



AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

**CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA MULTITÉCNICAS DE TINTAS ARTÍSTICAS BRASILEIRAS,
UM ESTUDO DE CASO**

Marcelo Miyada Redígolo

**Tese apresentada como parte dos
requisitos para obtenção do Grau de
Doutor em Ciências na Área
de Tecnologia Nuclear - Materiais**

Orientador:

Prof. Dr. Jose Oscar W. Vega Bustillos

São Paulo

2018

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
Autarquia associada à Universidade de São Paulo

**CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA MULTITÉCNICAS DE TINTAS ARTÍSTICAS BRASILEIRAS,
UM ESTUDO DE CASO**

Marcelo Miyada Redígolo

**Tese apresentada como parte dos
requisitos para obtenção do Grau de
Doutor em Ciências na Área
de Tecnologia Nuclear - Materiais**

Orientador:

Prof. Dr. Jose Oscar W. Vega Bustillos

Versão Corrigida
Versão Original disponível no IPEN

São Paulo
2018

Fonte de Financiamento: CNPq

Autorizo a reprodução e divulgação total ou parcial deste trabalho,
para fins de estudo e pesquisa, desde que citada a fonte

Como citar:

MIYADA REDÍGOLO, M. **Caracterização multitécnicas de tintas artísticas brasileiras, um estudo de caso**. 2018. 111 p. Tese (Doutorado em Tecnologia Nuclear), Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, IPEN-CNEN/SP, São Paulo. Disponível em: <www.teses.usp.br> (data de consulta no formato: dd/mm/aaaa)

Ficha catalográfica elaborada pelo Sistema de geração automática da Biblioteca IPEN/USP,
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

Miyada Redígolo, Marcelo
Caracterização multitécnicas de tintas artísticas
brasileiras, um estudo de caso / Marcelo Miyada Redígolo;
orientador Jose Oscar Willian Vega Bustillos. -- São Paulo,
2018.
111 p.

Tese (Doutorado) - Programa de Pós-Graduação em Tecnologia
Nuclear (Materiais) -- Instituto de Pesquisas Energéticas e
Nucleares, São Paulo, 2018.

1. Tintas acrílicas. 2. Tintas a óleo. 3. exsudato. 4. FTIR.
5. Py-GC/MS. I. Vega Bustillos, Jose Oscar Willian, orient.
II. Título.

FOLHA DE APROVAÇÃO

Autor: Marcelo Miyada Redígolo

Título: Caracterização multitécnicas de tintas artísticas brasileiras, um estudo de caso

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em
Tecnologia Nuclear da Universidade de São Paulo
para obtenção do título de Doutor em Ciências

Data: 30/11/2018

Banca Examinadora

Profa. Dra.: Nilce Ortiz

Instituição: Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN) Julgamento: Aprovado

Prof. Dr.: Mauro César Terence

Instituição: Universidade Presbiteriana Mackenzie Julgamento: Aprovado

Prof. Dr.: Sergio Luis Graciano Petroni

Instituição: Instituto de Aeronáutica e Espaço Julgamento: aprovado

Prof. Dr.: Jose Oscar Willian Vega Bustillos (presidente)

Instituição: Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN) Julgamento: Aprovado

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Oscar Vega Bustillos pela orientação e inestimável amizade ao longo desses 58 meses empregados no desenvolvimento do projeto.

Ao Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN) pela oportunidade de desenvolver este projeto e pelo apoio institucional.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pelo apoio financeiro por meio da bolsa de pesquisa.

Ao Centro de Química e Meio Ambiente (CQMA) do IPEN, seus servidores e alunos, e pelo uso do cromatógrafo a gás (Py-GC/MS).

À Profa. Dra. Isolda Costa pela colaboração no uso do espectrômetro de infravermelho lotado em seu laboratório.

Ao Laboratório Multiusuário do Centro de Lasers e Aplicações (CLA) do IPEN-CNEN/SP pelo uso do microscópio eletrônico de varredura.

À Anton Paar Brasil por disponibilizar o espectrômetro Raman para testes.

Ao Marcos Vinícius Rodrigues Alves pela amizade e confiança no projeto de Iniciação Científica que compõe parte dos resultados dessa tese.

À Priscila O. Amaral pelas inúmeras conversas e conselhos nos almoços nos anos em que trabalhamos juntos no CQMA.

Ao grupo de alunos do Laboratório de Análise de Gases, liderado pelo Prof. Oscar Vega.

Ao Núcleo de Restauro da Pinacoteca do Estado de São Paulo, na figura das restauradoras Valéria de Medonça, Teodora Camargo e Tatiana Russo, que muito auxiliaram no trabalho junto ao museu.

À minha amada esposa Keity da Matta Alves pelo incentivo e fé inabaláveis, companheirismo e afeto em todos os momentos. Sem dúvida, a peça mais importante para a realização desse quase interminável projeto.

À Thereza Redígolo, minha mãe, e Antônio Redígolo (*in memoriam*), meu pai, que me incentivaram na busca incessante por conhecimento e realização pessoal.

RESUMO

REDIGOLO, M. M. *Caracterização química multitécnicas de tintas artísticas brasileiras, um estudo de caso*. 2018 98 p. Tese (Doutorado em Tecnologia Nuclear) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares - IPEN-CNEN/SP. São Paulo

O presente trabalho apresenta a caracterização química de tintas artísticas brasileiras. Diferente de outras matrizes, os materiais de arte fabricados no Brasil não apresentam informações na literatura que auxiliem em sua conservação e restauração. Amostras de tintas acrílicas e a óleo, nacionais e importadas, foram analisadas pelas técnicas espectroscópicas Raman e infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), pirólise acoplada a cromatografia a gás e espectrometria de massas (Py-GC/MS) e microscopia eletrônica de varredura acoplada a espectrometria de fluorescência de raios X (SEM-EDS). Resultados de análise indicam que tintas acrílicas brasileiras são compostas por poliestireno (PS), diferentemente das importadas, compostas por polimetilmetacrilato (PMMA). Enquanto as tintas a óleo apresentam composição semelhante (óleo de linhaça), brasileiras e importadas. Duas pinturas do acervo da Pinacoteca do Estado de São Paulo foram selecionadas para um estudo de caso. As obras apresentam a formação de exsudatos em sua superfície, o que demanda a caracterização química como etapa anterior ao desenvolvimento de uma metodologia de restauração. A obra "Mandala da saudade", de Sara Goldman-Belz, é composta por tinta spray (*alkyd*) e a obra "Três pessoas", de Marina Saleme, por tinta a óleo. Os resultados de análise apresentam um primeiro passo no estabelecimento de um banco de dados de materiais artísticos fabricados no Brasil para fins de restauração e perícia criminal de obras de arte.

Palavras-chave: Tintas acrílicas, tintas a óleo, exsudato, FTIR, Py-GC/MS, SEM-EDS

ABSTRACT

REDIGOLO, M. M. *Multi-technique chemical characterization of Brazilian artistic paints, a case study* 2018 98 p. Thesis (Doctorate in Nuclear Technology) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares - IPEN-CNEN/SP. São Paulo

The current work presents the chemical characterization of Brazilian artistic paints. Differently from other matrices, art materials produced in Brazil lack for information in literature that help in their conservation and restoration. Acrylic and oil paint samples, Brazilian and imported, were analyzed by Raman and Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopies, pyrolysis coupled with gas chromatography and mass spectrometry (Py-GC/MS) and scanning electron microscopy coupled with x-ray fluorescence spectrometry (SEM-EDS). Results indicate that Brazilian acrylic paints are composed of polystyrene (PS), differently from imported ones, composed of polymethyl methacrylate (PMMA). Whereas, oil paints present similar composition (linseed oil), Brazilian and imported. Two paintings from the collection of Pinacoteca do Estado de São Paulo were selected for a case study. Both works of art present formation of exudates on their surface, which demands chemical characterization as a previous step to the development of a restoration methodology. The painting "Mandala da saudade", by Sara Goldman-Belz, is composed of spray paint (alkyd) and the painting "Tres pessoas", by Marina Saleme, is composed of oil paint. Results presented in this thesis are the first step towards the establishment of a database for artistic materials produced in Brazil for purposes of art restoration and forensic science.

Keywords: Acrylic paints, oil paints, exudates, FTIR, Py-GC/MS, SEM-EDS

Sumário

1	Introdução	1
2	Objetivo	9
3	Revisão da literatura	10
3.1	Pintura	10
3.2	Um estudo em azul	16
3.3	Análise de obras de arte	20
3.4	Técnicas instrumentais de análise	24
3.4.1	Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier, FTIR	24
3.4.2	Espectroscopia Raman	25
3.4.3	Pirólise acoplada à cromatografia a gás e espectrometria de massas, Py-GC/MS	26
3.4.4	Microscopia eletrônica de varredura, SEM	27
3.4.5	Fluorescência de raios X por dispersão de energia, EDS	29
4	Materiais e métodos	30
4.1	Amostragem	30
4.1.1	Tintas	30
4.1.2	Obras	34
4.2	Técnicas analíticas	36
4.2.1	Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier, FTIR	36
4.2.2	Espectroscopia Raman	37
4.2.3	Pirólise acoplada à cromatografia a gás e espectrometria de massas, Py-GC/MS	37
4.2.4	Microscopia eletrônica de varredura (SEM)	38
4.2.5	Fluorescência de raios X por dispersão de energia (EDS)	38

5	Resultados e discussão	40
5.1	Banco de dados de tintas artísticas nacionais	40
5.1.1	Tintas acrílicas	41
5.1.1.1	Azul ftalocianina	41
5.1.1.2	Azul da Prússia	59
5.1.1.3	Médium acrílico	71
5.1.2	Tintas a óleo	74
5.1.2.1	Azul Ftalocianina	75
5.1.2.2	Azul da Prússia	83
5.1.2.3	Identificação de tintas por FTIR	89
5.2	Estudo de caso: obras da Pinacoteca	91
5.2.1	Obra Mandala da saudade	92
5.2.2	Obra Três pessoas	99
6	Conclusões	103

Lista de Figuras

1.1	"Meu limão", Beatriz Milhazes, 2000	2
1.2	Restauração desastrosa de <i>Ecce homo</i> por pintora amadora da cidade de Borja, Espanha (2012)	3
1.3	Diagrama explicativo da integração das áreas de Ciências da Natureza, História da Arte e Conservação e Restauo	4
1.4	"Mandala da Saudade"de Sara Goldman-Belz, 1996, $\phi = 120$ cm	6
1.5	"Três pessoas"de Marina Saleme, 1999, 184 x 300 cm	7
3.1	" <i>O nascimento da Vênus</i> ", Sandro Botticelli, 1484	11
3.2	" <i>Number 31</i> ", Jackson Pollock, 1950	13
3.3	"Abaporu", Tarsila do Amaral, 1928	14
3.4	Obra do artista Amilcar de Castro, apresentada no Salão Preto e Branco, 1954	16
3.5	Espectro eletromagnético destacando a radiação visível	17
3.6	Diagramas com sistemas de cores aditivas e subtrativas	18
3.7	"Adoração do cordeiro místico", de Huber e Jan Van Eyck (1432)	21
3.8	Interferômetro de Michelson e a formação do espectro de infravermelho . .	25
3.9	Partes principais do espectrômetro Raman	26
3.10	Equipamento Py-GC-MS (Py – pirolisador, GC – cromatógrafo a gás, MS – espectrômetro de massa)	27
3.11	Partes principais dos microscópios eletrônico de varredura (SEM) e ótico (OM)	28
3.12	Partes principais do espectrômetro de fluorescência de raios X por dispersão de energia (EDS)	29
4.1	Lâminas com amostras de tintas acrílicas azul ftalocianina (sup.) e azul da Prússia (inf.)	34
4.2	Retirada de amostra da obra "Três pessoas"	35
5.1	Estrutura molecular dos monômeros pS e pMMA	42

5.2	Estrutura molecular do pigmento azul de ftalocianina	43
5.3	Espectro FTIR da tinta acrílica, marca Acrilex, cor azul ftalocianina	43
5.4	Espectro FTIR da tinta acrílica, marca Corfix, cor azul ftalocianina	44
5.5	Espectro FTIR da tinta acrílica, marca Corfix Arts, cor azul ftalocianina	45
5.6	Espectro FTIR da tinta acrílica, marca Liquitex, cor azul ftalocianina	45
5.7	Espectro FTIR comparativo das tintas acrílicas azul ftalocianina	46
5.8	Espectro Raman das tintas acrílicas, marcas Corfix e Corfix Arts, cor azul ftalocianina	47
5.9	Cromatograma (Py-GC/MS) da tinta acrílica, marca Acrilex, cor azul ftalocianina	49
5.10	Cromatograma (Py-GC/MS) da tinta acrílica, marca Corfix, cor azul ftalocianina	49
5.11	Cromatograma (Py-GC/MS) da tinta acrílica, marca Corfix Arts, cor azul ftalocianina	50
5.12	Cromatograma (Py-GC/MS) da tinta acrílica, marca Liquitex, cor azul ftalocianina	50
5.13	Cromatograma Py-GC/MS comparativo das tintas acrílicas azul ftalocianina	51
5.14	Espectro EDS da tinta acrílica, marca Acrilex, cor azul ftalocianina	53
5.15	Micrografia da tinta acrílica, marca Acrilex, cor azul ftalocianina	53
5.16	Espectro EDS da tinta acrílica, marca Corfix, cor azul ftalocianina	54
5.17	Micrografia da tinta acrílica, marca Corfix, cor azul ftalocianina	54
5.18	Espectro EDS da tinta acrílica, marca Corfix Arts, cor azul ftalocianina	55
5.19	Micrografia da tinta acrílica, marca Corfix Arts, cor azul ftalocianina	55
5.20	Espectro EDS da tinta acrílica, marca Liquitex, cor azul ftalocianina	56
5.21	Micrografia da tinta acrílica, marca Liquitex, cor azul ftalocianina	56
5.22	Espectro EDS comparativo das tintas acrílicas ftalocianina	57
5.23	Micrografias das tintas acrílicas azul ftalocianina	58
5.24	Espectro FTIR da tinta acrílica, marca Acrilex, cor azul da Prússia	60
5.25	Espectro FTIR da tinta acrílica, marca Corfix, cor azul da Prússia	60
5.26	Espectro FTIR da tinta acrílica, marca Corfix Arts, cor azul da Prússia	61
5.27	Espectro FTIR da tinta acrílica, marca Winsor&Newton, cor azul da Prússia	61
5.28	Espectro FTIR comparativo das tintas acrílicas azul da Prússia	62

5.29	Cromatograma Py-GC/MS da tinta acrílica, marca Acrilex, cor azul da Prússia	63
5.30	Cromatograma Py-GC/MS da tinta acrílica, marca Corfix, cor azul da Prússia	63
5.31	Cromatograma Py-GC/MS da tinta acrílica, marca Corfix Arts, cor azul da Prússia	64
5.32	Cromatograma Py-GC/MS da tinta acrílica, marca Winsor&Newton, cor azul da Prússia	64
5.33	Cromatograma Py-GC/MS comparativo das tintas acrílicas azul da Prússia .	65
5.34	Espectro EDS da tinta acrílica, marca Acrilex, cor azul da Prússia	66
5.35	Micrografia da tinta acrílica, marca Acrilex, cor azul da Prússia	66
5.36	Espectro EDS da tinta acrílica, marca Corfix, cor azul da Prússia	67
5.37	Micrografia da tinta acrílica, marca Corfix, cor azul da Prússia	67
5.38	Espectro EDS da tinta acrílica, marca Corfix Arts, cor azul da Prússia . . .	68
5.39	Micrografia da tinta acrílica, marca Corfix Arts, cor azul da Prússia	68
5.40	Espectro EDS da tinta acrílica, marca Winsor&Newton, cor azul da Prússia	69
5.41	Micrografia da tinta acrílica, marca Winsor&Newton, cor azul da Prússia . .	69
5.42	Espectro EDS comparativo das tintas acrílicas azul da Prússia	70
5.43	Micrografias das tintas acrílicas azul da Prússia	71
5.44	Espectro FTIR comparativo dos médiums acrílicos das marcas Acrilex e Corfix	72
5.45	Cromatograma comparativo dos médiums acrílicos das marcas Acrilex e Corfix	73
5.46	Espectro EDS comparativo dos médiums acrílicos das marcas Acrilex e Corfix	73
5.47	Estrutura molecular dos ácidos palmítico (a), esteárico (b), oleico (c) e de um triglicerídeo (d)	74
5.48	Espectro FTIR da tinta a óleo, marca Acrilex, cor azul ftalocianina	76
5.49	Espectro FTIR da tinta a óleo, marca Corfix, cor azul ftalocianina	77
5.50	Espectro FTIR da tinta a óleo, marca Maimeri, cor azul ftalocianina	77
5.51	Cromatograma Py-GC/MS da tinta a óleo, marca Corfix, cor azul ftalocianina	78
5.52	Cromatograma Py-GC da tinta a óleo, marca Maimeri, cor azul ftalocianina	79
5.53	Micrografia da tinta a óleo Corfix azul ftalocianina	79
5.54	Espectro EDS da tinta a óleo, marca Corfix, cor azul ftalocianina	80
5.55	Micrografia da tinta a óleo Corfix azul ftalocianina	80
5.56	Espectro EDS da tinta a óleo, marca Maimeri, cor azul ftalocianina	81
5.57	Espectro EDS da tinta a óleo, marca Acrilex, cor azul ftalocianina	81

5.58	Micrografia da tinta a óleo Acrilex azul ftalocianina	82
5.59	Micrografias das tintas a óleo azul ftalocianina	82
5.60	Espectro FTIR da tinta a óleo, marca Acrilex, cor azul da Prússia	83
5.61	Espectro FTIR da tinta a óleo, marca Corfix, cor azul da Prússia	84
5.62	Espectro FTIR da tinta a óleo, marca Maimeri, cor azul da Prússia	84
5.63	Cromatograma Py-GC/MS da tinta a óleo, marca Corfix, cor azul da Prússia	85
5.64	Cromatograma Py-GC da tinta a óleo, marca Maimeri, cor azul da Prússia .	85
5.65	Espectro EDS da tinta a óleo, marca Acrilex, cor azul da Prússia	86
5.66	Micrografia da tinta a óleo Acrilex azul ftalocianina	86
5.67	Espectro EDS da tinta a óleo, marca Corfix, cor azul da Prússia	87
5.68	Micrografia da tinta a óleo Corfix azul azul da Prússia	87
5.69	Espectro EDS da tinta a óleo, marca Maimeri, cor azul da Prússia	88
5.70	Micrografia da tinta a óleo Maimeri azul da Prússia	88
5.71	Micrografias das tinta a óleo azul da Prússia	89
5.72	Espectro FTIR comparativo de tintas amarelo cádmio, óleo e acrílica	90
5.73	Espectro FTIR comparativo de tintas pretas, óleo e acrílica	90
5.74	Coleta de amostras da obra "Mandala da Saudade"	91
5.75	Formação de exsudatos na obra "Três pessoas"	92
5.76	Amostras da obra "Mandala da saudade"	92
5.77	Estrutura molecular de uma resina alquídica	93
5.78	Espectro FTIR da amostra da obra "Mandala da Saudade"	94
5.79	Cromatograma Py-GC/MS da amostra da obra "Mandala da Saudade"	95
5.80	Amostra irradiada com luz ultravioleta (365 nm)	96
5.81	Espectro Raman da obra "Mandala da saudade"	97
5.82	Micrografia (OM) da amostra da obra "Mandala da saudade"(x50)	98
5.83	Espectro FTIR da amostra da obra "Três Pessoas"	99
5.84	Cromatograma Py-GC/MS da amostra da obra "Três Pessoas"	100
5.85	Espectro EDS da amostra da obra "Três Pessoas"	101
5.86	Micrografia da amostra da obra "Três Pessoas"	102

Lista de Tabelas

4.1	Componentes majoritários das tintas	31
4.2	Lista de tintas classificadas por aglutinante, país de origem e cor	33
4.3	Parâmetros instrumentais dos espectrômetros EDS	38
5.1	Resultados das análises FTIR, Raman, Py-GC/MS e EDS para tintas acrílicas azul ftalocianina	41
5.2	Produtos de pirólise para os polímeros poliestireno (PS) e estireno-metacrilato, P(S/MA)	48
5.3	Resultados das análises FTIR, Py-GC/MS e EDS para tintas acrílicas azul da Prússia	59
5.4	Resultados das análises FTIR, Py-GC/MS e EDS para médiums acrílicos	72
5.5	Resultados das análises FTIR, Py-GC/MS e EDS para tintas a óleo azul ftalocianina	75
5.6	Resultados das análises FTIR, Py-GC/MS e EDS para tintas a óleo azul da Prússia	83
5.7	Análise elementar por EDXRF das tintas verde e vermelha ($\mu\text{g g}^{-1}$)	98

CAPÍTULO 1

Introdução

A arte contemporânea brasileira vem sendo muito valorizada desde a década de 1990. Casas de leilão ao redor do mundo têm dado muito destaque a obras de artistas como Adriana Varejão e Lygia Clark. Em 2012, a casa *Sotheby's* vendeu em leilão a obra "Meu limão", de Beatriz Milhazes, por US\$ 2.000.000,00, tornando-se esta a obra brasileira mais cara de um artista vivo a ser leiloadada (**Figura 1.1**).

No país, um reflexo dessa valorização da arte é o registro de novos recordes de visitação em museus a cada ano. Em 2017, o jornal especializado *The Art Newspaper* noticiou que 4 das 10 maiores bilheterias mundiais de exposições de arte pós-impressionistas aconteceram no Brasil (LUKE, 2017).

Toda vez que nos deslumbramos com uma obra de arte num museu devemos agradecer a um restaurador de arte. Obras de arte sobrevivem ao teste do tempo somente ao passarem por hábeis mãos de pessoas dedicadas a conservá-las.

A área de conservação e restauro de bens culturais é responsável pela limpeza, preservação e reparo de obras expostas repetidamente a fatores ambientais. Tanto restauradores trabalhando em museus, quanto aqueles em prática privada, dão vida às obras de arte que vemos todos os dias. Essa atividade é de extrema importância, uma vez que as intervenções realizadas são, quase sempre, irreversíveis.

Infelizmente, não faltam exemplos de restaurações desastrosas, como o afresco "Ecce homo", da cidade de Borja em Saragoça, Espanha. Uma pintora amadora, sem treinamento algum, decidiu empreender na restauração, que se tornou motivo de crítica no mundo todo **Figura 1.2**.

