raman com a imagem microscópica sob luz visível, permitindo conhecer a distribuição das substâncias na superfície das amostras.

As espectroscopias Raman e FTIR são complementares, tendo regras de seleção diferentes, o que faz com que as intensidades das bandas nas duas técnicas não sejam as mesmas; eventualmente modos vibracionais ativos na espectroscopia Raman não o são no IR e vice-versa.

A microscopia Raman não necessita pré-tratamento da amostra, tornando-a, assim, não destrutiva e não invasiva. Mesmo que seja necessária a coleta de um fragmento, este é muito pequeno (na faixa de poucos micrômetros), pois a radiação é focalizada pontualmente na amostra, em áreas de cerca de $1\ \mu\text{m}$ ($10^{-6}\ \text{m}$) de diâmetro.

A técnica tem problemas com a luminescência de amostras porque o espalhamento Raman é um fenômeno muito menos provável que as diversas formas de emissão de luz. Esse problema pode ser contornado usando-se lasers com frequências próximas do NIR ou usando o efeito SERS/SERRS que suprime substancialmente a luminescência. Pode-se ainda, no caso da microscopia Raman, minimizar em casos favoráveis o problema de interferência da luminescência apresentada por algumas substâncias empregando a alta confocalidade, um recurso usualmente disponível em microscópios Raman de bancada.

A Microscopia Raman começou a ser importante para os estudos de arqueologia (arqueometria) e história da arte a partir do início da década de 1990, com o desenvolvimento de microscópios Raman de alto desempenho. No que diz respeito a aplicações, posteriormente surgiram os equipamentos Raman portáteis que mais recentemente, começaram a ser utilizados em regiões subaquáticas para análises *in situ* [35]. O avanço tecnológico e instrumental possibilitou o uso do μ Raman de formas diferentes, como por exemplo, explorando a dispersão da radiação pela amostra (Spatially Offset Raman Spectroscopy, SORS) [36] como mostrado na Figura 1.8, que foi originalmente desenvolvido para aplicações biomédicas, farmacêuticas, industriais e forenses. Esse modo diferenciado de explorar a espectroscopia Raman permite a análise de camadas mais internas das amostras opacas e essa característica abre uma série de possibilidades novas para a avaliação de bens culturais, como no estudo das camadas internas do objeto sem necessidade de retirar amostras e fazer estratigrafias, isto é, de modo não invasivo [36].

Figura 1.8: Esquema de incidência e coleta do feixe de laser e do feixe espalhado nos modos normal e SORS [36].

Com o passar dos anos houve um grande aumento no uso da técnica em bens culturais como pode ser visto nas Figuras 1.9 e 1.10, que usa dados do *Web of Science*;

a diminuição aparente nos últimos 3 anos apenas reflete o fato de que “Raman” não vem sendo mais citado em palavras-chave, títulos e resumos, por estar se tornando uma técnica de rotina nesse campo de investigação.

Figura 1.9: Gráfico com a quantidade de artigos sobre espectroscopia Raman usando as palavras chave “Raman”, “Pigment” e “art” para consulta no *Web of Science* publicados por ano.

Figura 1.10: Gráfico com a quantidade de artigos sobre espectroscopia Raman usando as palavras chave “Raman”, “Cultural Heritage” do *Web of Science* publicados por ano.

Um exemplo recente do uso de μ Raman em esculturas policromadas no Brasil, trata da análise da estátua de santa Nossa Senhora das Dores pertencente à Escola St. Ignatius no Rio de Janeiro (RJ) publicado em 2016; nesse estudo foram analisados fragmentos de coloração verde e vermelho com douração. Para tanto, foram feitas

estratigrafias dos fragmentos que foram analisados com microscopia Raman e outras técnicas complementares como SEM-EDS. Como resultado foram identificados pigmentos constituintes (vermelhão e massicote para o fragmento vermelho e para o fragmento verde, respectivamente) e da camada de preparação (gesso, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) [28].

1.2.2.2 Microscopia ATR-FTIR

A técnica de ATR-FTIR é uma técnica de análise de superfície, na qual uma pequena fração do feixe de infravermelho chamada de onda evanescente penetra em poucos micrômetros na amostra. A técnica consiste em usar um elemento de reflexão interna (um prisma feito de cristal com índice de refração maior que o índice de refração do ar ou da amostra), que fica em contato com a amostra e onde ocorre reflexão total da radiação em um ângulo de incidência específico chamado de ângulo crítico. A onda evanescente é atenuada pela amostra através da absorção de frequências específicas referentes às vibrações moleculares originando assim o espectro ATR-FTIR. A penetração do feixe de radiação na amostra (d_p) é tecnicamente definida como a distância requerida para que a amplitude do campo elétrico caia para 0,34 de seu valor na superfície. Essa penetração é descrita pela equação (2):

$$d_p = \frac{\lambda}{2\pi(n_1^2 \sin^2 \theta - n_2^2)^{1/2}} \quad (2)$$

na qual λ é o comprimento de onda da radiação, θ é o ângulo de incidência da radiação em relação à normal à superfície, n_2 é o índice de refração da amostra e n_1 é o índice de refração do cristal de ATR. Valores típicos de d_p estão entre 0,2 e 5 μm (Figura 1.11) [32].

Figura 1.11: Esquema representando o fenômeno de ATR.

O microscópio FTIR, assim como o microscópio Raman, possibilita a análise pontual com uma resolução espacial da ordem de micrômetros. No caso de μ ATR-FTIR essa resolução está relacionada com a abertura do feixe e com o índice de refração do cristal de ATR escolhido; com essa técnica tem-se o ganho de que não há a necessidade de preparação de amostra (como as pastilhas de KBr), é um modo mais eficiente que o de reflectância difusa tendo uma boa razão sinal/ruído por causa de um bom contato entre a amostra e o cristal, além de ser uma técnica de superfície [32].

A microscopia ATR-FTIR é uma técnica adequada para ser usada na identificação de compostos orgânicos e inorgânicos, como aluminossilicatos (argilas);

neste último caso a análise por espectroscopia Raman pode não ser viável por causa da interferência da luminescência que argilas frequentemente apresentam.

A vantagem da microscopia FTIR frente à espectroscopia FTIR convencional é a possibilidade de análise pontual de amostras muito pequenas (dezenas de micrômetros), apesar da resolução espacial ser menor que na microscopia Raman, mesmo usando objetiva de ATR.

Assim como na microscopia Raman, com a microscopia FTIR é possível produzir imagens químicas, quando a distribuição das substâncias na amostra estudada pode ser observada.

Um limitante desta técnica é apresentar grande interferência da água (umidade) e de grupos OH, porque eles apresentam grande seção de choque para absorção no IR. Aliando isso ao fato dos espectros de FTIR de amostras heterogêneas (que apresentam compostos orgânicos e inorgânicos) serem mais complexos do que os Raman porque apresentam bandas de combinação e sobretons, a sua análise não é trivial e muitas vezes, é simplesmente inviável sem um tratamento estatístico.

A espectroscopia FTIR vem sendo mais usada na análise de bens culturais a partir dos anos 1980 [37] e seu uso vem crescendo de forma geral com o passar dos anos como pode ser visto na Figura 1.12, que reporta o número de artigos publicados por ano, quando se faz a busca usando as palavras chave “FTIR” e “*Art Conservation*”. Um dos exemplos mais recentes que pode ser dado para o uso da microscopia ATR-FTIR na análise de bens culturais é o artigo publicado em 2019, no qual a técnica é usada em conjunto com outras técnicas complementares (Raman e XRF) para analisar uma série de 10 quadros do pintor Alessandro Milesi produzido entre os anos 1889 e 1940 [38].

Figura 1.12: Gráfico com a quantidade de artigos publicados usando espectroscopia FTIR no estudo de bens culturais encontrados através das palavras chave “FTIR” e “*Art Conservation*” de acordo com o site *Web of Science* publicados por ano.

Dentro do escopo de análises de estátuas ou talha de madeira policromada há como exemplos as análises com a técnica de FTIR do conjunto escultórico da Via Sacra em Congonhas do Campo, MG no Brasil em 2014 [39] e a análise de um ícone díptico de madeira da Transilvânia em 2013 [40].

1.3 Referências

- [1]. Dicionário Aurélio online (<https://www.dicio.com.br/>) [acessado em 03/03/20], Disponível em <https://www.dicio.com.br/policromia/>
- [2]. Mattos, H, Abreu, M, & Guran, M. Por uma história pública dos africanos escravizados no Brasil. *Revista Estudos Históricos*, 2014, 27(54), 255-273.
- [3]. Barata C, Caracterização De Materiais E De Técnicas De Policromia Da Escultura Portuguesa Sobre Madeira De Produção Erudita E De Produção Popular Da Época Barroca, Dissertação [Mestrado em Química] Universidade de Lisboa, Portugal, 2008
- [4]. Felix, VDS., Calza, C, Lopes, RT, & Freitas, RP, EDXRF analysis of sculptures on polychrome wood. [2015 International NuclearAtlantic Conference -INAC 2015São Paulo,SP, Brazil, October 4-9, 2015, Associação Brasileira De Energia Nuclear-Aben]
- [5]. Mangucci C, Sandu ICA, Manhita A, Cardoso AM, Dias L, A Comparative Multi-Analytical Study Of The Polychromy And Gilding In Two Baroque Altarpieces Of Evora, Portugal. *ECR- Studies in Conservation & Restoration*, 2015, (7). p. 52-71
- [6]. Sandu, ICA, Murta, E, Veiga, R, Muralha, VSF, Pereira, M, Kuckova, S, Busani, T, An innovative, interdisciplinary, and multi-technique study of gilding and painting techniques in the decoration of the main altarpiece of Miranda do Douro Cathedral (XVII-XVIIIth centuries, Portugal). *Microscopy Research and Technique*, 2013. 76(7), p. 733-743

- [7]. Barata C, Carballo J, Cruz AJ, Coroado J; Araújo ME, Mendonça MH, Caracterização através de análise química da escultura portuguesa sobre madeira de produção erudita e de produção popular da época barroca. *Quim. Nova*, 2013, 36 (1), p. 21-26.
- [8]. Gómez, BA., Parera, SD., Siracusano, G., & Maier, M. S. Integrated analytical techniques for the characterization of painting materials in two South American polychrome sculptures. *e-Preserv Sci*, 2010, 7, 1-7.
- [9]. Jansin, HW, Janson, A F, *Historia da Arte*, 2ª edição, Editora Martins Fontes, 1996, p. 250.
- [10]. Bardi PM, *História da Arte Brasileira*, São Paulo, Nova Cultural, 1986, p. 103-142
- [11]. Souza LAC, *Evolução da Tecnologia de Policromia nas Esculturas em Minas Gerais no Século XVIII: O interior inacabado da Igreja Matriz de Nossa Senhora da Conceição, em Catas Altas do Mato Dentro, um monumento exemplar*, Belo Horizonte, Tese [Doutorado em Química], UFMG, Minas Gerais, 1996
- [12]. Miguel EN, *As torres das igrejas matrizes de Catas Altas e Itabirito em Minas Gerais. Monografia [conclusão de especialização *latu sensu*]*, Instituto De Filosofia, Artes E Cultura da Universidade Federal De Ouro Preto, Ouro Preto, 2016.
- [13]. Sandu, ICA, et al. Cross-section and staining-based techniques for investigating organic materials in painted and polychrome works of art: a review, *Microscopy and Microanalysis*, 2012, 18(4), p. 860-875.
- [14]. Toledo BL, *Esplendor do Barroco Luso-brasileiro*, São Paulo, Ateliê Editorial, 2012, capítulos 1 e 11.
- [15]. Vandenabeele, P, Edwards, HG, Moens, LA, Decade of Raman spectroscopy in art and archaeology. *Chemical reviews*, 2007, 107(3), 675-686.
- [16]. Dedavid, BA, Gomes, CI, Machado, G, *Microscopia eletrônica de varredura: aplicações e preparação de amostras: materiais poliméricos, metálicos e semicondutores*. EdIPUCRS. 2007
- [17]. Newbury, DE, Ritchie, NW, Is Scanning Electron Microscopy/Energy Dispersive X-ray Spectrometry (SEM/EDS) Quantitative?, *Scanning* 2012, 00, p.1-28
- [18]. Stodulski, LP, Dorge VJ. Analysis of materials from a late 15th-early 16th century polychromed wood sculpture, *MRS Online Proceedings Library Archive*, 1990, 185
- [19]. Feller R L, *Studies in the History of Art*, vol. 5, pp. 54-74, 1973.
- [20]. Hultman JD, X-ray diffraction/EDXA/SEM: A more comprehensive approach to pigment characterization, *The Institute Of Paper Chemistry, Appleton, Wisconsin, Ipc Technical Paper Series*, 1975, 13.
- [21]. Schreiner, M, Melcher, M, Uhler, K, Scanning electron microscopy and energy dispersive analysis: applications in the field of cultural heritage, *Analytical and Bioanalytical Chemistry* 2007, 387(3), 737-747.
- [22]. Kazarian, SG, KL Andrew Chan. Micro-and macro-attenuated total reflection Fourier transform infrared spectroscopic imaging, *Applied spectroscopy*, 2010, 64(5) 135A-15
- [23]. de Faria DLA, em um artigo publicado pelo QuímicaViva - CRQ-IV, acessado em 12/01/2020. Disponível em: http://www.crq4.org.br/default.php?p=texto.php&c=quimica_viva
- [24]. Mendoza Cuevas, A Microanálisis de capas pictóricas en esculturas policromadas, *Nucleus* 2008, 44, 34-42.

- [25]. Sandu, ICA., Luca, C, Sandu, I, Vasilache, V, Hayashi, M, Authentication of the Ancient Easel/Paintings Through Materials Identification from the Polychrome Layers. rev. Chim. (bucureti), 2008, vol 59, nº. 8.
- [26]. Grasselli, JG. FTIR in the Service of Art Conservation, Analytical Chemistry, 1983, 55(8), p.874-880.
- [27]. Guineau, B, Microanalysis of painted manuscripts and of colored archeological materials by Raman laser microprobe, Journal of Forensic Science, 1984, 29(2), p. 471-485..
- [28]. Freitas, RP, et al. Analysis of a Brazilian baroque sculpture using Raman spectroscopy and FT-IR, Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 2016, 154, p.67-71.
- [29]. Bratu, I, et al. A transylvanian diptych wooden icon: Wooden support and painting materials investigations, Rev. Chim 2013, 64(5), p.524-528.
- [30]. Freitas, RP, et al. Analysis of a Brazilian baroque sculpture using Raman spectroscopy and FT-IR, Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 2016, 154, p.67-71.
- [31]. De Faria, DLA. Edwards, H. G. M. Pitfalls in Raman Spectroscopy Applied to Art and Archaeology: A Practical Survival Guide for Non-specialists. In: Raman Spectroscopy in Archaeology and Art History. 2018. p. 314-343.
- [32]. Clark, RJ, Dines, TJ, Resonance Raman spectroscopy, and its application to inorganic chemistry. New analytical methods (27). Angewandte Chemie International Edition in English, 1986, 25(2), p.131-158
- [33]. Cialla, D, März, A, Böhme, R, Theil, F, Weber, K, Schmitt, M, Popp, J, Surface-enhanced Raman spectroscopy (SERS): progress and trends. Analytical and Bioanalytical Chemistry, 2012, 403(1), p.27-54.
- [34]. Le Ru E, Etchegoin P, Principles of Surface-Enhanced Raman Spectroscopy, Grã Britania, Elsevier, 2009
- [35]. Smith, DC, A review of the non-destructive identification of diverse geomaterials in the cultural heritage using different configurations of Raman spectroscopy. Geological Society, London, Special Publications, 2006, 257(1), p.9-32.
- [36]. Clark, RJH, Mirabaud S. Identification of the pigments on a sixteenth century Persian book of poetry by Raman microscopy, Journal of Raman Spectroscopy, 2006, 37(1-3), p.235-239
- [37]. Shearer, JC, et al. FTIR in the service of art conservation, Analytical Chemistry 1983, 55(8), p.874-880.
- [38]. Giorgi, L, Nevin, A, Nodari, L, Comelli, D, Alberti, R, Gironda, M, et al. In-situ technical study of modern paintings part 1: The evolution of artistic materials and painting techniques in ten paintings from 1889 to 1940 by Alessandro Milesi (1856–1945). Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 2019, 219, p. 530-538.
- [39]. Elias LMA; Souza LAC; Santos AFB. Antônio Francisco Lisboa e o Conjunto Escultórico Dos Passos Da Via-Sacra Do Santuário Do Senhor Bom Jesus De Matosinhos Em Congonhas, Minas Gerais – Dados Históricos, Aspectos Iconográficos e Técnicas da Fatura Do Escultor: Antônio Francisco Lisboa, mestre Aleijadinho e os aspectos da fatura do conjunto escultórico dos Passos de Congonhas. In: IX Colóquio Luso-Brasileiro de História da Arte em homenagem aos 200 anos da morte de Antônio Francisco Lisboa - o Aleijadinho, 2014
- [40]. Bratu, I, Moldovan, Z, Kacso, I, Marutoiu, C, Trosan, L, & Marutoiu, V. C. A transylvanian diptych wooden icon: Wooden support and painting materials investigations. Rev. Chim, 2013, 64, p.524-528.

2. Objetivos

Este trabalho está inserido em um contexto amplo que objetiva a investigação de bens culturais especificamente através de técnicas não destrutivas e não invasivas, especialmente a microscopia Raman. Essa Dissertação tem, portanto, por objetivos:

- Analisar amostras de carnação de estátuas de santos, anjos e figuras antropomórficas do século XVIII da Igreja Matriz de Nossa Senhora da Conceição em Catas Altas do Mato Dentro (MG) com técnicas não invasivas e não destrutivas.
- Comparar os resultados obtidos por este estudo com os dados da literatura para obras equivalentes de artistas portugueses e brasileiros do século XVIII.
- Discutir eventuais diferenças nos resultados em termos de técnicas e materiais empregados, com o propósito de verificar se os pintores brasileiros seguiam as mesmas práticas dos europeus ou se havia adaptações.
- Comparar e discutir os resultados obtidos com os da literatura acerca da tonalidade das carnações, visando verificar se há alguma evidência química ou física de que as brasileiras sejam diferentes (mais escuras) que as portuguesas.

3 Material e Métodos

3.1 Material

Os objetos desta Dissertação são cortes estratigráficos (estratigrafias) de carnações provenientes de policromias em madeira da Igreja Matriz de Nossa Senhora da Conceição em Catas Altas do Mato Dentro, MG. Constituem-se em pequenos fragmentos (0,5 a 1,5 mm) de camadas da policromia característica das obras, que foram coletadas pelo Prof. Dr. Luiz Antônio Cruz Souza como parte de seu Doutorado em 1996 [1]; tais amostras estão detalhadas na Tabela 1. Os fragmentos foram coletados de locais considerados menos aparentes ou removidos de pontos em que já havia um descolamento da pintura na obra com o propósito de minimizar o impacto estético da amostragem. As amostras investigadas nessa Dissertação que foram coletadas da Igreja Matriz de Nossa Senhora da Conceição (Catas Altas do Mato Dentro, MG) estão na forma de fragmentos acondicionados em *ependorfs* e também embutidos em resina poliéster da marca Caroplastic (Carolina Biological Supply Co., USA).

Tabela 3.1: Descrição das amostras de carnação coletadas da Igreja Matriz de Nossa Senhora da Conceição (Catas Altas do Mato Dentro, MG) investigadas nessa Dissertação

Nome da Amostra	Observações iniciais *	Localização
Ca026	Fragmento com acabamento escuro (parte externa). O acabamento escuro se refere à camada número 5. Carnação completa. Branco como camada final	Altar São Gonçalo, perna direita do Atlante.
Ca030	Há fragmento com acabamento creme (característico de carnações). Branco como camada final.	Altar São Gonçalo, rosto do anjinho à direita acima da porta do sacrário.
Ca039	Carnação completa com a face mais escura da carnação externa.	Altar Santa Ana, braço do Atlante embaixo à direita.
Ca045	Carnação completa com acabamento escuro da carnação.	Altar Santa Ana, Pé do Atlante.
Ca089	Carnação completa com acabamento escuro	Altar Santo Antônio, Atlante da coluna à esquerda, carnação ao lado da rachadura na lateral do braço direito.
Ca121	Carnação incompleta, só tem carnação (parte avermelhada) – parece uma repintura, porque esta camada é aplicada sobre perdas da carnação.	Altar Nossa Sra. Da Assunção, rosto do Atlante de baixo, à esquerda.
Ca126	Carnação completa – o pedaço mais fino é a última camada.	Altar Nossa Sra. Da Assunção, São Lucas – dedo mínimo
Ca049	Carnação completa com carnação clara.	Altar Santa Ana, rosto do anjo à direita da porta do sacrário.

*observações contidas na documentação das amostras que constam na referência [1]

Por já terem sido submetidas à análise por SEM, as amostras de estratigrafia Ca026 e Ca045 apresentavam recobrimento de uma fina camada de carbono e para o seu lixamento e polimento foi usada lixa d'água 2500 (norma JIS - Japanese Industrial Standards) que tem grãos de carbeto de silício com tamanho médio de 6,60 μm .

Para as análises de SEM-EDS foi utilizada fita dupla-face de carbono (8 mm x 20 m) da marca Ted Pella, Inc. para a fixação dos cortes estratigráficos nos suportes (*stubs*).