Figura 1.1 – "Meu limão", Beatriz Milhazes, 2000

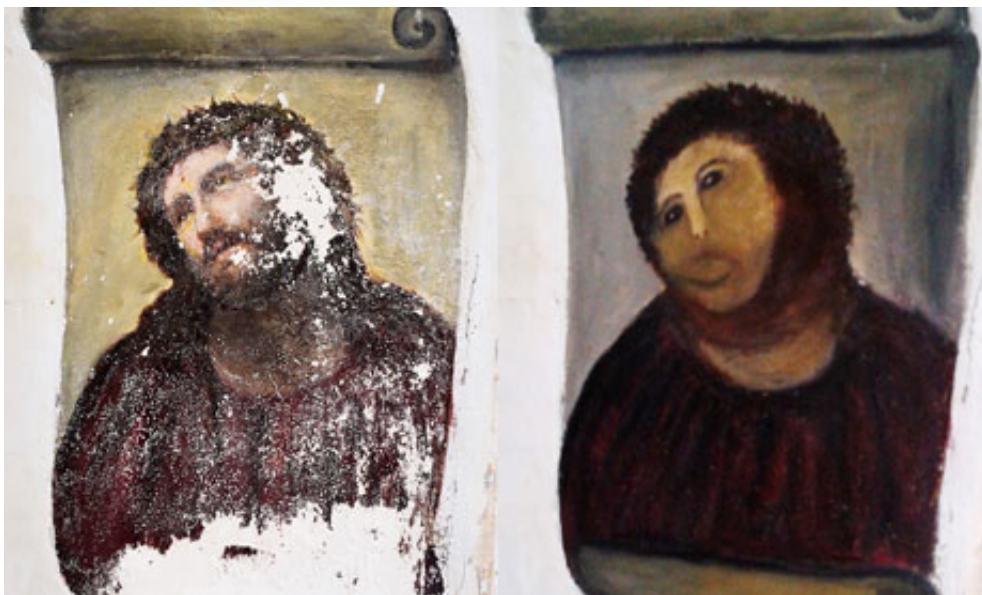


Fonte: (GONÇALVES FILHO, 2015)

Uma etapa essencial ao restauro de qualquer obra de arte é a identificação de seus materiais de feitura, uma vez que diferentes materiais requerem diferentes tratamentos.

A Ciência da Conservação é responsável pelo estudo de aspectos materiais de obras de arte, suas interações com o ambiente, mecanismos de degradação e tratamentos, de curto e longo prazo, para sua restauração e conservação.

Figura 1.2 – Restauração desastrosa de *Ecce homo* por pintora amadora da cidade de Borja, Espanha (2012)



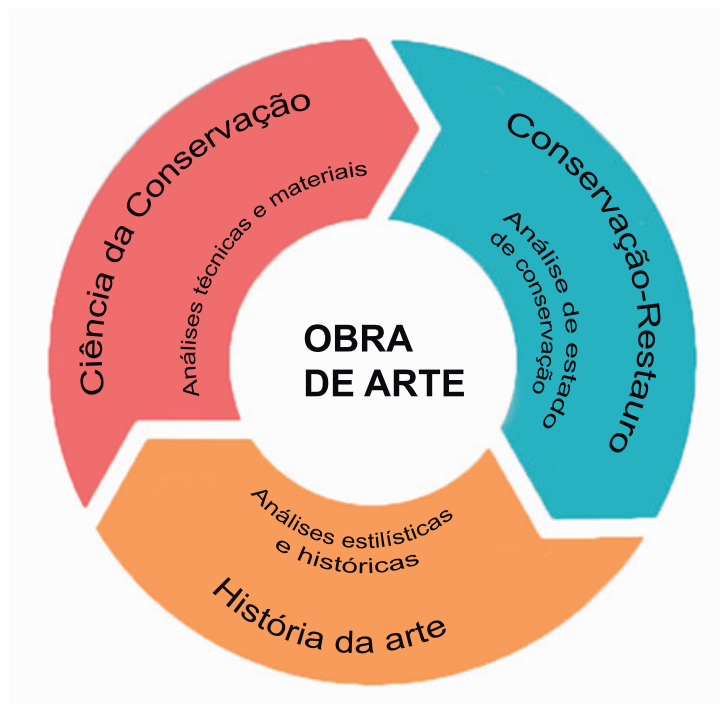
Fonte: <http://exame.abril.com.br/mundo/noticias/fenomeno-do-ecce-homo-restaurado-continua-vivo>

Um trabalho conjunto de cientistas, historiadores da arte e restauradores é essencial para identificar objetos de arte (pinturas, esculturas e cerâmicas) de qualquer idade, assim como seu estado de conservação. A **Figura 1.3** apresenta um diagrama proposto para uma abordagem integrada para o estudo de obras de arte, onde cientistas são responsáveis pelas análises materiais (biológicas, físico-químicas e técnicas), restauradores analisam o estado de conservação da obra e historiadores analisam as formas, estilos e histórico da obra.

A aplicação de métodos científicos no campo da arte teve seu primeiro registro no fim do século XVIII na Europa com estudos arqueológicos (POWNALL, 1775; CRUZ, 2015).

Entretanto, a Ciência de Conservação está ainda em fase de desenvolvimento. O início de toda área multidisciplinar é semelhante: cientistas de outras áreas levam suas pequenas contribuições, até que um grupo maior junta forças e dedica suas carreiras a fim de prover um entendimento completo e sistemático.

Figura 1.3 – Diagrama explicativo da integração das áreas de Ciências da Natureza, História da Arte e Conservação e Restauro



Fonte: Próprio autor

Nesse sentido, um grande esforço tem sido realizado por parte de organizações como o Conselho Internacional de Museus (ICOM, *International Council of Museums*) e a Agência Internacional de Energia Atômica (IAEA, *International Atomic Energy Agency*) para reunir esses cientistas e fundamentar a Ciência da Conservação. A Conferência de Cooperação Técnica da IAEA (IAEA, 2017) reuniu em Viena, Áustria, cientistas e restauradores para discutir o benefício do uso de radiação nuclear em processos de conservação e restauro de obras de arte.

No Brasil, o Instituto do Patrimônio Histórico e Artístico Nacional (IPHAN) é responsável por gerir, coordenar e executar políticas públicas de conservação e restauração de obras de arte, fazendo uma ponte entre o patrimônio nacional e internacional.

O presente trabalho aborda pinturas e apresenta a análise material de tintas artísticas brasileiras e um estudo de caso de duas obras brasileiras com problemas de conservação.

Não há estudos sobre tintas artísticas fabricadas e comercializadas no Brasil. A importância desse trabalho se destaca pelo fato de artistas brasileiros utilizarem tintas brasileiras em suas obras. Sem sua caracterização química, as práticas de restauro ficam certamente limitadas.

O ineditismo deste trabalho é o estudo de materiais de arte fabricados no Brasil, estabelecendo uma metodologia de análise de materiais de arte e, também, o início de um banco de dados desses materiais para fins de conservação e restauro de obras brasileiras.

Além das tintas comerciais, duas obras pertencentes ao acervo da Pinacoteca do Estado de São Paulo foram estudadas.

A primeira obra, "Mandala da saudade" de Sara Goldman-Belz (**Figura 1.4**), é uma pintura produzida no ano de 1996 e apresenta formato circular de 120 cm de diâmetro. No chão, abaixo da obra, é possível observar o acúmulo de gotas formadas pelo escorrimento da tinta.

A segunda obra é "Três pessoas" de Marina Saleme (**Figura 1.5**). O painel de formato retangular (184 x 300 cm) foi produzido em 1999. Observa-se a formação de gotas na superfície da obra, concentradas na área superior central do painel.

As duas obras fazem parte do movimento paulista influenciado pelo expressionismo abstrato americano e são de grande importância para o acervo, não só da Pinacoteca, como da arte brasileira contemporânea.

Na superfície das duas obras ocorre a formação de exsudatos, isto é, gotas que escorrem. Por conta do problema de secagem, ambas as pinturas estão recolhidas à reserva técnica do museu. Esse tipo de problema onera tanto o museu, quanto o grande público, que é privado de observar as duas obras.

A etapa de caracterização química é essencial para que seja desenvolvida uma metodologia de conservação adequada para essas obras.

Sara Goldman-Belz é, além de pintora, curadora com extenso currículo, tendo sido diretora do Paço das Artes na Universidade de São Paulo (USP) por 8 anos. Seus quadros transitam entre a pintura moderna e contemporânea abstrata (GOLDMAN-BELZ, 2018).

Marina Saleme é uma pintora paulista muito influenciada pelo espaço urbano. Entretanto, suas obras se distanciam do figurativo, apresentando o espaço de forma abstrata e subjetiva. Suas telas são, em geral, de grandes formatos (dípticos) e pintadas a óleo (SALEME, 2018).

Figura 1.4 – "Mandala da Saudade" de Sara Goldman-Belz, 1996, $\phi = 120$ cm



Fonte: Próprio autor

Figura 1.5 – "Três pessoas" de Marina Saleme, 1999, 184 x 300 cm



Fonte: Próprio autor

De modo a ilustrar a interação entre ciência e arte, um vídeo é apresentado abaixo. Por meio da leitura do código QR com um celular ou tablet, é possível visualizá-lo.

O vídeo intitulado *The Art and Science of Conservation: Behind the Scenes at the Freer Gallery of Art*, produzido pelo grupo de museus *Smithsonian*, mostra um pouco do cotidiano de vários grupos dentro do museu e a aplicação da ciência em suas atividades.



CAPÍTULO 2

Objetivo

O objetivo principal deste trabalho é caracterizar quimicamente tintas artísticas fabricadas no Brasil a fim de prover informações para a conservação e restauro de obras de arte contemporâneas brasileiras. Os resultados configuram o início do estabelecimento de um banco de dados de tintas e resinas artísticas comerciais brasileiras.

Como objetivos específicos, são apontados os seguintes itens:

- a) Realizar preparação de amostras de tintas artísticas fabricadas e comercializadas no Brasil, conforme padrões internacionais de amostragem;
- b) Analisar amostras pelas seguintes técnicas analíticas:
 - Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR, *Fourier transform infrared*);
 - Espectroscopia Raman;
 - Microscopia eletrônica de varredura acoplada a espectrometria de fluorescência de raios X por dispersão de energia (SEM-EDS, *scanning electron microscopy - energy dispersive x-ray fluorescence*);
 - Pirólise acoplada a cromatografia a gás e espectrometria de massas (Py-GC/MS, *pyrolysis-gas chromatography/mass spectrometry*).
- c) Estudo de caso na caracterização química dos materiais que compõem duas pinturas, "Mandala da saudade"(Sara Goldman-Belz) e "Três pessoas"(Marina Saleme), ambas com problemas de conservação.

CAPÍTULO 3

Revisão da literatura

3.1 Pintura

A pintura é uma das expressões artísticas mais antigas já registradas. Pinturas rupestres têm idade estimada de 17.000 anos, como é o caso da caverna de Lascaux na França. Nesse período, as pinturas eram feitas com carvão e terra de diversas cores suspensas em água.

A civilização egípcia (séc. III a.C.) foi responsável por grandes avanços na pintura, como se pode observar nos hieróglifos e na pintura encáustica, que misturava cera ou mel com material colorido para pintar sarcófagos. Parte dessa cultura foi levada à Grécia, que desenvolveu a pintura mural, misturando material colorido à argamassa para impregnar cor às paredes.

A Idade Média foi o ápice da pintura a têmpera de ovo, quando pintores como Sandro Botticelli criaram obras como "O nascimento da Vênus" (1484), **Figura 3.1**, misturando gema de ovo à materiais coloridos.

Na Idade Moderna, pintores entenderam que podiam utilizar óleo de linhaça misturado às cores para pintar, abrindo possibilidades nunca conhecidas anteriormente, como maior controle na aplicação da tinta em telas. Essa técnica de pintura possibilitou a criação da Mona Lisa por Leonardo da Vinci no ano de 1503 (STOKSTAD; COTHREN, 2013).

Até esse período, é possível afirmar que toda pintura era figurativa, isto é, procurava representar uma figura (vasos, pessoas, animais e paisagens).

Figura 3.1 – "O nascimento da Vênus", Sandro Botticelli, 1484



Fonte: commons.wikimedia.org

A Idade Contemporânea é espectadora da maior e mais drástica mudança nas Artes. Nesse período, diversos movimentos artísticos reclamaram direito de representar não somente figuras, abandonando gradualmente a arte figurativa para adentrar no abstracionismo, onde as obras de arte assumem outras interpretações.

Um grande expoente da arte abstrata é o pintor americano Jackson Pollock, que utilizava uma técnica não convencional para pintar (*drip painting*), onde gotejava tinta sobre a tela deitada sobre o solo. A **Figura 3.2** apresenta a obra *Number 31* de 1950.

A História da Arte é pontuada por artistas brasileiros desde a Semana de Arte Moderna de 1922, onde artistas brasileiros declararam independência artística da Europa. Esses artistas voltaram ao Brasil depois de estudarem na Europa com grandes mestres da pintura e decidiram criar uma versão nacional do impressionismo europeu. STOKSTAD (2011) cita a obra "Abaporu" de Tarsila do Amaral como grande expoente do movimento antropofágico iniciado pelo poeta Oswald de Andrade (**Figura 3.3**). Em tupi, o título significa "o homem que come gente".

Cronologicamente, a arte contemporânea da década de 1960 é a que sucede a arte moderna da década de 1920. A pintura contemporânea tem grande influência norte-americana, cujos artistas lideraram a inovação artística do período. O levante fascista e a eclosão da Segunda Guerra Mundial causaram a emigração de artistas europeus como Hans Hofmann, Piet Mondrian e Salvador Dalí. Essa foi a base ideológica do expressionismo abstrato, que se propunha a expressar a profunda alienação social resultante da guerra produzindo arte de cunho moral e universal (STOKSTAD; COTHREN, 2013).

No Brasil, o cenário do governo industrialista de Kubitschek (1956-61) dá vazão à vertentes artísticas expressas principalmente no Manifesto Neoconcreto de 1959 (NAVES, 2011). Esse documento apresenta a demanda de artistas pelo reconhecimento da arte abstrata geométrica buscando se distanciar cada vez mais da arte figurativa tradicional.

Figura 3.2 – "Number 31", Jackson Pollock, 1950



Fonte: www.moma.org

Figura 3.3 – "Abaporu", Tarsila do Amaral, 1928



Fonte:<http://g1.globo.com/pop-arte/noticia/2016/08/abaporu-volta-ao-brasil-apos-mais-de-duas-decadas.html>

Artistas de tempos passados, como os pintores renascentistas do século XVI, tinham acesso a um número limitado de materiais para criar suas obras. A partir do século XX, entretanto, houve uma enorme oferta de materiais sintéticos, como polímeros, ligas metálicas, adesivos e tintas sintéticas, que foram lentamente incorporados ao universo artístico. Assim, é possível encontrar uma multitude de materiais em obras de artistas contemporâneos, o que apresenta um grande desafio para sua caracterização.

As conversas com diversos restauradores brasileiros e visitas a ateliês de pintores brasileiros permitem afirmar que artistas brasileiros utilizam tintas nacionais em suas obras. Esse fato pode ser explicado pelo alto custo das tintas importadas comercializadas no Brasil. Assim, se um artista produz muitas obras, usa grande quantidade de tinta, que só pode ser suprida com os preços praticados pelos fabricantes nacionais.

Essa afirmação é corroborada pelo trabalho de BARBOSA (2017), que apresenta uma pesquisa histórica e material sobre obras contemporâneas brasileiras das décadas de 1950 e 1960, tendo acesso, inclusive, a materiais de estúdio de artistas brasileiros.

Em 1954, os artistas Iberê Camargo e Djanira da Mota organizaram a "Greve sem cores" para protestar contra as altas taxas de importação de tintas europeias, apresentando o "Salão Preto e Branco" (FUNDAÇÃO NACIONAL DE ARTES, 1985). O movimento contou com a participação de 480 artistas que expuseram suas obras pintadas somente com tintas brancas e pretas. Na **Figura 3.4** é apresentada uma das citadas obras monocromáticas produzida pelo artista Amilcar de Castro.

Desde então, pouco mudou em relação à precificação de materiais de arte no Brasil, onde um tubo de tinta importada pode custar até 13 vezes o preço da tinta nacional de especificação semelhante.

Figura 3.4 – Obra do artista Amilcar de Castro, apresentada no Salão Preto e Branco, 1954



Fonte: www.vejasp.abril.com.br/atracao/preto-no-branco-do-concreto-ao-contemporaneo/

3.2 Um estudo em azul

Cor é uma palavra polissêmica, isto é, assume vários significados. O dicionário Aurélio indica 22 deles no verbete "cor" (FERREIRA, 2004). No âmbito deste trabalho, dois significados se destacam: *coloração que algo aparenta*, como a tinta azul, e *impressão que a luz refletida pelos corpos produz no órgão da vista*, como o comprimento de onda 450–495 nm da cor azul.

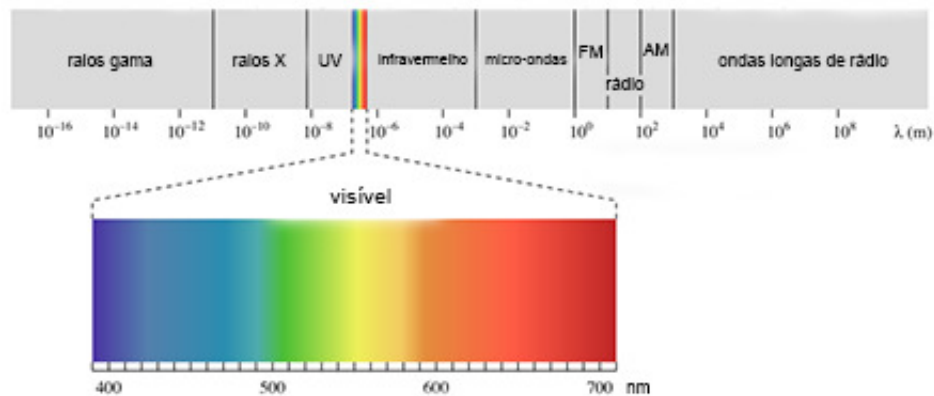
A natureza da luz é debatida desde 350 a.C. por Aristóteles em sua obra "Da alma". Numa acirrada disputa na metade do século XVII, Isaac Newton e Robert Hooke propuseram teorias distintas para explicar o mesmo fenômeno e, finalmente, em 1865, James Clerk Maxwell teorizou que a luz se propagava em ondas com um campo elétrico perpendicular a um campo magnético, isto é, um campo *eletromagnético*.

As ondas eletromagnéticas, ou radiação eletromagnética, têm como propriedade a frequência do campo de oscilação (ν), que pode ser convertida matematicamente em comprimento de onda (λ).

Essas ondas variam em comprimento, compreendendo desde centenas de metros a alguns trilionésimos de metro (10^{-12} m). Cada comprimento de onda é responsável pela ocorrência de certos fenômenos quando as ondas eletromagnéticas interagem com materiais (ORNA, 2013).

A **Figura 3.5** apresenta o espectro eletromagnético, onde a região entre 400 a 700 nm corresponde ao chamado espectro visível. Assim, as cores podem ser explicadas como um processo físico, isto é, o movimento ondulatório da luz.

Figura 3.5 – Espectro eletromagnético destacando a radiação visível



Fonte: commons.wikimedia.org

A luz é um fenômeno físico, mas a visão é um fenômeno químico. Nossa retina é composta de duas estruturas biológicas distintas. Bastonetes são responsáveis pela percepção de luminosidade (claro e escuro) e cones nos fazem perceber três cores (vermelho, verde e azul). Os olhos funcionam como uma câmara num conjunto de dois filmes, um branco e preto (bastonetes) e outro colorido (cones) (ORNA, 2013).

Esses dois tipos de receptores são responsáveis por transformar energia luminosa numa reação química, que inicia uma cascata de processos neuroquímicos e nos faz enxergar. A eficiência desse fenômeno é tão grande que os bastonetes são capazes de registrar a absorção de um único fóton de luz. A proteína rodopsina, presente na retina, sofre uma reação estereofotoquímica, isto é, um fóton de luz é capaz de alterar o ângulo entre os átomos de carbono da molécula, alterando nossa percepção de luz e cores (ZOLLINGER, 1999).

Se misturarmos as cores vermelho, verde e azul, nosso cérebro percebe a cor branca. Entretanto, se o azul for retirado dessa mistura, restando vermelho e verde, a cor percebida é o amarelo. As cores primárias são aquelas que não resultam de misturas de outras cores, ou seja, são aquelas percebidas pelo cérebro. Todas as outras cores são misturas, mais ou menos complexas, das cores primárias. Amarelo é uma mistura vermelho-verde, ciano é uma mistura azul-verde, etc. Esse sistema de cores é chamado *aditivo*.

Contudo, objetos opacos, como pinturas e impressões coloridas, compreendem outro sistema chamado *subtrativo*, cujas cores primárias são ciano, magenta e amarelo. Se amarelo e ciano forem misturados, amarelo subtrairá a cor azul, refletindo vermelho e verde; ciano subtrairá o vermelho, refletindo azul e verde. A única cor refletida por ambas as cores é o verde, logo, a cor percebida numa mistura de tinta amarela e tinta ciano é a cor verde.

Os dois sistemas, apresentados na **Figura 3.6**, são fundamentalmente diferentes na interação da luz com os objetos. No sistema aditivo, a fonte de iluminação é observada diretamente pelos olhos, por outro lado, no sistema subtrativo, as cores são resultados de reflexão ou transmissão da luz num objeto.

Figura 3.6 – Diagramas com sistemas de cores aditivas e subtrativas



Fonte: commons.wikimedia.org

A cor azul sempre foi um dos pilares da pintura. Além de ser uma das três cores primárias, também pode ser usada como indicador do avanço na tecnologia de fabricação de pigmentos e tintas.

Por esse motivo foram escolhidas tintas azuis para compor esse trabalho. Elas são comercializadas por diversos fabricantes, o que permite comparação de uma mesma cor. Diferente de outras cores, a cor azul é facilmente diferenciada pelo metal de ligação em sua composição química. Por exemplo, o azul da Prússia apresenta átomos de ferro ($C_{18}Fe_7N_{18}$), azul ftalocianina apresenta átomos de cobre ($C_{32}H_{16}N_8Cu$), azul cobalto apresenta cobalto ($CoAl_2O_4$), azul egípcio apresenta cálcio e cobre ($CaCuSi_4O_{10}$).

Pigmento é o nome dado ao material colorido, reduzido a pó, que pode ser utilizado para fabricar tintas. O pigmento sintético mais antigo, isto é, aquele que não é encontrado diretamente na natureza, é o azul egípcio. Num intrincado processo de fabricação que requer alto controle de temperatura, egípcios eram capazes de transformar cobre e areia num pigmento azul que foi utilizado predominantemente de 2500 a.C. a 395 d.C. (SCOTT, 2016).

O pigmento azul que dominou toda a Idade Média foi o ultramar, que tem como matéria-prima o minério lápis-lazúli. O pigmento era fabricado num custoso processo de refino do minério já moído, então misturado a óleos ou ceras e amassado numa solução de soda. A qualidade do pigmento dependia diretamente da eficiência e perícia no processo de fabricação. O nome "ultramar" deriva do fato de ser o Afeganistão o único local de mineração conhecido até recentemente. Assim, todo estoque de lápis-lazúli vinha de "além mar".

Durante muitos séculos, a alternativa ao caríssimo azul ultramar foi o azul índigo, fabricado a partir da fermentação da planta anil (*Indigofera tinctoria*). Apesar de ser mais barato, sua aparência não se compara ao ultramar, dando origem a cor azul com tons esverdeados e de pouca permanência.

Outra tentativa de substituir o ultramar foi o azul da Prússia, primeiro pigmento industrial sintético. Johann Diesbach, em 1704, descobriu o pigmento acidentalmente quando tentava sintetizar o vermelho cochonilha. No século seguinte, esse pigmento foi identificado em obras de Claude Monet, Vincent Van Gogh e Pablo Picasso (BALL, 2002).

Um século mais tarde, uma indústria de corantes descobriu, também acidentalmente, um material azul num dos tanques de preparo de ftalimida. Assim, o azul ftalocianina, pigmento azul mais utilizado no século XX, nasceu. Sua característica de absorver quase totalmente o vermelho e o amarelo o tornou a escolha perfeita para tinta de impressão no sistema de três cores (ciano, magenta e amarelo).

3.3 Análise de obras de arte

Obras de arte e demais objetos de patrimônio cultural (tecidos, livros, esculturas, objetos arqueológicos, mobiliário, etc.) representam uma matriz bastante complexa, normalmente associada a uma variedade de compostos orgânicos, naturais e sintéticos. Dessa forma, é necessário recorrer à diversas técnicas de análise para caracterizar a totalidade dos materiais que compõem uma obra de arte.

A premissa para a restauração ou conservação de um objeto de arte é a sua preservação física, ou seja, a retirada de amostra deve ser evitada ou, quando necessária, diminuta. Um exemplo é a abordagem de um geólogo estudando mármore de uma pedreira e um cientista da conservação estudando mármore de uma escultura de Michelangelo. Apesar de o material e técnicas analíticas para caracterização serem as mesmas, o tratamento de amostras deve ser diferente (FIGUEIREDO JÚNIOR, 2012).

Até a metade do século passado, somente métodos destrutivos eram utilizados. Testes microquímicos eram amplamente empregados em museus para caracterização material, onde ensaios químicos de via úmida eram realizados sob microscópio ótico (CRUZ, 2015).

Uma abordagem ampla, sob os pontos de vista histórico, estilístico e material, foi empreendida somente no final da década de 1940 quando foi necessário investigar o caso de falsificação da obra "Adoração do cordeiro místico" de Hubert e Jan Van Eyck (**Figura 3.7**) (COREMANS, 1953).

As técnicas analíticas que atendem ao requisito de realizar análises não invasivas e não destrutivas surgiram a partir da década de 1980. As mais estabelecidas são a espectrometria de fluorescência de raios X (XRF, *x-ray fluorescence*) (MANTLER; SCHREINER, 2000), (GALLI; BONIZZONI, 2014), (SAVERWYNS; CURRIE; LAMAS-DELGADO, 2018) e a espectroscopia Raman (CASADIO; DAHER; BELLOT-GURLET, 2016), (H. G. EDWARDS, 2011), (CLARK, 2007). Todavia, há outras técnicas que atendem ao requisito acima, como a cromatografia a gás acoplada a espectrometria de massas (GC/MS, *gas chromatography/mass spectrometry*) e análise por ativação neutrônica (NAA, *neutron activation analysis*), que contam com um número crescente de trabalhos publicados (COLOMBINI et al., 2000), (PANCZYK; LIGEZA; WALIS, 2000).

Figura 3.7 – "Adoração do cordeiro místico", de Huber e Jan Van Eyck (1432)



Fonte: closetovaneyck.kikirpa.be

Segundo LEARNER (2001), o uso de GC/MS é aplicável às tintas modernas quando um conjunto de novos padrões é medido. O autor demonstra a capacidade de caracterização de diversas resinas contemporâneas, isto é, aquelas fabricadas e comercializadas após 1950. Esse trabalho é pioneiro em demonstrar que é possível analisar tintas e resinas por cromatografia quando esta é acoplada ao forno de pirólise, denominada Py-GC/MS.

KHANDEKAR *et. al.* (2010) apresentaram a análise multitécnicas (SEM-EDS, Py-GC/MS, FTIR e Carbono-14) de três pinturas atribuídas ao icônico pintor abstracionista americano Jackson Pollock, cujas obras são avaliadas em até 140 milhões de dólares (VOGEL, 2006). Autores identificaram pigmentos e tintas fabricados após a morte do pintor, colocando em dúvida a autoria das obras.

SINGER *et. al.* (2010) investigaram três obras do pintor norueguês Edvard Munch, immortalizado pela obra "O grito"(1893). Os autores utilizaram diversas técnicas analíticas (SEM-EDS, FTIR e GC/MS) num extenso trabalho, elucidando que o pintor utilizava técnicas mistas (óleo e cera de abelha, óleo e têmpera de ovo) e identificando 22 pigmentos de sua paleta. Os resultados revelam a fragilidade desses materiais, oferecendo aos restauradores alternativas para conservar suas pinturas.

No Brasil, há ainda poucos grupos de pesquisa dedicados exclusivamente à Ciência da Conservação. CALZA *et. al.* (2010), (2010) e KAJIYA *et. al.* (2014) investigaram obras de pintores modernistas (1920-40), como Almeida Júnior, Rodolfo Amoedo, Eliseu Visconti e Emiliano Di Cavalcanti. SCHOSSLER *et. al.* (2013) apresentaram a análise de resinas artísticas pela técnica de pirólise acoplada à cromatografia a gás e espectrometria de massas (Py-GC/MS). GIOVANI *et. al.* (2016) investigaram o uso de tintas industriais nas obras em madeira da artista contemporânea Lygia Clark durante a década de 1950. PUGLIERI *et. al.* (2016) investigaram a formação de eflorescência branca na superfície da obra "Incêndio", de Emanuel Nassar, numa abordagem multitécnicas (FTIR, Raman, GC/MS e SEM-EDS). Mais recentemente, MORI *et. al.* (2017) apresentaram análise de obras do pintor Alfredo Volpi pela técnica de fluorescência de raios X.

A Pinacoteca do Estado de São Paulo conta com dois trabalhos sobre seu acervo (MARIANO, 2012; REIS, 2017).

Camilla MARIANO (2012) discute a composição química do acervo em plástico do museu, tendo como norte a obra que dá título ao trabalho, "Fonte das Nanás" de Niki de Saint Phalle. O trabalho apresenta a caracterização química da obra pela técnica de FTIR e, a partir disso, discute metodologias para sua conservação.

Tatiana DOS REIS (2017) apresenta caracterização de parte das esculturas em aço patinável no acervo do museu. A autora utilizou a técnica de fluorescência de raios X para catalogação das obras e, posteriormente, microscopia (SEM) e difração de raios X para caracterizar os diferentes óxidos formados na superfície das esculturas, identificando as condições ambientais predominantes que degradam esse tipo de obra.

O vídeo intitulado *Making Green: Tempera versus Oil*, produzido pelo museu *National Gallery* de Londres, apresenta o preparo de tintas a óleo e a têmpera de ovo. Vantagens e desvantagens do uso de cada uma são apresentadas.



3.4 Técnicas instrumentais de análise

Nessa seção serão apresentadas, de forma resumida, as técnicas instrumentais de análise empregadas na caracterização química das tintas brasileiras.

3.4.1 Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier, FTIR

Espectroscopia é o estudo da interação da radiação eletromagnética com a matéria. O termo "espectro" deriva do experimento de decomposição da luz branca por um prisma realizado por Isaac Newton em 1672 (NEWTON, 1996). Newton julgou serem uma aparição fantasmagórica as cores saídas do cristal.

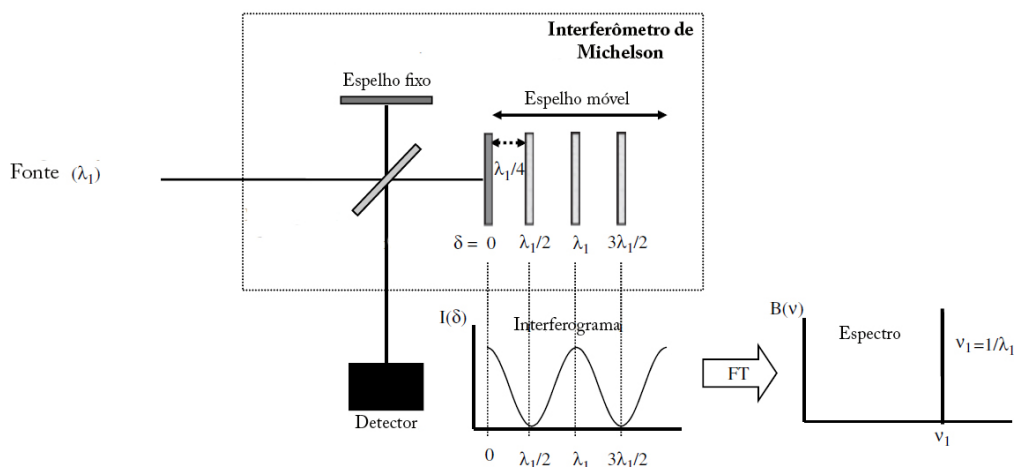
O espectro eletromagnético é dividido de acordo com o comprimento de onda de cada tipo de radiação (**Figura 3.5**). Diferentes regiões do espectro eletromagnético proveem diferentes informações sobre as moléculas e átomos da amostra, possibilitando sua caracterização (PAVIA et al., 2009).

A região entre 700 e 10^6 nm no espectro eletromagnético designa a radiação infravermelha. Essa faixa de radiação é ainda dividida em três faixas (próximo, médio e distante).

Moléculas que interagem com a radiação infravermelha sofrem mudança na sua configuração, isto é, vibram pelo movimento de seus átomos. Tais vibrações obedecem a regras de seleção quânticas e, com base nisso, podem ser identificadas.

No espectrômetro, o feixe de radiação é dividido no interferômetro de Michelson e recombinado para formar um padrão de interferência aditiva construtiva, o interferograma. Então, aplica-se a transformada de Fourier à função senoidal de tempo do interferômetro para obter o espectro infravermelho (CHALMERS; H. EDWARDS; HARGREAVES, 2012). A **Figura 3.8** apresenta o diagrama do interferômetro de Michelson e a formação do espectro infravermelho. O interferômetro de Michelson conta com um sistema de dois espelhos, um fixo e outro móvel, onde a interação dos dois feixes de radiação formam um padrão de interferência aditiva, sendo observado no interferograma. A transformada de Fourier, então, transforma o interferograma em espectro. Essa técnica de análise é, então, denominada *Fourier transform infrared*, FTIR.

Figura 3.8 – Interferômetro de Michelson e a formação do espectro de infravermelho



Fonte: (CHALMERS; H. EDWARDS; HARGREAVES, 2012)

3.4.2 Espectroscopia Raman

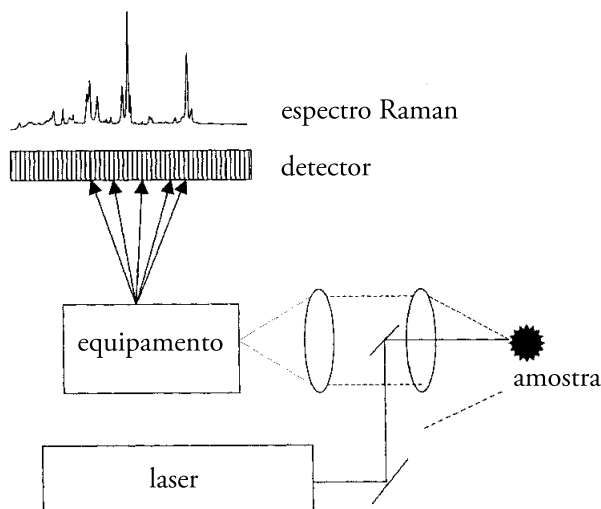
A espectroscopia Raman é complementar à de infravermelho e ambas são denominadas *espectroscopias vibracionais*.

Quando radiação monocromática incide sobre um material transparente e ópticamente perfeito, como um gás transparente, parte dessa radiação é transmitida e parte é espalhada. Quando a radiação espalhada tem mesma frequência da radiação incidente, recebe o nome de *espalhamento Rayleigh* (STRUTT, 1871) e quando tem frequência diferente, recebe nome de *espalhamento Raman* (RAMAN; KRISHNAN, 1928).

O fenômeno foi descoberto pelo físico indiano Chandrasekhara Venkata Raman. O físico ganhou o prêmio Nobel em 1930 e o prêmio *Bharat Ratna*, maior honraria civil concedida pela República da Índia, em 1954 (LONG, 2002).

A probabilidade de cada fenômeno ocorrer é muito distinta. Num mesmo experimento, a radiação infravermelha é absorvida em cerca de 90%, mas o espalhamento Raman só ocorre em 1 a cada 10^{10} (10.000.000.000) fótons que interagem com a matéria.

A **Figura 3.9** apresenta as partes principais de um espectrômetro Raman. Um laser de frequência conhecida incide sobre a amostra e a radiação Raman é identificada num detector de fótons. O espectro é lido em termos de intensidade Raman (número de fótons) e posição do detector (deslocamento Raman).

Figura 3.9 – Partes principais do espectrômetro Raman

Fonte: (MCCREERY, 2000)

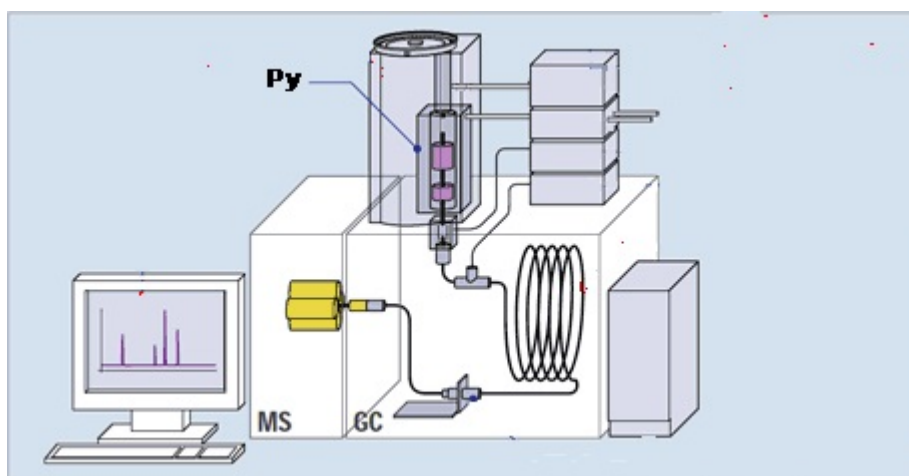
No caso das tintas, a técnica Raman é indicada para identificar pigmentos inorgânicos e orgânicos de maneira não destrutiva.

3.4.3 Pirólise acoplada à cromatografia a gás e espectrometria de massas, Py-GC/MS

A técnica de pirólise acoplada à cromatografia a gás e espectrometria de massas (Py-GC/MS) apresenta características de eficiência de separação, detecção e caracterização de componentes de misturas orgânicas complexas. As partes principais do instrumento são mostradas na **Figura 3.10**. A amostra é introduzida no pirolisador (Py) e, após ser volatilizada, é introduzida no cromatógrafo a gás (GC), onde os diferentes compostos químicos são separados. Então cada composto que forma a tinta é identificado no espectrômetro de massas (MS).

Pirólise é a quebra de ligações químicas por energia térmica. Quando acoplado ao GC, o forno de pirólise faz levar microamostras sólidas ao estado gasoso. A técnica é muito útil para amostras insolúveis e não voláteis, como diversos materiais de arte (óleos, madeira, ossos, tintas e polímeros), que devem ser intensamente tratadas para análise por cromatografia a gás.

Figura 3.10 – Equipamento Py-GC-MS (Py – pirolisador, GC – cromatógrafo a gás, MS – espectrômetro de massa)



Fonte: www.shimadzu.com

Um micrograma da amostra de obra de arte é inserido no forno de pirólise num cadinho de aço, e degradado a 610 °C. Então, o cromatógrafo a gás arrasta a amostra já vaporizada, com auxílio de um gás inerte (fase móvel), através da coluna cromatográfica (fase estacionária). A separação dos compostos, em tempos distintos, se dá por suas características físico-químicas (adsorção e volatilidade) com relação à coluna. Quando eluídos, os compostos são lançados no espectrômetro de massas, onde são fragmentados e ionizados.

O íons são analisados no campo eletromagnético quadrupolar, que os ejeta na ordem crescente de suas razões massa/carga (m/z). A detecção de sinal é proporcional ao número de íons formados, que são multiplicados e amplificados numa etapa posterior a essa (BUS-TILLOS; SASSINE; MARCH, 2003).

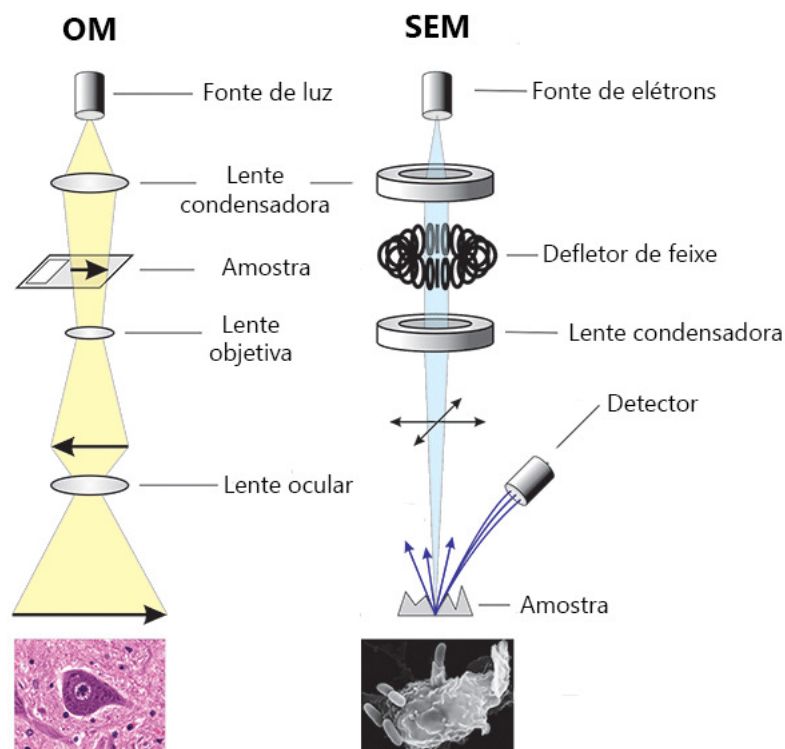
3.4.4 Microscopia eletrônica de varredura, SEM

Microscopia é o estudo de objetos muito pequenos para serem observados a olho nu, na escala micrométrica ($0,000001 \text{ m} = 1 \mu\text{m}$).

O microscópio eletrônico de varredura (SEM, *scanning electron microscope*) utiliza uma fonte de elétrons para magnificar a imagem de uma amostra, tipicamente de 10 a 1.000.000 vezes.

A **Figura 3.11** apresenta as partes principais do microscópio eletrônico comparado com o modelo ótico (OM, *optical microscope*). A fonte de elétrons gera um feixe de radiação que é colimada pelas lentes condensadoras (eletromagnéticas) e pelo defletor de feixe. A imagem é apresentada em duas dimensões e a radiação fluorescente de raios X é identificada no detector.

Figura 3.11 – Partes principais dos microscópios eletrônico de varredura (SEM) e ótico (OM)



Fonte: microbiologyinfo.com

A formação de imagens utilizando elétrons é semelhante àquela utilizando lentes, entretanto, não é possível utilizar vidro, uma vez que este espalha e absorve fortemente os elétrons. As lentes eletrostáticas, então, são eletrodos circulares que controlam o campo eletromagnético dos elétrons (EGERTON, 2005).

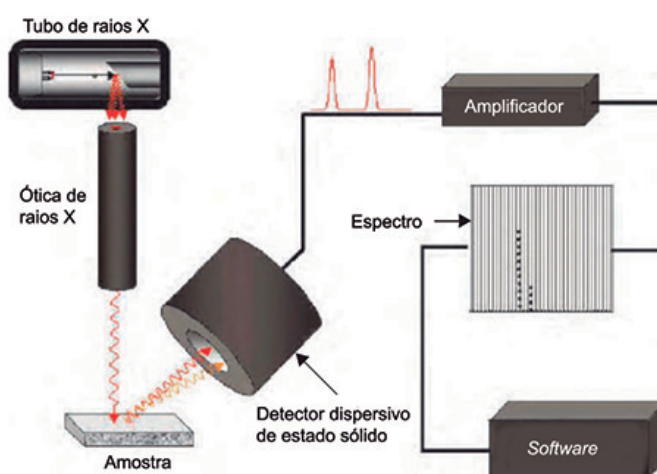
A interação da amostra com os diferentes tipos de elétrons dá origem a diferentes tipos de informação, por exemplo, os elétrons secundários permitem observações topográficas, elétrons retroespalhados permitem observações composicionais e raios X permitem uma análise elementar.

3.4.5 Fluorescência de raios X por dispersão de energia, EDS

A técnica de fluorescência de raios X baseia-se na identificação de um elemento químico pela quantificação de energia emitida após excitação de uma amostra com radiação de alta energia (15 - 50 keV). A energia incidente (acelerador de partículas, fonte radioativa ou tubo de raios X) expulsa um elétron das camadas mais internas do átomo. Então, elétrons de camadas mais externas ocupam essa vacância, liberando energia na faixa dos raios X. Esse fenômeno é referido como fluorescência (JENKINS, 1999). A seletividade da técnica é explicada pelo fato de cada elemento químico apresentar energia definida para o fenômeno de fluorescência.

A **Figura 3.12** apresenta as partes principais do espectrômetro EDS (*energy dispersive xrf spectrometer*), onde o tubo de raios X irradia a amostra e a energia fluorescente de cada elemento químico é identificada no detector de estado sólido (SiLi ou SDD, *silicon drift detector*). O sinal é, então, amplificado e codificado pelo *software* para apresentar o espectro da amostra.

Figura 3.12 – Partes principais do espectrômetro de fluorescência de raios X por dispersão de energia (EDS)



Fonte: (BECKHOFF et al., 2006)

CAPÍTULO 4

Materiais e métodos

4.1 Amostragem

Essa seção tem como objetivo descrever o preparo de amostras das tintas comerciais e a retirada de amostras das obras da Pinacoteca do Estado de São Paulo.