3.2 Preparação das amostras

Nos cortes estratigráficos das carnações não foi necessário nenhum tipo de preparação de amostra para as análises, a não ser no caso das duas amostras Ca026 e Ca45, citadas anteriormente, que foram lixadas, polidas e limpas com jato de N₂ para as análises de Microscopia Raman e FTIR.

Os cortes estratigráficos foram analisados por Microscopia Raman inicialmente usando linhas laser nos comprimentos de onda de 785 nm e 632,8 nm. Em seguida foram feitas análises de microscopia FTIR utilizando o modo de ATR (cristal de Ge) e, por fim, foram feitas análises de SEM-EDS para a obtenção de informações morfológicas e químicas; mapas de distribuição dos elementos presentes foram obtidos para cada amostra.

Os fragmentos foram analisados por Microscopia Raman com linha laser no comprimento de onda de 785 nm.

3.3 Instrumentação

Para a medição das camadas dos cortes estratigráficos foi utilizado um estereoscópio Nikon SMZ645 com câmera acoplada, com magnificação máxima de x400 complementado com o uso do programa integrado à câmera (Mias2008, versão 2.2).

Os espectros Raman foram obtidos utilizando o microscópio Raman Renishaw inVia Reflex com linhas laser de excitação em 785 nm (laser de diodo, Renishaw) e 632,8 nm (He-Ne, Renishaw), equipado com câmera CCD (Renishaw, 600 x 400 pixels) termoelettricamente refrigerada, rede de difração de 1200 linhas/mm e acoplado a um microscópio Leica modelo DM2500 M. Um microscópio Raman Renishaw System 3000 com linha laser em 632,8 nm (He-Ne, Renishaw) também foi utilizado em algumas análises bem como um microscópio

Raman Renishaw inVia Qontor com linha laser de excitação em 785 nm (laser de diodo, Renishaw) equipado com câmera CCD Centrus (Renishaw, 1024 x 256 pixels) termoeletricamente refrigerada, rede de difração de 1200 linhas/mm e acoplado a um microscópio Leica modelo DM2500 M.

As sondagens das amostras foram feitas usando uma objetiva Leica x100 (abertura numérica NA 0,85) e Olympus x50 (NA 0,75) e a potência do laser na amostra foi mantida tipicamente abaixo de 2 mW com alta confocalidade de maneira a evitar a degradação das amostras. Especificamente no caso da amostra Ca026, para a qual o foco dinâmico era essencial, utilizou-se um microscópio Raman Renishaw inVia Qontor e objetiva Olympus x50 (NA 0,80) com tempo de exposição de 3 segundos e potência de laser de 1,5 mW; para a criação dos mapas químicos foi utilizada a opção por seleção de banda com o sinal até a linha base, onde foi selecionada uma pequena faixa de números de onda onde cada banda característica das substâncias de interesse se localizava. A análise foi feita no Laboratório de Aplicações da Renishaw Latino Americana Ltda. (Alphaville, São Paulo).

Os espectros de ATR-FTIR foram obtidos utilizando o microscópio FTIR modelo LUMOS, da Bruker com objetiva de ATR (cristal de Ge), fonte de IR de cerâmica (Globar), com ótica de seleneto de zinco e dotado de detector de MCT (Mercury Cadmium Telluride), fotocondutor de alta sensibilidade resfriado com nitrogênio líquido. A resolução espectral foi de 4 cm⁻¹ e o software usado na aquisição dos espectros foi o OPUS versão 7.2 (Bruker). A objetiva usada tinha magnificação de x64 e NA 0,40, enquanto a objetiva de ATR (NA 0,60) fornece magnificação de x256.

Foi utilizado também um espectrômetro de FTIR Vertex 80v da Bruker com objetiva de ATR (cristal de Ge), com fonte de IR de cerâmica (Globar), com ótica de KBr e dotado de detector de DLaTGS que opera em temperatura ambiente. Os dados de microscopia FTIR

obtidos nesse equipamento empregaram um microscópio HYPERION 2000 também da Bruker, dotado de detector MCT (Mercury Cadmium Telluride, 600 a 12000 cm^{-1}) refrigerado com nitrogênio líquido. A resolução espectral foi de 4 cm^{-1} e o software usado na aquisição dos espectros foi o OPUS versão 7.2 (Bruker). A objetiva utilizada foi a de ATR de x20 (NA 0,60).

O espectro da resina de embutimento foi obtido utilizando espectrômetro no infravermelho Alpha I da Bruker com acessório Platinum ATR com cristal de ATR de diamante. A ótica é de KBr, fonte Global e detector DTGS.

Nas análises por SEM-EDS foi utilizado um microscópio eletrônico FEI modelo Quanta FEG 650, pertencente ao Laboratório de Caracterização Tecnológica (LCT) do Departamento de Engenharia de Minas e de Petróleo da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. As micrografias SEM-EDS foram obtidas sem a necessidade de recobrimento com substância condutora.

Os espectros Raman e FTIR foram analisados utilizando o programa Grams/AI (Thermo Fisher Sci.) aplicando, quando necessário, correções de linha base usando polinômios de quarto a sexto grau, e alisamento dos espectros usando o método de Savitsky-Golay com 11 pontos. Nas análises estatísticas por agrupamento hierarquizado (HCA) e Resolução Multivariada de Curvas (MCR) foi utilizado o programa Unscrambler® X.10 usando como método para medida de distâncias o *Hierarchical Complete-linkage* para o HCA.

3.4 Referência

- [1]. Souza LAC, Evolução da Tecnologia de Policromia nas Esculturas em Minas Gerais no Século XVIII: O interior inacabado da Igreja Matriz de Nossa Senhora da Conceição, em Catas Altas do Mato Dentro, um monumento exemplar, Belo Horizonte, Tese [Doutorado em Química], UFMG, Minas Gerais, 1996

4 Resultados

4.1 Amostra Ca026

4.1.1 Microscopia Ótica e Eletrônica

As análises começaram com a documentação da amostra por microscopia eletrônica de varredura (SEM) em modo de retroespalhamento (BSE) e microscopia ótica com luz branca como mostrado na Figura 4.1a e 4.1b, respectivamente. As camadas da estratigrafia estão representadas por C1-C4, começando pela camada mais interna (próxima da madeira), que seria a primeira camada de preparação, C1, até a camada mais externa (camada em contato com o ar), que seria a camada pictórica, C4.

A diferenciação das camadas pode ser feita por alterações de contraste ou granulação; na micrografia por BSE a diferenciação ocorre pelo contraste (preto, cinza e branco) que é dado pelo número atômico dos elementos presentes na amostra. Assim, na Figura 4.1a as áreas escuras (preto e cinza escuro) estão relacionadas os números atômicos baixos (pequeno retroespalhamento), e as áreas claras (branco e cinza claro) referem-se a elementos com números atômicos altos (intenso retroespalhamento). Neste sentido, as camadas C1 e C2 puderam ser diferenciadas. Na micrografia eletrônica a camada C3 tem menos contraste com a camada C2 dificultando a sua percepção, mas observando comparativamente com a imagem de luz branca ainda consegue-se discriminá-las.

Observa-se também pela Figura 4.1b que as camadas são irregulares em sua espessura conforme é mostrado na Tabela 4.1. As espessuras foram obtidas da micrografia mostrada na Figura 4.1a, mas a micrografia de luz branca mostra resultados semelhantes.

Figura 4.1: Imagens de microscopia da amostra Ca026. (a) Micrografia eletrônica (BSE). (b) Micrografia da mesma região com luz branca.

Tabela 4.1: Espessuras das camadas presentes na amostra Ca026

Camada	Espessura/ μm
C1	122 - 260
C2	159 - 133
C3	26 - 42
C4	26 - 53

4.1.2 SEM-EDS

Os mapas de distribuição espacial obtidos por SEM-EDS dos elementos químicos presentes na amostra Ca026 são mostrados na Figura 4.2. Nela observa-se que a distribuição de Si e Sr para a amostra Ca026 é igual, pois as energias dos raios X característicos da linha $L\alpha$ do Sr (1,80 eV) e da linha $K\alpha$ do Si (1,74 eV) são bastantes próximas.

Figura 4.2: Mapa de distribuição espacial dos elementos químicos detectados na amostra Ca026 por SEM-EDS, micrografia eletrônica (BSE) e ótica estão também incluídas para comparação.

Ainda na Figura 4.2 pode-se observar que nas camadas C1 e C2 há a presença de Ca, S e O majoritariamente. A camada do bolo, C3, apresenta Si, Al, K e Fe. A camada C4, pictórica, apresenta Ca, S, Pb, Fe e Hg majoritariamente.

Resultados anteriores da literatura [1] sugerem a presença de sulfato de cálcio nas camadas C1 e C2, argila (bolo) na camada C3 e elementos químicos comumente encontrados em pigmentos na camada pictórica (C4). Os resultados aqui reportados estão em concordância com essa descrição. Especificamente, no caso da camada pictórica os elementos químicos aqui detectados sugerem a presença de óxido de ferro, sulfato ou carbonato de cálcio (como carga e/ou diluente), sulfeto de mercúrio (HgS, pigmento vermelho) e óxido de chumbo (massicot ou litargírio) ou branco de chumbo.

Conforme foi discutido na Introdução o bolo é uma argila: um aluminossilicato (caulim, por exemplo), óxido de ferro (que dá a cor de ocre a vermelho e que pode ser adicionado propositalmente ou ser impureza da argila) e aglutinantes ou colas (como óleo de linhaça e cola de pele animal, por exemplo).

A Figura 4.3 mostra o espectro EDS de uma região representativa de todas as camadas observadas na Figura 4.1a.

Figura 4.3: Espectro de EDS dos elementos químicos detectados na amostra Ca026. (a) Espectro total. (b) Detalhe do espectro

Além do Mapa químico mostrado na Figura 4.2, foram feitas análises pontuais por EDS (BSE) em uma área entre C3 e C4 (Figura 4.4). Os pontos que foram analisados estão indicados numericamente em vermelho na Figura abaixo.

Figura 4.4: Micrografia eletrônica obtida por BSE de uma região da amostra Ca026 mostrando os pontos que foram analisados por EDS.

Inicialmente a disposição das camadas seguiu o que foi observado sob o microscópio ótico de luz branca e a literatura [1]. Contudo, com a microscopia eletrônica percebeu-se que havia mais camadas acima da camada C4 que até então era considerada a mais externa (pontos 4 e 5 na Figura 4.4). Acima da camada C4 foi identificada outra camada com cerca de 3 μm de espessura média na qual se localiza o ponto 3 mostrado na Figura 4.4. Acima dela foi observada outra camada um pouco mais espessa (ca. 9 μm de espessura média) constituída por elementos químicos mais leves como evidenciado pela cor cinza escuro que exhibe a camada que contém o ponto 2. Por fim, uma camada mais externa de aproximadamente 4 μm de espessura é claramente notada na micrografia mostrada na Figura 4.4. Essas novas camadas foram identificadas, respectivamente, como C5, C6 e C7.

A Tabela 4.2 mostra os elementos presentes em cada ponto analisado na amostra Ca026. Os espectros de EDS dos pontos 1 a 6 indicados na Figura 4.4 não foram mostrados.

Tabela 4.2: Análise ilustrativa das áreas enumeradas na Fig. 4.4

Pontos	C	O	Mg	Al	Si	S	Cl	K	Ca	Ti	Fe	Pb
1	54	16	-	7,4	2,9	1,8	-	-	6,6	-	3,3	7,6
2	66	20	-	0,6	0,8	1,5	-	-	5,3	-	-	6,2
3	49	18	0,5	1,4	1,2	1,9	2,3	-	8,5	-	-	17
4	19	13	-	0,2	-	-	0,8	-	4,9	-	-	62
5	34	32	-	-	25	1,6	-	-	4,4	-	-	3,6
6	-	35	-	15	16	5,5	0,6	1,1	12	1,2	5,1	9,0

Assim como no caso do XRF (Espectroscopia de Fluorescência de Raios X), a análise por SEM-EDS não permite a identificação direta das substâncias presentes, apenas dos elementos químicos. A detecção de carbono poderia indicar a presença de carbonato de cálcio e/ou carbonato básico de chumbo (branco de chumbo), mas também poderia estar associado a compostos orgânicos como aglutinantes, por exemplo, o mesmo ocorrendo com o oxigênio. Magnésio, silício e alumínio corresponderiam a algum aluminosilicato do bolo; o enxofre poderia indicar tanto a presença de sulfeto de mercúrio (vermelhão) como de sulfato de cálcio; o cálcio poderia vir do carbonato e do sulfato de cálcio; Fe viria do óxido de ferro (hematita); chumbo poderia indicar a presença de carbonato básico de chumbo e mercúrio viria do sulfeto de mercúrio.

4.1.3 Microscopia Raman

A espectroscopia Raman, ao contrário do SEM-EDS permite a identificação direta de substâncias e por esse motivo foram obtidos espectros de vários pontos em cada camada usando um microscópio Raman. Durante as análises houve dificuldade de identificar com

luz branca as camadas C1 e C2 (gesso grosso e gesso fino, respectivamente) por causa da falta de contraste nas condições experimentais dadas.

Nas camadas C1 e C2 (camadas de preparação) as bandas mais intensas localizavam-se em 1017 (CaSO_4 anidro) e 1008 cm^{-1} ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), respectivamente [5][7] como mostrado na Figura 4.5. As outras bandas de CaSO_4 não são observadas devido ao alto fundo de luminescência, fazendo que somente fossem visíveis as bandas mais intensas de cada substância.

Nos espectros pode-se observar um *ripple*, isto é, uma ondulação ou batimento principalmente na região de baixo número de onda (de 100 a 600 cm^{-1}), que é mais evidente devido ao fundo de luminescência. Esse batimento é devido à interferência da luz que ocorre nos filtros Rayleigh.

Figura 4.5: Espectros Raman (785 nm) obtidos das camadas C1 e C2 da amostra Ca026.

Na camada C3 (bolo), foi identificada hematita (226, 292 e 408 cm^{-1}) e entre C2 e C3 foi encontrado vermelhão (253, 286 e 342 cm^{-1} [5][7] (Figura 4.6). O pico em 861 cm^{-1} não foi atribuído.

Figura 4.6: Espectros Raman (785 nm) obtidos da camada C3 da amostra Ca026.

Por fim, na camada C4 foi encontrado CaCO_3 (156, 281, 714 e 1087 cm^{-1}), carbono usado como recobrimento para análises anteriores de SEM-EDS realizadas (1337 e 1581 cm^{-1}) e $(\text{PbCO}_3)_2 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$ (1050 e 1055 cm^{-1} , branco de chumbo) [5][7] (Figura 4.7).

Figura 4.7: Espectros Raman (785 nm) obtidos da camada C4 da amostra Ca026.

4.1.4 Análise Morfológica acoplada à Microscopia Raman

A identificação de vermelhão fora da camada de pigmentação e de branco de chumbo na resina de embutimento sugere que pode ter ocorrido contaminação das camadas seja na confecção da policromia, seja na preparação do corte estratigráfico (durante o lixamento e polimento). Por esse motivo, somente no caso da amostra Ca026 foi feita uma análise morfológica em conjunto com o mapeamento Raman. Utilizou-se um microscópio Raman Renishaw Qontor que tem sistema de foco dinâmico com o qual, antes de realizar o mapeamento espectroscópico, é possível obter uma micrografia tridimensional com luz branca da amostra. Esse ensaio foi realizado no Laboratório de Aplicações da Renishaw Latino Americana Ltda., que gentilmente disponibilizou o equipamento (Figura 4.8).

Figura 4.8: Micrografia de luz branca mostrando a área (retângulo branco) da amostra Ca026 da qual foram obtidas as imagens Raman e as informações topográficas.

Através da Figura 4.9 pode-se ver que no local onde termina a resina de embutimento e começa a amostra Ca026, na parte superior à direita da figura, existe uma depressão (área em preto). Também se observam depressões circulares e periódicas na estratigrafia (em preto e vermelho) de dimensões de 80 x 80 μm e 10 μm de profundidade causada pelo contato do cristal de ATR de análises anteriores de FTIR.

Figura 4.9: Relevo da amostra Ca026 obtida com microscópio Renishaw Qontor. Escala de cores falsas: áreas em preto são vales e áreas em branco são picos.

Com esta técnica foi possível mapear onde estão presentes substâncias como branco de chumbo, carbonato de cálcio, gesso grosso e gesso fino, associando-os à morfologia da amostra. Nas Figuras 4.10 a 4.13 são mostrados os mapas químicos das substâncias citadas acima.

Figura 4.10: Mapa de distribuição de branco de chumbo (rosa) e imagem de microscopia no visível e relevo da amostra Ca026.

Figura 4.11: Mapa de distribuição de CaCO_3 (amarelo) e imagem de microscopia no visível e relevo da amostra Ca026.

Figura 4.12: Mapa de distribuição de gesso grosso (azul claro) e fino (azul escuro) e imagem de microscopia no visível e relevo da amostra Ca026.

Ao observar a Figura 4.10 é possível ver que há branco de chumbo no interior da depressão entre a resina e a estratigrafia, sugerindo que ocorreu mobilidade das partículas do fragmento de pintura durante a preparação da estratigrafia. A Figura 4.13 apresenta essa região com maior detalhe.

Figura 4.13: Imagem mesclada com escala do relevo (branco até o preto/transparente) com a presença de branco de chumbo (rosa).

4.1.5 Microscopia ATR-FTIR

Os espectros de absorção no infravermelho são mais complexos que os de Raman, principalmente por causa da intensa absorção de grupos OH ou de água e pela presença de bandas de combinação e sobretons. Apesar disso, foi possível identificar algumas substâncias que já foram observadas por espectroscopia Raman, como mostrado na Tabela 4.2.

Como discutido no Capítulo III (Material e Métodos), 4 linhas da superfície da amostra foram analisadas e de cada uma delas foram obtidos 10 espectros (Figura 4.14). Nas Figuras 4.15 a 4.18 são mostrados os espectros obtidos.

Figura 4.14: Pontos de onde foram obtidos os espectros μ ATR-FTIR da amostra Ca026

Tabela 4.3: Substâncias identificadas por μ ATR-FTIR e respectivas bandas características*

Camadas	Substância	Número de onda (cm^{-1})
C4 (linha 1)	Branco de chumbo (PbCO_3) $_2$ · $\text{Pb}(\text{OH})_2$	851, 701, 681
	Carbonato de cálcio (CaCO_3)/calcita	1792, 874, 711
	Caulim	3696, 3620
C3 (linhas 1 e 2)	Gesso fino ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)	1684, 1618, 667
C2 (linhas 1 e 2)	Gesso fino ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)	1684, 1618, 667
C1 (linha 3 e 4)	Gesso fino ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)	1681, 1619

*Atribuição feita de acordo com a referência [8]

Figura 4.15: Espectro de absorção no IR (μ ATR-FTIR) representativo dos pontos da linha 1 e o espectro da resina de embutimento (em vermelho) da amostra Ca026.

Nos espectros mostrados nas Figuras 4.15 e 4.18 vê-se a clara presença da resina de embutimento (resina de poliéster usada no preparo das estratigrafias) com bandas características em 2936, 1721, 1599, 1580, 1489, 1449, 1379, 1284-1257, 1161, 1139, 1118, 1066, 1039, 846, 798, 765, 743 e 700 cm^{-1} (em vermelho).

Na região de altos números de onda (4000-2500 cm^{-1}) as diferenças entre os espectros do fragmento de pintura e o da resina aparecem em 3531, 3398 e 2849 cm^{-1} , além da banda larga centrada em ca. 3535 cm^{-1} , provavelmente devido a grupos OH ou H₂O interagindo através de ligações de hidrogênio. Já na região entre 600 e 1900 cm^{-1} , as bandas em 1641, 1532 (ombro) e 1397 cm^{-1} não correspondem à resina de embutimento, nem às substâncias inorgânicas atribuídas (Tabela 4.3) e por serem espectros registrados em camadas próximas à superfície externa do fragmento, podem conter contribuições de verniz eventualmente aplicadas sobre a pintura. Foi feita uma análise estatística que será apresentada mais à frente para discutir a presença ou não desse verniz.

Figura 4.16: Espectros de absorção no IR (μ ATR-FTIR) representativos dos pontos da linha 2 da amostra Ca026

Já na linha 2 (Figuras 4.16) o padrão espectral é completamente diferente da resina de embutimento; na Figura só são mostrados os pontos onde os espectros se mostraram diferentes entre si.

Figura 4.17: Espectros de absorção no IR (μ ATR-FTIR) representativos dos pontos da linha 3 da amostra Ca026.

Na linha 3 (Figuras 4.17) o padrão espectral é completamente diferente da resina de embutimento, sendo bem semelhante ao da linha 2.

Figura 4.18: Espectros de absorção no IR (μ ATR-FTIR) representativos dos pontos da pontos linha 4 da amostra Ca026.

Na linha 4 (Figura 4.18) é possível observar o padrão espectral da resina de embutimento ($1721, 1380, 1260, 1119, 1065, 742$ e 701 cm^{-1}), espectro em vermelho. Os espectros em verde e azul mostram uma evolução do espectro da resina para o espectro em preto, que é semelhante ao da linha 2.

Foi feito um tratamento estatístico de Resolução Multivariada de Curvas (MCR) com os resultados de μ ATR-FTIR obtidos.

A Figura 4.14 mostra a superfície da amostra Ca026 e os pontos de onde foram obtidos espectros para mapeamento químico. Na Figura 4.19 está o resultado do processamento desses espectros através da Resolução Multivariada de Curvas (MCR) que gera componentes independentes (espectros) que compõem em graus variados os espectros de cada ponto.