4.1.1 Tintas

A tinta é uma substância filmogênica (*que forma filme*) que fixa um material colorido (pigmento ou corante) num substrato (tela, madeira, cerâmica ou paredes). Essa fixação e permanência só ocorrem quando o aglutinante, ou médium, forma o filme de tinta. A tinta é então composta por dois componentes majoritários: pigmento, que confere cor, e aglutinante, que forma o filme.

A **Tabela 4.2** apresenta os componentes majoritários de tintas. A solubilidade do material colorido no aglutinante diferencia os pigmentos, insolúveis, dos corantes, solúveis. Tintas a óleo recebem tal nome porque seu aglutinante é, tradicionalmente, um óleo vegetal, como óleo de linhaça, papoula ou nozes. Tintas acrílicas têm como aglutinante um polímero sintético, como acrilatos ou estireno. Tintas aquarela e guache têm como aglutinante goma, um carboidrato. Tintas a têmpera de ovo, como indicado pelo nome têm como aglutinante a proteína do ovo. Entretanto, qualquer material que se solidifica formando um filme pode ser utilizado como aglutinante para tintas, como mel, caseína (proteína do leite) e cola feita de gordura animal (MAYER, 2015).

Tabela 4.1 – Componentes majoritários das tintas

TINTA	Material colorido	Pigmento (insolúvel)
		Corante (solúvel)
	Aglutinante	Óleo (linhaça, papoula, noz)
		Polímero (acrílico, estireno)
		Carboidratos (goma arábica, mel)
		Proteína (ovo, caseína, cola animal)

A evolução da fabricação de tintas acompanha o desenvolvimento das tecnologias. No início, materiais naturais eram empregados como aglutinante: mel e cera de abelhas pelos egípcios e gregos, gesso pelos romanos e ovos (têmpera) pelos europeus na Renascença. No século XV, pintores europeus descobriram que era possível utilizar óleo para fabricar tintas. No século XX, os polímeros sintéticos (acrílicos e vinílicos) foram incorporados à fabricação de tintas. Assim, o tipo de tinta é determinado pelo aglutinante utilizado em sua fabricação. Atualmente, os tipos mais utilizados são as tintas a óleo e as tintas acrílicas.

A identificação de um material por meio de análises químicas se dá, idealmente, por comparação com um material padrão, isto é, de composição conhecida (material de referência certificado, MRC). No caso de tintas artísticas, não há base de comparação disponível comercialmente, isto é, o MRC.

Assim, este trabalho representa o início de um esforço em construir um banco de dados de tintas brasileiras. Para isso, foram escolhidas duas cores representativas: azul da Prússia (Prússia) e azul ftalocianina (Ftalo). A escolha se baseou na oferta de tintas acrílicas e a óleo dessas cores no mercado, ou seja, a mesma cor sendo comercializada pelo maior número de fabricantes, e pela facilidade em diferenciar os pigmentos por seu metal característico, ferro para azul da Prússia e cobre para azul ftalocianina.

Internacionalmente, há inúmeros fabricantes de tintas, sendo os europeus os mais tradicionais e longevos. A inglesa *Winsor&Newton* e a francesa *Sennelier* foram fundadas no final do século XIX, em 1832 e 1887, respectivamente.

Já no século XX, a marca italiana *Maimeri* foi fundada em Milão, no ano de 1925, e, desde então, se consolida como referência em tintas a óleo e pigmentos. No ano de 1933, Henry Levison funda, na cidade de Cincinnati (USA), a empresa *Permanent Pigments* para fabricar tintas a óleo. Com o advento das tintas de emulsão aquosa (acrílicas), a marca mudou para "Liquitex", do inglês *liquid texture*.

O Brasil conta com três fabricantes de tintas artísticas. A gaúcha Corfix é a mais antiga, tendo sido fundada no ano de 1943 em Porto Alegre. As paulistanas Acrilex, fundada em 1964, e Gato Preto, fundada em 1974, completam a lista. As fabricantes mais tradicionais são Corfix e Acrilex, que contam com extenso catálogo de tintas vendidas em todo o território nacional.

Tintas artísticas apresentam formulação complexa, que demanda anos ou décadas de pesquisa para tornarem-se aceitas e estabelecidas comercialmente. Então, não é o objetivo deste trabalho tornar público segredos de mercado. Componentes pertinentes às atividades de restauração de pinturas serão os únicos apontados aqui.

Foram selecionados dois fabricantes nacionais e três internacionais para este estudo. O critério de seleção de marcas foi a disponibilidade comercial de tintas a óleo e acrílicas da mesma cor em lojas do ramo de artes e restauro.

Foram preparadas 14 lâminas utilizando 10 tintas artísticas brasileiras e 4 importadas. Seguindo a metodologia proposta por DUCE *et al.* (2014), cerca de 2 mg de tinta foram aplicadas sobre lâmina de microscopia com o auxílio de bagueta de vidro. As tintas foram espalhadas sobre as lâminas sob pressão de uma segunda lâmina, visando a uniformidade da espessura do filme final. A secagem de todas as lâminas ocorreu em condições ambiente.

A **Tabela 4.2** classifica as tintas de acordo com seu aglutinante (acrílica e óleo), fabricante, cor (azul ftalocianina e azul da Prússia) e país de origem.

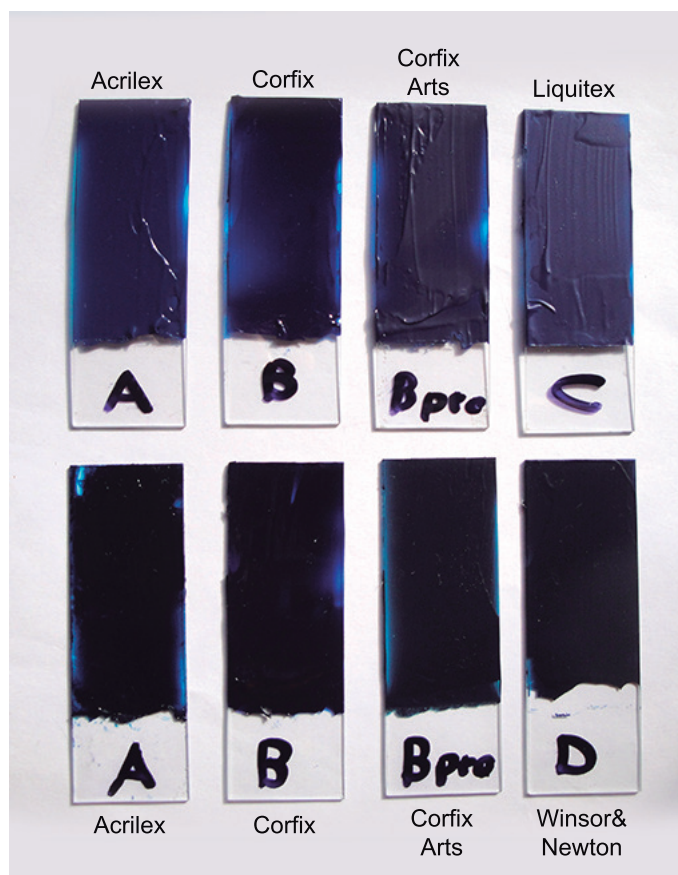
Tabela 4.2 – Lista de tintas classificadas por aglutinante, país de origem e cor

Aglutinante	Fabricante	Origem	Cor
Resina acrílica	Acrilex	BRA	Ftalo
	Corfix	BRA	Ftalo
	Corfix Arts	BRA	Ftalo
	Liquitex	USA	Ftalo
	Acrilex	BRA	Prussia
	Corfix	BRA	Prussia
	Corfix Arts	BRA	Prussia
	Winsor&Newton	GBR	Prussia
Óleo	Acrilex	BRA	Ftalo
	Corfix	BRA	Ftalo
	Maimeri	ITA	Ftalo
	Acrilex	BRA	Prussia
	Corfix	BRA	Prussia
	Maimeri	ITA	Prussia

As lâminas com amostras de tinta acrílica azul são apresentadas na **Figura 4.1**. As quatro lâminas superiores são amostras de tinta azul ftalocianina e as inferiores, azul da Prússia.

Fabricantes internacionais oferecem dois graus de tintas artísticas: estudante e profissional. As tintas de grau **profissional** são fabricadas com alta concentração de pigmento e aglutinante de alta qualidade, enquanto as de grau **estudante** são fabricadas com baixa concentração de pigmento, ou até mesmo corante, e aglutinante de qualidade inferior. Os preços são diferentes, podendo a tinta profissional custar até dez vezes mais para um mesmo fabricante.

Figura 4.1 – Lâminas com amostras de tintas acrílicas azul ftalocianina (sup.) e azul da Prússia (inf.)



Fonte: Próprio autor

4.1.2 Obras

A coleta de amostra foi realizada na reserva técnica da Pinacoteca do Estado de São Paulo, seguindo recomendações do relatório do museu *Smithsonian* (MUÑOZ-ALCOCER; WACHOWIAK, 2006). Os autores orientam quanto ao manuseio de obras os seguintes passos:

- Registro fotográfico da obra, macro e micro-imagens;
- Avaliação do estado de conservação;
- Identificação das áreas de amostragem;
- Retirada de amostras;
- Documentação e arquivamento das amostras

De maneira geral, as análises materiais realizadas *in situ* e sem remoção de amostras são prioridades. Entretanto, é necessário levar em conta as limitações dos equipamentos portáteis ou móveis na realização das análises. Quando a retirada de amostras é inevitável, as áreas mais propícias são a aquelas que fogem ao campo principal de visão do observador, conforme descrito por CURA (2012).

As amostras da obra "Mandala da Saudade" foram recolhidas em placas de poliuretano por gotejamento durante 10 semanas. Para transporte, foram recobertas com filme de policloreto de vinila (PVC).

Amostras da obra "Três pessoas" foram retiradas com auxílio de bisturi e acondicionadas em tubos tipo *ependorf*, isto é, tubos de polipropileno com fundo cônico, tampa *flip* e 2 mL de volume. Exsudatos também foram recolhidos por esfregaço com algodão (*swab*) e acondicionados em tubos *ependorf* (**Figura 4.2**).

Figura 4.2 – Retirada de amostra da obra "Três pessoas"



Fonte: Próprio autor

4.2 Técnicas analíticas

4.2.1 Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier, FTIR

Parâmetros instrumentais utilizados no FTIR 660 Varian foram: detector: DLaTGS (resfriado termoeletricamente); fonte: 1 a 4000 cm^{-1} ; MIR; velocidade: 5 Hz; sensibilidade: 1; scans: 100; resolução 1 cm^{-1} .

Todos os espectros apresentados neste trabalho foram obtidos em modo de reflectância difusa, utilizando o acessório VeeMaxII da *Pike Instruments*. Nesse modo, o feixe de radiação é refletido sobre a amostra, diferentemente do tradicional modo de transmissão. Ainda foi aplicado o algoritmo de Kulbeka-Munk (K-M) (**Equação 4.1**) para atenuar o efeito da rugosidade superficial do filme de tinta.

$$f(R_{\infty}) = \frac{(1 - R_{\infty})^2}{2R_{\infty}} = \frac{K}{S} \quad (4.1)$$

Onde:

R_{∞} : reflectância difusa

K: coeficiente de absorção do meio

S: coeficiente de espalhamento

As vantagens dessa técnica são a rápida (2 minutos) identificação do aglutinante, isto é, óleo ou resina acrílica e a análise não destrutiva, a amostra é preservada. Entretanto, a dificuldade em identificar componentes minoritários em misturas é a desvantagem dessa técnica de análise.

4.2.2 Espectroscopia Raman

Foram utilizados dois equipamentos, um para as tintas comerciais e outro para as obras de arte. O modelo InVia da Renishaw foi utilizado para as obras de arte, com os seguintes parâmetros instrumentais: laser 785 nm com potência 1% durante 10 s. O modelo 5500 da Anton-Paar foi utilizado para amostras de tintas comerciais, com os seguintes parâmetros instrumentais: laser 785 nm, potência 450 mW e resolução 12 cm^{-1} .

As vantagens da técnica são a rapidez (10 segundos), seletividade (área de irradiação de $2\text{ }\mu\text{m}^2$) e não sofrer interferência do ar atmosférico, como o espectrômetro de infravermelho. Mas, as desvantagens são a necessidade retirar amostras, isto é, ainda não existem equipamentos portáteis ou móveis que apresentem o mesmo desempenho de equipamentos de bancada.

4.2.3 Pirólise acoplada à cromatografia a gás e espectrometria de massas, Py-GC/MS

As temperaturas do forno de pirólise e da interface Py-GC foram, respectivamente, 610 e 300°C , com tempo de pirólise de 0,2 minutos. A temperatura inicial do GC foi 40°C (2 min.), com taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C min}^{-1}$ e temperatura final de 350°C (2 min.). A coluna cromatográfica empregada foi apolar tipo DB-5, $0,25\text{ }\mu\text{m}$ de diâmetro interno, 0,25 mm de espessura e 30 m de comprimento. O gás de arraste utilizado foi He. O *split* do MS foi de 1:150, m/z analisada em modo *scande* 60 a 500 u. A ionização ocorreu por impacto de elétrons em modo positivo (EI+) com energia de 70 eV.

O Centro de Química e Meio Ambiente (CQMA) do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN) conta com o equipamento Shimadzu GCMS-QP5000 com forno de pirólise Frontier Lab PY-3030D.

A vantagem da técnica é a especificidade proporcionada pela separação da mistura (cromatografia), alta sensibilidade (espectrometria de massas) e não necessidade de preparo de amostras (pirólise). A desvantagem é que a técnica não provê informações sobre a estrutura das moléculas ou composição inorgânica dos pigmentos e outros componentes da mistura, além de ser invasiva e destrutiva.

4.2.4 Microscopia eletrônica de varredura (SEM)

O equipamento utilizado foi o modelo TM3000 da Hitachi. As imagens foram obtidas em modo de elétrons retroespalhados com energia de 15 kV e distância média de 6 mm. Acoplado ao microscópio há um detector de fluorescência de raios X por dispersão de energia, modelo Quantax 70 da Bruker Nano GmbH.

As micrografias permitem observar a relação *pigmento/aglutinante* no filme de tinta e a migração de partículas para a superfície do filme.

4.2.5 Fluorescência de raios X por dispersão de energia (EDS)

Neste trabalho, foram utilizados os espectrômetros Bruker Nano, acoplado ao microscópio eletrônico de varredura, e Shimadzu modelo Rayny-720. Parâmetros instrumentais de ambos são apresentados na **Tabela 4.3**.

Tabela 4.3 – Parâmetros instrumentais dos espectrômetros EDS

	Bruker	Shimadzu
Fonte de raios X	filamento de W	Tubo de Rh
Detector	SDD	SiLi
Atmosfera	Vácuo	Vácuo
Análise	Semi-quantitativa	Semi-quantitativa
Feixe de irradiação	30 mm ²	1 mm
Balanço (%)	Carbono	Carbono

As amostras preparadas com tintas comerciais e aquelas coletadas no museu foram analisadas por diversas técnicas a fim de acessar diferentes informações e compor um resultado abrangente. Nesse sentido, procedeu-se a análise de componentes orgânicos pela espectrometria de massas e espectroscopias FTIR e Raman e componentes inorgânicos por espectrometria EDS.

O escopo deste trabalho é a identificação dos componentes das tintas artísticas brasileiras e também dos materiais das obras da Pinacoteca. Assim, não foram realizadas análises quantitativas, isto é, medir as quantidades de cada componente nas amostras.

O vídeo intitulado *Making Purple: The Science of Art*, produzido pelo museu *National Gallery* de Londres, apresenta um projeto de pesquisa desenvolvido pelo museu onde tintas históricas são caracterizadas e reproduzidas em laboratório.



CAPÍTULO 5

Resultados e discussão

5.1 Banco de dados de tintas artísticas nacionais

Nesse capítulo, serão apresentados resultados de análise de materiais artísticos comercializados no Brasil, como tintas e médiuns.

A técnica de espectroscopia no infravermelho (FTIR) indica os componentes majoritários das tintas, isto é, o aglutinante principal, óleo ou resina acrílica. A espectroscopia Raman é complementar à anterior, indicando bandas muitas vezes não detectáveis por infravermelho. Assim, é possível identificar, no espectro Raman, também componentes majoritários, além de pigmentos orgânicos e inorgânicos.

Para identificar componentes minoritários, é necessário aplicar uma técnica de separação à amostra de tinta. A cromatografia a gás separa os diversos componentes da mistura complexa que é a tinta artística, sendo capaz de identificar aglutinantes secundários e outros componentes menores da formulação, como os preenchedores (*fillers*).

Preenchedores são materiais sólidos adicionados à formulação da tinta para preencher vacâncias e garantir homogeneidade no filme de tinta.

A técnica de microscopia eletrônica de varredura acoplada à espectrometria de fluorescência de raios X (SEM-EDS) identifica elementos inorgânicos, pigmentos ou preenchedores e também nos permite observar a disposição das partículas no filme de tinta, provendo informações sobre a estabilidade do filme.

Tintas acrílicas serão apresentadas na subseção 5.1.1 e tintas a óleo na subseção 5.1.2.

5.1.1 Tintas acrílicas

Resinas acrílicas foram inventadas na década de 1930 e mudaram o mercado de tintas para sempre, deixando para trás a dependência de produtos de origem animal ou vegetal (óleos, ceras e colas). As tintas acrílicas, de secagem mais rápida, permitiram que a pintura tomasse então as áreas externas.

Todavia, a composição química de tintas acrílicas é bastante complexa e pode incluir muitos produtos para suprir demandas comerciais (tempo de prateleira, custo e segurança) e artísticas (durabilidade, estabilidade de cor e taxa de secagem). Agentes molhantes, espessantes, biocidas e antiespumantes podem ser adicionados à composição final das tintas acrílicas (HAYES; GOLDEN; SMITH, 2007).

5.1.1.1 Azul ftalocianina

Os resultados das análises FTIR, Raman, Py-GC/MS e EDS para tintas acrílicas, nacionais e importada, são resumidos na **Tabela 5.1**.

Tabela 5.1 – Resultados das análises FTIR, Raman, Py-GC/MS e EDS para tintas acrílicas azul ftalocianina

Fabricante	Origem	Aglutinante	Elementos
Acrilex	BRA	pS	Al, Si, S, Cu, Ti
Corfix	BRA	pS	Si, S, Cu, Ti
Corfix Arts	BRA	p(S/MA)	Al, Si, S, Ca, Cu, Ti, Ce
Liquitex	USA	p(nBA/MMA)	Al, S, Ca, Cu

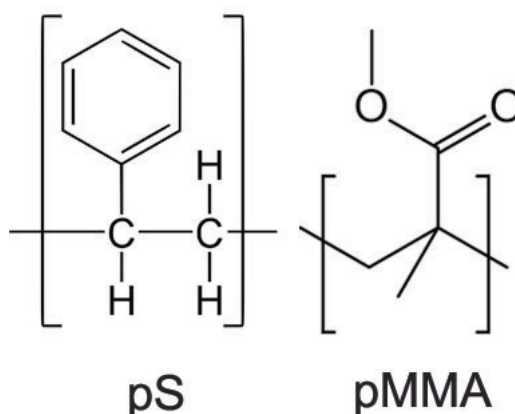
A escolha do polímero principal (majoritário) tem influência direta na temperatura de transição vítrea (T_g , *glass transition temperature*) do filme de tinta, isto é, a temperatura na qual o filme é formado. Acima da T_g , o polímero é flexível e, abaixo, é um sólido vítreo.

Cada tipo de polímero confere características específicas ao filme de tinta a ser formado. Em alguns casos, mais de um polímero é adicionado à formulação da tinta, de modo a controlar certas propriedades, privilegiando umas em detrimento de outras.

Como observado na **Tabela 5.1**, as tintas brasileiras apresentam poliestireno (PS) como polímero principal e as importadas polimetilmetacrilato (PMMA). A tinta Corfix Arts utiliza estireno metacrilato (MA) em sua formulação. Ao mesmo tempo, a tinta Liquitex utiliza o metilmetacrilato e n-butilacrilato (nBA).

A caracterização química dos polímeros pela espectroscopia vibracional (FTIR e Raman) é baseada na identificação de grupos funcionais ou ligações químicas na estrutura molecular de cada um, conforme mostra a **Figura 5.1**

Figura 5.1 – Estrutura molecular dos monômeros pS e pMMA



Fonte: commons.wikimedia.org

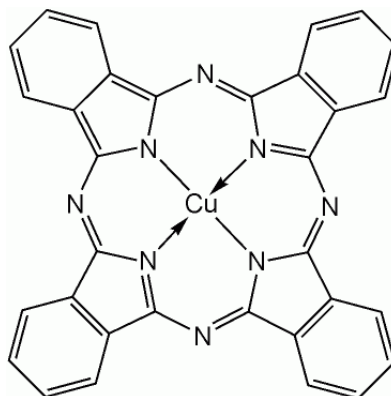
Os espectros FTIR apresentam no eixo y a reflectância, em unidades Kubelka-Munk (K-M), e no eixo x o número de onda, em cm^{-1} .

A presença de estireno (pS) é caracterizada por picos nas regiões de 3100 a 3000 cm^{-1} pelo **estiramento** (ν) C-H aromático, 1600 a 1450 pela respiração do anel aromático (ω C-C). Diferentemente, a presença de acrilatos (pMMA) é caracterizada por picos nas regiões 1715 a 1750 pelo ν C=O, 1300 a 1000 pelo ν C-O. Vibrações dos C-H não aromáticos são comuns a ambas estruturas moleculares: 3000 a 2850 pelo ν C-H e 1400 a 1350 pelo **dobramento** δ C-H.

Nos espectros FTIR é possível identificar ainda o preenchedor (*filler*) caulinita, de fórmula molecular $Al_2Si_2O_5(OH)_4$, pelas vibrações 3750 a 3500 ν O-H, 1115 a 1009 ν Si-O e 789 a 754 ν Al-O-Si.

O pigmento ftalocianina, cuja estrutura molecular é apresentada na **Figura 5.2**, é caracterizado por bandas nas regiões 800 a 580 δ C-H, 1070 ν C-N isoindol e 1430 ν C-C isoindol.

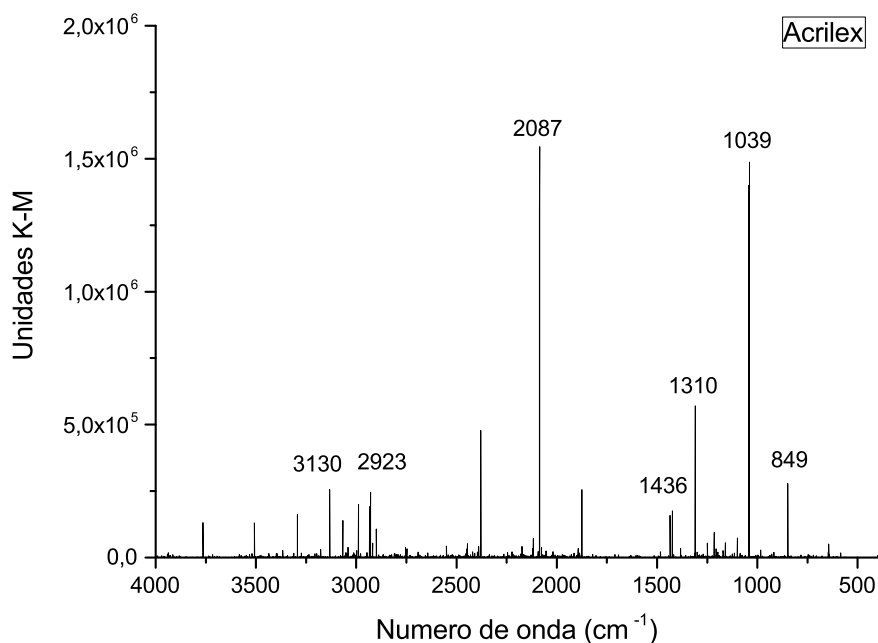
Figura 5.2 – Estrutura molecular do pigmento azul de ftalocianina



Fonte: commons.wikimedia.org

A **Figura 5.3** apresenta o espectro da tinta Acrilex cor azul ftalocianina. As vibrações em 3130 a 2923 cm^{-1} representam o estiramento ν C-H aromático, 2087 cm^{-1} ν CN, 1436 cm^{-1} ω C=C aromático (respiração do anel aromático), 1039 cm^{-1} ν Si-O do preenchedor caulinita e 849 cm^{-1} sulfatos (SO_4^{2-}).

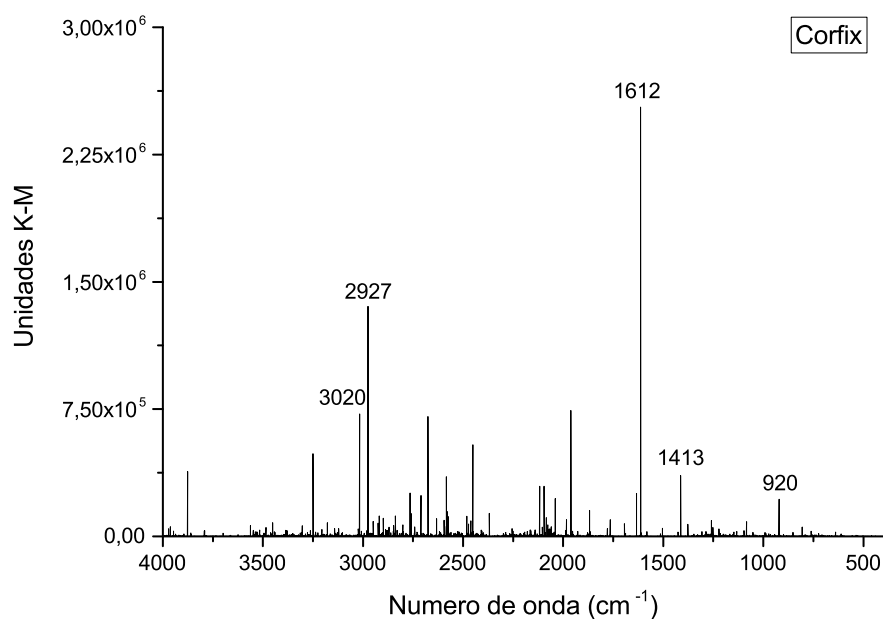
Figura 5.3 – Espectro FTIR da tinta acrílica, marca Acrilex, cor azul ftalocianina



Fonte: Próprio autor

O espectro da tinta Corfix é apresentado na **Figura 5.4**, onde é possível observar picos nas frequências 3020 a 2927 cm^{-1} relativas ao estiramento $\nu C-H$ aromático, 1612 a 1413 cm^{-1} $\omega C=C$ respiração do anel aromático e 920 cm^{-1} pela presença de sulfatos (SO_4^{2-}).

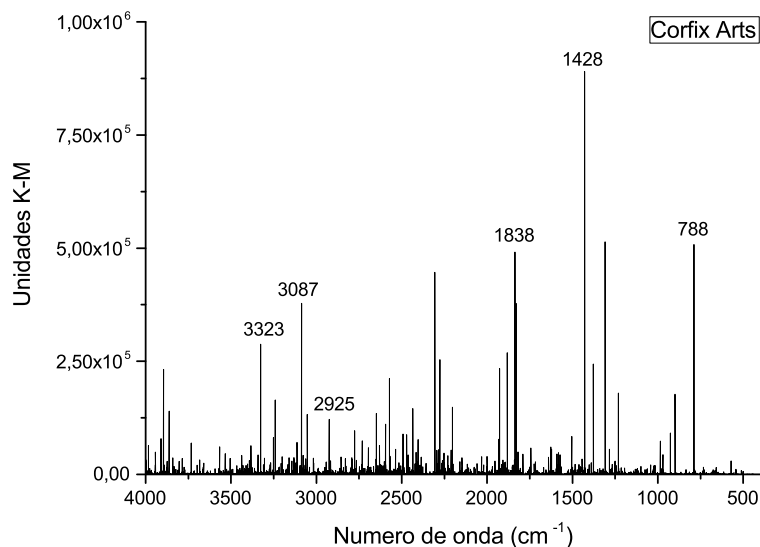
Figura 5.4 – Espectro FTIR da tinta acrílica, marca Corfix, cor azul ftalocianina



Fonte: Próprio autor

A tinta Corfix Arts tem seu espectro apresentado na **Figura 5.5**. Frequências relativas estiramento $\nu C-H$ do anel aromático são observadas em 3323 a 2925 cm^{-1} , deformação angular $\delta C-H$ em 1838 cm^{-1} , respiração $\omega C-C$ do anel aromático em 1428 cm^{-1} e compostos inorgânicos (CO_3^{2-} e SO_4^{2-}) em 788 cm^{-1} .

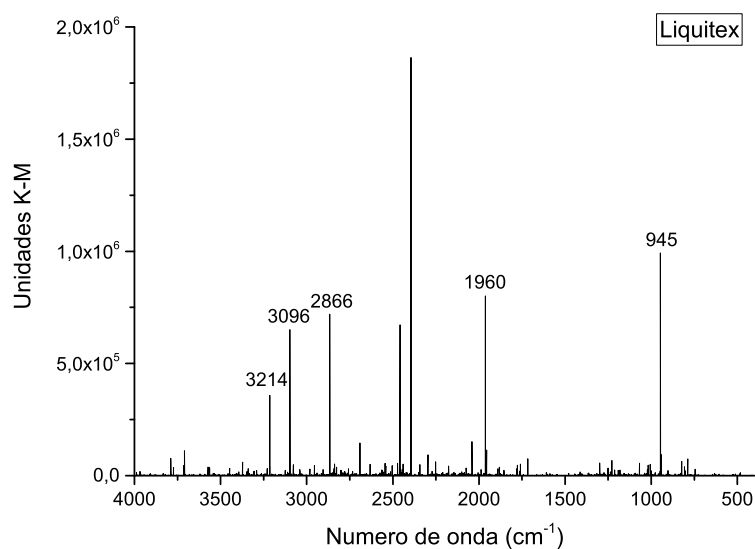
Figura 5.5 – Espectro FTIR da tinta acrílica, marca Corfix Arts, cor azul ftalocianina



Fonte: Próprio autor

A **Figura 5.6** apresenta o espectro da tinta importada Liquitex (USA), onde são observadas vibrações em 3214 a 2866 cm^{-1} relativas ao ν C-H aromático, 1960 cm^{-1} ν C-H e 945 cm^{-1} compostos inorgânicos (CO_3^{2-} e SO_4^{2-}).

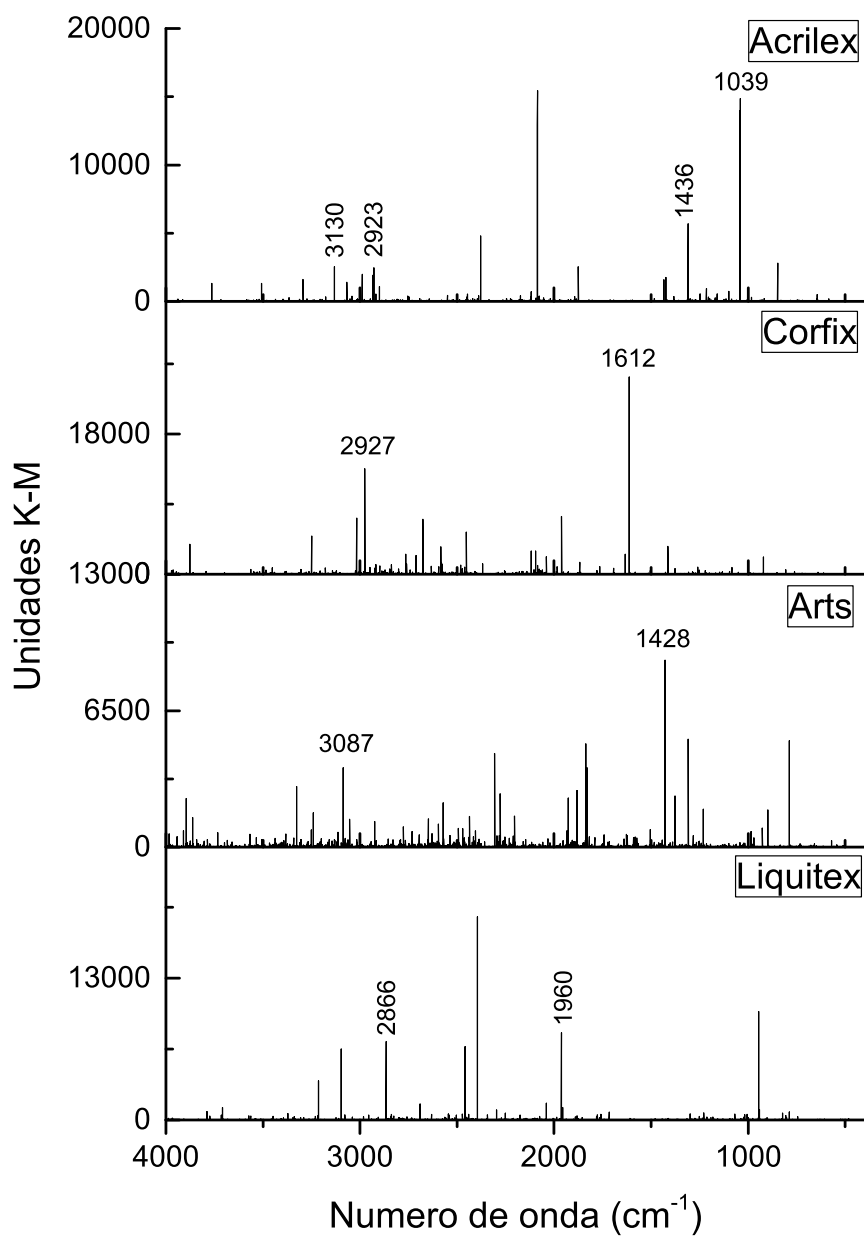
Figura 5.6 – Espectro FTIR da tinta acrílica, marca Liquitex, cor azul ftalocianina



Fonte: Próprio autor

Comparando os espectros FTIR das tintas acrílicas azul ftalocianina (**Figura 5.7**), é possível observar a singularidade de cada amostra, o que reflete sua composição química.

Figura 5.7 – Espectro FTIR comparativo das tintas acrílicas azul ftalocianina



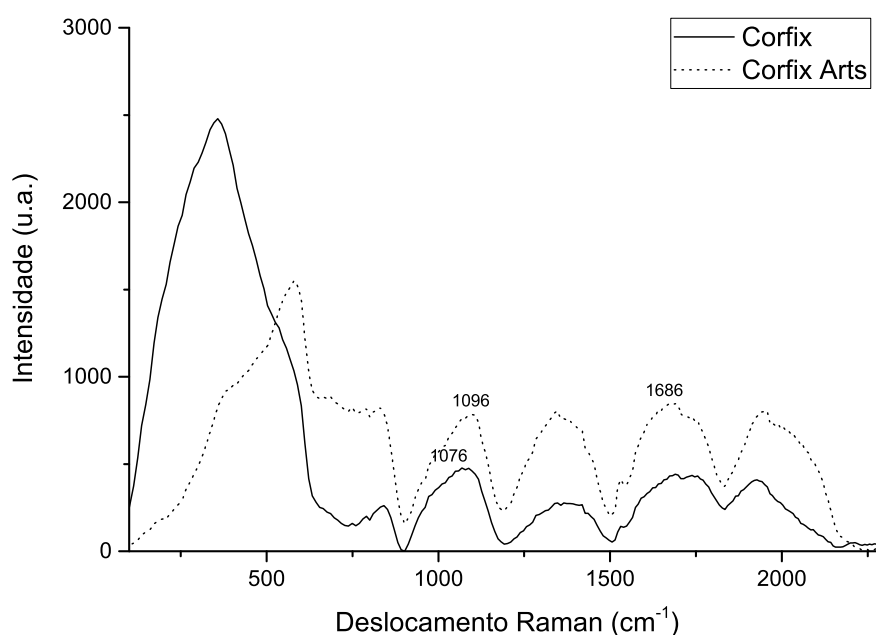
Fonte: Próprio autor

As estruturas dos polímeros apresentadas anteriormente são confirmadas pela técnica de espectroscopia Raman (**Figura 5.8**). Bandas ativas em Raman nas regiões de 1076 cm^{-1} para respiração do anel aromático e 1686 para $\nu\text{C-H}$ aromático. Na amostra Corfix Arts é identificado o pico em 1096 ($\nu\text{C-O-C}$) que indica a presença de metacrilato (MA).

No espectro Raman, o eixo x representa o deslocamento Raman, em cm^{-1} , e o eixo y a intensidade, em unidades arbitrárias (u.a.).

O maior benefício da utilização da espectroscopia Raman em relação à de infravermelho é o acesso à regiões do espectro referentes à H_2O e CO_2 (vibrações bastante intensas em FTIR). O alargamento de picos, como observado na figura abaixo, é decorrente da resolução (12 cm^{-1}) empregada nas medidas, o que dificulta a diferenciação de bandas próximas.

Figura 5.8 – Espectro Raman das tintas acrílicas, marcas Corfix e Corfix Arts, cor azul ftalocianina



Fonte: Próprio autor

Os polímeros principais identificados pelas técnicas FTIR e Raman foram confirmados por Py-GC/MS. Os cromatogramas das tintas ftalocianina são apresentadas nas **Figuras 5.9, 5.10, 5.11 e 5.12**. O eixo x representa o tempo de retenção, em minutos, e o eixo y a intensidade relativa, em porcentagem.

Os polímeros apresentados na **Figura 5.1** foram degradados no forno de pirólise e seus produtos foram, então, separados no cromatógrafo a gás. Tais produtos foram identificados por espectrometria de massas conforme a referência de TSUGE *et al.* (2011). Estes autores compilam dados referentes a Py-GC/MS de 163 tipos de polímeros sintéticos, dentre os quais constam todos os apresentados nesse trabalho.

As tintas que contêm poliestireno (PS) apresentam picos de tolueno (T), estireno (S), alfa-metilestireno (α S), dímero de estireno (SS) e trímero (SSS).

Tintas de estireno e acrilato (MA) apresentam picos distintos, como dímeros estireno-metacrilato (MS') e trímeros (SSM e SMS), conforme cromatograma apresentado na **Figura 5.9**.

Na **Tabela 5.2** é apresentada a descrição dos produtos de pirólise dos polímeros de estireno e estireno-metacrilato (TSUGE; OHTANI; WATANABE, 2011). Nas tintas Corfix Arts e Liquitex, é possível identificar o pigmento ftalocianina (PCu).

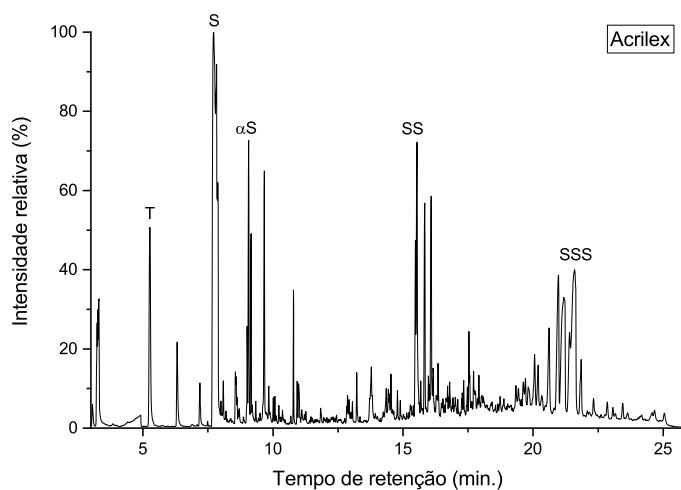
O cromatograma da tinta importada é apresentado na **Figura 5.12**. Os produtos de pirólise são extensamente discutidos por LEARNER (2001; 2008).

Tabela 5.2 – Produtos de pirólise para os polímeros poliestireno (PS) e estireno-metacrilato, P(S/MA)

Polímero	Produto	Descrição
Estireno pS	T	Tolueno
	S	Estireno
	α S	α Metilestireno
	SS	3-Buteno-1,3-diildibenzeno
	SSS	5-Hexeno-1,3,5-triiltribenzeno
	D2	Propano-1,2-diildibenzeno
Estireno-Metacrilato p(S/MA)	MS'	(E)-Metil 4-fenilbut-2-enoato
	SSM	Metil 2-metil-4,6-difenil hept-6-enoato
	SMS	Metil 2-metil-2-fenetil-4-fenilpent-4-enoato

A **Figura 5.9** apresenta o cromatograma da tinta acrílica Acrilex da cor azul ftalocianina, com picos característicos de tolueno (T), estireno (S), alfa-metilestireno (α S), dímero (SS) e trímico (SSS) de estireno.

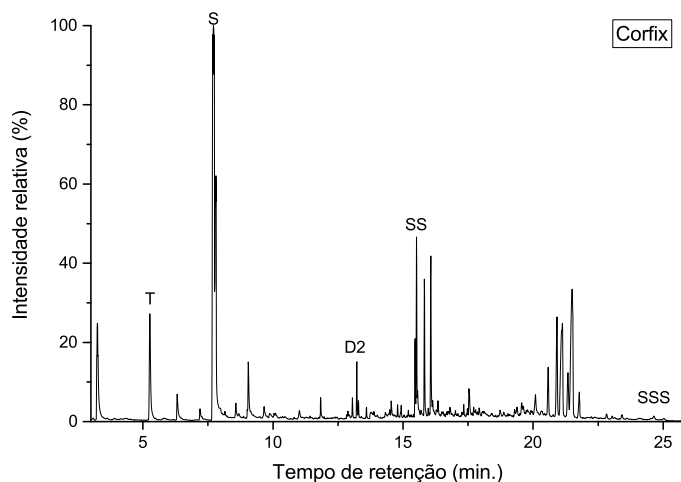
Figura 5.9 – Cromatograma (Py-GC/MS) da tinta acrílica, marca Acrilex, cor azul ftalocianina



Fonte: Próprio autor

O cromatograma da tinta Corfix é apresentado na **Figura 5.10**, com picos característicos de tolueno (T), estireno (S), propano-1,2-diildibenzeno (D2), dímero (SS) e trímico (SSS) de estireno.

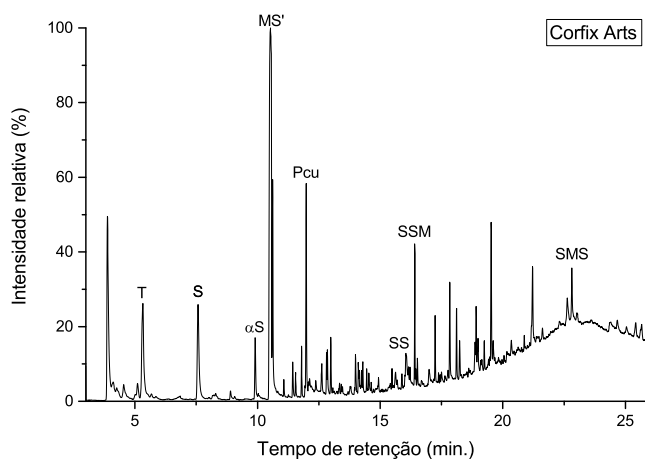
Figura 5.10 – Cromatograma (Py-GC/MS) da tinta acrílica, marca Corfix, cor azul ftalocianina



Fonte: Próprio autor

A tinta Corfix Arts tem seu cromatograma apresentado na **Figura 5.11**, com picos característicos de P(S/MA): trimeros SSM e SMS. O pico em 12 minutos é referente ao pigmento azul ftalocianina.

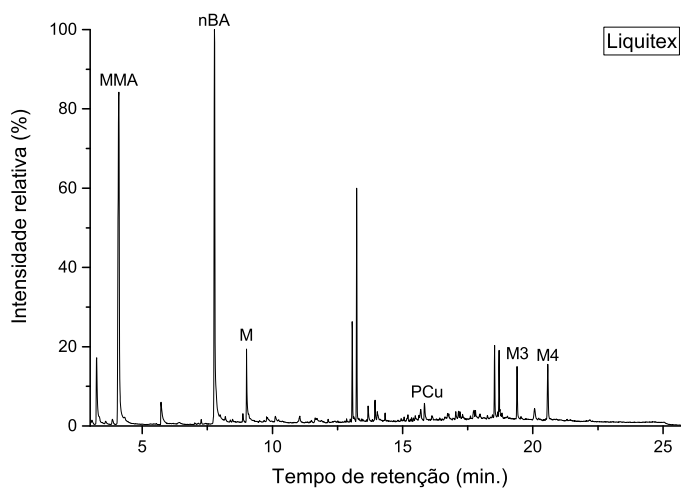
Figura 5.11 – Cromatograma (Py-GC/MS) da tinta acrílica, marca Corfix Arts, cor azul ftalocianina



Fonte: Próprio autor

A **Figura 5.12** apresenta o cromatograma da tinta importada Liquitex, que apresenta o polímero P(nBA/MMA). Os picos característicos são metametilacrilato (MMA), n-butilacrilato (nBA), metilacrilato (M), trímero (M3) e tetrâmero (M4) de metilacrilato. O pico em 16 minutos é referente ao pigmento de ftalocianina.