Figura 4.19: Resultados obtidos por MCR considerando 5 componentes. O gráfico na parte superior à esquerda mostra as contribuições de cada componente aos espectros obtidos (uma barra para cada espectro: da esquerda para direita estão os pontos de 1 a 10 da linha 1, seguidos dos pontos de 1 a 10 da linha 2 e assim por diante). A imagem da parte superior à direita mostra os espectros dos 5 componentes e os gráficos da parte inferior apresentam os resíduos e mostram a validade da abordagem. Resina de embutimento (verde), carbonato (azul escuro), caulim (marrom), Gesso fino (azul claro) e gesso grosso (vermelho).

No diagrama de barras da Figura 4.19 é possível notar que a resina de embutimento (em verde) é detectada nas camadas em contato com a resina; carbonatos (azul escuro) são detectados na camada pictórica (10 primeiras barras à esquerda), assim como caulim (marrom) porque a camada com o bolo está englobada na linha 1. Gesso fino (azul claro) e gesso grosso (vermelho) tem a contribuição majoritária nos espectros obtidos das camadas de preparação.

Ao final das medidas para o mapeamento por μ ATR-FTIR observou-se que havia um pequeno dano no cristal de ATR da objetiva empregada; como o microscópio havia sido gentilmente cedido pela Bruker Optiks por um período limitado, não houve a possibilidade de reposição do cristal e repetição das medidas. Com a instalação do microscópio Hyperion 2000 acoplado a espectrômetro Vertex 80V no final de 2019 foi possível a repetição das medidas em apenas uma das amostras e escolheu-se a Ca026 porque era a que tinha o conjunto mais completo de resultados.

Com o objetivo de obter informações de camadas individuais, as áreas sondadas tinham dimensão 10x10 μm ; com o Lumos as áreas foram de 80x80 μm , maiores, portanto que a espessura das camadas, o que gerava informações de mais de uma camada simultaneamente e também dificultava a detecção de vernizes no topo da camada pictórica, por serem bem mais finas do que isso (10 μm ou menos).

A Figura 4.20 abaixo exemplifica o procedimento adotado; uma matriz de 5 pontos (áreas de 10x10 μm cada) de largura por 20 de altura foi analisada (imagem no topo da figura, à direita) e a resolução espectral foi de 4 cm^{-1} . Para a geração dos mapas químicos mostrados a seguir foram escolhidos pontos na área sondada para os quais já se sabia previamente qual a substância química predominante e dos respectivos espectros foram obtidas as áreas de bandas características dessas substâncias de interesse; o procedimento foi repetido para todas as substâncias presentes. No caso da Figura 4.20, o ponto escolhido está assinalado em cinza, aproximadamente no meio da área sondada (imagem na parte superior, à direita) e o espectro correspondente é mostrado na parte inferior da Figura e nele está hachurada em azul a janela espectral usada para produzir o mapa químico mostrado na parte superior à esquerda.

Figura 4.20: Os resultados obtidos por meio do microscópio FTIR Hyperion estão esquematizados na figura. Na parte superior à direita está a área sondada na amostra (5 x 20 pontos de 10x10 μm cada); o círculo em cinza corresponde a um ponto específico, cujo espectro é mostrado na parte inferior da figura. A área hachurada em azul é a janela espectral escolhida para construir o mapa químico mostrado na imagem da parte superior à esquerda e corresponde ao grupo sulfato, proveniente do gesso.

Além da banda característica de íons sulfato, o mesmo procedimento foi empregado para a banda características de carbonato (ao redor de 1400 cm^{-1}), caulim (ca. 1000 cm^{-1}), resina (ca. 1720 cm^{-1}) e proteína (ca. 1650 cm^{-1}) e os respectivos mapas químicos estão mostrados nas Figura 4.21 a Figura 4.25.

Figura 4.21: Mapas de distribuição química de íons sulfato na área sondada, considerando a janela espectral referente à banda em ca. 1100 cm^{-1} , característica desse íon na matriz estudada. A imagem à esquerda corresponde ao mapa tridimensional e a da direita à distribuição bidimensional

Figura 4.22: Mapa de distribuição química do íon carbonato na área sondada, empregando a área sob a banda em ca. 1400 cm^{-1} , característica desse íon na matriz estudada.

Figura 4.23: Mapa de distribuição química de caulim na área sondada, empregando a área sob a banda em ca. 1000 cm^{-1} , característica desse aluminossilicato na matriz estudada.

Figura 4.24: Mapa de distribuição química de proteína na área sondada, empregando a área sob a banda em ca. 1650 cm^{-1} , característica dessa substância na matriz estudada.

Figura 4.25: Mapa de distribuição química de proteína na área sondada, empregando a área sob a banda em ca. 1650 cm^{-1} , característica dessa substância na matriz estudada.

As imagens mostradas acima são compatíveis com os resultados obtidos para essa amostra: a distribuição de sulfato está em acordo com o uso de gesso grosso e fino nas camadas de preparação da policromia (apesar de não serem diferenciados pelo procedimento ora adotado); íons carbonato estão distribuídos na camada pictórica e é sabido que carbonato de cálcio foi empregado como carga para as tintas usadas; caulim está localizado majoritariamente na camada identificada como bolo; proteína encontra-se principalmente na camada pictórica, próxima à interface com a resina, cuja distribuição ajusta-se à área de resina de embutimento observada na imagem de luz branca.

Naturalmente que os procedimentos usados para gerar as imagens mostradas acima é bastante rudimentar não permitindo, por exemplo, a discriminação de gesso grosso e fino, e carbonato de cálcio e branco de chumbo. Por esse motivo, a resolução multivariada de curvas (MCR) que identifica e discrimina padrões espectrais similares foi empregada e os resultados estão mostrados a seguir (Figura 4.26).

Figura 4.26: Resultados de MCR (6 componentes) calculado usando espectros μ ATR-FTIR (Hyperion) provenientes da amostra Ca026. Na parte superior da figura, à esquerda, estão barras que representam as contribuições de cada componente ao espectro registrado (as barras mais à esquerda correspondem à camada pictórica); à direita estão os espectros dos componentes detectados; os gráficos na parte de baixo são referentes aos resíduos e indicam a qualidade do ajuste feito. Resina de embutimento (azul escuro), proteína (verde), carbonato (vermelho), gesso fino (cinza), gesso grosso (azul claro) e caulim (marrom).

Cada componente individual é mostrado na Tabela 4.4 que também apresenta as respectivas bandas características.

Tabela 4.4: Espectros referentes aos 6 componentes gerados por MCR a partir dos espectros μ ATR-FTIR (Hyperion) obtidos para a amostra Ca026.

Espectro de cada componente	Bandas principais / cm^{-1}
Resina de embutimento 700, 752, 968, 1068, 1167, 1271, 1456, 1494, 1602, 1720, 2936
Carbonatos 682, 711, 872, 1403, 2856, 2923
Proteínas 1024, 1114, 1238, 1462, 1539, 1633, 2921, 3345, 3540
Gesso grosso 671, 1105, 1145
Caulim 908, 999, 1027, 3623, 3697
Gesso fino 669, 1102, 1618, 1681, 3401, 3538

Quando o número de componentes foi aumentado para 10, juntamente com componentes que não acrescentam informações às obtidas anteriormente, é possível identificar um componente que talvez possa ser atribuído a aglutinante (bandas características em 966, 1089, 1130, 1238, 1573, 1622, 1674, 2842, 2911 e 3106 cm^{-1}), mas não é possível ter certeza pela pequena intensidade do sinal (Figura 4.27).

Figura 4.27: Espectro correspondente a um componente minoritário observado quando se considera 10 componentes no cálculo de MCR aplicado sobre os espectros $\mu\text{ATR-FTIR}$ obtidos para a amostra Ca026

4.2 Amostra Ca039

4.2.1 Microscopia Ótica e Eletrônica

Assim como na amostra Ca026, foi feita a documentação da amostra usando microscopia ótica e eletrônica; a identificação das fotos na Figura 4.28 e a nomenclatura das camadas seguem o mesmo padrão da amostra Ca026. Observando as micrografias da Figura 4.28a 4.28b percebe-se a presença de uma fina camada (ca. 4,0 - 8,1 μm) acima da C4, que foi nomeada C5.

Figura 4.28 Imagens de microscopia da amostra Ca039. (a) Micrografia eletrônica (BSE). (b) Micrografia da mesma região feita com luz branca.

A Tabela 4.5 mostra as espessuras de cada camada.

Tabela 4.5: Espessuras das camadas observadas na amostra Ca039

Camada	Espessura/ μm
C1	56 – 100
C2	96 – 129
C3	76 – 80
C4	104 – 112
C5	4 – 8

4.2.2 SEM-EDS

Assim como no caso da amostra Ca026 foram obtidos dois Mapas de distribuição de elementos químicos empregando SEM-EDS, um com menor detalhamento da área analisada que o outro (Figuras 4.29 e 4.30, respectivamente); a Figura 4.29 mostra os mapas químicos dos elementos presentes nas camadas C2, C3 e C4.

Figura 4.29: Mapa 1 de distribuição espacial dos elementos químicos detectados na amostra Ca039 por SEM-EDS, micrografia eletrônica (BSE) e ótica estão também incluídas para comparação.

Figura 4.30: Mapa 2 de distribuição espacial dos elementos químicos detectados na amostra Ca039 por SEM-EDS, micrografia eletrônica (BSE) e ótica estão também incluídas para comparação.

Tanto no Mapa 1 mostrado na Figura 4.29 como no Mapa 2 na Figura 4.30 a distribuição de elementos é concordante com a da amostra Ca026 e indica que nas camadas C1 e C2 (gesso grosso e gesso fino) há Ca, O, S, Al e Si/Sr. Na camada C3 (bolo) foram identificados os elementos Ca, S, Pb, Hg, Fe e Si e Al em menor concentração. Por fim, na camada pictórica (C4), observou-se Ca, Fe, Mg, Pb, S e Si.

A fina camada na parte superior (4,0 – 8,1 μm) da amostra (C5) não observada na micrografia ótica, contém Al e Si majoritariamente. Também é possível observar, principalmente pelo Mapa 2, a presença de Pb e S; esse resultado pode sugerir o uso de branco de chumbo como secante de verniz ou uma contaminação causada pelo lixamento e polimento da preparação do corte estratigráfico, questão essa que será abordada com melhor detalhamento mais à frente.

O espectro SEM-EDS referente ao Mapa 1 é mostrado na Figura 4.31.

Figura 4.31: Espectro de EDS referente ao Mapa 2 da amostra Ca039. (a) Espectro total. (b) Detalhe do espectro.

Também foi feita uma análise pontual da amostra Ca039. Os 6 pontos analisados estão indicados em vermelho (Figura 4.32).

Figura 4.32: Micrografia eletrônica (BSE) com os pontos que foram analisados marcados em vermelho.

Os elementos identificados estão mostrados na Tabela 4.6 são apresentadas as porcentagens em massa dos elementos em cada ponto.

Tabela 4.6: Análise ilustrativa das áreas enumeradas na Fig. 4.23

Pontos	C	O	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	K	Ca	Fe	Pb
1	19,6	40,8									31,6		8,1
2	17,1	22,5									3,9		56,5
3	4,5	32,2	2,4	1,4	3,5	2,1	2,7		2,6	0,7	6,4	0,8	40,7
4	25,8	47,3						10,1			16,8		
5	39,9	31,3			0,7			3,0	0,8		8,5		15,8
6	41,1	25,6			1,0				1,5		3,8		27,0

Como explicado na amostra anterior, o carbono poderia estar associado a carbonato de cálcio, a carbonato básico de chumbo (branco de chumbo) ou a de compostos orgânicos como aglutinantes e verniz; oxigênio também poderia estar relacionado a essas substâncias. Magnésio, silício, alumínio, cloro e potássio corresponderiam a algum aluminossilicato

presente no bolo; enxofre poderia estar associado a tanto a sulfeto de mercúrio (vermelhão) quanto a sulfato de cálcio; cálcio viria de carbonato e de sulfato de cálcio; ferro viria de óxido de ferro (hematita), chumbo viria de branco de chumbo ou óxido de chumbo e, por fim, mercúrio estaria ligado à presença de vermelhão.

4.2.3 Microscopia Raman

Nas camadas C1 e C2 foi encontrado CaSO_4 anidro, (gesso grosso com bandas em 414, 494, 627 e 1017 cm^{-1}) e $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, (gesso fino com banda característica em 1008 cm^{-1}). Na camada C2 foi encontrado $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ e branco de chumbo (1049 e 1053 cm^{-1}), como mostrado na Figura 4.33.

Figura 4.33: Espectros Raman (785 nm) obtidos das camadas C1 e C2 da amostra Ca039.

Na camada C3 não foi possível identificar nenhuma substância por causa da alta luminescência da amostra, e na camada C4 foi encontrado somente HgS , vermelhão (bandas características em 252, 282, 343 cm^{-1}) [5]. O espectro em preto mostra o padrão de luminescência da amostra na camada C3 (Figura 4.34).

Figura 4.34: Espectros Raman (633 nm) obtidos das camadas C3 e C4 da amostra Ca039.

4.2.4 Microscopia ATR-FTIR

As análises por μ ATR-FTIR foram feitas de maneira semelhante às da amostra Ca026 e sendo assim, foram obtidos espectros ao longo de 2 linhas com 7 colunas cada (Figura 4.35). As substâncias identificadas em relação a cada camada encontram-se na Tabela 4.7

Figura 4.35: Pontos de onde foram obtidos os espectros μ ATR-FTIR da amostra Ca039.

Tabela 4.7: Substâncias identificadas por μ ATR-FTIR e respectivas bandas características*

Camadas	Substância	Número de onda (cm^{-1})
C4 (linha 1, pontos 1-3)	Branco de chumbo	702, 683
C3 (linha 1, pontos 4-7)	Carbonato de cálcio	1797, 875, 711
C2 (linha 2, pontos 1-3)	Carbonato de cálcio	1797, 714
C1 (linha 2, pontos 4-7)	Gesso fino	1683, 1621, 1114, 668

*Atribuição feita de acordo com a referência [8]

Os espectros de maior interesse no infravermelho estão representados nas Figura 4.36 e Figura 4.37. Percebe-se uma pequena contribuição do espectro da resina de embutimento nos pontos 4-7 da linha 1 e nos pontos 1 e 7 da linha 2. Os espectros que apresentaram padrão espectral repetido não foram mostrados, somente os que se diferenciavam entre si.

Figura 4.36: Espectros de absorção no IR (μ ATR-FTIR) dos pontos representativos da linha 1 da amostra Ca039.

Figura 4.37: Espectros de absorção no IR (μ ATR-FTIR) dos pontos representativos da linha 2 da amostra Ca039.

As substâncias identificadas nos espectros μ ATR-FTIR estão indicadas na Tabela 4.7. Os resultados anteriormente obtidos e reportados na literatura [1] identificaram nesta mesma amostra branco de chumbo (1405 , 1046 , 838 e 680 cm^{-1}), calcita (1799 e 877 cm^{-1}) e caulim (3698 , 3620 e 1033 cm^{-1}), óleo secativo (2929 , 2855 , 1731 e 1051 cm^{-1}) e, no bolo, branco de chumbo, pequenas quantidades de calcita e proteína (1653 , 1540 , 1520 e 1453 cm^{-1}).

Comparando os resultados obtidos neste estudo com os da literatura [1] não foram encontradas bandas características de proteína e nem a banda em torno de 1050 cm^{-1} ; as bandas em 2929 , 2855 cm^{-1} que a literatura atribui a óleo secativo [1] e que no presente estudo aparecem em 2932 e 2853 cm^{-1} podem pertencer à resina de embutimento como já foi citada para amostra Ca026.

Analogamente ao que foi feito com a amostra anterior, a Figura 4.35 mostra os pontos analisados na amostra Ca039 e a Figura 4.38 apresenta os resultados de MCR pra os espectros obtidos desses pontos.

Figura 4.38: Resultados obtidos por MCR considerando 4 componentes. O gráfico na parte superior à esquerda mostra as contribuições de cada componente aos espectros obtidos (uma barra para cada espectro: da esquerda para direita estão os pontos de 1 a 7 da linha 1, seguidos dos pontos de 1 a 7 da linha 2). A imagem da parte superior à direita mostra os espectros dos 4 componentes e os gráficos da parte inferior apresentam os resíduos e mostram a validade da abordagem.

Os três primeiros espectros da linha 1 mostram predominância de carbonatos (verde) e os espectros remanescentes dessa linha tem contribuição majoritária aparentemente de um aglutinante (633, 687, 720, 779, 1025, 1085, 1226, 1307, 1335, 1438, 1539 (ombro), 1631, 1764, 2862, 2924, 3285 cm^{-1} , azul claro) e da resina de embutimento (azul escuro). Na linha 2 predominam carbonatos (verde) e sulfatos (vermelho)

4.3 Amostra Ca030

4.3.1 Microscopia Ótica e Eletrônica

A Figura 4.39 mostra micrografias obtidas por SEM e por microscopia ótica. Uma avaliação morfológica indica que esta amostra não apresenta a camada C1, gesso grosso, somente a C2 que corresponderia a gesso fino. A Tabela 4.8 mostra as espessuras de cada camada.

Figura 4.39: Imagens de microscopia da amostra Ca030. (a) Micrografia eletrônica (BSE). (b) Micrografia de luz branca.

Tabela 4.8: Espessuras das camadas presentes na amostra Ca039

Camada	Espessura/μm
C1/C2	80 – 121
C3	12 – 32
C4	44 – 96

4.3.2 SEM-EDS

A Figura 4.40 mostra o Mapa de distribuição espacial dos elementos químicos e a Figura 4.41 mostra o espectro SEM-EDS referente à área de onde foram obtidos os dados usados na construção dos Mapas de distribuição dos elementos. Os elementos mostrados no Mapa (Figura 4.40) e no espectro EDS (Figura 4.41) podem indicar a presença de carbonato de cálcio (Ca, C e O), sulfato de cálcio (Ca, S e O), aluminossilicato (Al, Si e K),

branco de chumbo (Pb, C e O), óxido de ferro (Fe e O) e vermelhão (sulfeto de mercúrio: Hg e S).

Figura 4.40: Mapa de distribuição espacial dos elementos químicos detectados na amostra Ca030 por SEM-EDS, micrografia eletrônica (BSE) e ótica estão também incluídas para comparação.

Figura 4.41: Espectro de EDS obtido da área de onde foram registrados os espectros usados na construção dos Mapas de distribuição espacial dos elementos detectados na amostra Ca030

Também foi feita uma análise pontual nesta amostra; a Figura 4.42 mostra a região e os pontos (em laranja) onde essa análise foi feita. Foram analisados 8 pontos sendo que os elementos encontrados e respectivas concentrações ilustrativas estão na Tabela 4.9.

Figura 4.42: Micrografia eletrônica BSE da amostra Ca030 onde os pontos que foram analisados estão marcados em laranja

Tabela 4.9: Análise ilustrativa das áreas enumeradas na Fig. 4.32

Pontos	C	O	Mg	Al	Si	P	S	Cl	Ca	Fe	Ni	Pb
1	53,7	22,0	0,3	2,5	2,7			0,3	7,2	0,8		10,6
2	72,6	20,1		0,3	0,3				2,1			4,6
3	15,4	33,2	0,5	0,5	0,6				46,1			3,8
4	10,7	7,6		0,5	0,5			0,5	2,6			77,6
5	18,3	26,2	0,6	0,3	0,4				47,3			7,0
6	24,9	32,5		0,3	0,3		15,1		26,9			
7	51,8	22,5		4,4	1,2	0,3	2,7	1,0	5,7			10,5
8	17,4	20,5	0,5	1,1	4,3		0,9	2,5	2,5	21,0	18,9	10,4

Não foi possível identificar a origem do Ni de detectado, pois esse elemento foi encontrado em nenhuma outra análise por EDS e não se conhecem materiais pictóricos usuais que contenham esse metal.

4.3.3 Microscopia Raman

Como mencionado no item 4.3.1, essa amostra não apresenta a primeira camada que corresponde a gesso grosso. A Figura 4.43 mostra espectros obtidos da camada mais interior (próxima à madeira), nomeada de C1/C2, onde se pode observar a presença somente de gesso fino (1008 cm^{-1}).

Figura 4.43: Espectros Raman (785 nm) obtidos da camada mais próxima à madeira da amostra Ca030.

Nas camadas C3 e C4 (Figura 4.44) foram encontrados vermelhão ($343, 289$ e 253 cm^{-1}) [8] e óxido de ferro sob a forma de hematita ($409, 292$ e 225 cm^{-1}) [8]

Figura 4.44: Espectros Raman (785 nm) obtidos das camadas C3 e C4 da amostra Ca030.

4.3.4 Microscopia ATR-FTIR

Assim como nas amostras anteriores, as análises de microscopia no infravermelho seguiram o mesmo protocolo. Para esta amostra foi feita uma grade de 3 linhas e 7 colunas (Figura 4.45). Alguns pontos da linha 1 foram ignorados por somente apresentarem o espectro da resina de embutimento.

Figura 4.45: Pontos dos quais foram feitos os espectros FTIR da amostra Ca030

Nas Figura 4.46-Figura 4.48 são mostrados os espectros no infravermelho mais relevantes; aqui não foram reportados os pontos cujos espectros dominados pela resina de embutimento.

Figura 4.46: Espectro de absorção no IR (μ ATR-FTIR) representativo dos pontos da linha 1.

Figura 4.47: Espectro de absorção no IR (μ ATR-FTIR) representativo dos pontos da linha 2.

Figura 4.48: Espectro de absorção no IR (μ ATR-FTIR) representativo dos pontos da linha 3.

A Tabela 4.10 mostra as substâncias inorgânicas identificadas por microscopia ATR-FTIR

Tabela 4.10: Substâncias identificadas por μ ATR-FTIR e respectivas bandas características.

Camadas	Substância	Número de onda (cm⁻¹)
C4 (linhas 1 e linha 2 pontos 1-3)	Branco de Chumbo	679, 667
	Carbonato de cálcio	1793, 871, 712
C3 (linha 2)	Gesso grosso (CaSO ₄ anidro)	1104, 667
C2 (linhas 2 e 3)	Gesso grosso (CaSO ₄ anidro)	1104, 667

**Atribuição feita de acordo com a referência [8]*

Essa amostra foi analisada anteriormente [1] e foi encontrado branco de chumbo (3535, 1046, 680 cm⁻¹), calcita/CaCO₃ (1797, 876 cm⁻¹) e proteína (3402, 3080, 2937, 1626 cm⁻¹); neste trabalho foi encontrado branco de chumbo, calcita/CaCO₃ e gesso grosso e fino (Tabela 4.9), mas não foram identificadas bandas características de proteína nos espectros μ ATR-FTIR.

Para a amostra Ca030 não foi possível empregar o procedimento estatístico nos espectros.

4.4 Amostra Ca045

4.4.1 Microscopia Ótica e Eletrônica

A Figura 4.49 mostra as micrografias da amostra Ca045 feitas com luz branca e por SEM.

É possível observar na micrografia com luz branca a presença das camadas C2, C3 e C4 (assim como na amostra Ca030) facilmente; apenas a micrografia eletrônica sugere a existência de uma camada C1 através de um tênue contraste químico (escala de cinza da micrografia eletrônica por BSE). Na literatura [1] é mencionada a presença de C1 (gesso grosso), C2 (gesso fino), C3 (bolo), C4 (selagem) e C5 (camada pictórica). Neste trabalho para esta amostra será usado C1/C2 (gesso), conforme descrito acima, C3 (bolo), C4

(pictórica). A referência [1] reporta uma camada adicional entre a C3 e a C4 que não foi observada neste estudo.

Figura 4.49: Imagens de microscopia da amostra Ca045. (a) Micrografia eletrônica (BSE). (b) Micrografia de luz branca.

A Tabela 4.11 mostra as espessuras de cada camada.

Tabela 4.11: Espessuras das camadas presentes na amostra Ca039

Camada	Espessura/ μm
C1	64 – 169
C2	121 – 209
C3	56 – 129
C4	258 – 330

4.4.2 SEM-EDS

O resultado da análise por SEM-EDS resultou no Mapa de distribuição dos elementos encontrados que pode ser visto na Figura 4.50. No que se refere à camada C1/C2 tem-se os seguintes elementos: Ca e O (em pontos isolados há Pb/S e Si/Sr). Na camada C3 temos Al, Pb/S, Fe, O, Si e um pouco de K. Por fim, na camada C4 foi

detectado Ca, Hg, Fe, Si, K e uma quantidade menor de Pb. Na Figura 4.51 o espectro EDS da área de onde o mapeamento foi feito é apresentado.

Figura 4.50: Mapa de distribuição espacial dos elementos químicos detectados na amostra Ca045 por SEM-EDS, micrografia eletrônica (BSE) e ótica estão também incluídas para comparação.

Figura 4.51: Espectro EDS usado para elaborar o Mapa de distribuição espacial dos elementos químicos detectados na amostra Ca045

Assim como nas amostras anteriores, foi feita uma análise pontual como mostra a Figura 4.52 (pontos analisados mostrados em vermelho) e o resultado dessa análise é dado na Tabela 4.12 que apresenta os elementos identificados em cada ponto.

Figura 4.52: Micrografia eletrônica SEM onde os pontos que foram analisados estão marcados em vermelho

Tabela 4.12: Análise ilustrativa das áreas enumeradas na Fig. 4.42

Pontos	C	O	Al	Si	S	Cl	K	Ca	Fe	Sr	Pb
1	8,0	19,9						3,5			68,6
2	12,5	32,3		0,4				39,9			14,9
3	40,3	19,1		0,3		0,5		5,3			34,4
4.		40,0	15,4	16,7	1,2		1,3	4,4	8,2		12,8
5	17,3	47,9		29,7	2,1			3,0			
6	27,2	28,4			11,8			2,4		30,1	
7	39,6	34,7			8,9			16,8			

4.4.3 Microscopia Raman

Os espectros obtidos de vários pontos na camada C1/C2 são mostrados na Figura 4.53. Foi possível identificar somente o gesso fino (1007 cm^{-1})

Figura 4.53: Espectros Raman (785 nm) obtidos da camada C1/C2 com correção de linha base da amostra Ca045.

Na camada C3 foi encontrada hematita ($613, 408, 293$ e 227 cm^{-1}), anatase (TiO_2 , 636 e 143 cm^{-1}) e o pico em 1302 cm^{-1} não foi atribuído (Figura 4.54).

Figura 4.54: Espectro Raman (785 nm) obtido da camada C3 com correção de linha base da amostra Ca045.

Já na camada pictórica (C4) foi encontrado vermelhão (343, 286 e 254 cm^{-1}), CaCO_3 (1086 cm^{-1}), branco de chumbo (1055 cm^{-1}) e $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (1008 cm^{-1}); os picos em 839 e 1750 cm^{-1} não foram atribuídos (Figura 4.55).

Figura 4.55: Espectros Raman (785 nm) obtidos da camada C4 com correção de linha base da amostra Ca045.

4.4.4 Microscopia ATR-FTIR

As análises por microscopia ATR-FTIR foram feitas tomando uma grade de 5 linhas e 8 colunas, totalizando 40 áreas (Figura 4.56). A atribuição dos espectros consta na Tabela 4.13.

Figura 4.56: Pontos de onde foram obtidos os espectros μ ATR-FTIR da amostra Ca045

Tabela 4.13: Substâncias identificadas por μ ATR-FTIR e respectivas bandas características*

Camadas	Substância	Número de onda (cm^{-1})
C4 (linhas 1 e 2)	Gesso grosso	1161, 1109, 679
	Carbonato de cálcio	1794, 873, 712
	Branco de chumbo	1732, 1045, 680
C3 (linha 3)	Caulim	3691, 3651, 3621, 1027, 910
	Gesso grosso	1143, 677
	Carbonato de cálcio	1797, 873, 712
C1/C2 (linhas 4 e 5)	Gesso fino	1686, 1620, 1613, 667
	Gesso grosso	1109, 672
	Caulim	3695, 3654, 3620, 1028, 1004, 911

*Atribuição feita de acordo com a referência [8]

Os espectros μ ATR-FTIR estão mostradas abaixo, nas Figura 4.57 a Figura 4.61.

Figura 4.57 Espectros de absorção no IR (μ ATR-FTIR) dos pontos representativos da linha 1 da amostra Ca045.

Figura 4.58 Espectros de absorção no IR (μ ATR-FTIR) dos pontos representativos da linha 2 da amostra Ca045.

Figura 4.59: Espectros de absorção no IR (μ ATR-FTIR) dos pontos representativos da linha 3 da amostra Ca045.

Figura 4.60 Espectros de absorção no IR (μ ATR-FTIR) dos pontos representativos da linha 4 da amostra Ca045.

Figura 4.61: Espectros de absorção no IR (μ ATR-FTIR) dos pontos representativos da linha 5 da amostra Ca045

De acordo com a literatura [1] para essa amostra foram identificados por FTIR: branco de chumbo ($3537, 1405, 1047, 839, 680 \text{ cm}^{-1}$), calcita ($1797, 877 \text{ cm}^{-1}$), caulim ($3697, 3620, 1039 \text{ cm}^{-1}$) e óleo secativo ($2929, 2855, 1726, 1051 \text{ cm}^{-1}$). Como mostrado na Tabela 4.13, neste estudo foram identificados branco de chumbo, caulim, carbonato de cálcio, gesso e CaSO_4 anidro. As bandas que na literatura são atribuídas ao óleo secativo podem ser também provenientes do branco de chumbo.

A Figura 4.56 mostra os pontos analisados na amostra Ca045 e a Figura 4.62 mostra os resultados do cálculo de MCR.

Figura 4.62: Resultados da amostra Ca045 obtidos por MCR considerando 5 componentes. O gráfico na parte superior à esquerda mostra as contribuições de cada componente aos espectros obtidos (uma barra para cada espectro: da esquerda para direita estão os pontos de 1 a 8 da linha 1, seguidos dos pontos de 1 a 8 da linha 2 e assim por diante). A imagem da parte superior à direita mostra os espectros dos 5 componentes e os gráficos da parte inferior apresentam os resíduos e mostram a validade da abordagem. Carbonato (verde), proteína (azul claro), gesso fino (azul escuro), caulim (vermelho).

Os espectros das duas primeiras linhas têm contribuição majoritária de carbonatos e terceira linha apresenta forte contribuição de caulim em alguns pontos e, efetivamente, essa linha abarca a região da camada de bolo.

4.5 Amostra Ca049

4.5.1 Microscopia Ótica e Eletrônica

Abaixo estão mostradas as imagens de microscopia, sendo a Figura 4.63a é a micrografia eletrônica obtida por SEM e a Figura 4.63b é a micrografia ótica obtida com estereoscópio.

Figura 4.63: Imagens de microscopia da amostra Ca049. (a) Micrografia eletrônica (BSE). (b) Micrografia de luz branca

A Tabela 4.14 mostra as espessuras de cada camada.

Tabela 4.14: Espessuras das camadas presentes na amostra Ca039

Camada	Espessura/ μm
C1	100 – 180
C2	106 – 140
C3	6 – 16
C4	113 – 186

4.5.2 SEM-EDS

Os resultados de SEM-EDS são apresentados nas Figura 4.64 e 4.65 abaixo. O Mapa de distribuição de elementos químicos está representado na Figura 4.64 e mostra na camada C1 a presença de Ca, K, O e em um ponto há a presença de Pb/S e Si; em C2 há Ca, K e O; na camada C3 não foi possível identificar nenhum elemento pois a camada é muito fina (ca 7 – 17 μm) e por fim na camada C4 foram identificados Al, Ca, Fe, Hg, K,

O, Pb e Si e O. A Figura 4.54 mostra o espectro EDS obtido da área que originou o Mapa de distribuição dos elementos químicos apresentado na Figura 4.65.

Figura 4.64: Mapa de distribuição espacial dos elementos químicos detectados na amostra Ca049 por SEM-EDS, micrografia eletrônica (BSE) e ótica estão também incluídas para comparação.

Figura 4.65: Espectro de EDS total referente ao Mapa de distribuição dos elementos químicos detectados na amostra Ca049.

Da mesma forma que foi feita para as amostras anteriores, a Figura 4.66 mostra a micrografia de uma região da amostra de onde vários pontos (em vermelho) foram analisados.

Figura 4.66: Micrografia eletrônica por BSE mostrando os pontos que foram analisados em vermelho.

Na Tabela 4.15 são mostrados os elementos identificados no mapeamento de cada ponto.

Tabela 4.15: Análise ilustrativa das áreas enumeradas na Fig. 4.55

Pontos	C	O	S	Cl	K	Ca	Pb
1	12,9	25,1				4,9	57,1
2	20,5	50,1	1,2			28,2	
3		38,8		0,9	0,7	33,7	25,8
4		55,6	15,7		0,6	28,1	
5	25,3	51,0	9,3			14,3	
6	23,4	47,8	10,3			18,5	
7	27,4	44,8	10,6			17,2	
8	27,1	43,5	10,8			18,6	

4.5.3 Microscopia Raman

A Figura 4.67 mostra os espectros obtidos de pontos nas camadas C1 e C2; foram encontradas bandas características de gesso fino (1008 cm^{-1}).

Figura 4.67: Espectros Raman (785 nm) obtidos das camadas C1 e C2 da amostra Ca049.

Na camada C3 (Figura 4.68) foi encontrado vermelhão (345 , 286 e 253 cm^{-1}).

Figura 4.68: Espectros Raman (633 nm) obtidos de pontos na camada C3 da amostra Ca049.

Na camada C4 (Figura 4.69) encontrou-se hematita (1324, 661, 610, 411, 293 e 224 cm^{-1}) e carbono (1597 e 1358 cm^{-1}).

Figura 4.69: Espectros Raman (633 nm) obtidos de pontos na camada C4 da amostra Ca049.

4.5.4 Microscopia ATR-FTIR

As análises por microscopia ATR-FTIR da amostra Ca049 foram feitas da mesma maneira que para as amostras anteriores. A Figura 4.70 mostra a grade de pontos de onde foram obtidos os espectros. Foram consideradas as linhas 2 e 3 (círculos brancos) e os 5 primeiros pontos da linha 1; o restante (os últimos 7 pontos da linha 1 e a linha 4 inteira) foi desconsiderado pois apresentava o espectro da resina de embutimento (círculos em preto).

Figura 4.70: Pontos de onde foram obtidos os espectros μ ATR-FTIR da amostra Ca049.

As substâncias que foram identificadas nas camadas C1-C4 estão mostradas na Tabela 4.16 abaixo.

Tabela 4.16: Substâncias identificadas por μ ATR-FTIR e respectivas bandas características*

Camadas	Substância	Número de onda (cm^{-1})
C4 (linha 1, pontos 1-5 e linha 2, pontos 6-12)	Gesso fino	1681, 1109
	Carbonato de cálcio	1794, 873, 712
C1/C2 (linha 2, pontos 1-3 e linha 3)	Carbonato de cálcio	1797, 872, 716
	Gesso fino	1618, 1108

*Atribuição feita de acordo com a referência [8]

Os espectros mais relevantes obtidos por μ ATR-FTIR estão nas Figura 4.71 a Figura 4.73. O espectro em vermelho da linha 3 (Figura 4.73) é da resina de embutimento que pode ser visto nos espectros da linha 1 da amostra Ca026.

Figura 4.71: Espectros de absorção no IR (μ ATR-FTIR) dos pontos representativos da linha 1 da amostra Ca049.

Figura 4.72: Espectros de absorção no IR (μ ATR-FTIR) dos pontos representativos da linha 2 da amostra Ca049.

Figura 4.73: Espectros de absorção no IR (μ ATR-FTIR) dos pontos representativos da linha 3 da amostra Ca049.

Assim como com as outras amostras, os resultados desta análise foram comparados com os da literatura [1] que identificaram branco de chumbo (3535 , 1405 , 838 e 679 cm^{-1}), calcita (1797 e 877 cm^{-1}) e óleo secativo (2929 , 2855 , 1728 e 1051 cm^{-1}). Neste estudo foram encontrados gesso e calcita como mostrado na Tabela 4.16. Em relação ao óleo secativo que é citado na literatura [1] sua presença não pode ser comprovada porque, como foi dito anteriormente, as bandas que lhe foram atribuídas também correspondem à resina que foi usada para o embutimento da amostra.

Adotando procedimento análogo para a amostra Ca049 a Figura 4.74 a seguir mostra os pontos de onde foram obtidos os espectros e o resultado do processamento estatístico por MCR.

Figura 4.74: Resultados obtidos por MCR considerando 4 componentes. O gráfico na parte superior à esquerda mostra as contribuições de cada componente aos espectros obtidos (uma barra para cada espectro: da esquerda para direita estão os pontos de 1 a 5 da linha 1, seguidos dos pontos de 1 a 12 da linha 2 e assim por diante). A imagem da parte superior à direita mostra os espectros dos 4 componentes e os gráficos da parte inferior apresentam os resíduos e mostram a validade da abordagem.

Os espectros das duas primeiras linhas são dominados por bandas de carbonatos e gesso fino, mas as outras linhas possuem contribuições majoritárias de resina de embutimento e gesso fino.

4.6 Amostra Ca089

4.6.1 Microscopia Ótica e Eletrônica

A documentação por microscopia foi feita seguindo o mesmo procedimento já citado para amostras anteriores e pode ser vista na Figura 4.75. Nesta amostra não há uma identificação satisfatória das camadas C1 (gesso grosso) e C2 (gesso fino). Por esse motivo considere-se uma camada só: C1/C2; a camada C3 neste caso seria a camada pictórica, porque também não foi possível identificar a camada de bolo.

Figura 4.75: Imagens de microscopia da amostra Ca089. (a) Micrografia eletrônica (BSE). (b) Micrografia de luz branca.

A Tabela 4.17 mostra as espessuras de cada camada.

Tabela 4.17: Espessuras das camadas presentes na amostra Ca039.

Camada	Espessura/ μm
C1/C2	161 – 190
C3	124 – 139

4.6.2 SEM-EDS

O Mapa de distribuição de elementos químicos da amostra Ca089 está apresentado na Figura 4.76 e o respectivo espectro EDS da área sondada é mostrado na Figura 4.77.

Através do Mapa de distribuição dos elementos químicos pode-se observar que na camada C1/C2 há Ca, O, Pb (partículas), Si, Al e K; na camada C3 há Ca, Pb, Hg, Fe, Si (partículas), K e Al.

Figura 4.76: Mapa de distribuição espacial dos elementos químicos detectados na amostra Ca089 por SEM-EDS, micrografia eletrônica (BSE) e ótica estão também incluídas para comparação.

Figura 4.77: Espectro de EDS referente ao Mapa de distribuição dos elementos químicos detectados na amostra Ca089.

Foi feita também uma análise pontual de áreas específicas da amostra. Foram 9 pontos analisados indicados em vermelho na Figura 4.78 e os resultados de EDS de cada ponto são mostrados na Tabela 4.18

Figura 4.78: Micrografia eletrônica mostrando os pontos em vermelho que foram analisados.

Tabela 4.18: Análise ilustrativa das áreas enumeradas na Fig. 4.66

Pontos	C	O	Na	Mg	Al	Si	S	Cl	K	Ca	Fe	Pb
1		48,2		2,74	13,3	19,6	1,70		10,3	4,23		
2	16,2	25,0								4,62		54,2
3		50,9	0,96	0,72		0,52		1,73		16,1		29,1
4	47,7	29,4					8,59			14,2		
5	25,5	45,2					11,0			18,3		
6	26,6	41,0					11,22			21,1		
7		54,3	1,04	2,98	10,3	18,52	2,02		2,58	3,65	4,68	
8	17,1	48,0		8,63						21,3		5,0
9		57,6		0,60	0,58		13,0		0,94	27,3		

4.6.3 Microscopia Raman

Os espectros feitos da camada C1/C2 (Figura 4.79), mostram a presença de CaSO_4 anidro (1017 cm^{-1}) e hidratado (1008 cm^{-1}).

Figura 4.79: Espectros Raman (785 nm) obtidos das camadas C1/C2 da amostra Ca089.

Já na camada C3 (Figura 4.80) foi observada uma banda fraca em 252 cm^{-1} que pode indicar a presença de vermelhão (HgS), outras bandas de pequena intensidade em 1085 cm^{-1} e 1053 cm^{-1} sugerem a presença de CaCO_3 e branco de chumbo, respectivamente.

Figura 4.80: Espectros Raman (785 nm) obtidos da camada C3 da amostra Ca089.

4.6.4 Microscopia ATR-FTIR

A Figura 4.81 mostra a grade de pontos que foram analisados por microscopia ATR-FTIR, num total de 3 linhas e 7 colunas. A atribuição feita a partir dos espectros obtidos (Figura 4.82 a Figura 4.84) está representada na Tabela 4.19.

Figura 4.81: Pontos de onde foram obtidos os espectros μ ATR-FTIR da amostra Ca089.

Nesta amostra observa-se que o espectro em vermelho da linha 2 (Figura 4.83) e o espectro da linha 3 (Figura 4.84) tem contribuição majoritária da resina de embutimento (já mostrado na Figura 4.15); nos outros pontos há uma certa presença do espectro da resina de embutimento e outras bandas associadas a substâncias orgânicas que não foram identificadas como mostrado na Tabela 4.19.

Tabela 4.19: Substâncias identificadas por μ ATR-FTIR e respectivas bandas características*

Camadas	Substância	Número de onda (cm^{-1})
C3 (linha 1)	Carbonato de cálcio	1794, 874, 713
	Caulim	3687, 1120, 1011
C1/C2 (linha 2)	Gesso fino	1620, 1111, 668
	Caulim	3694, 1039, 1011, 1011, 940, 916

*Atribuição feita de acordo com a referência [8]

Figura 4.82: Espectros de absorção no IR (μATR-FTIR) dos pontos representativos da linha 1 da amostra Ca089.

Figura 4.83: Espectros de absorção no IR (μATR-FTIR) dos pontos representativos da linha 2 da amostra Ca089.

Figura 4.84: Espectros de absorção no IR (μATR-FTIR) dos pontos representativos da linha 3 da amostra Ca089.

Os resultados apresentados aqui foram comparados aos da literatura [1], que identificou nessa amostra branco de chumbo ($1405, 838 \text{ cm}^{-1}$), calcita ($1797, 876 \text{ cm}^{-1}$), gesso ($1687, 1620, 1138, 673 \text{ e } 620 \text{ cm}^{-1}$) e óleo secativo ($2927, 2853, 1730 \text{ e } 1051 \text{ cm}^{-1}$). Nos resultados aqui apresentados não foi verificada a presença de branco de chumbo (Tabela 4.18) e em relação ao óleo secativo, não foi observada a presença da banda em 1051 cm^{-1} e 1730 cm^{-1} .