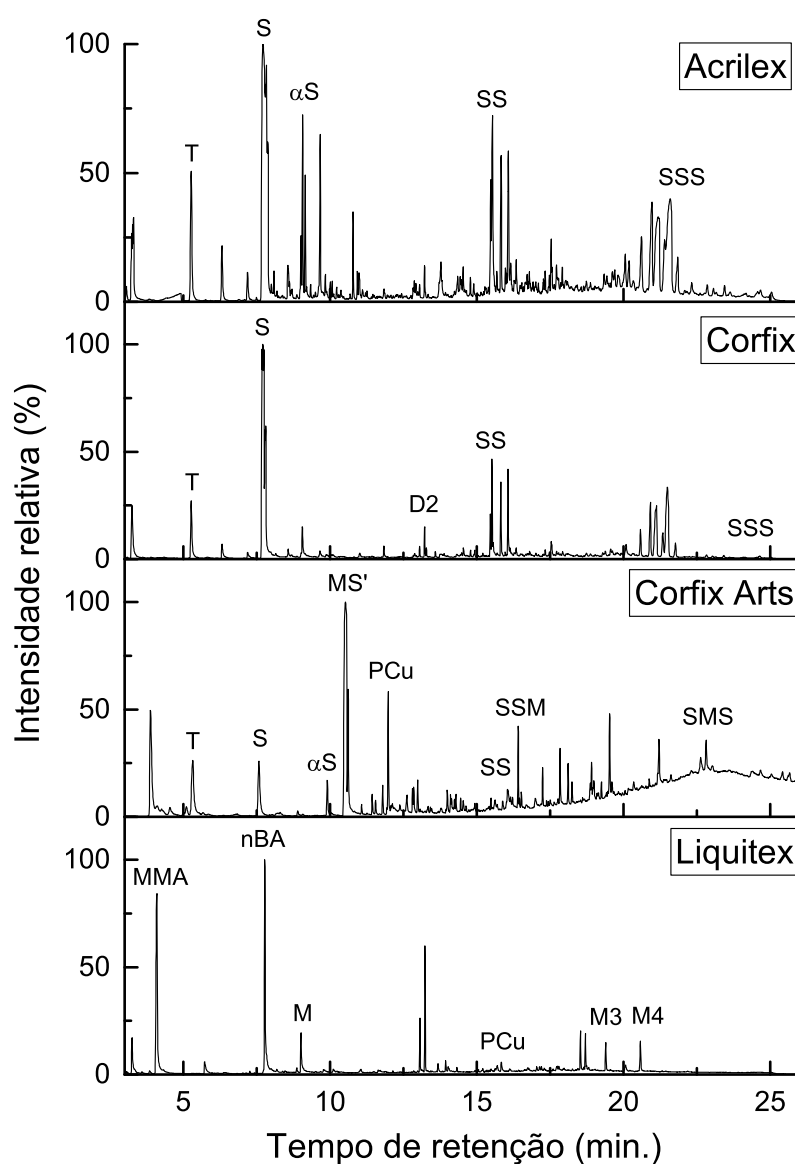
Figura 5.12 – Cromatograma (Py-GC/MS) da tinta acrílica, marca Liquitex, cor azul ftalocianina



Fonte: Próprio autor

O cromatograma comparativo das tintas acrílicas azul ftalocianina, apresentado na **Figura 5.13**, indica que as tintas nacionais Acrilex Corfix apresentam composição química muito semelhante. A tinta Corfix Arts, conforme demonstrado anteriormente, apresenta composição química diferente das demais nacionais. A tinta importada Liquitex apresenta composição química com menos componentes, mas estes são presentes em maior concentração.

Figura 5.13 – Cromatograma Py-GC/MS comparativo das tintas acrílicas azul ftalocianina



As figuras a seguir (**5.14 a 5.21**) apresentam os resultados de análise SEM-EDS, com micrografias de amostras de tinta e análise elementar qualitativa (EDS). O espectro EDS apresenta no eixo x a energia em keV e no eixo y as contagens por segundo (cps) em eV. Cada pico representa uma transição eletrônica que identifica um elemento químico presente na amostra. Quando não informado de outra forma, todas as transições representadas são do tipo $K\alpha$ ($K - L_3$).

A análise EDS, conforme apresentada na **Tabela 5.1**, indica que as tintas nacionais apresentam dióxido de titânio (TiO_2) e caulinita ($Al_2Si_2O_5(OH)_4$) como preenchedores, além de sulfato de cálcio ($CaSO_4$). Ademais, as tintas Corfix Arts apresentam cério (Ce). Dióxido de titânio é comumente utilizado para moderar cor e saturação. Metais terra-rara, especialmente o cério, são empregados para realçar propriedades como estabilidade de cor, resistência química e tempo de secagem (SASTRI et al., 2003).

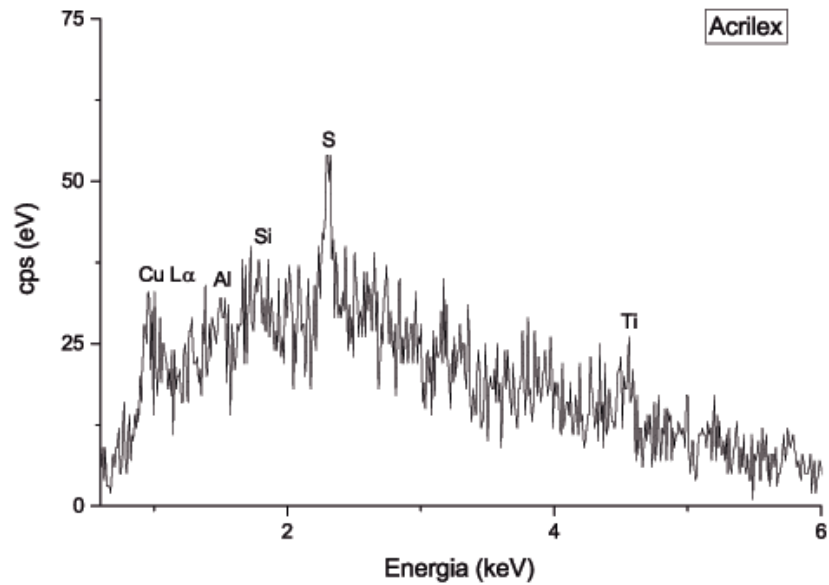
A intensidade de fluorescência para cada amostra depende de um conjunto de fatores, como a espessura, caminho da radiação e rendimento de fluorescência de cada elemento químico, mas também depende da concentração dos mesmos.

A dificuldade em detectar a presença de pigmentos pela espectroscopia vibracional (FTIR e Raman) e até mesmo pela espectrometria de massas nas tintas Acrilex e Corfix pode ser explicada por sua baixa concentração associada ao limite de detecção de cada técnica, conforme relato de DEFEYT e STIBAY (2014).

A micrografia das amostras de tinta indicam a concentração de partículas, pigmentos ou preenchedores. A comparação entre amostras é feita por acuidade visual, sem contagem direta ou indireta, das áreas de aglutinante (escuras) e partículas (claras). Dessa forma, é possível estabelecer uma razão entre partículas e aglutinantes. Uma alta razão *partícula-aglutinante* garante maior estabilidade estrutural e cromática ao filme final aplicado na tela. Entretanto, mais partículas também significam maior preço.

A **Figura 5.14** apresenta o espectro EDS da tinta Acrilex e indica a presença de alumínio, enxofre, titânio e cobre ($L\alpha$). Como observado na micrografia (**Figura 5.15**), há poucas partículas no filme de tinta, o que explica a baixa intensidade e alta razão sinal-ruído no espectro a seguir.

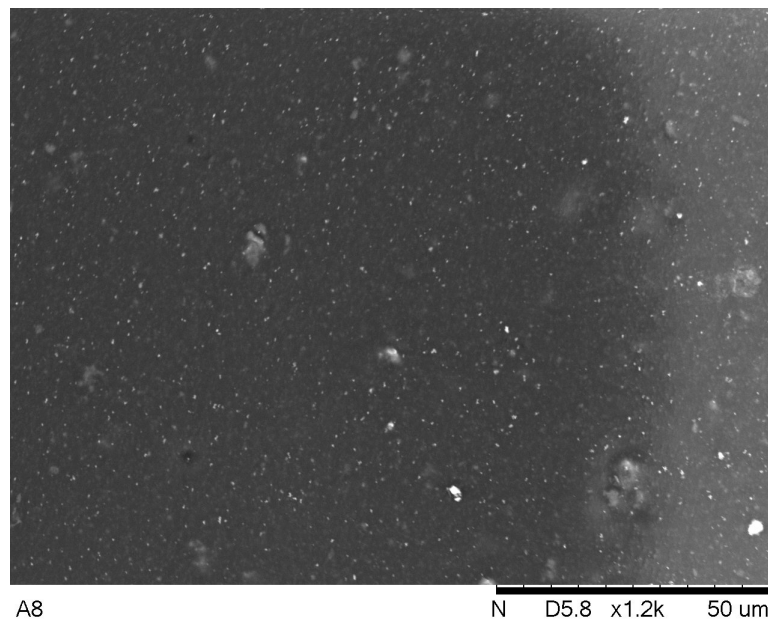
Figura 5.14 – Espectro EDS da tinta acrílica, marca Acrilex, cor azul ftalocianina



Fonte: Próprio autor

A **Figura 5.15** apresenta a micrografia da tinta acrílica Acrilex da cor ftalocianina. Mesmo trabalhando na escala micrométrica ($50 \mu\text{m}$), não é possível identificar com clareza as partículas de pigmentos ou preenchedores. No entanto, os mesmos estão presentes, pois foram detectados por EDS, conforme espectro acima.

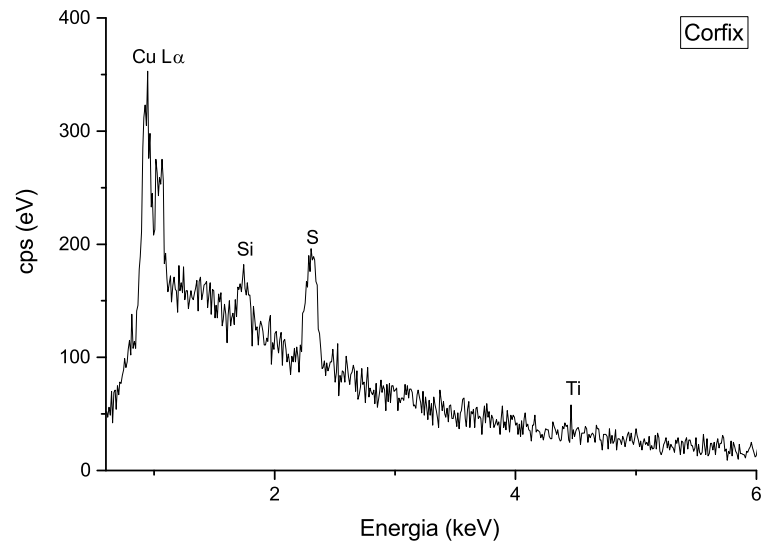
Figura 5.15 – Micrografia da tinta acrílica, marca Acrilex, cor azul ftalocianina



Fonte: Próprio autor

O espectro EDS da tinta Corfix é apresentado na **Figura 5.16**, onde são observados picos característicos dos elementos silício, enxofre, titânio e cobre ($L\alpha$). Esses elementos químicos são encontrados nos preenchedores caulinita, dióxido de titânio e sulfatos.

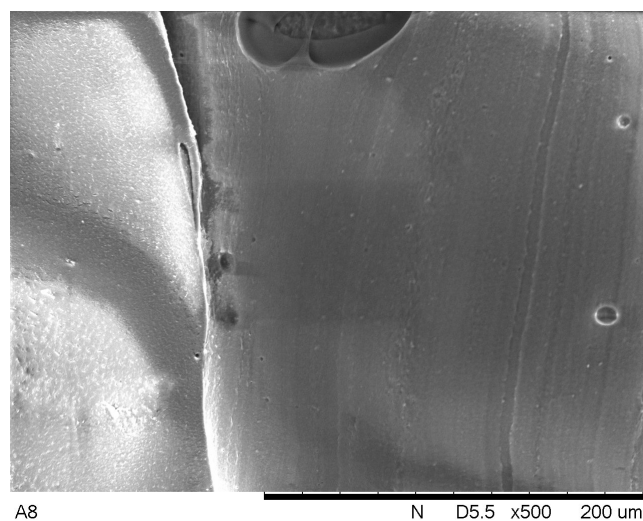
Figura 5.16 – Espectro EDS da tinta acrílica, marca Corfix, cor azul ftalocianina



Fonte: Próprio autor

A **Figura 5.17** apresenta a micrografia da tinta Corfix, evidenciando a baixa concentração de partículas no filme formado, o que pode ser a causa de baixa estabilidade estrutural do filme de tinta.

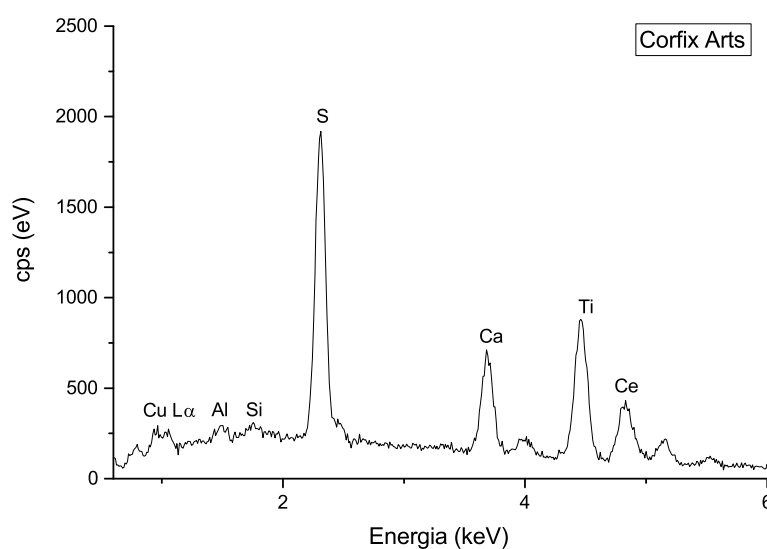
Figura 5.17 – Micrografia da tinta acrílica, marca Corfix, cor azul ftalocianina



Fonte: Próprio autor

Os elementos químicos identificados na tinta Corfix Arts foram alumínio, enxofre, cálcio, titânio, cobre e cério, conforme apresentados na **Figura 5.18**. Dessa forma, a tinta profissional da fabricante brasileira Corfix apresenta composição inorgânica contendo metal terra-rara, além de caulinita, dióxido de titânio e sulfato de cálcio.

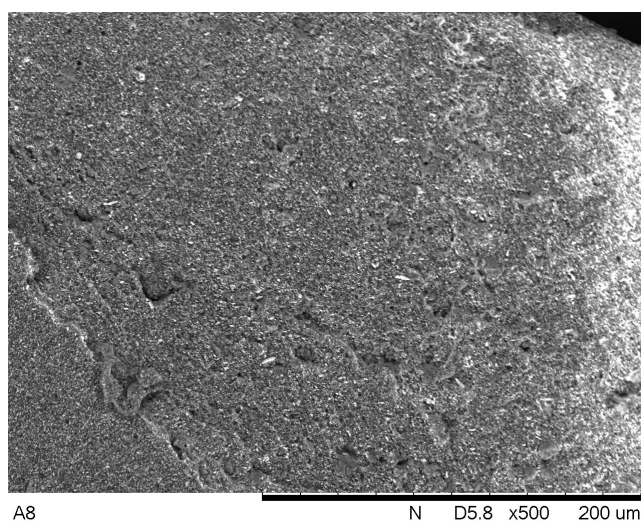
Figura 5.18 – Espectro EDS da tinta acrílica, marca Corfix Arts, cor azul ftalocianina



Fonte: Próprio autor

A razão partícula-aglutinante é mais alta nessa tinta. A concentração de partículas garante maior estabilidade do filme final (**Figura 5.19**).

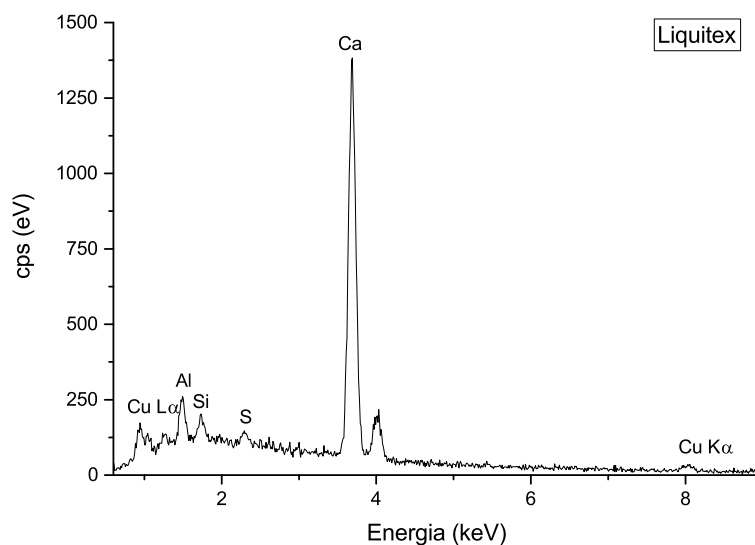
Figura 5.19 – Micrografia da tinta acrílica, marca Corfix Arts, cor azul ftalocianina



Fonte: Próprio autor

A tinta importada Liquitex apresenta concentração de pigmentos mais alta, conforme indica detecção do pico de Cu $K\alpha$. Apesar disso, é interessante notar que sua intensidade é ainda menor que a de todos os outros elementos, inclusive da transição Cu $L\alpha$ (**Figura 5.20**).

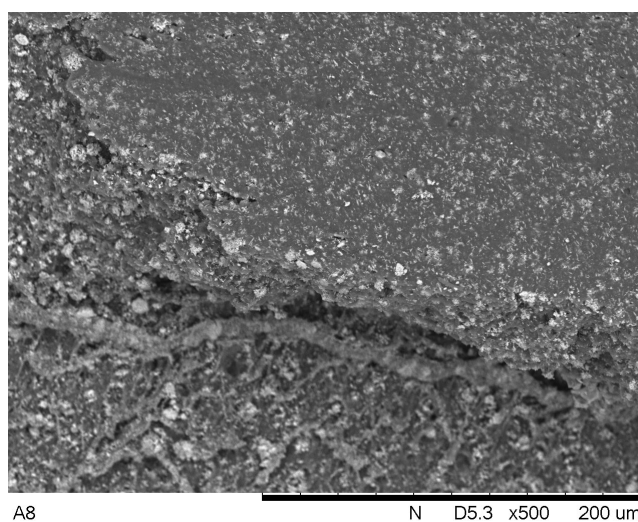
Figura 5.20 – Espectro EDS da tinta acrílica, marca Liquitex, cor azul ftalocianina



Fonte: Próprio autor

A **Figura 5.21** apresenta a micrografia da tinta importada Liquitex, onde é possível observar alta razão partícula-aglutinante.

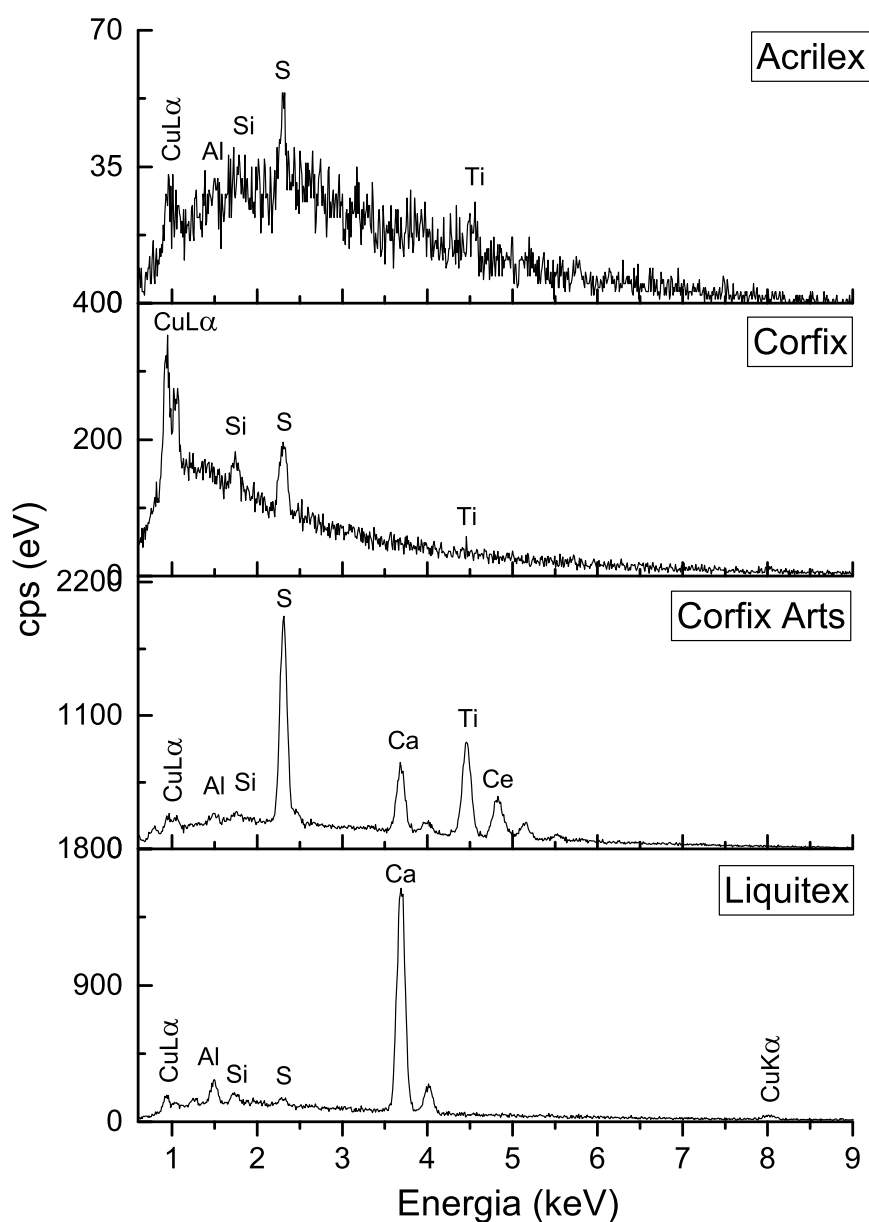
Figura 5.21 – Micrografia da tinta acrílica, marca Liquitex, cor azul ftalocianina



Fonte: Próprio autor

A **Figura 5.22** apresenta o espectro EDS comparativo das tintas acrílicas azul ftalocianina indicando que as tintas nacionais Acrilex e Corfix apresentam composição inorgânica semelhante, mas com concentração diferenciada.

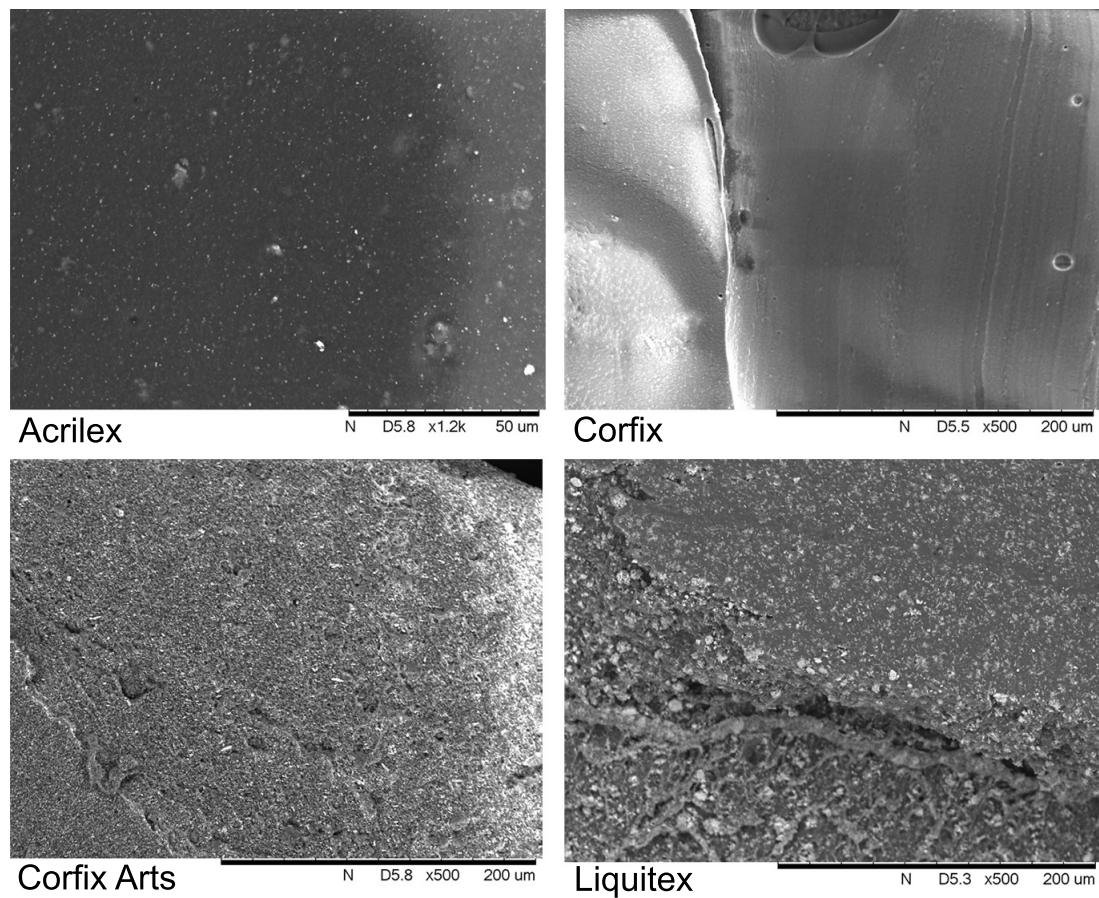
Figura 5.22 – Espectro EDS comparativo das tintas acrílicas ftalocianina



Fonte: Próprio autor

As micrografias das tintas acrílicas azul ftalocianina são agrupadas na **Figura 5.23** de modo a facilitar sua comparação. A razão partícula-aglutinante varia bastante entre as amostras apresentadas. As tintas nacionais Acrilex e Corfix apresentam menor concentração inorgânica quando comparada com a tinta Corfix Arts, também nacional. Esta, por sua vez, se assemelha bastante à tinta importada Liquitex.

Figura 5.23 – Micrografias das tintas acrílicas azul ftalocianina



Fonte: Próprio autor

5.1.1.2 Azul da Prússia

Os resultados das análises FTIR, Py-GC/MS e EDS para as tintas acrílicas azul da Prússia são apresentados na **Tabela 5.3**.

Tabela 5.3 – Resultados das análises FTIR, Py-GC/MS e EDS para tintas acrílicas azul da Prússia

Fabricante	Origem	Aglutinante	Elementos
Acrilex	BRA	pS	Na, Mg, Al, Si, S, Ca, Fe
Corfix	BRA	pS	Na, Al, Si, S, Cu
Corfix Arts	BRA	p(S/MA)	Na, Al, Si, S, Ti, Ce
Winsor&Newton	GBR	p(S/MMA)	Na, Al, Si, S, K, Ca, Fe

A interpretação de espectros FTIR seguem as regras apresentadas na subseção anterior. Assim, é possível identificar vibrações do estiramento (ν) C-H aromático e respiração do anel aromático no caso do estireno e C=O e C-O no caso do metacrilato.

É possível observar ainda a menor intensidade dos espectros de tintas azul da Prússia (**Figuras 5.24, 5.25, 5.26 e 5.27**) quando comparados com aqueles de tintas azul ftalocianina. O motivo é o alto índice de refração da tinta da primeira.

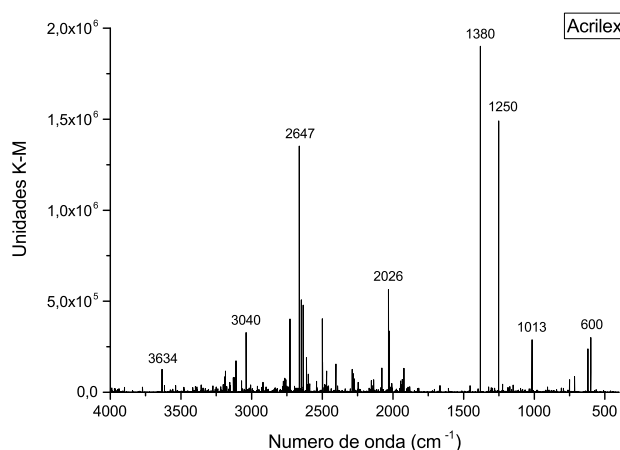
Os cromatogramas apresentados nas **Figuras 5.29, 5.30, 5.31 e 5.32** confirmam as estruturas identificadas pela técnica de FTIR. Indicando estireno como polímero para tintas Acrilex e Corfix. A tinta Corfix Arts apresenta metacrilato (MA) e estireno e a tinta *Winsor&Newton* apresenta metilmetacrilato (MMA) e estireno. Ademais, é possível identificar o preenchedor dibutilftalato (DbP), utilizado como plastificante, na tinta Corfix Arts.

A análise elementar (EDS) das tintas indica a presença de caulinita e sulfato de cálcio como preenchedores. O pigmento utilizado nas tintas Acrilex, Corfix Arts e *Winsor&Newton* é o ferrocianeto de ferro (III) ($C_{18}Fe_7N_{18}$). Entretanto, a tinta Corfix apresenta pigmento de cobre (Cu), e não de ferro (Fe).

Os espectros EDS das tintas acrílicas azul da Prússia são apresentados nas **Figuras 5.34, 5.36, 5.38 e 5.40**.

O espectro FTIR da tinta acrílica Acrilex apresenta picos característicos das vibrações 3634 cm^{-1} pela presença de estiramentos $\nu\text{O-H}$ dos preenchedores caulinita e talco ($\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$), 3040 cm^{-1} pelo $\nu\text{C-H}$ aromático, 2647 cm^{-1} pelo $\nu\text{C-H}$ não aromático, 2026 cm^{-1} pelo $\nu\text{C-N}$, 1380 a 1250 cm^{-1} pelo $\delta\text{C-H}$, 1013 cm^{-1} pelo $\nu\text{Si-O}$ e 600 cm^{-1} pela presença de SO_4^{2-} , conforme apresentados na **Figura 5.24**.

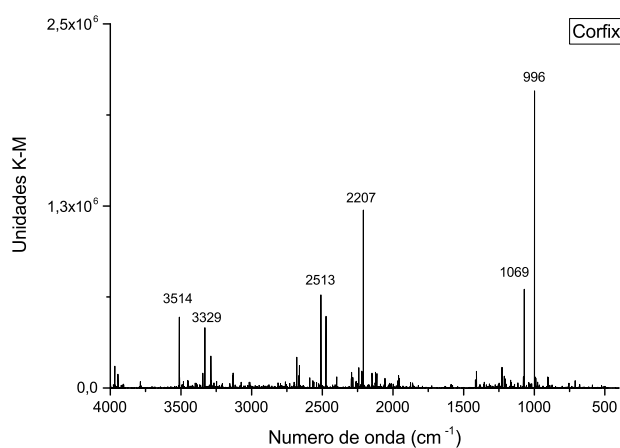
Figura 5.24 – Espectro FTIR da tinta acrílica, marca Acrilex, cor azul da Prússia



Fonte: Próprio autor

As vibrações características no espectro infravermelho (FTIR) dos compostos da tinta Corfix são apresentados na **Figura 5.25**: 3514 a 3329 cm^{-1} para $\nu\text{O-H}$ da caulinita, 2513 a 2207 cm^{-1} pelo $\nu\text{C-H}$ não aromático, 1069 cm^{-1} para $\nu\text{Si-O}$ e 996 cm^{-1} para inorgânicos SO_4^{2-} .

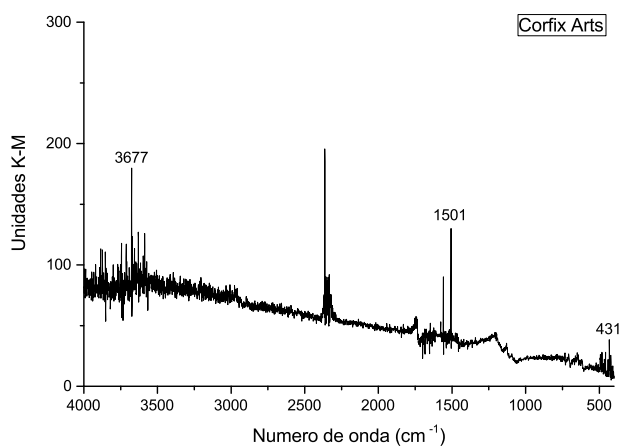
Figura 5.25 – Espectro FTIR da tinta acrílica, marca Corfix, cor azul da Prússia



Fonte: Próprio autor

A tinta Corfix Arts tem seu espectro apresentado na **Figura 5.26**. As vibrações características do estiramento ν O-H da caulinita em 3677 cm^{-1} , 1501 para respiração do anel aromático e 431 para ν Ti-O e ν Fe-C-N-Fe são observadas.

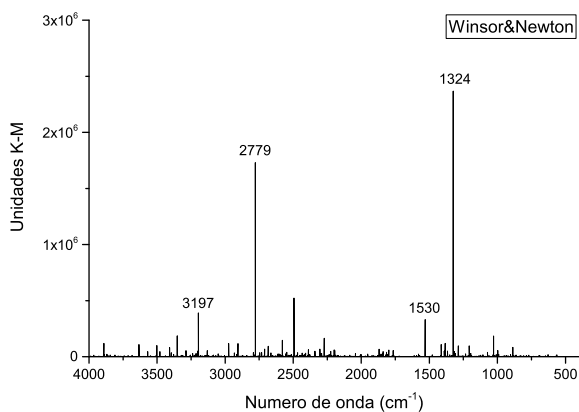
Figura 5.26 – Espectro FTIR da tinta acrílica, marca Corfix Arts, cor azul da Prússia



Fonte: Próprio autor

O espectro FTIR (**Figura 5.27**) da tinta importada Winsor&Newton apresenta maior reflectância ($3 \cdot 10^6$ unidades K-M) que as tintas anteriores, o que indica que suas propriedades óticas são diferentes das tintas nacionais de mesma cor, azul da Prússia. O espectro indica vibrações características nas regiões 3197 cm^{-1} do ν C-H aromático, 2779 para ν C-H não aromático, 1530 a 1324 para respiração do anel aromático ω C=C.

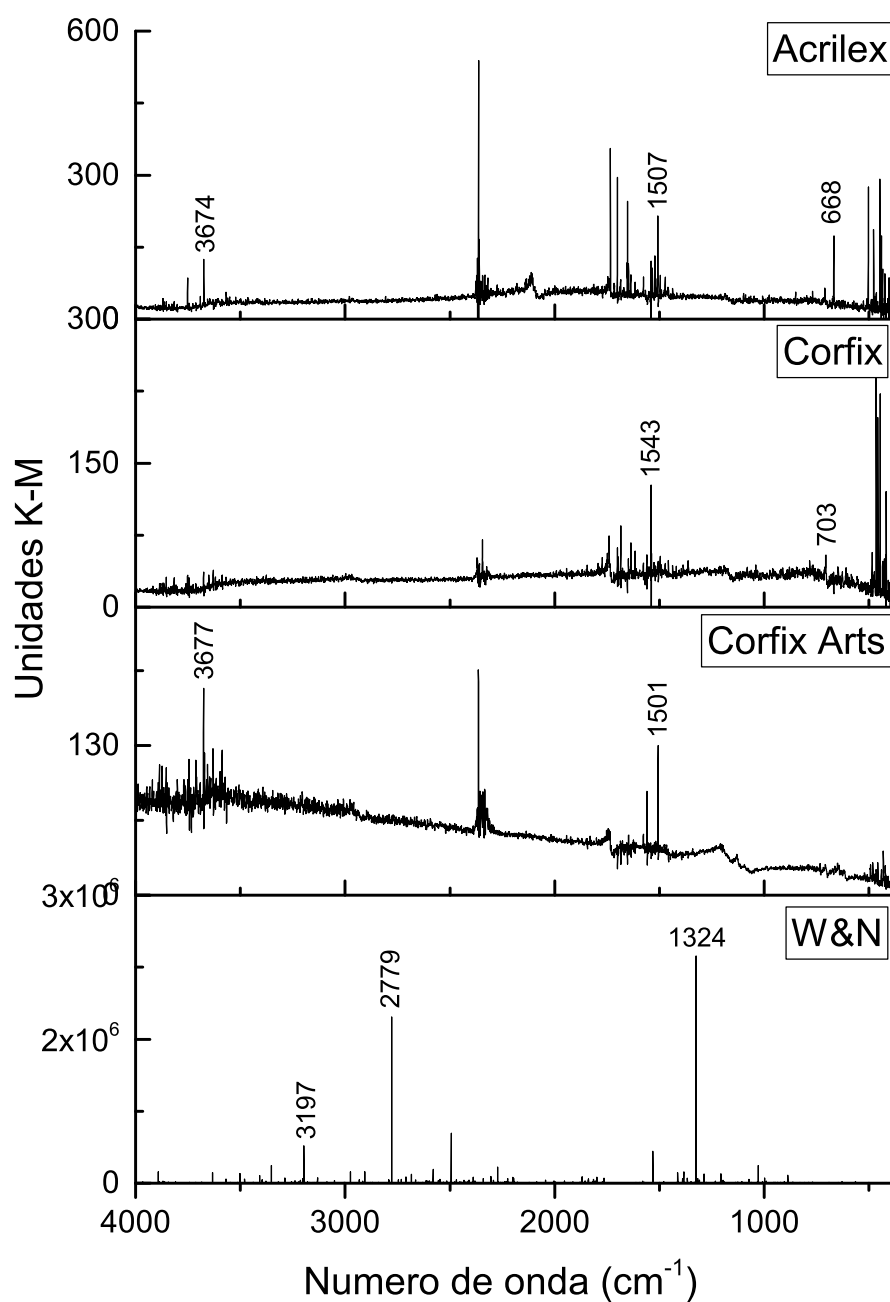
Figura 5.27 – Espectro FTIR da tinta acrílica, marca Winsor&Newton, cor azul da Prússia



Fonte: Próprio autor

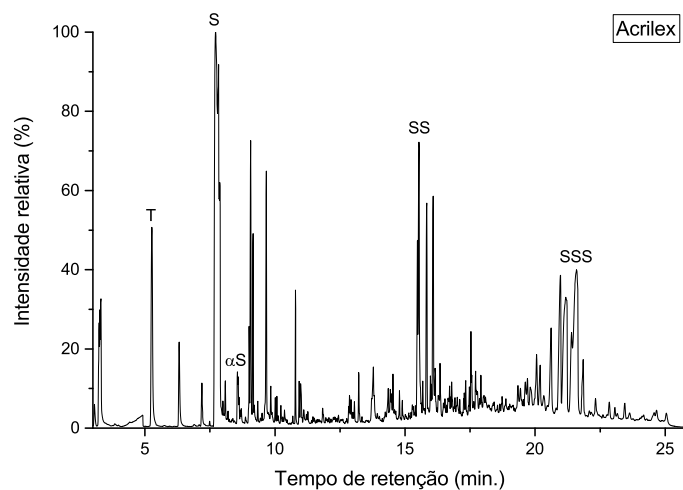
No espectro FTIR comparativo das tintas acrílicas azul da Prússia (**Figura 5.28**), é possível observar que o índice de refração tem influência direta na intensidade (eixo y) do sinal. Esta tinta tem índice de refração maior que a anterior, azul ftalocianina, o que causa decréscimo no sinal de reflectância.

Figura 5.28 – Espectro FTIR comparativo das tintas acrílicas azul da Prússia



O cromatograma da tinta Acrilex é apresentado na **Figura 5.29**, com picos característicos da presença de poliestireno: tolueno (T), estireno (S), alfa-metilestireno (α S) e dímero (SS) e trímero (SSS) de estireno.

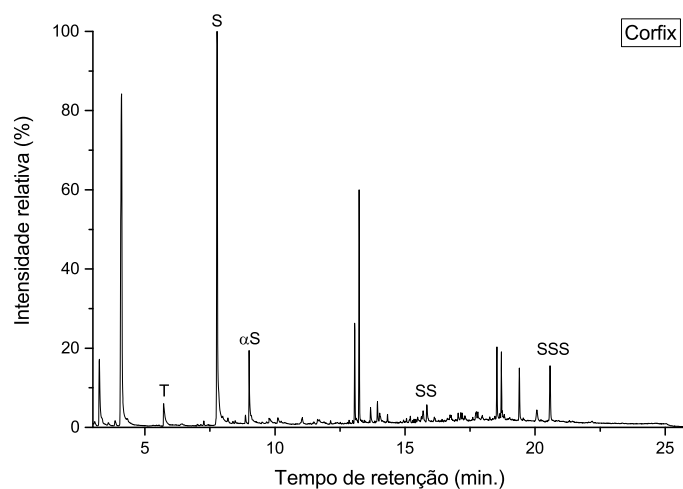
Figura 5.29 – Cromatograma Py-GC/MS da tinta acrílica, marca Acrilex, cor azul da Prússia



Fonte: Próprio autor

O cromatograma da tinta Corfix apresenta os mesmos picos característicos da presença de poliestireno, conforme **Figura 5.30**.

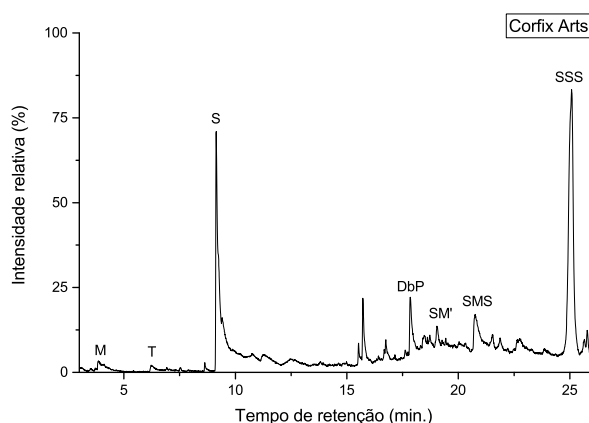
Figura 5.30 – Cromatograma Py-GC/MS da tinta acrílica, marca Corfix, cor azul da Prússia



Fonte: Próprio autor

A **Figura 5.31** apresenta o cromatograma da tinta Corfix Arts, caracterizado pela presença de estireno e metacrilato. Picos característicos de cada um são apresentados até 10 minutos (M, T e S). Em seguida, são apresentados os picos de dímero (SM') e trímeros (SMS e SSS). Aos 18 minutos, é eluído também o plastificante dibutilftalato (DbP).

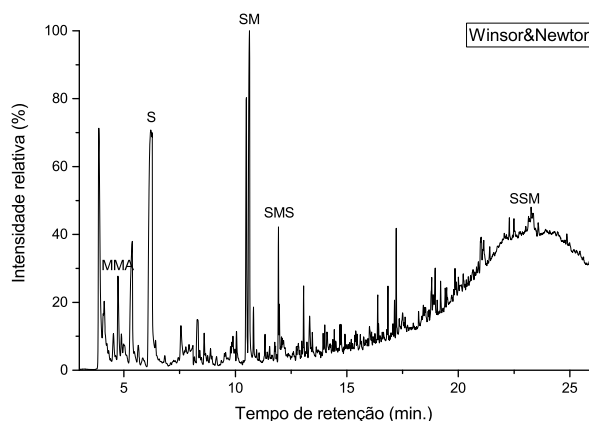
Figura 5.31 – Cromatograma Py-GC/MS da tinta acrílica, marca Corfix Arts, cor azul da Prússia



Fonte: Próprio autor

A tinta importada Winsor&Newton tem seu cromatograma apresentado na **Figura 5.32**, com picos que caracterizam a presença de estireno e metacrilato. Os monômeros (S e MMA) são eluídos até 10 minutos e os dímeros (SM) e trímeros (SMS e SSM) são eluídos após esse tempo de retenção.