A Figura 4.81 mostra os pontos analisados e a Figura 4.85 abaixo o resultado da análise por MCR.

Figura 4.85: Resultados obtidos por MCR considerando 3 componentes. O gráfico na parte superior à esquerda mostra as contribuições de cada componente aos espectros obtidos (uma barra para cada espectro: da esquerda para direita estão os pontos de 1 a 7 da linha 1, seguidos dos pontos de 1 a 7 da linha 2 e assim por diante). A imagem da parte superior à direita mostra os espectros dos 3 componentes e os gráficos da parte inferior apresentam os resíduos e mostram a validade da abordagem. Resina de embutimento (azul escuro), carbonato com aglutinante (verde), gesso fino com aglutinante (vermelho).

Sete pontos foram analisados em cada uma das três linhas. A primeira linha apresenta majoritariamente a contribuição de carbonato(s) misturado(s) a algum tipo de aglutinante. Os espectros de praticamente toda a linha 2 são dominados também por gesso fino misturado com aglutinante, ao passo que a linha 3 gera espectros referentes à resina de

embutimento. Os espectros dos componentes que apresentam sinal de aglutinante estão mostrados na Figura 4.86 abaixo

Figura 4.86: Espectros dos componentes obtidos por MCR (amostras Ca089) que apresentam indícios de aglutinantes não proteicos

4.7 Amostra Ca121

4.7.1 Microscopia Ótica e Eletrônica

As micrografias da amostra Ca121 são mostradas na Figura 4.87 De acordo com a literatura [1] essa amostra aparenta ser uma repintura composta somente de duas camadas pictóricas, isto é, sem camada de preparação. De acordo com isso, através da Figura 4.87 é possível identificar somente as camadas que seriam C3 e C4, isto é, não foi possível identificar as camadas de preparação de gesso grosso (C1) e gesso fino (C2).

Figura 4.87: Imagens de microscopia da amostra Ca121. (a) Micrografia eletrônica (BSE). (b) Micrografia de luz branca.

Na Tabela 4.20 mostra as espessuras de cada camada.

Tabela 4.20: Espessuras das camadas presentes na amostra Ca039

Camada	Espessura/ μm
C3	117 – 158
C4	10 – 48

4.7.1 SEM-EDS

Para esta amostra foram feitos dois Mapas de distribuição de elementos químicos, um com área mais extensa (Mapa 1, Figura 4.88) e outro com maior detalhamento de área analisada (Mapa 2, Figura 4.89) focado mais na camada C4 e um pouco na camada C3.

Tanto no Mapa 1 como no 2 a distribuição dos elementos não apresenta diferenças entre as camadas. Encontram-se Ca, S, Pb, Hg, Si/Sr e Al homogeneamente distribuídos e sobre essa camada, há uma outra bem mais fina onde se encontra uma maior concentração de Ca, Si/Sr e Al o que sugere uma possível camada de poeira depositada; também se encontra nessa camada superior uma grande área de alta concentração de Fe e O, sugerindo um grande cristal de óxido de ferro, que pode ser hematita (será discutido mais à frente). O espectro de SEM-EDS do Mapa 1 está apresentado na Figura 4.90.

Figura 4.88: Mapa 1 de distribuição espacial dos elementos químicos detectados na amostra Ca121 por SEM-EDS, micrografia eletrônica (BSE) e ótica estão também incluídas para comparação.

Figura 4.89: Mapa 2 de distribuição espacial dos elementos químicos detectados na amostra Ca121 por SEM-EDS, micrografia eletrônica (BSE) e ótica estão também incluídas para comparação.

Figura 4.90: Espectro de EDS referente ao Mapa 1 de distribuição dos elementos químicos detectados na amostra Ca121

Foram feitas duas análises pontuais da amostra Ca121. A primeira com 4 pontos ou pequenas áreas próximas da borda superior (Figura 4.91) e a segunda com outros 4 pontos numa área mais interna da amostra (Figura 4.92).

Figura 4.91: Micrografia eletrônica de (BSE) da amostra Ca 121 mostrando os pontos que foram analisados (Tabela 4.20).

Os resultados da primeira na análise estão demonstrados na Tabela 4.21. Os espectros EDS desses pontos estão apresentados em Anexo.

Tabela 4.21: Análise ilustrativa das áreas enumeradas na Fig. 4.77

Pontos/Áreas	C	O	Na	Al	Cl	Pb
1	15,5	8,03	0,58		1,19	52,2
2	24,7	13,0		0,31	0,70	37,9
3	17,4	8,25			0,68	41,0
4	11,8	8,31			0,76	55,7

Figura 4.92: Micrografia eletrônica (BSE) da amostra Ca 121 mostrando os pontos que foram analisados (Tabela 4.21)

Os resultados da segunda análise pontual são mostrados a seguir (Tabela 4.22) e referem-se a uma área menor (onde há a transição da camada C3 para a C4) do que a investigada anteriormente (Tabela 4.21). Essa análise mais detalhada foi feita para verificar a composição da área mais escura, onde se encontra o ponto 2. Os espectros EDS referentes aos dados da Tabela 4.22 não serão mostrados.

Tabela 4.22: Análise semi-quantitativa das áreas enumeradas na Fig. 4.78 (% em massa dos elementos)

Pontos	C	O	Na	Al	Cl	Pb
1	16,7	8,88	0,68		1,53	55,9
2	27,1	14,4		0,27	0,92	41,5
3	18,8	9,22			0,94	44,0
4	12,9	8,89			1,18	58,8

4.7.2 Microscopia Raman

Nos espectros Raman obtidos da camada C3 (Figura 4.93) foi encontrado vermelhão (339 e 252 cm^{-1}), branco de chumbo (1054 cm^{-1}) e CaCO_3 (1086 cm^{-1})

Figura 4.93: Espectros Raman (785 nm) obtidos da camada C3 da amostra Ca121.

Na camada C4 (Figura 4.94) encontrou-se goethita (555, 389, 299 e 248 cm^{-1}), hematita (1320, 612, 498, 412, 292, 245 e 226 cm^{-1}), $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (1007 cm^{-1}), vermelhão

(342, 287 e 253 cm^{-1}), branco de chumbo (1052 cm^{-1}), carbono (1597 e 1344 cm^{-1}) e resina de embutimento (1726, 1601, 1582, 1039, 1000, 849 e 650 cm^{-1}).

Figura 4.94: Espectros Raman (785 nm) obtidos da camada C4 da amostra Ca121.

A Figura 4.95 mostra o espectro Raman da resina de embutimento para efeito de comparação com os espectros obtidos da camada C4

Figura 4.95: Espectro Raman (785 nm) obtido da resina de embutimento.

4.7.3 Microscopia ATR-FTIR

Optou-se por obter espectros μ ATR-FTIR de duas linhas: a primeira com 8 pontos e a segunda com 5 pontos (Figura 4.96), devido às características peculiares dessa amostra que é constituída por apenas duas camadas finas. As substâncias identificadas em cada camada encontram-se na Tabela 4.23.

Figura 4.96: Pontos de onde foram obtidos os espectros μ ATR-FTIR da amostra Ca121.

Os espectros no infravermelho obtidos estão representados nas Figura 4.97 e Figura 4.98. Tanto nos pontos da linha 1 como nos da linha 2 são observadas algumas bandas que podem ser atribuídas à resina de embutimento (1723, 1597, 1579, 1395, 1379, 1287 e 696 cm^{-1}).

Tabela 4.23: Substâncias identificadas por μ ATR-FTIR e respectivas bandas características*

Camadas	Substância	Número de onda (cm^{-1})
C4 (linha 1)	Branco de chumbo	1052, 779, 695
C3 (linha 2)	Branco de chumbo	1051, 781, 704

*Atribuição feita de acordo com a referência [8]

Figura 4.97: Espectros de absorção no IR (μ ATR-FTIR) dos pontos representativos da linha 1 da amostra Ca121.

Figura 4.98: Espectros de absorção no IR (μ ATR-FTIR) dos pontos representativos da linha 2 da amostra Ca121.

Os resultados deste estudo foram comparados com os da literatura [1], que identificou branco de chumbo (1405 , 838 e 678 cm^{-1}), óleo secativo (2927 , 2853 , 1730 e 1051 cm^{-1}), caulim (3697 , 3621 , 1034 e 915 cm^{-1}) e proteína (3288 , 1642 e 1553 cm^{-1}). Neste estudo só se conseguiu identificar o branco de chumbo nos espectros μ ATR-FTIR (Tabela 4.22). As bandas em 2927 e $2855/2852\text{ cm}^{-1}$ não permitem identificação conclusiva, pois pode pertencer a mais de uma substância como a resina de embutimento e

branco de chumbo. Já a banda em 1051 cm^{-1} , que também foi encontrada no presente estudo, pode realmente indicar a presença de algum óleo, mas essa atribuição não pode ser feita com base em uma única banda.

Nesta amostra apenas duas linhas foram estudadas; os 8 pontos da linha 1 estão mais próximos da camada pictórica e os 5 pontos da linha 2 localizam-se na camada de preparação, como mostrado na Figura 4.96 e a Figura 4.99 apresenta os resultados de Resolução Multivariada de Curvas (MCR).

Figura 4.99: Resultados obtidos por MCR considerando 3 componentes. O gráfico na parte superior à esquerda mostra as contribuições de cada componente aos espectros obtidos (uma barra para cada espectro: da esquerda para direita estão os pontos de 1 a 8 da linha 1, seguidos dos pontos de 1 a 5 da linha 2). A imagem da parte superior à direita mostra os espectros dos 3 componentes e os gráficos da parte inferior apresentam os resíduos e mostram a validade da abordagem.

No gráfico superior à esquerda, o eixo das abscissas enumera os espectros (da esquerda para a direita linha 1, pontos de 1 a 8, seguidos dos da linha 2, pontos de 1 a 5); ao alto, à direita estão os espectros correspondentes aos componentes e nas duas figuras de baixo estão os indicadores de qualidade do ajuste. Os espectros foram pré-processados

através de ajuste de linha base e normalizados por maximização das áreas. Os espectros dos componentes individuais mostram bandas em 781, 1391, 1525, 1595, 1727, 2853 e 2924 cm^{-1} (componente 1, em azul na Figura 4.99); 677, 838, 1052, 1379, 1546, 1719, 2849, 2924 cm^{-1} (componente 2, aglutinante, em vermelho na Figura 4.99) e 675, 832, 1050, 1369 cm^{-1} (componente 3, em verde na Figura 4.99).

4.8 Amostra Ca126

4.8.1 Microscopia Ótica e Eletrônica

A documentação por microscopia foi feita usando as mesmas condições experimentais das amostras anteriores. As imagens são mostradas na Figura 4.100 abaixo. Nesta amostra pode-se ver as 4 camadas de forma bem nítida na micrografia ótica.

Figura 4.100: Imagens de microscopia da amostra Ca126. (a) Micrografia eletrônica (BSE). (b) Micrografia de luz branca.

A Tabela 4.24 mostra as espessuras de cada camada.

Tabela 4.24: Espessuras das camadas presentes na amostra Ca039

Camada	Espessura/ μm
C1	108 – 180
C2	216 – 283
C3	46 – 53
C4	61 – 82

4.8.2 SEM-EDS

Nesta amostra foram feitos dois Mapas de distribuição de elementos químicos, sendo o Mapa 1 aquele que se refere a uma área maior (Figura 4.101). Tanto no Mapa 1 como no 2 (Figura 4.102) a distribuição de elementos mostra que nas camadas C1 e C2 há Ca, O e K; na camada C3 (bolo) foi encontrado Pb, Fe, O, Si, Al e K e, por fim, na camada C4 há Ca e uma concentração menor de Pb, Hg, Fe e K. O espectro SEM-EDS da área sondada para o Mapa 1 é mostrado na Figura 4.103.

Figura 4.101: Mapa 1 de distribuição espacial dos elementos químicos detectados na amostra Ca126 por SEM-EDS, micrografia eletrônica (BSE) e ótica estão também incluídas para comparação.

Figura 4.102: Mapa 2 de distribuição espacial dos elementos químicos detectados na amostra Ca126 por SEM-EDS, micrografia eletrônica (BSE) e ótica estão também incluídas para comparação.

Figura 4.103: Espectro EDS do Mapa 1 de distribuição dos elementos químicos detectados na amostra Ca126.

Foi feita uma análise pontual da amostra Ca126 seguindo os mesmos parâmetros das amostras anteriores. Os 12 pontos analisados estão indicados em vermelho (Figura 4.104). Os resultados das análises elementares desses pontos feitas por SEM-EDS estão sumarizados na Tabela 4.25 mostrados a seguir.

Figura 4.104: Micrografia eletrônica (BSE) com os pontos que foram analisados.

Na Tabela 4.25 são apresentados os elementos em cada ponto.

Tabela 4.25: Análise ilustrativa das áreas enumeradas na Fig. 4.89

Pontos	C	O	Mg	Al	Si	S	K	Ca	Fe	Sr	Pb
1	18,1	47,7	0,3	0,2	0,2			29,5			4,0
2	19,5	18,5		0,1				2,7			59,2
3	17,2	47,0	0,3	0,3	0,4			30,2			4,6
4	17,0	43,6	0,4	0,2	0,3			34,2			4,2
5		48,1		13,3	18,4	1,7	1,4	4,8	5,2		7,1
6	18,8	49,2		0,3	0,4	11,7		19,6			
7	24,6	43,2		0,2	0,2	11,5		20,3			
8	41,1	37,8				7,8		13,3			
9	27,6	41,3				11,9		19,2			
10	28,0	30,4				10,7		3,2		27,6	0,2
11	22,7	40,8				12,9		23,6			
12	25,1	43,7				11,9		19,4			

4.8.3 Microscopia Raman

Os espectros Raman obtidos nas camadas C1 e C2 (Figura 4.105) mostraram a presença de CaSO_4 anidro (1017 cm^{-1}) e hidratado (1007 cm^{-1}), respectivamente.

Figura 4.105: Espectros Raman (785 nm) obtidos das camadas C1 e C2 da amostra Ca0126.

Na camada C3 (Figura 4.106) foram identificados $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (1007 cm^{-1}) e os picos em 1313, 1579 e 1612 não foram atribuídos

Figura 4.106: Espectros Raman (785 nm) obtidos da camada C3 da amostra Ca0126.

Na camada C4 (Figura 4.107) foram encontrados CaCO_3 (1085 cm^{-1}), branco de chumbo (1053 e 1055 cm^{-1}), carbono (1333 e 1591 cm^{-1}), $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (1008 cm^{-1}), vermelhão (255 e 343 cm^{-1}), goethita (280 cm^{-1}) e a banda em 1729 cm^{-1} não foi atribuída.

Figura 4.107: Espectros Raman (785 nm) obtidos da camada C4 da amostra Ca0126.

4.8.4 Microscopia ATR-FTIR

As análises por μ ATR-FTIR seguiram o procedimento descrito anteriormente; foram analisados pontos (áreas) em uma grade de 4 linhas e 9 colunas (Figura 4.108, círculos em branco). As substâncias identificadas em cada camada encontram-se na Tabela 4.26.

Figura 4.108: Pontos (em branco) de onde foram obtidos os espectros μ ATR-FTIR da amostra Ca0126.

Tabela 4.26: Substâncias identificadas por μ ATR-FTIR na amostra Ca126e respectivas bandas características*

Camadas	Substância	Número de onda (cm^{-1})
C4 (linha 1 e linha 2, ponto 1)	Branco de chumbo	1042, 700, 671
C3 (linha 2)	Branco de chumbo	1042, 672
	Gesso fino e grosso	1620, 1108, 672
C2 (linha 2 e linha 3)	Branco de chumbo	1044, 672
	Gesso fino e grosso	1619, 1143, 1105, 672
C1 (linha 4, pontos 1-6)	Branco de chumbo	1044, 672
	Gesso fino e grosso	1619, 1105, 672

*Atribuição feita de acordo com a referência [8]

Os espectros mais representativos estão mostrados nas Figura 4.109-Figura 4.112. Como é possível observar pelos espectros abaixo, há bastante interferência da resina de embutimento, cujas bandas são observadas em todas as linhas.

Figura 4.109: Espectros de absorção no IR (μ ATR-FTIR) dos pontos representativos da linha 1 da amostra Ca126.

Figura 4.110: Espectros de absorção no IR (μ ATR-FTIR) dos pontos representativos da linha 2 da amostra Ca126.

Figura 4.111: Espectros de absorção no IR (μ ATR-FTIR) dos pontos representativos da linha 3 da amostra Ca126.

Figura 4.112: Espectros de absorção no IR (μ ATR-FTIR) dos pontos representativos da linha 4 da amostra Ca126.

Esta amostra não foi analisada anteriormente e, por isso, não foi possível compará-la com dados da literatura [1]

Analogamente ao que foi feito com a amostra Ca026, a Figura 4.108 mostra os pontos analisados na amostra 039 e a Figura 4.113 apresenta os resultados de MCR pra os espectros obtidos desses pontos.

Figura 4.113: Resultados obtidos por MCR considerando 4 componentes. O gráfico na parte superior à esquerda mostra as contribuições de cada componente aos espectros obtidos (uma barra para cada espectro). A imagem da parte superior à direita mostra os espectros dos 4 componentes e os gráficos da parte inferior apresentam os resíduos e mostram a validade da abordagem.

A componente que corresponde majoritariamente à resina (em azul claro) domina os espectros obtidos de praticamente todos os pontos. A figura abaixo (Figura 4.114a) apresenta os espectros dos componentes; alguns componentes apresentam algumas diferenças na região espectral entre 1200 e 2000 cm^{-1} (Figura 4.114b), o que pode auxiliar na identificação de aglutinantes e vernizes, que devem dar origem a bandas de pouca intensidade pela menor concentração. Nessa região o componente 1 (em azul) apresenta bandas em 1285, 1320, 1624, 1660 (ombro), 1736 cm^{-1} ; o componente 2 (em vermelho) tem bandas em 1322, 1623, 1646, 1725, 1736 cm^{-1} ; finalmente o componente 3 (verde) apresenta bandas em 1281, 1317, 1619, 1652 (ombro), 1720 cm^{-1} .

Figura 4.114: (a) Espectros das componentes do MCR. (b) Alguns componentes que apresentam diferenças na região espectral entre 1200 e 2000 cm^{-1} . Componente 1 (azul), componente 2 (vermelho) e componente 3 (verde)

4.9 Análise de amostras não embutidas

Foi analisada a camada mais externa (camada pictórica) dos fragmentos de cada amostra usando a técnica de microscopia Raman.

Na Figura 4.115 podem-se observar os espectros Raman da amostra Ca026 onde foi identificado carbono (1592 e 1317 cm^{-1}), carbonato de cálcio (1086 cm^{-1}) e vermelhão (342, 287 e 253 cm^{-1}); o pico em 432 cm^{-1} não foi atribuído.

Figura 4.115: Espectros Raman (785 nm) obtido do fragmento da amostra Ca026.

O espectro Raman do fragmento Ca039 pode ser visto na Figura 4.116; nele observam-se bandas de carbonato de cálcio (1086 cm^{-1}), branco de chumbo ($1053, 1050 \text{ cm}^{-1}$) e vermelhão (254 cm^{-1}).

Figura 4.116: Espectros Raman (785 nm) obtido do fragmento da amostra Ca039.

A Figura 4.117 mostra os espectros Raman do fragmento Ca030 onde foram encontrados carbonato de cálcio (1087 cm^{-1}), branco de chumbo (1055 e 1050 cm^{-1}) e vermelhão (344 , 283 e 254 cm^{-1}), a banda em 177 cm^{-1} não foi atribuído.

Figura 4.117: Espectros Raman (785 nm) obtido do fragmento da amostra Ca030.

Os espectros Raman do fragmento da amostra Ca045 são mostrados na Figura 4.118; observa-se carbonato de cálcio (1086 cm^{-1}) e vermelhão (344 , 287 e 253 cm^{-1}).

Figura 4.118: Espectros Raman (785 nm) obtido do fragmento da amostra Ca045.

O fragmento da amostra Ca049 têm os espectros Raman mostrados na Figura 4.119 onde foi encontrado carbono (1589 e 1323 cm⁻¹), carbonato de cálcio (1085 cm⁻¹), branco de chumbo (1054 cm⁻¹) e vermelhão (344, 287 e 253 cm⁻¹).

Figura 4.119: Espectros Raman (785 nm) obtido do fragmento da amostra Ca049.

A Figura 4.120 mostra os espectros Raman do fragmento da amostra Ca089. Observa-se carbono (1594 e 1336 cm^{-1}), branco de chumbo (1054 e 1050 cm^{-1}), hematita (613, 498, 410, 293 e 227 cm^{-1}) e goethita (299 e 382 cm^{-1}).

Figura 4.120: Espectros Raman (785 nm) obtido do fragmento da amostra Ca089.

No fragmento da amostra Ca121 os espectros Raman da primeira camada pictórica são mostrados na Figura 4.121 e os da segunda na Figura 4.122. Na primeira camada encontrou-se carbonato de cálcio (1085 cm^{-1}), branco de chumbo (1054 cm^{-1}), hematita (413 e 226 cm^{-1}) e possivelmente goethita (299 cm^{-1}); a banda em 548 cm^{-1} não foi atribuída.

Figura 4.121: Espectros Raman (785 nm) obtido da primeira camada pictórica do fragmento da amostra Ca121

Na segunda camada pictórica foi encontrado carbono (1586 e 1332 cm^{-1}), branco de chumbo (1050 cm^{-1}), hematita (611, 496, 411, 292 e 226 cm^{-1}) e vermelhão (342, 286 e 254 cm^{-1}).

Figura 4.122: Espectros Raman (785 nm) obtido da segunda camada pictórica do fragmento da amostra Ca121

Por fim, no fragmento da amostra Ca126, onde os espectros Raman são mostrados na Figura 4.123, foi encontrado carbono (1585 e 1323 cm^{-1}), branco de chumbo (1054 cm^{-1}), vermelhão (342, 287 e 253 cm^{-1}) e hematita (224 cm^{-1}).

Figura 4.123: Espectros Raman (785 nm) obtido do fragmento da amostra Ca126.

Como as substâncias identificadas nas amostras usando a espectroscopia no infravermelho se repetem para todo o grupo de amostras estudado, foi escolhido um dos fragmentos para fazer o ATR-FTIR da camada pictórica, assim, foi feita a análise do fragmento da amostra Ca049, pois era grande o suficiente para a análise (Figura 4.124). A Tabela 4.27 mostra as substâncias atribuídas.

Figura 4.124: Espectro de ATR-FTIR do fragmento da amostra Ca049.

Tabela 4.27: Substâncias identificadas por ATR-FTIR na amostra Ca049 e respectivas bandas características*

Camada	Substância	Número de onda (cm ⁻¹)
Camada pictórica	Caulim	3690, 3647, 3619, 1028, 1004, 915
	Gesso fino	1617, 672
	Branco de chumbo	695, 672
	Carbonato de cálcio	1794, 872
	Cola animal	1634, 1530
	Óleo de linhaça	2923, 2850, 1733
	Resina	1385, 1028

*Atribuição feita de acordo com a referência [8]

4.10 Referências

- [1]. Souza LAC, Evolução da Tecnologia de Policromia nas Esculturas em Minas Gerais no Século XVIII: O interior inacabado da Igreja Matriz de Nossa Senhora da Conceição, em Catas Altas do Mato Dentro, um monumento exemplar, Belo Horizonte, Tese [Doutorado em Química], UFMG, Minas Gerais, 1996
- [2]. Spoto, G, Detecting past attempts to restore two important works of art. *Accounts of chemical research*, (2002), 35(8), p. 652-659.
- [3]. Hradil, D, Grygar, T, Hradilová, J, & Bezdička, P. Clay and iron oxide pigments in the history of painting. *Applied clay science*, (2003), 22(5), p. 223-236.
- [4]. Calza, C, Oliveira, DF, Freitas, RP, Rocha, HS, Nascimento, JR, Lopes, RT, Analysis of sculptures using XRF and X-ray radiography. *Radiation Physics and Chemistry*, (2015), 116, p. 326-331.
- [5]. Burgio, L, Clark, RJ Library of FT-Raman spectra of pigments, minerals, pigment media and varnishes, and supplement to existing library of Raman spectra of pigments with visible excitation. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, (2001), 57(7), p. 1491-1521.
- [6]. Caggiani, MC, Cosentino, A, & Mangone, A "Pigments Checker version 3.0, a handy set for conservation scientists: A free online Raman spectra database." *Microchemical Journal* 129 (2016), p. 123-132.
- [7]. Bell, IM., Clark, RJ, & Gibbs, PJ, Raman spectroscopic library of natural and synthetic pigments (pre- $\approx$ 1850 AD). *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, (1997), 53(12), p. 2159-2179.
- [8]. Price, BA, Boris, P Infrared and Raman Users Group Spectral Database, ed. Vol. 1 & 2. (2007). Philadelphia: IRUG, 2009. Infrared and Raman Users Group Spectral Database. Web. 20 June 2014. <www.irug.org>
- [9]. Barata C, Caracterização De Materiais E De Técnicas De Policromia Da Escultura Portuguesa Sobre Madeira De Produção Erudita E De Produção Popular Da Época Barroca, Dissertação [Mestrado em Química] Universidade de Lisboa, Portugal, 2008
- [10]. Eastlake; Sir Charles Lock; *Methods and Materials of Painting of the Great Schools and Masters*; Dover; Courier Corporation, 1847
- [11]. Pombo Cardoso, I, Pye, E, Gessos in Portuguese Baroque Gilding Grounds: Part 2: Analytical Study of Historical Samples and Archaeological Reconstructions. *Studies in Conservation*, (2018), 63(2), p. 72-96.
- [12]. de Souza Felix, V, Calza, C., Freitas, RP, & Lopes, RT, EDXRF Analysis Of Sculptures On Polychrome Wood; International Nuclear Atlantic Conference – INAC, São Paulo, Brazil, 2015.
- [13]. Mangucci C, Sandu ICA, Manhita A, Cardoso AM, Dias L, A Comparative Multi-Analytical Study Of The Polychromy And Gilding In Two Baroque Altarpieces Of Evora, Portugal. *ECR-Studies in Conservation & Restoration*, 2015, (7). p. 52-71
- [14]. Antunes, V, Candeias, A, Carvalho, ML, Oliveira, MJ, Manso, M, Seruya, AI, *et al*; Gregório Lopes painting workshop: characterization by X-ray based techniques. Analysis by EDXRF, μ -XRD and SEM-EDS. *Journal of Instrumentation*, (2014), 9(05), C05006.

5 Discussão

Neste capítulo serão discutidos os resultados descritos no capítulo anterior os quais estão resumidos na Tabela 5.1, separados por amostra e técnica utilizada. Para as amostras Ca026, Ca039 e Ca126 é possível identificar de maneira visual e pelas análises feitas as quatro camadas já citadas. Como já mencionado anteriormente, nas amostras Ca030 e Ca089 não foi possível discriminar as camadas C1 e C2; essa separação nas amostras Ca045 e Ca049 foi feita, porém sem muita assertividade. No caso da amostra Ca089 a camada C3 não é observada e na amostra Ca121 as camadas de preparação (C1 e C2) não existem.

Tabela 5.1: Resumo dos resultados das análises feitas por SEM-EDS, microscopia Raman e μ ATR-FTIR.

Amostra	Camada	SEM-EDS	Microscopia Raman	μ ATR-FTIR
Ca026	C1	Ca, S, O	Gesso grosso	Gesso fino
	C2	Ca, S, O	Gesso fino	Gesso fino
	C3	Si, Al, K, Fe	Hematita, vermelhão	Gesso fino
	C4	Ca, S, Pb, Fe, Hg	Carbonato de cálcio, branco de chumbo, vermelhão	Branco de chumbo, Carbonato de cálcio, Caulim
	C5	C, O, Ca, Pb	-	-
	C6	C, O, Al, Si, Ca, Fe, Hg	-	-
	C7	C	-	-
Ca039	C1	Ca, O, S,	Gesso grosso e fino	Carbonato de cálcio, gesso
	C2	Si, Al Ca, O, S, Si, Al	-	Carbonato de cálcio
	C3	Ca, S, Pb, Fe	Vermelhão	Carbonato de cálcio
	C4	Ca, Fe, Pb, S, Si, Al	-	Branco de chumbo

Continuação da tabela: Resumo dos resultados das técnicas de SEM-EDS, microscopia Raman e μ ATR-FTIR.

Amostra	Camada	SEM-EDS	Microscopia Raman	μ ATR-FTIR
Ca030	C1	-	Gesso fino	-
	C2	Ca, O, Si, Al, Pb, Fe	Gesso fino	Gesso grosso
	C3	Si, Pb, Al,	Vermelhão	Gesso grosso
	C4	Fe, O Pb, Si, Al, Fe, Hg	Vermelhão, hematita	Carbonato de cálcio, branco de chumbo
	C4	Ca, Hg, Fe, Pb, Si, O, K	Vermelhão, carbonato de cálcio, branco de chumbo, gesso fino	Carbonato de cálcio, branco de chumbo, gesso grosso
Ca045	C1	Ca, O	Gesso fino	Gesso grosso, gesso fino, caulim
	C2	Ca, O	Gesso fino	Gesso grosso, gesso fino, caulim
	C3	Al, Pb, Fe, O, Si, K	Hematita, anatase	Caulim, gesso grosso, carbonato de cálcio
	C4	Ca, Hg, Fe, Si, K e Pb	Vermelhão, Branco de chumbo, gesso fino	Gesso grosso, carbonato de cálcio, branco de chumbo
Ca049	C1	Ca, K, O, Pb, Si Ca, K, O	Gesso fino	Gesso, carbonato de cálcio
	C2	Ca, K, O, Pb, Si Ca, K, O	Gesso fino	Gesso, carbonato de cálcio
	C3	-	-	-
	C4	Al, Ca, Fe, Hg, K, O, Pb, Si	Hematita, carbono	Gesso fino, carbonato de cálcio

Continuação da tabela: Resumo dos resultados das técnicas de SEM-EDS, microscopia Raman e μ ATR-FTIR

Amostra	Camada	SEM-EDS	Microscopia Raman	μ ATR-FTIR
Ca089	C1	Ca, O, Si, Al, K, Pb	Gesso grosso e fino	Gesso, caulim
	C2	Ca, O, Si, Al, K	Gesso grosso e fino	Gesso, caulim
	C3	-	-	-
	C4	Ca, Pb, Hg, Fe, Si, K, Al, O	Vermelhão, carbonato de cálcio, branco de chumbo	Carbonato de cálcio, caulim
Ca121	C1	-	-	-
	C2	-	-	-
	C3	Ca, S, Pb, Hg, Si, Al	Vermelhão, carbonato de cálcio, branco de chumbo	Branco de chumbo
	C4	Ca, S, Pb, Hg, Si, Al	Goethita, hematita, gesso fino, vermelhão, branco de chumbo	Branco de chumbo
	C5 (fina)	Si, O, Fe, Ca, Al	-	-
Ca126	C1	Ca, O, K, Al, Si	Gesso grosso e fino	Branco de chumbo, aluminossilicato, gesso grosso e fino.
	C2	Ca, O, K	Gesso fino	Branco de chumbo, gesso grosso e fino.
	C3	Pb, Fe, O, Si, Al, K	Gesso fino	Branco de chumbo, aluminossilicato, gesso grosso e fino.
	C4	Ca, Pb, Hg, Fe, K	Carbonato de cálcio, branco de chumbo, carbono, gesso fino, vermelhão, goethita.	Branco de chumbo, gesso grosso e fino.
	C1	Ca, O, K, Al, Si	Gesso grosso e fino	Branco de chumbo, aluminossilicato, gesso grosso e fino.

Neste trabalho optou-se por utilizar técnicas virtualmente não invasivas e não destrutivas como SEM-EDS, microscopia Raman e microscopia ATR-FTIR. A comparação dos dados da Tabela 5.1 evidencia a complementariedade destas técnicas, onde em um primeiro momento obtêm-se os elementos químicos presentes nas amostras por SEM-EDS e podem-se aventar de forma preliminar quais substâncias podem ser

encontradas em análises subsequentes. As análises por microscopia Raman e μ ATR-FTIR permitem identificar as substâncias presentes na amostra, sendo a microscopia Raman mais assertiva que o μ ATR-FTIR, pois este resulta em espectros complexos de interpretação mais dificultada.

No que diz respeito às técnicas de análise molecular, é extensamente conhecido na literatura [1] que a espectroscopia Raman e no infravermelho são complementares entre si devido às diferentes regras de seleção, como mencionado na Introdução deste trabalho, então como pode ser visto na Tabela 5.1 a técnica de μ ATR-FTIR permite observar as cargas e talvez os possíveis aglutinantes, já com a microscopia Raman é possível observar além das cargas também os pigmentos, e o SEM-EDS permite identificar os elementos referentes às cargas e pigmentos, complementando assim as informações que cada técnica permite obter.

Há substâncias que são mais facilmente identificadas por Raman que por infravermelho, por exemplo, os pigmentos inorgânicos que frequentemente apresentam bandas abaixo de 700 cm^{-1} que é o limite inferior da janela espectral permitido pelos cristais de ATR mais comumente usados.

A identificação de pigmentos também é facilitada pelo efeito Raman ressonante em compostos coloridos, pois as intensidades das bandas que envolvem o grupo cromofórico são aumentadas em até 4 ordens de grandeza. Comparativamente, a área do cristal de ATR ($80 \times 80\text{ }\mu\text{m}$) é bem maior do que a área na qual o laser é focalizado, o que permite à microscopia Raman uma maior resolução espacial.

Estas técnicas, mencionadas acima, que foram utilizadas neste trabalho são ótimas para a análise de compostos inorgânicos e não são as melhores para compostos orgânicos; mesmo que o FTIR a princípio possa trazer informações dos compostos

orgânicos, a identificação dos mesmos é dificultada por problemas como a resina de embutimento e a sobreposição de bandas dos sulfatos de cálcio (problemas explicados mais adiante), assim um tratamento estatístico é necessário para que seja possível identificar esses compostos orgânicos. No caso do SEM-EDS, este não é muito efetivo para elementos leves abaixo do C e não diferencia entre o C inorgânico do orgânico. Durante as análises a microscopia Raman se mostrou ineficaz para identificação de compostos orgânicos devido à alta luminescência ocasionada pela presença de aluminossilicato e possivelmente também pelos produtos de degradação destes mesmos compostos orgânicos presentes (aglutinantes, colas e vernizes) e, por fim, o μ ATR-FTIR resultou em espectros muito complexos o que dificultou a localização de bandas advindas das substâncias orgânicas das amostras por causa da interferência das bandas da resina de embutimento e efeitos comuns da técnica, como sobreposição de bandas, por exemplo.

Tendo os resultados das análises em mãos, o próximo passo é a comparação destes com as receitas e tratados da época, para saber se os artistas que trabalharam na Igreja Matriz de Catas Altas as seguiram ou usaram técnicas adaptadas com as europeias dos tratados. Assim o italiano Cennino Cennini (início do século XV [2]) descreve que para preparar a base da pintura em madeira usa-se primeiro gesso grosso e, acima deste, gesso fino. Já o português Felipe Nunes em 1615 [3] descreve o uso de duas mãos de cola de pele (pelica) para impermeabilizar a madeira, seguido de 2 mãos de gesso misturado com a mesma cola; essa camada é lixada e polida e por último aplica-se 1 ou 2 mãos de *imprimatura* usando terra de Cintra ou outro pigmento semelhante com óleo. Segundo Beatriz Coelho [4] a preparação, em obras eruditas, era feita em duas camadas, a primeira composta de carbonato de cálcio ou caulim (caulinita) misturado com cola animal, que tinha como função corrigir imperfeições da

superfície da talha (madeira) e a segunda camada, composta de gesso fino (*sottile* ou *mate*) ou carbonato de cálcio finamente particulado, era aplicada em várias demãos. Já Francisco Pacheco em 1649 em seu tratado “Arte de la Pintura, su Antigüedad y Grandezas” [5] prescreve passar 4 demãos de gesso grosso e 5 ou 6 demãos de gesso fino, depois uma camada de *imprimatura* usando sombra de Itália (ou terra de Itália), para a carnação clara usa-se branco de chumbo com vermelhão e para carnações mais escuras usa-se almagra (argila vermelha: aluminossilicato, quartzo e hematita) [6] e ocre (pode ser goethita). Pacheco também cita o hábito de se repintar as esculturas para “revivê-las”, atividade essa que ele abominava.

A partir dos resultados das análises químicas mostrados na Tabela 5.1 é possível propor a seguinte composição das várias camadas das estratigrafias estudadas.

Tabela 5.2: Proposta de composição química das diversas camadas das amostras estudadas.

Amostra	Micrografia	Composição das camadas
Ca026		C1 Gesso grosso e fino C2 Gesso fino C3 Aluminossilicato, hematita, gesso fino C4 CaCO ₃ , branco de chumbo, caulim, vermelhão, hematita
Ca039		C1 Gesso grosso e fino, CaCO ₃ C2 Gesso grosso e fino, CaCO ₃ C3 CaCO ₃ C4 Branco de chumbo, vermelhão, aluminossilicato, CaCO ₃
Ca030		C1 Gesso grosso e fino C2 Gesso grosso e fino C3 Gesso grosso, vermelhão, aluminossilicato, C4 Vermelhão, hematita, CaCO ₃ , branco de chumbo, aluminossilicato
Ca045		C1 Gesso grosso e fino, caulim C2 Gesso grosso e fino, caulim C3 Hematita, CaCO ₃ , caulim, gesso grosso C4 Gesso grosso e fino, branco de chumbo, vermelhão, CaCO ₃

Continuação da Tabela 5.3 - Micrografia BSE das amostras e suas respectivas composições

Amostra	Micrografia	Composição das camadas
Ca049		C1 Gesso fino, aluminossilicato, CaCO_3 C2 Gesso fino, CaCO_3 C3 _____ C4 Hematita, aluminossilicato, CaCO_3 , gesso fino, carbono
Ca089		C1 Gesso grosso e fino, caulim C2 Gesso grosso e fino, caulim C3 _____ C4 Branco de chumbo, CaCO_3 , vermelhão, caulim
Ca121		C1 _____ C2 _____ C3 Vermelhão, branco de chumbo, CaCO_3 C4 Gesso fino, branco de chumbo, vermelhão, hematita, goethita, aluminossilicato
Ca126		C1 Gesso grosso e fino, branco de chumbo, aluminossilicato C2 Gesso grosso e fino, branco de chumbo C3 Gesso grosso e fino, branco de chumbo, aluminossilicato C4 Gesso grosso e fino, CaCO_3 , branco de chumbo, carbono, vermelhão, goethita

Figura 5.1: Mapa de distribuição de substâncias químicas obtido por microscopia Raman com micrografia com luz branca no qual se observa gesso grosso, gesso fino e carbonato de cálcio, representadas pelas cores azul clara, azul escura e amarela, respectivamente.

De acordo com a Tabela 5.3 e com a Figura 5.1, as amostras Ca026, Ca039 e Ca126 apresentam, na preparação (camada C1) gesso grosso e gesso fino e na camada C2 somente gesso fino para a Ca026 e uma mistura de gesso grosso e fino para as Ca039 e Ca 126. A presença de gesso fino na camada C1 pode corresponder a impureza do gesso grosso que era feito através do aquecimento (cerca de 160 °C) da gipsita ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) até que esta perdesse as duas águas de hidratação originando o que atualmente é nomeado de *plaster of Paris* (gesso de Paris) ou o hemidrato, $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ (140-160 °C) [7]; caso ocorresse um aquecimento maior que 160 °C obtinha-se o CaSO_4 anidro. Nesse processo poderia ocorrer que nem toda a massa de gipsita aquecida se transformasse em sulfato de cálcio hemiidratado e anidro, pois naquela época possivelmente o controle da temperatura não era muito eficiente, assim se explicaria a presença de gesso fino juntamente com gesso grosso na camada C1. Já o gesso grosso junto com o fino na C2 pode ser explicado pela forma como era produzida, pelos tratados já mencionados pegava-se o gesso grosso (gipsita queimada) e deixava de molho em água por muito tempo (trocando a água diariamente), até que o sulfato de cálcio anidro fosse hidratado. Assim como na produção de gesso grosso, quando nem toda gipsita perdia as duas águas de hidratação, o mesmo pode ocorrer no processo oposto, nem todo sulfato de cálcio anidro hidrata-se completamente. Esse processo também explica, quando há, a presença do sulfato de cálcio hemiidratado, $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ [7]. Comparando a composição das camadas C1 e C2, que formam a preparação da peça, com as receitas descritas no parágrafo anterior, aparentemente nessas amostras foram seguidas as receitas de Cennino Cennini, Felipe Nunes e Francisco Pacheco.

As outras amostras (Ca030, Ca045, Ca049 e Ca089) não apresentam uma distinção entre as camadas de preparação C1 e C2, sendo por isso nomeadas como

C1/C2. As amostras Ca030, Ca045 e Ca089 apresentam gessos grossos e fino misturados nessa camada, além da presença de caulinita em Ca045 e Ca089 de acordo com a Tabela 5.3. A amostra Ca049 só apresenta gesso fino, além de aluminossilicato e carbonato de cálcio. Para o caso da Ca030, Ca045 e Ca089 pode-se pensar na hipótese que ou havia duas camadas, mas no momento da coleta da amostra a primeira camada de preparação não veio junto ou havia realmente uma camada só de gesso fino com contaminações de gesso grosso. Já o caso da Ca049, onde foi encontrado somente gesso fino, é mais provável que haja somente uma camada, de gesso fino.

A camada C3, inicialmente chamada de bolo, de 4 amostras são de coloração marrom avermelhado ou amarelo ocre e apresentam as seguintes composições: na amostra Ca026 hematita, vermelhão, gesso fino e aluminossilicato; para Ca030 somente vermelhão e gesso grosso; na Ca039 carbonato de cálcio e Fe (SEM-EDS) e para a amostra Ca126 gesso fino e grosso, branco de chumbo, aluminossilicato e Fe (resultado de SEM-EDS, Tabela 5.1). Não é comum observar bolo (bolo armênio, por exemplo, usado para douramento que apresenta as mesmas cores da camada analisada) em carnações, ele somente aparece nas áreas onde haverá a colocação de folha metálica (ouro ou prata) [8], mas há uma hipótese mais ampla para a existência dessa camada que pode ser uma camada de *imprimatura* (uma camada semitransparente) que serve para mudar a tonalidade das cores da camada superior; Felipe Nunes em seu tratado [3] comenta que para preparação da madeira para o recebimento de pintura após as camadas de gesso adiciona-se uma ou duas camadas de *imprimatura* onde é usada a “terra de Cintra (sombra de Itália ou Umbra [3]) ou outro pigmento semelhante”; a terra de Cintra (sombra de Itália ou Umbra) tem como composição base argila montmorilonita $((\text{Na},\text{Ca})_{0,3}(\text{Al},\text{Mg})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2.n\text{H}_2\text{O})$ e óxido de ferro [10]. A presença de vermelhão é destoante, pois essa camada seria formada de pigmentos marrons baseado em óxido de

ferro e argila segundo a literatura citada, então essa presença poderia ser explicada por alguma contaminação do vermelhão nessa camada. Essa contaminação pode ser de três tipos: contaminação durante a preparação da peça, pelo artista; contaminação durante a preparação da estratigrafia e contaminação durante a análise por μ ATR-FTIR.

Não se tem como rastrear como os artistas trabalhavam naquela época. No caso da preparação da estratigrafia o fragmento retirado do objeto é embutido em uma resina que posteriormente é lixada algumas vezes e, por fim, polida com lixa fina [11] O processo de lixamento e polimento podem acarretar movimento de partículas finas advindas das várias camadas causando contaminação cruzada. Essa via de contaminação pode ocorrer toda vez que seja necessário renovar a superfície do fragmento, seja para retirar um recobrimento de carbono feito anteriormente como foi feito nas amostras Ca026 e Ca045 [11] antes das análises ou para retirar possíveis marcas de análises anteriores (como a que será descrita a seguir).

Na análise por μ ATR-FTIR, o cristal de ATR precisa ter um bom contato com a amostra para que não ocorram artefatos. Para isso, o cristal faz certa pressão na superfície e, se esta for macia, poderá ficar marcada (Figura 5.2). Durante as leituras para a elaboração do mapa químico por FTIR o cristal se move de um ponto a outro, e, devido ao contato físico com a amostra, durante a obtenção dos espectros, partículas podem ficar aderidas ao cristal e serem carregadas para outro ponto da amostra, assim, causando a contaminação.

Figura 5.2: Marcas do cristal de ATR sobre a amostra Ca030

Para a amostra Ca045 a camada C3 apresenta hematita e aluminossilicato. Dióxido de titânio está relacionado à presença de aluminossilicato, que nas análises de μ ATR-FTIR foi possível identificar como caulinita, pois de acordo com a literatura [12] há a ocorrência natural desse óxido juntamente com o caulim. A análise pontual de SEM-EDS da amostra Ca026 também acusa a presença de Ti, o que pode ser explicado pelo que foi descrito acima.

Diferentemente das outras amostras, a Ca049 apresenta uma fina camada, chamada de C3 também, entre as camadas de preparação e a pictórica; essa camada é mais fina que as das outras amostras já citadas a ponto de não se conseguir analisá-la e a aparência dela é transparente. Supõe-se que possa ser uma camada de cola, que segundo a receita de Nunes [3] colocava-se uma camada de cola para impermeabilização da camada de preparação antes de receber a camada de carnação em si como não foi possível caracterizar essa fina camada considerou-se que era inexistente na amostra Ca049. Outra amostra que se caracteriza pela ausência da camada C3 é a amostra Ca089, onde não se vê nenhum vestígio de camada intermediária entre a de preparação e a carnação.

Os resultados discutidos a seguir referem-se à camada pictórica, C4, da amostra Ca026. Encontra-se para sua composição: carbonato de cálcio, branco de chumbo e caulinita de acordo com as análises de microscopia Raman e μ ATR-FTIR (Tabela 5.3);

SEM-EDS mostrou a presença de Fe, S e Hg que pode sugerir pigmentos ferrosos (eventualmente como contaminação oriunda da camada C3) e o pigmento vermelhão, HgS. Por microscopia Raman, não foi possível observar a presença de vermelhão, mesmo este tendo alta seção de choque e sendo um ótimo espalhador de luz. Na camada de carnação este pigmento é usado em pequenas quantidades para dar uma tonalidade rosa quando misturado a grandes quantidades de branco de chumbo e carga (carbonato de cálcio e/ou caulim) [12]. Por sua baixa concentração pode ocorrer que durante as análises, mesmo escolhendo-se vários pontos, ainda assim não se conseguiu identificar pontos onde haja o pigmento vermelho. Já a análise morfológica com mapa químico obtido pela análise microscopia Raman com foco dinâmico mostra a presença de vermelhão de modo disperso na camada.

As amostras Ca039 e Ca089 apresentam na camada C4 como pigmentos principais vermelhão e branco de chumbo, que dão a coloração rosada da carnação, além disso, como carga foi encontrado aluminossilicato (por exemplo, caulinita), carbonato de cálcio e gesso fino e grosso. Na amostra Ca049, além do vermelhão, também foi encontrado hematita e carbono. A amostra Ca126 apresenta, como as demais, vermelhão e branco de chumbo, mas também há goethita (um pigmento amarelo de Fe) e carbono. Ocre é citado no tratado de Francisco Pacheco que descreve o uso do pigmento almagre (hematita) para carnações mais escuras (“tostadas” como Pacheco denomina [5]); considerando que ocres são minerais é possível que contenham quantidades variáveis de goethita. A presença de carbono pode ser explicada, pois esse pigmento era usado para escurecer a matiz da cor (no caso a cor rosa da carnação).

A amostra Ca121 é destoante de todas as outras, pois contém somente duas camadas; não há as camadas de preparação e a amostra aparenta ser uma repintura de acordo com a referência [11], pois as duas camadas presentes são de camada pictórica.

A primeira camada, chamada nesta Dissertação de C3, é a de maior espessura (117 – 159 μm) e é constituída por vermelhão, carbonato de cálcio e branco de chumbo; já a segunda, chamada de C4, com espessura menor (10 – 48 μm), apresenta goethita, hematita, gesso fino, vermelhão, branco de chumbo e aluminossilicato. Como essa amostra tem pigmentos e cargas semelhantes às que já foram encontradas nas outras amostras (Tabela 5.1 e 5.3), e pensando na história da própria Igreja [14], pode-se pensar realmente em uma repintura de época não muito distante da época mais tardia da construção, século XIX. O repinte em madeira é descrito por Francisco Pacheco em seu tratado [5] como uma forma de dar nova vida às mesmas.

Na amostra Ca026 foi possível observar, pela micrografia BSE da análise pontual por SEM-EDS, que havia 3 camadas diminutas acima da C4 (camada pictórica), que foram denominadas de C5, C6 e C7, mas como elas são bastante finas (3, 9 e 4 μm respectivamente) não foi possível observá-las por microscopia ótica, devido à proximidade com a resina de embutimento e por isso só há resultados de SEM-EDS para essas camadas. Segundo esses resultados há a presença de altas concentrações de C e O, sendo detectado também Al, Si, S, Ca e Pb. Esses elementos sugerem a presença de compostos inorgânicos como carbonato e sulfato de cálcio, aluminossilicato, branco de chumbo e, além disso, sugere também a presença de compostos orgânicos não identificados que podem ser de algum verniz, óleo secante ou algum aglutinante (justificado pela alta concentração de C e pelo contraste escuro na micrografia BSE); a presença de compostos como branco de chumbo, carbonato e sulfato de cálcio pode ser explicada pelas vias de contaminação descritas anteriormente neste texto, além disso, aluminossilicatos e compostos orgânicos podem também advir de poeira e substâncias usadas ao longo dos anos no cuidado com as peças policromadas.

Outro aspecto importante é o fato do fragmento estar embutido em resina que pode liberar substâncias contaminando em graus diferentes as várias camadas da estratigrafia. [11].

As análises por espectroscopia FTIR e μ ATR-FTIR mesmo que sejam técnicas de microscopia que tem a vantagem de possibilitar análise das camadas separadamente com o mínimo de interferência entre elas, são complicadas para amostras de estratigrafias embutidas em resina de pinturas por dois motivos: o primeiro relacionado à dificuldade de identificação e atribuição de bandas de substâncias orgânicas em meios ricos em sulfato de cálcio (gesso grosso e fino) [16]; já o segundo problema permeia a amostra inteira e é a interferência da resina de embutimento nas análises de orgânicos e alguns inorgânicos, pois essa pode infiltrar para dentro da amostra, principalmente nas camadas como a de preparação. Adicionalmente, a baixa concentração de aglutinantes e colas (menor que 20%) também é um problema para sua identificação. [15].

Para contornar esses problemas foram feitas análises estatísticas como a de agrupamento hierarquizado (HCA) e Resolução Multivariada de Curvas (MCR) usando o programa Unscrambler X.10. No caso do HCA foi usado o método *Hierarchical Complete-linkage* com a medida de distâncias feitas por correlação dos espectros de μ ATR-FTIR de todas as amostras, com o intuito de tentar identificar os componentes orgânicos das estratigrafias além da possibilidade da presença de algum verniz acima da camada pictórica. Para cada amostra foi escolhido um número de clusters compatível com o número de substâncias identificadas por μ ATR-FTIR em cada camada (Tabela 5.2); esse número variou de 4 a 9 *clusters*. Com essa análise percebeu-se o quanto o espectro da resina de embutimento (Figura 5.3) interferia nos espectros; mesmo em camadas mais internas ainda apareciam algumas bandas da resina de embutimento

(1718, 1259, 1118, 1064, 743 e 698 cm^{-1} com algum deslocamento) que mascaravam as possíveis bandas dos aglutinantes que se estava buscando.

Figura 5.3: Espectro ATR-FTIR da resina de embutimento.

Para exemplificar essa questão, o procedimento usado será discutido detalhadamente para a amostra Ca026; para as outras amostras o processo foi repetido e as conclusões são as mesmas. Assim sendo, a Figura 5.4 mostra o dendrograma obtido por HCA para a amostra Ca026, onde a identificação dos espectros foi feita indicando a linha e a área (ponto) da sondagem; a numeração dos pontos foi feita da esquerda para direita e das linhas de cima para baixo conforme mostrado na Figura 4.26.

Figura 5.4: Dendrograma resultante da análise estatística por HCA dos espectros no infravermelho da amostra Ca026.

Para a análise do possível verniz foram escolhidos os *clusters* contendo os espectros associados à camada pictórica (camada C4) que são os *clusters* 1 e 2 (Figuras 5.5 e 5.6) mostrados no dendrograma da Figura 5.4.

Figura 5.5: Espectros μ ATR-FTIR agrupados no Cluster 1 obtido para a amostra Ca026.

Figura 5.6: Espectros μ ATR-FTIR agrupados no Cluster 2 obtido para a amostra Ca026.

Nos espectros mostrados nas Figuras 5.5 e 5.6 ainda é possível ver bandas atribuídas à resina de embutimento (701, 742, 846, 1065, 1119, 1260, 1380, 1451, 1495,

1681, 1600 e 1721 cm^{-1}) e, por esse motivo, o espectro da resina foi subtraído dos espectros mostrados (Figuras 5.7 e 5.8, respectivamente).

Figura 5.7 Espectros $\mu\text{ATR-FTIR}$ agrupados no Cluster 1 com subtração do espectro da resina de embutimento obtidos da amostra Ca026.

Figura 5.8: Espectros $\mu\text{ATR-FTIR}$ agrupados no Cluster 2 com subtração do espectro da resina de embutimento obtidos da amostra Ca026.

Dessa análise conseguiu-se identificar a possibilidade de presença de resina copal pelas bandas características em (1644 e 1445 cm^{-1}). Ao comparar com o espectro do

fragmento não embutido da amostra Ca049 (obtido no acessório de ATR do equipamento Alpha Bruker) mostrado na Figura 4.107, pode-se pensar nas possibilidades das resinas copal, damar e jatobá pelas bandas em 1385 e 1028 cm^{-1} .

Para auxiliar a identificação de aglutinantes no fragmento da amostra Ca049 foi utilizado o resultado do cluster 6 obtido por HCA para a amostra Ca026 (estratigrafia), cujos espectros representados são mostrados na Figura 5.9.

Tais espectros possibilitaram a identificação de óleo de linhaça (2921, 2851 e 1455 cm^{-1}). Ao comparar com o fragmento da amostra Ca049, pode-se identificar óleo de linhaça e alguma cola animal (Tabela 4.26).

Figura 5.9: Espectros $\mu\text{ATR-FTIR}$ agrupados no Cluster 6 obtido para a amostra Ca026.

Quando a Resolução Multivariada de Curvas foi aplicada aos espectros FTIR obtidos com melhor resolução espacial (Hyperion Bruker) obteve-se a composição de componentes mostrada na Figura 5.10.

Figura 5.10: Gráfico mostrando as contribuições relativas de cada componente (MCR) nos espectros obtidos com maior resolução espacial para a amostra Ca026 (vermelho: carbonato; azul escuro: resina; marrom: caulim; cinza: gesso fino; azul claro: gesso grosso; verde: proteína). Os espectros foram obtidos em 20 pontos localizados ao longo de 5 linhas.

Os componentes discriminados por MCR são compatíveis com o esperado: a contribuição de carbonato é maior na camada pictórica e a de gesso grosso e fino é maior nas camadas de preparação; caulim aparece na camada intermediária, ao passo que carbonato é identificado na camada pictórica e a resina aparece nas primeiras linhas (o mapa não inclui a resina em contato com a camada de preparação); proteína aparece homogeneamente distribuída em todas as camadas e o mesmo acontece com o componente minoritário observado com 10 componentes.

A análise por MCR da amostra Ca126 mostrou bandas de aglutinante (Figura 4.113) que possibilitou uma identificação de 4 tipos de óleos que poderiam ter sido usados na peça. Os possíveis óleos são: óleo de linhaça ($1740, 1638 \text{ cm}^{-1}$), óleo de girassol ($1737, 1714 \text{ cm}^{-1}$), óleo de algodão ($1738, 1723 \text{ cm}^{-1}$) e óleo de noz ($1740, 1644 \text{ cm}^{-1}$) [9].

A melhor resolução espacial ($10 \times 10 \text{ }\mu\text{m}$) permitiu identificar a composição de cada camada, dando suporte à atribuição feita usando SEM-EDS, microscopia Raman e microscopia no IR com maior área sondada.

Em análises anteriores feitas com as mesmas amostras e descritas na referência [11] foi utilizada basicamente a técnica de FTIR em cela de diamante e a técnica de GC-MS para identificar as substâncias presentes nessas amostras. Em relação ao presente estudo, foram priorizadas análises não destrutivas e não invasivas como SEM-EDS, microscopia Raman e μ ATR-FTIR para identificar a composição das camadas individuais, detectar eventuais diferenças em termos de técnicas e material usados nas policromias estudadas, quando comparados aos empregados na tradição erudita e popular portuguesa e, finalmente, identificar vernizes empregados. É, portanto, fundamental comparar os resultados obtidos nessa Dissertação com os da literatura [13]-[17]. Na Tabela 5.4 estão descritos os resultados deste estudo e os descritos na referência [11]. Nota-se que os resultados da literatura não são separados por camadas. Já no presente estudo, foi analisada cada camada o mais individualmente possível para obter-se a composição de cada estrato.

Tabela 5.3: Comparação dos resultados de análises feitas nessa Dissertação e das análises das mesmas amostras reportados na referência [11]

Amostra	Composição das camadas	Composição segundo referência [11]
Ca026	C1 Gesso grosso e fino C2 Gesso fino C3 Aluminossilicato, hematita, gesso fino C4 CaCO_3 , branco de chumbo, caulim, vermelhão, hematita	Camada branca com traços da camada de veladura superior: Branco de chumbo, calcita e proteína
Ca039	C1 Gesso grosso e fino, CaCO_3 C2 Gesso grosso e fino, CaCO_3 C3 CaCO_3 C4 Branco de chumbo, vermelhão, aluminossilicato, CaCO_3	Camada pictórica: Branco de chumbo, calcita, caulinita, óleo secativo Camada de selagem: Branco de chumbo, calcita (traços), proteína
Ca030	C1 Gesso grosso e fino C2 Gesso grosso e fino C3 Gesso grosso, vermelhão, aluminossilicato, C4 Vermelhão, hematita, CaCO_3 , branco de chumbo, aluminossilicato	Camada branca com traços da camada de veladura superior: Branco de chumbo calcita, proteína
Ca045	C1 Gesso grosso e fino, caulim C2 Gesso grosso e fino, caulim C3 Hematita, CaCO_3 , caulim, gesso grosso C4 Gesso grosso e fino, branco de chumbo, vermelhão, CaCO_3	Fragmentos da camada rosa: Branco de chumbo, calcita, caulinita, óleo secativo
Ca049	C1 Gesso fino, aluminossilicato, CaCO_3 C2 Gesso fino, CaCO_3 C3 _____ C4 Hematita, aluminossilicato, CaCO_3 , gesso fino, carbono	Duas últimas camadas (rosa/veladura): Branco de chumbo, calcita, óleo secativo
Ca089	C1 Gesso grosso e fino, caulim C2 Gesso grosso e fino, caulim C3 Branco de chumbo, CaCO_3 , vermelhão, caulim C4 _____	Fragmento da camada rosa: Branco de chumbo, calcita, gipsita (gesso) Camada superior (veladura amarronzada): Caulinita, proteína

Continuação da Tabela 5.4

Amostra	Composição das camadas	Composição segundo referência [11]
Ca121	C1 _____ C2 _____ C3 Vermelho, branco de chumbo, CaCO_3 C4 Gesso fino, branco de chumbo, vermelho, hematita, goethita, aluminossilicato	Camada rosa: Branco de chumbo, óleo secativo Camada superior de veladura: Caulinita, proteína
Ca126	C1 Gesso grosso e fino, branco de chumbo, aluminossilicato C2 Gesso grosso e fino, branco de chumbo C3 Gesso grosso e fino, branco de chumbo, aluminossilicato C4 Gesso grosso e fino, CaCO_3 , branco de chumbo, carbono, vermelho, goethita	Não tem

Observa-se que as análises reportadas na referência [11] não identificaram nenhum pigmento colorido, somente o branco de chumbo, e aparentemente conseguiu observar óleos e colas (proteínas); neste presente estudo só foi possível observar os aglutinantes e colas quando foi analisado o fragmento da amostra Ca049. Com as técnicas de SEM-EDS em conjunto com microscopia Raman é possível identificar os pigmentos presentes mesmo em quantidades muito pequenas, já com $\mu\text{ATR-FTIR}$ é possível observar a argila caulim presente, que na microscopia Raman não é possível por causa da alta luminescência que esse tipo de material apresenta.

Comparando os resultados de infravermelho deste presente trabalho com os da literatura há várias discordâncias pois no caso da literatura [11] usou-se cela de diamante na qual o fragmento como um todo é comprimido para permitir que sua espessura seja compatível com medidas de transmissão no IR; isso faz com que se perca a discriminação das camadas, levando à detecção apenas das substâncias presentes em maior quantidade. Já a forma usada nesta Dissertação utiliza um microscópio no

infravermelho com a técnica de ATR, onde a ponta do cristal de ATR (ca. 80x80µm) toca camadas específicas na amostra embutida, isto é, na estratigrafia, permitindo assim obter a composição camada por camada.

Nesta Dissertação foi utilizada a técnica de microscopia Raman, que na literatura [11] não foi utilizada. Nessa técnica a amostra não é tocada, evitando, assim, o problema de marcar a amostra e as possíveis contaminações que são intrínsecas à técnica de µATR-FTIR. A microscopia Raman tem também alta resolução espacial porque sonda áreas de 1 a 3 µm² tipicamente, sendo muito menor que nas análises de microscopia ATR-FTIR. Além disso, permite a identificação de pigmentos, pois a técnica de µATR-FTIR permite à janela espectral de 700 a 4000 cm⁻¹ e muitos pigmentos inorgânicos possuem bandas abaixo de 700 cm⁻¹.

Há um número relativamente pequeno de estudos sobre policromia em madeira no Brasil, Portugal e Espanha no que diz respeito aos seus aspectos materiais. Por esse motivo os resultados reportados nesta Dissertação serão comparados com exemplos de época semelhante com espécimes brasileiros (Rio de Janeiro e Minas Gerais) e espécimes portugueses.

A análise de duas esculturas de coleção privada, um Santo Antônio do século XVIII e uma Nossa Senhora do século XIX, (ambos com um menino Jesus) mostra para a escultura de Nossa Senhora que a camada de preparação contém Ca, S e Sr (SEM-EDS) sugerindo a presença de gesso; na camada de carnação (da santa e do menino Jesus) foram encontrados Pb e Fe (SEM-EDS) o que pode indicar branco de chumbo e ocre vermelho (Fe₂O₃) [18]. Para a imagem de Santo Antônio, na camada de preparação foram encontrados Ca e S, sugerindo, mais uma vez, gesso; na carnação foram encontrados Pb, Hg e S, que sugerem a presença de branco de chumbo e vermelhão.

A análise da policromia em três estátuas atribuídas a Aleijadinho (Sant'Ana, São Simão Stock e São João da Cruz) [19] detectou sulfato de cálcio na forma de gipsita ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) misturado com cola animal e carbonato de cálcio; a carnação dos santos (São Simão Stock e São João da Cruz) é clara e a de Sant'Ana é mais rosada, possuindo uma camada de cola entre a camada de preparação e a carnação. Em outro texto da mesma autora [4] é reportado que após a madeira ser talhada era aplicada uma camada de cola animal (encolagem) e em seguida era feita a preparação da peça (carbonato de cálcio ou gesso misturado com a mesma cola animal) para receber a pintura, às vezes o caulim poderia ter sido usado como substituto do gesso importado de Portugal e a camada de carnação era aplicada sobre a preparação com têmpera oleosa.

Os exemplos portugueses são representados por 3 estudos. O primeiro, [21] aborda que a preparação era constituída de gesso grosso e gesso fino (gesso mate); os resultados consistiam em análise por microscopia ótica e eletrônica por BSE, por SEM-EDS e LC/DAD/MS. Na camada de preparação foi reportada a presença de Ca, S, Sr e O o que sugere gesso e Fe, Si, Al que sugere aluminossilicato com impureza de Fe. Já a carnação apresentou a presença de Pb, Hg, Fe, Al e Si (SEM-EDS) que sugerem o uso de branco de chumbo, vermelhão e ocre vermelho (com partículas de aluminossilicato); foram identificados aluminossilicatos nesta camada de carnação o que sugere uma contaminação vinda de uma camada inferior (bolo) ou superior (deposição de poeira). Os aglutinantes identificados foram cera de abelha (como revestimento) e óleo, não especificado (LC/DAD/MS).

Um segundo estudo [22] apresenta uma amostra de carnação (PT-AM-MD_9) na qual se encontrou uma camada de gesso anidro (gesso grosso) e hidratado (gesso fino), uma camada fina ocre e, por fim, a camada de carnação apresentou uma primeira camada branca de branco de chumbo e uma segunda camada contendo vermelhão e

branco de chumbo. A amostra foi analisada por microscopia ótica com luz branca e no UV, Sypro Ruby (teste microquímico para proteína), XRD, microscopia Raman, MALDI-TOF-MS e LC-MS/MS. Como compostos orgânicos foram encontradas cola animal nas camadas de preparação e, nas camadas pictóricas, têmpera de ovo.

O terceiro e último estudo, feito por Carolina Barata e descrita em sua Dissertação de mestrado [13] e no artigo da referência [12] descreve um total de 8 esculturas, sendo 4 eruditas e 4 populares. Foi encontrado em todas as esculturas gesso fino e em somente 2 (uma erudita e uma popular) há uma camada de gesso grosso precedendo a de gesso fino; foi encontrado em 4 esculturas (2 eruditas e 2 populares) Pb, em 6 esculturas (2 eruditas e 4 populares) foi encontrado carbonato de cálcio; em também 6 esculturas (3 eruditas e 3 populares) foram encontradas argilas e em 3 esculturas (2 eruditas e 1 popular) foi encontrado Fe. Na camada de carnação todas apresentam Pb, em 7 esculturas (3 eruditas e 4 populares) foi encontrado carga de Ca, em 2 esculturas (1 erudita e 1 popular) foi encontrado vermelhão; em 3 esculturas (2 eruditas e 1 popular) foi encontrado minio (Pb_3O_4), e em todas as eruditas e em 1 popular foi encontrado laca vermelha. Os resultados foram obtidos pelas técnicas EDXRF, microscopia ótica com e sem luz polarizada, SEM-EDS, XRD e espectroscopia FTIR. A autora comenta que uma das amostras eruditas apresentou bolo (o mesmo da douração), acima do qual foi aplicada uma outra camada de preparação e outra de carnação; ela atribui esse fato a um erro do artista na pintura da peça.

Observando esses dados da literatura apresentados acima e comparando-os com os reportados no presente estudo conclui-se que não diferem significativamente. Como observado na Tabela 5.3, as amostras Ca049 e Ca89 se assemelham ao que é descrito tanto nos tratados como nas análises de policromias portuguesas e brasileiras; elas contêm camada de preparação e a carnação acima desta. Em particular a Ca049 aparenta

ter uma camada fina entre a carnação e a preparação; a camada é tão fina que não foi possível analisar com as técnicas usadas, mas é uma camada transparente que pode sugerir uma camada de cola animal seguindo a receita citada na referência [4]. Já as outras amostras (Ca026, Ca030, Ca039, Ca045 e Ca126) apresentam uma camada marrom amarelada ou avermelhada entre as camadas de carnação (camada pictórica) e a preparação. Inicialmente, nesse estudo, essa camada foi chamada de bolo, pois seguiu-se a nomenclatura usada no estudo realizado anteriormente sobre as mesmas amostras. Conforme pesquisas nas fontes primárias (tratados de pintura da época) e por trabalhos semelhantes no Brasil e Portugal chegou-se à conclusão de que essa camada seria mais provavelmente uma camada de *imprimatura* (citada na referência [3]) e não um erro do artista; essa hipótese é reforçada pela referência [13] na qual comenta-se sobre a história da Igreja Matriz de Catas Altas, de onde saíram as amostras aqui estudadas, segundo a qual grandes artífices e artistas da época trabalharam nessa igreja, inclusive o famoso Aleijadinho (Antônio Francisco Lisboa) e seu pai (Manoel Francisco Lisboa); por esse motivo, não é muito concebível uma hipótese de erro dos artistas que fizeram as pinturas das talhas da igreja.

Observando as amostras, tanto pelo seu aspecto visual (cor) como pelas espessuras (pode ser observado nas micrografias sob luz branca mostradas no item contendo os Resultados), pode-se levantar a hipótese de que foi mais de um artista que produziu as pinturas das peças. As camadas de carnação (C4) são de tamanhos e cores diferentes, indo de rosa (Ca026) até quase branco (Ca089), mesmo que a atribuição da sensação de cor seja de certa forma, subjetiva. As camadas de preparação se diferenciam por espessura e presença ou não da C1 (gesso grosso); para algumas amostras (Ca089, Ca049 e Ca030, por exemplo) visualmente não há uma diferenciação entre C1 e C2, aparentando ter uma camada somente (C1/C2) tanto por microscopia

ótica como na eletrônica (BSE) e somente para a amostra Ca049 que há alguma certeza de que há somente uma camada com gesso fino, carbonato de cálcio e aluminossilicato em sua composição; para as outras amostras (Ca030 e Ca089) pode-se sugerir que haja uma camada de gesso fino com impureza de gesso grosso (devido à forma de produção do mesmo já mencionado nesse texto).

Considerando os fatores aqui apresentados e lembrando que a construção da Igreja durou de 1738 a 1828 (quase um século), há de se pensar que o processo passou por várias mãos e ainda segundo a referência [14] as pinturas e douramentos seguiram sendo feitos até no século XIX e não foram finalizados então há de se supor que várias mãos trabalharam nessa fase de pintura e douramento, vários artistas em tempos diferentes devem ter trabalhado na Igreja Matriz de Catas Altas.

5.1 Referências

- [1]. Hashimoto K, Badarla VR, Kawai A, Ideguchi T, Complementary vibrational spectroscopy, Nature Communication, 2019. *arXiv preprint arXiv:1904.02857*.
- [2]. Cennini, Cennino, Il libro dell'arte, 2005 [acessado em 11 de janeiro de 2020], disponível em: <http://livros01.livrosgratis.com.br/lb000191.pdf>
- [3]. Nunes, F, Arte da pintura, symmetria e perspectiva, Lisboa, 1615 [acessado em 11 de janeiro de 2020]. Disponível em: <https://archive.org/details/artedapinturasym00nune>
- [4]. Coelho B, Devoção e Arte Imaginária em Minas Gerais, 2017, p233, EDUSP, São Paulo.
- [5]. Pacheco F, El arte de la pintura. Sevilha, 1649. [Acessado em 11 de Janeiro de 2020]. Disponível em: <https://archive.org/details/HArteR03T09>
- [6]. Doerner M; Hoppe T, Los materiales de pintura y su empleo en el arte. Reverté. 2000, p. 60–61.
- [7]. Ferreira FC, Estudo de caracterização do gesso para revestimento produzido no Polo Gesseiro do Araripe. MS, tese [Doutorado. Universidade Federal de Pernambuco, 2017.
- [8]. Barata C, Caracterização De Materiais E De Técnicas De Policromia Da Escultura Portuguesa Sobre Madeira De Produção Erudita E De Produção Popular Da Época Barroca, Dissertação [Mestrado em Química] Universidade de Lisboa, Portugal, 2008
- [9]. Price BA., Pretzel B, Lomax SQ, Infrared and Raman Users Group Spectral Database. 2007 ed. Vol. 1 & 2. Philadelphia: IRUG, 2009. Infrared and Raman Users Group Spectral Database. Web. 20 June 2014. Disponível em www.irug.org

- [10]. Disponível em: <http://www.cprm.gov.br> acessado em 09/01/2020
- [11]. Souza LAC, Evolução da Tecnologia de Policromia nas Esculturas em Minas Gerais no Século XVIII: O interior inacabado da Igreja Matriz de Nossa Senhora da Conceição, em Catas Altas do Mato Dentro, um monumento exemplar, Belo Horizonte, Tese [Doutorado em Química], UFMG, Minas Gerais, 1996
- [12]. Murad E, Identification of minor amounts of anatase in kaolins by Raman spectroscopy. *American Mineralogist*, v. 82, n. 1-2, p. 203-206, 1997.
- [13]. Barata C, Cruz AJ, Carballo J, Araújo ME, Os materiais e as técnicas usados numa escultura barroca, do Museu de Santa maria de Malas, representando São Domingos, *Concervar Patrimônio*, 2007, N° 6, p21-30, Lisboa
- [14]. Souza LAC, Ramos AR, Avila C, The Matriz of Catas Altas, Minas Gerais, Brazil: techniques, materials and style, *Studies in Conservation*, , 1992, 37 (n. sup1), p. 154-157
- [15]. Derrick M, Souza L, Kieslich T, Florsheim H, Stulik D, Embedding paint cross-section samples in polyester resins: problems and solutions. *Journal of the American Institute for Conservation*, 1994, 33(3), 227-245.
- [16]. Melo HP, Cruz AJ, Candeias A, Mirão J, Cardoso AM, Oliveira MJ, Valadas S, Problems of Analysis by FTIR of Calcium Sulphate–Based Preparatory Layers: The Case of a Group of 16th-Century Portuguese Paintings. *Archaeometry*, 2014, v. 56, n. 3, p. 513-526,
- [17]. Barata C, Carballo J, Cruz AJ, Coroado J; Araújo ME, Mendonça MH, Caracterização através de análise química da escultura portuguesa sobre madeira de produção erudita e de produção popular da época barroca. *Quim. Nova*, 2013, 36 (1), p. 21-26.
- [18]. Felix VDS, Calza C, Lopes RT, Freitas RP, EDXRF analysis of sculptures on polychrome wood. [2015 International NuclearAtlantic Conference -INAC 2015São Paulo,SP, Brazil, October 4-9, 2015ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE ENERGIA NUCLEAR-ABEN]
- [19]. Moresi CMD, Análise da policromia de três esculturas atribuídas a Aleijadinho. *Imagem Brasileira*, (2), p. 181-184,
- [20]. Moresi CMD, Materiais usados na decoração de esculturas em madeira policromada no período colonial em Minas Gerais, *Imagem Brasileira*, 2001, (1), p. 79-82
- [21]. Mangucci C, Sandu ICA, Manhita A, Cardoso AM, Dias L , A Comparative Multi-Analytical Study Of The Polychromy And Gilding In Two Baroque Altarpieces Of Evora, Portugal. *ECR-Studies in Conservation & Restoration*, 2015, (7). p. 52-71
- [22]. Sandu, ICA, Murta, E, Veiga, R, Muralha, VSF, Pereira, M, Kuckova, S, Busani, T, An innovative, interdisciplinary, and multi-technique study of gilding and painting techniques in the decoration of the main altarpiece of Miranda do Douro Cathedral (XVII-XVIIIth centuries, Portugal). *Microscopy Research and Technique*, 2013. 76(7), p. 733-743.

6. Conclusões

Os resultados reportados nesta Dissertação permitiram concluir que as características das técnicas analíticas escolhidas são determinantes para a discussão apropriada da composição química das diversas camadas das amostras investigadas e, portanto, da técnica usada na produção da policromia em madeira. Assim, o estudo anterior realizado com os mesmos fragmentos [1] usou SEM-EDS como única técnica de sondagem microscópica, a qual é sensível apenas a elementos e não a substâncias químicas presentes. Por esse motivo, a diferenciação das camadas por sua composição química foi prejudicada uma vez que microscopia Raman não foi utilizada e os resultados de espectroscopia FTIR foram obtidos empregando cela de diamante, com a qual a integridade das camadas não é preservada. Isso justifica a disparidade observada entre alguns resultados apresentados nessa Dissertação e os da literatura [1].

As técnicas aqui empregadas (SEM-EDS, μ ATR-FTIR e microscopia Raman) são todas não destrutivas e no caso da microscopia Raman também não há contato físico com a amostra, evitando assim tanto a deformação da superfície pelo contato com o cristal de ATR, como demonstrado, quanto a contaminação cruzada.

Por suas características, a microscopia Raman é uma ferramenta bastante adequada para a análise de pigmentos e com isso foi possível identificar a presença de vermelhão e hematita na camada pictórica, o que não foi possível de ser feito por μ ATR-FTIR, pela restrição da janela espectral imposta pela natureza do cristal.

É largo o uso do SEM-EDS para identificação dos principais elementos químicos em estratigrafias de pinturas a qual, por ser uma técnica também não destrutiva, forneceu informações importantes sobre a composição química elementar, com a vantagem do uso do

mapeamento que revelou a distribuição dos elementos químicos em cada camada. É importante destacar novamente, entretanto, que a composição em termos de elementos químicos não permite a identificação das substâncias químicas presentes, o que é feito pelas técnicas de espectroscopia Raman e μ ATR-FTIR. Por outro lado, o conhecimento dos elementos químicos presentes na amostra, permite a formulação de uma primeira hipótese acerca de sua composição e também permite conhecer a distribuição espacial de elementos químicos minoritários, cuja detecção pode ser dificultada por análises pontuais; nesse caso, o uso de técnicas de imageamento em microscopia vibracional é necessário.

O espectro Raman é mais simples em termos de número e superposição de bandas do que o de absorção no infravermelho, mas apesar de ser uma técnica de escolha no caso de pigmentos não é tão vantajoso para o caso de detecção de aglutinantes, colas e vernizes, quando o FTIR geralmente fornece resultados melhores. Como as amostras estudadas eram complexas do ponto de vista físico (várias camadas) e químico (mistura de várias substâncias), foi necessário o processamento estatístico dos espectros obtidos por microscopia no IR para tentar obter informações sobre os compostos orgânicos presentes, uma vez que a análise individual dos espectros é contraproducente. Para isso foram empregados os métodos de Resolução Multivariada de Curvas (MCR) e Análise Hierárquica de *Clusters* (HCA). Com a análise estatística por MCR foi possível separar os componentes químicos característicos de cada camada das estratigrafias e detectar a presença de aglutinante proteico.

A comparação dos resultados obtidos com informações coletadas das fontes de referência sobre as técnicas utilizadas na feitura das peças, isto é, com os tratados de Felipe Nunes, Francisco Pacheco e Cennino Cennini (séculos XV a XVII) mostrou que, no caso das carnações analisadas, as formulações e procedimentos descritos foram seguidos pelos artistas que trabalharam na Igreja Matriz de Catas Altas.

Segundo a literatura [2-4] as outras poucas obras brasileiras que já foram analisadas do ponto de vista técnico têm características semelhantes a não ser pelo eventual uso de carbonato de cálcio na camada de preparação, que nesta Dissertação só foi encontrado na camada pictórica. Analogamente, foram encontradas composições semelhantes na camada pictórica das amostras aqui estudadas e as da literatura: branco de chumbo, vermelhão e pigmento vermelho à base de ferro foram encontrados em todos os casos reportados; através da microscopia Raman foi possível identificar os pigmentos à base de ferro como hematita na maioria dos casos, mas goethita também foi encontrada em algumas amostras.

No caso das amostras Ca026, Ca030, Ca039, Ca045 e Ca126 observa-se uma camada avermelhada ou amarelada entre a preparação e a camada pictórica, a qual foi originalmente chamada de bolo. Bolo é um termo empregado tipicamente para a camada que antecede a aplicação de folhas finas de ouro ou prata em uma peça em madeira, não sendo, portanto esperada em carnações. Estudo publicado sobre policromias portuguesas do século XVIII [5] detectou uma camada semelhante àquela aqui observada, que foi considerada como um erro do artista. Apesar disso, os tratados reportam o uso de uma camada de *imprimatura* que seria aplicada, como o próprio nome diz, antes da camada pictórica, o que reforça ainda mais a conclusão de que os artistas que trabalharam na confecção das esculturas em madeira policromada da Igreja Matriz de Nossa Senhora da Conceição em Catas Altas do Mato Dentro, MG, seguiram com bastante rigor os tratados que norteavam os trabalhos em Portugal no século XVIII. Além disso, dados históricos mostram [7] que os grandes mestres da época (por exemplo, Aleijadinho (Antônio Francisco Lisboa) e seu pai, Manoel Francisco Lisboa) trabalharam nessa Igreja, o que reforça o caráter erudito e não popular das peças citadas.

Um dos principais objetivos desta Dissertação era identificar a presença de adaptações na técnica empregada que pudessem indicar a intenção em tornar mais morenas as carnações das

policromias produzidas no período Barroco mineiro. Na comparação com obras portuguesas observaram-se dois grupos distintos nas amostras analisadas no que tange à preparação das policromias: um grupo que aparentemente apresenta uma camada fina de coloração ocre entre a preparação e a camada pictórica (em uma delas ainda se encontrou uma camada de branco de chumbo e depois uma camada rosa) e outro grupo no qual havia uma camada de branco de chumbo entre a preparação e a camada pictórica. As amostras estudadas na presente Dissertação também apresentaram dois grupos distintos: um grupo onde havia uma fina camada ocre (vermelho ou amarelo) entre a camada de preparação e a pictórica; o outro grupo sem nenhuma camada intermediária, sendo que a camada pictórica está logo acima da camada de preparação. Não foi possível observar se as amostras entre esses grupos são ou não escuras ou claras entre si, mas de acordo com o tratadista Francisco Pacheco [6], era comum utilizar o pigmento hematita para carnações mais morenas, e em algumas amostras foi encontrado esse pigmento na camada pictórica, podendo indicar que essa em questão poderia ser uma carnação amorenada, outro indício que poderia indicar carnações amorenadas seria a camada de *imprimatura* constituída de argila e hematita. Mas visualmente não é possível constatar as tonalidades das carnações.

No caso específico dos altares da Igreja Matriz de Catas Altas, as análises feitas sugerem que se há uma coloração mais escura, as causas seriam a *imprimatura* e o pigmento hematita (em conjunto com o vermelhão) utilizados que, segundo o tratado de Francisco Pacheco [6] era usado em carnações exatamente com o propósito de produzir tons mais escuros. Não foram identificadas substâncias orgânicas como vernizes que pudessem alterar a tonalidade da carnação e que seriam de uso local.

6.1 Referências

- [1]. Souza LAC, Evolução da Tecnologia de Policromia nas Esculturas em Minas Gerais no Século XVIII: O interior inacabado da Igreja Matriz de Nossa Senhora da Conceição, em Catas Altas do Mato Dentro, um monumento exemplar, Belo Horizonte, Tese [Doutorado em Química], UFMG, Minas Gerais, 1996.
- [2]. Moresi, CMD, Análise da policromia de três esculturas atribuídas a Aleijadinho. Imagem Brasileira, (2), p. 181-184,
- [3]. Moresi, CMD, Materiais usados na decoração de esculturas em madeira policromada no período colonial em Minas Gerais, Imagem Brasileira, 2001, (1), p. 79-82
- [4]. Mangucci C, Sandu ICA, Manhita A, Cardoso AM, Dias L , A Comparative Multi-Analytical Study Of The Polychromy And Gilding In Two Baroque Altarpieces Of Evora, Portugal. ECR-Studies in Conservation & Restoration, 2015, (7). p. 52-71
- [5]. Barata C, Caracterização De Materiais E De Técnicas De Policromia Da Escultura Portuguesa Sobre Madeira De Produção Erudita E De Produção Popular Da Época Barroca, Dissertação [Mestrado em Química] Universidade de Lisboa, Portugal, 2008
- [6]. Pacheco F, El arte de la pintura. Sevilha, 1649. [Acessado em 11 de Janeiro de 2020]. Disponível em: <https://archive.org/details/HArteR03T09>
- [7]. Souza LAC., Ramos AR, Avila C, The Matriz of Catas Altas, Minas Gerais, Brazil: techniques, materials and style, Studies in Conservation, , 1992, 37 (n. sup1), p. 154-157.

SÚMULA CURRICULAR

DADOS PESSOAIS

Laura de Medina Barros

Data de nascimento: 27 de março de 1990

Local: São Paulo, São Paulo, Brasil

EDUCAÇÃO

Colégio Módulo

Curso: Ensino Médio

Local: São Paulo, SP

Período: janeiro de 2005 a dezembro de 2007

Universidade de São Paulo – Instituto de Química

Curso: Bacharelado em Química

Local: São Paulo, SP

Período: fevereiro de 2010 a agosto de 2015

FORMAÇÃO COMPLEMENTAR

Nome do Curso: Livros didáticos: produção editorial, mercado e perspectivas

São Paulo, SP

Período: 21 de maio de 2019 a 02 de julho de 2019.

OCUPAÇÃO

Bolsista de Mestrado, Orientadora: Dalva Lúcia Araújo de Faria

CNPq

Vigência: abril de 2016 a julho de 2017 e fevereiro 2016 a julho de 2018

PARTICIPAÇÃO EM CONFERÊNCIAS E CONGRESSOS

- V Congresso Latino Americano de Arqueometria, 2016, São Paulo, SP. L M. Barros, N. D. Bernardino, I. L. Freire, D. L. A. de Faria. *Estudo de diferenças metodológicas da síntese de simulante de Azul Maia usando matriz de sepiolita por espectroscopia Raman* (apresentação de pôster).