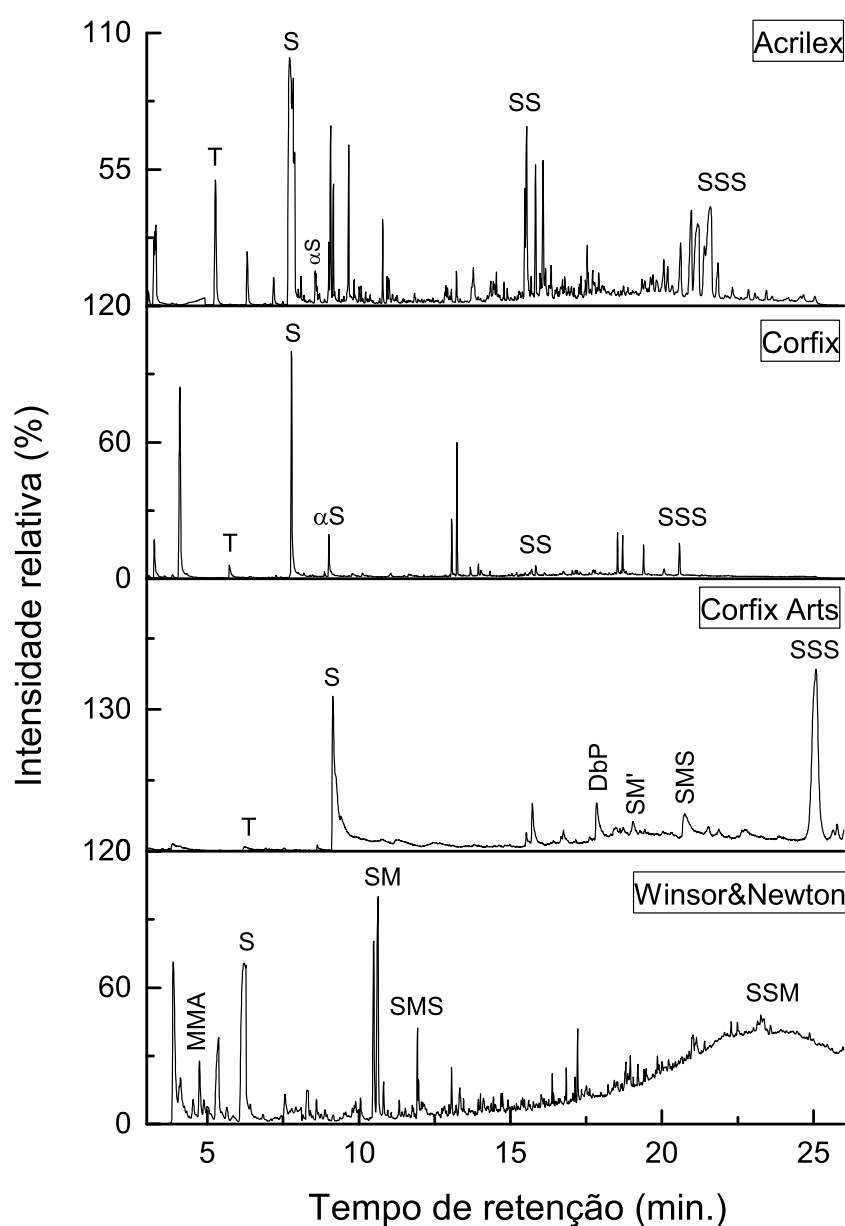
Figura 5.32 – Cromatograma Py-GC/MS da tinta acrílica, marca Winsor&Newton, cor azul da Prússia



Fonte: Próprio autor

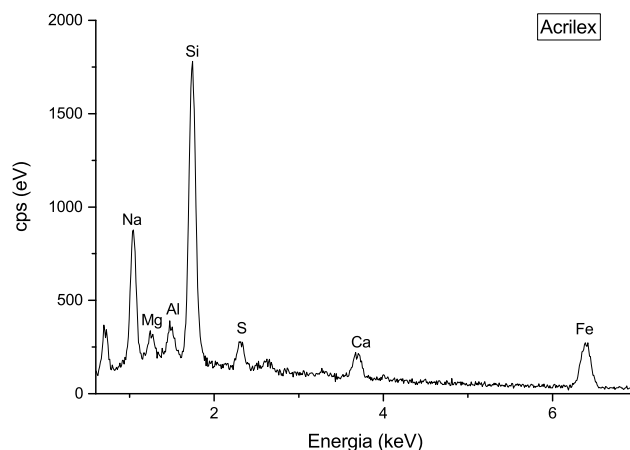
A comparação dos cromatogramas Py-GC/MS, apresentada na **Figura 5.33**, indica que a composição química das tintas acrílicas azul da Prússia difere entre as amostras apresentadas, apesar de todas apresentarem estireno. Logo, é possível observar a importância da identificação do polímero secundário nas amostras. A formação dos dímeros e trímeros são a causa dessa diferença nos espectros.

Figura 5.33 – Cromatograma Py-GC/MS comparativo das tintas acrílicas azul da Prússia



A **Figura 5.34** apresenta o espectro EDS da tinta nacional Acrilex com picos característicos dos elementos sódio, magnésio, alumínio, silício, enxofre, cálcio e ferro. Dessa forma, é possível identificar o pigmento ferrocianeto de ferro (III) e os preenchedores caulinita, talco e sulfatos.

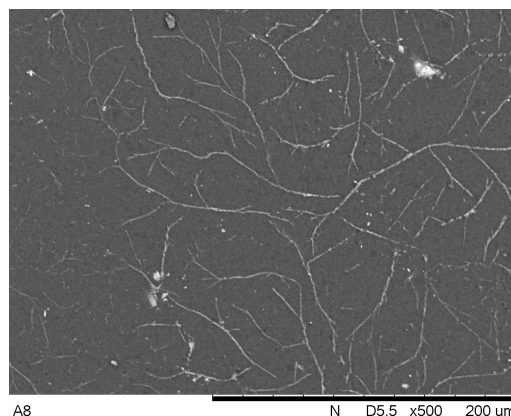
Figura 5.34 – Espectro EDS da tinta acrílica, marca Acrilex, cor azul da Prússia



Fonte: Próprio autor

Na micrografia dessa tinta, **Figura 5.35**, é possível observar baixa concentração de partículas e fissuras na superfície da tinta. Entretanto, é possível que as mesmas tenham sido causadas pela amostragem com o bisturi. Somente um ensaio de envelhecimento acelerado pode apresentar mais evidências sobre a formação de fissuras e sua relação com a estabilidade do filme de tinta.

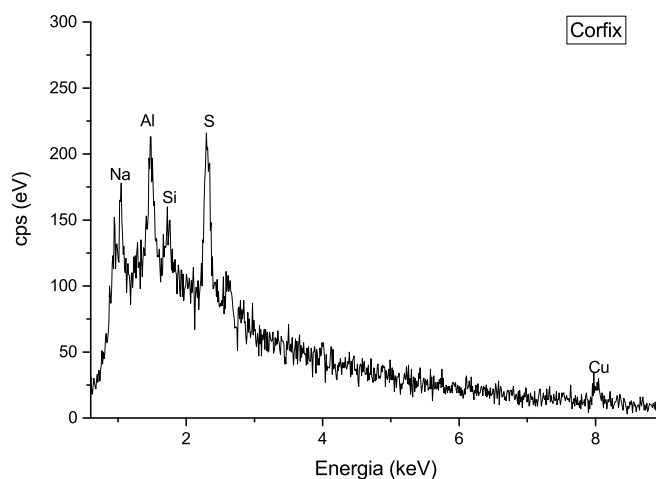
Figura 5.35 – Micrografia da tinta acrílica, marca Acrilex, cor azul da Prússia



Fonte: Próprio autor

A análise inorgânica da tinta Corfix é apresentada a seguir. O espectro EDS, **Figura 5.36** indica a presença de sódio, alumínio, silício, enxofre e cobre. Portanto, o pigmento empregado nessa tinta é a ftalocianina ($C_{32}H_{16}N_8Cu$) e os preenchedores são caulinita e sulfato de cálcio.

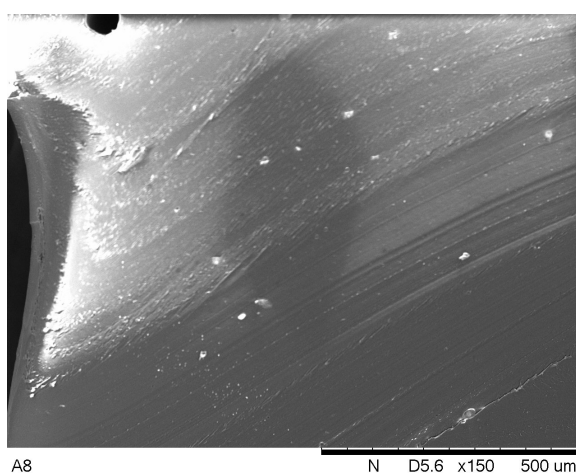
Figura 5.36 – Espectro EDS da tinta acrílica, marca Corfix, cor azul da Prússia



Fonte: Próprio autor

A micrografia da tinta Corfix, apresentada na **Figura 5.37**, nos permite observar a baixa concentração de partículas (pigmento e preenchedores) no filme de tinta.

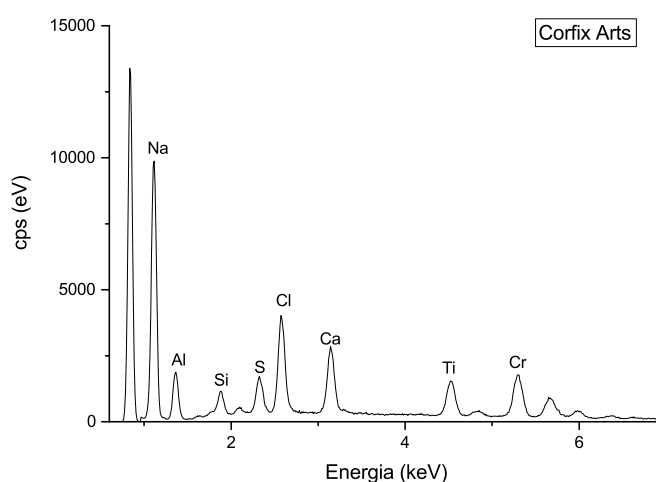
Figura 5.37 – Micrografia da tinta acrílica, marca Corfix, cor azul da Prússia



Fonte: Próprio autor

A tinta nacional Corfix Arts apresenta formulação mais complexa quando comparada com as anteriores. O espectro EDS, **Figura 5.38**, apresenta picos dos elementos sódio, alumínio, silício, enxofre, cloro, cálcio, titânio e cromo. Os preenchedores caulinita, dióxido de titânio, sulfato de cálcio são identificados. Na literatura, o metal cromo aparece em pigmentos amarelos e vermelhos, mas não azuis (MAYER, 2015). Dessa forma, a identificação do metal, com todas as linhas $K\alpha$, deve ser causada por algum preenchedor.

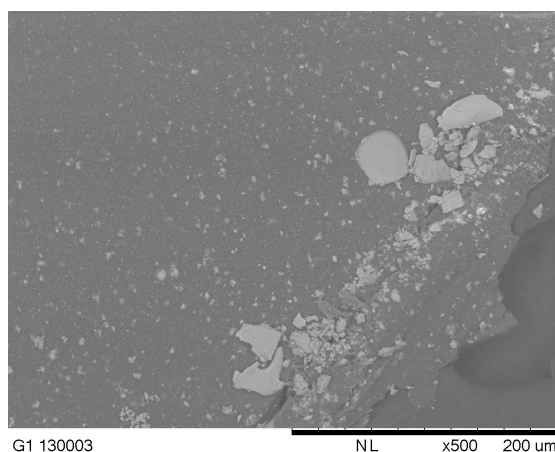
Figura 5.38 – Espectro EDS da tinta acrílica, marca Corfix Arts, cor azul da Prússia



Fonte: Próprio autor

Na **Figura 5.39**, observa-se razão mediana partícula-aglutinante, sendo as partículas de tamanhos distintos, o que prejudica a estabilidade do filme de tinta.

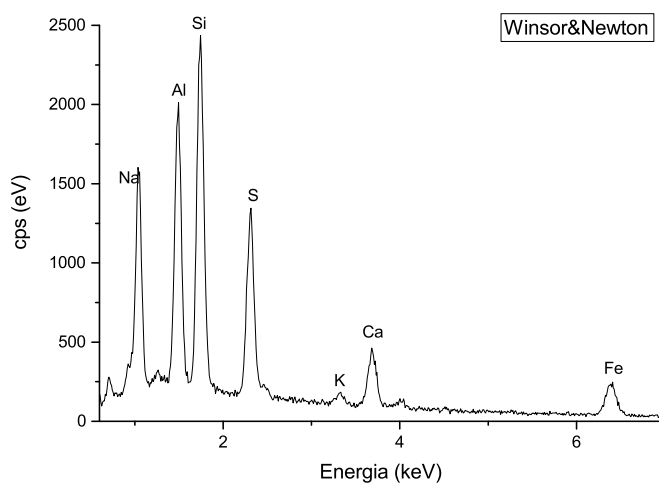
Figura 5.39 – Micrografia da tinta acrílica, marca Corfix Arts, cor azul da Prússia



Fonte: Próprio autor

A tinta importada Winsor&Newton apresenta sódio, alumínio, silício, enxofre, cálcio e ferro, conforme espectro EDS apresentado na **Figura 5.40**. Assim, estão presentes no filme de tinta o pigmento de ferro e os preenchedores caulinita e sulfato de cálcio.

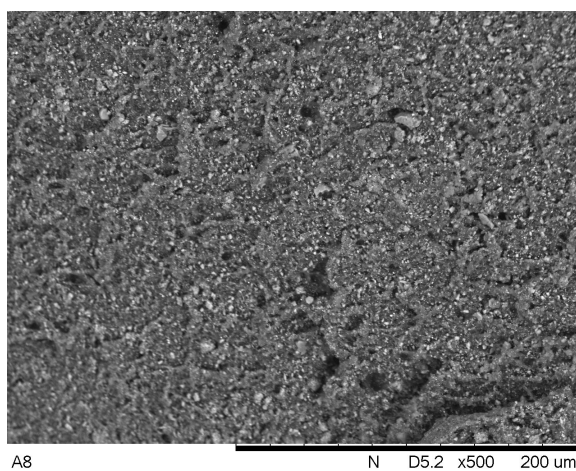
Figura 5.40 – Espectro EDS da tinta acrílica, marca Winsor&Newton, cor azul da Prússia



Fonte: Próprio autor

A micrografia (**Figura 5.41**) da tinta nos permite observar alta razão partícula-aglutinante e tamanho regular de partículas, o que garante maior permanência do filme final.

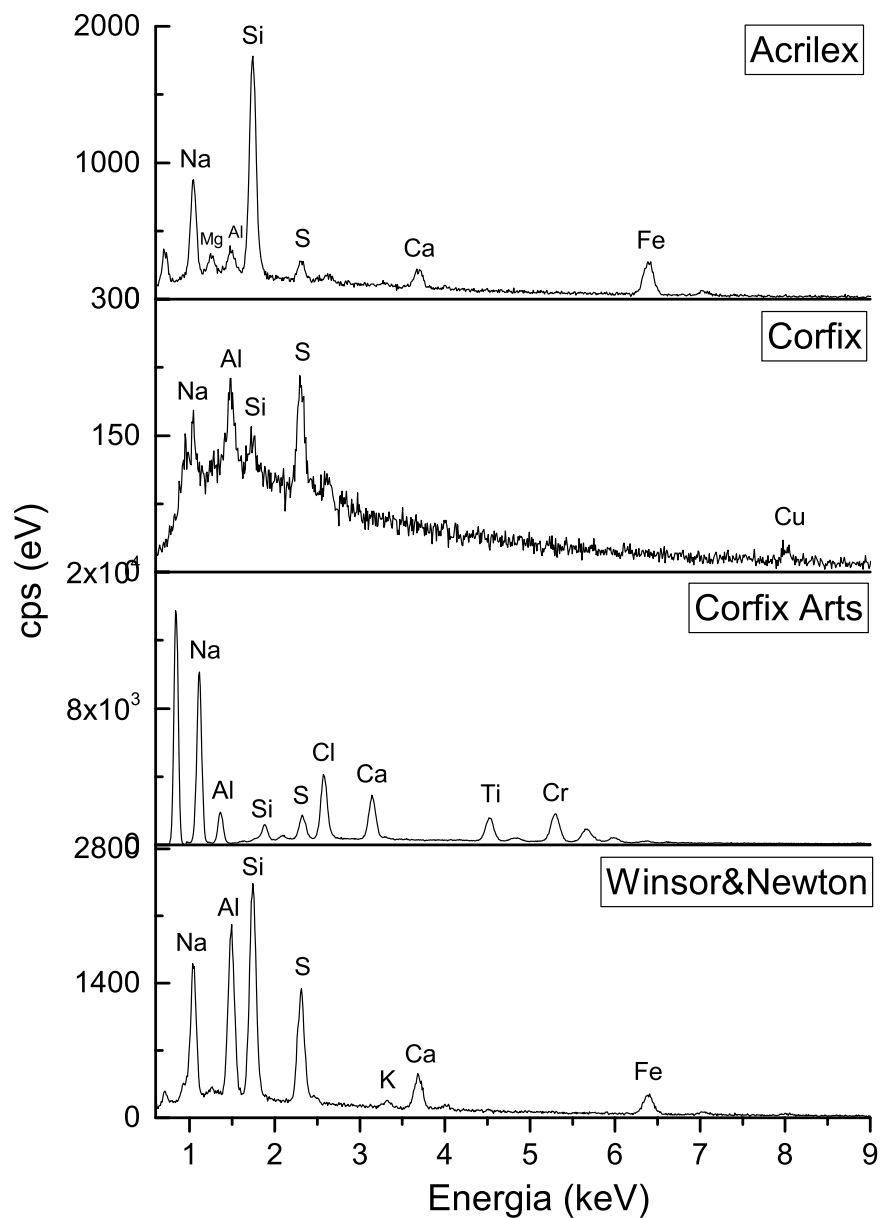
Figura 5.41 – Micrografia da tinta acrílica, marca Winsor&Newton, cor azul da Prússia



Fonte: Próprio autor

A **Figura 5.42** apresenta o espectro EDS comparativo das tintas acrílicas azul da Prússia indicando que as todas as tintas apresentam composição inorgânica semelhante, porém com variação na concentração dos pigmentos e preenchedores.

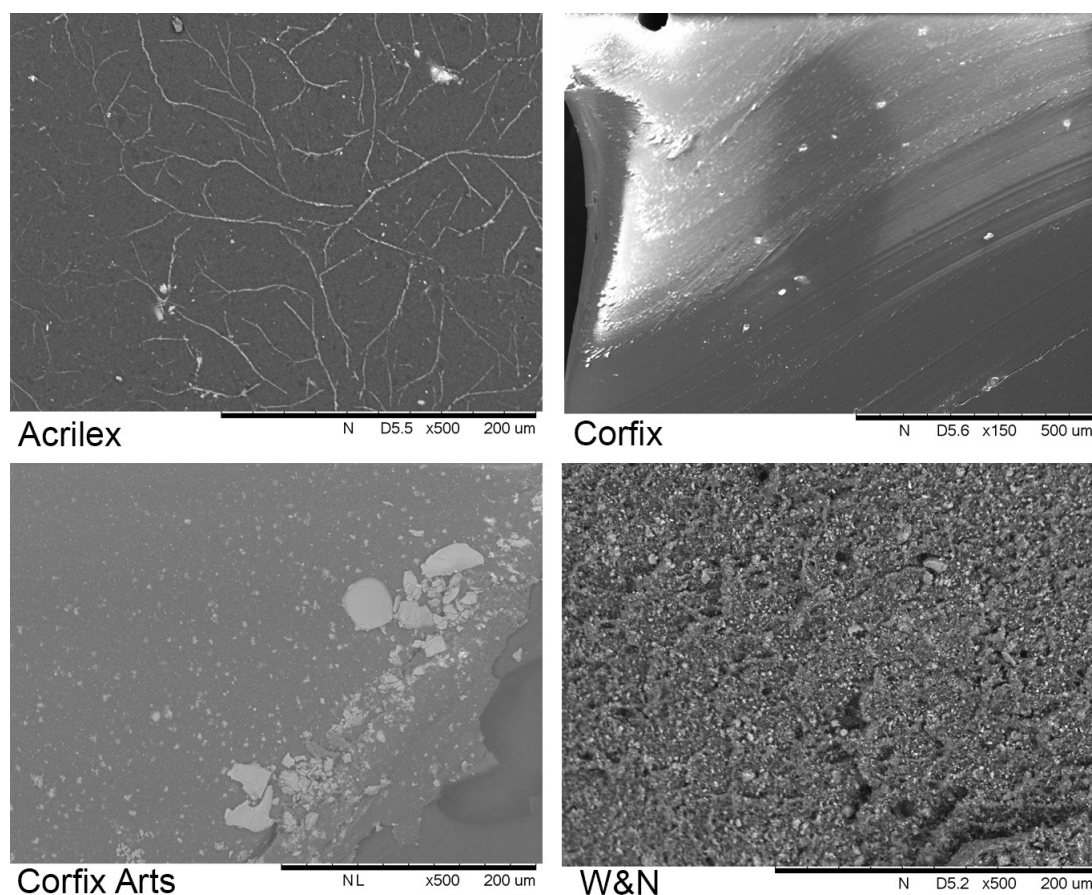
Figura 5.42 – Espectro EDS comparativo das tintas acrílicas azul da Prússia



Fonte: Próprio autor

As micrografias das tintas acrílicas azul da Prússia são comparadas na **Figura 5.43**. A razão partícula-aglutinante varia bastante, de modo semelhante às tintas da seção anterior, azul ftalocianina. As tintas nacionais Acrilex e Corfix apresentam menor concentração quando comparada com a tinta Corfix Arts, linha profissional fabricada no Brasil. A tinta importada Winsor&Newton (GBR) apresenta razão partícula-aglutinante mais alta.

Figura 5.43 – Micrografias das tintas acrílicas azul da Prússia



Fonte: Próprio autor

5.1.1.3 Médiun acrílico

O médiun acrílico tem formulação semelhante à tinta acrílica, mas com ausência de pigmento. Seu uso é, então, restrito ao trabalho com tintas acrílicas. Adicionado à tinta, faz com que a mesma tenha *corte* adequado, isto é, consistência e fluidez para pintura. Diferentemente da água, o médiun acrílico tende a manter a fluidez da mistura sem fazer com que a tinta tenha aparência lavada.

Ademais, a adição do médium auxilia a retardar o curto tempo de secagem de tintas acrílicas e controlar a transparência das mesmas.

Usualmente, todos os fabricantes de tintas acrílicas oferecem também o médium. Assim, foram analisados médiums acrílicos das marcas Acrilex e Corfix.

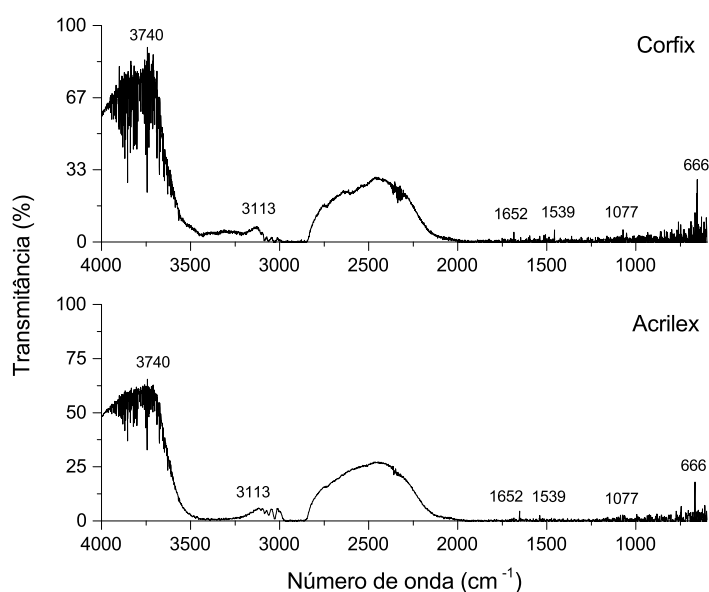
Os resultados das análises FTIR, Py-GC/MS e EDS são apresentados na **Tabela 5.4**, indicando o aglutinante e os elementos químicos presentes nos médiums acrílicos.

Tabela 5.4 – Resultados das análises FTIR, Py-GC/MS e EDS para médiums acrílicos

Fabricante	Origem	Aglutinante	Elementos
Acrilex	BRA	pS	Al
Corfix	BRA	pS	Al

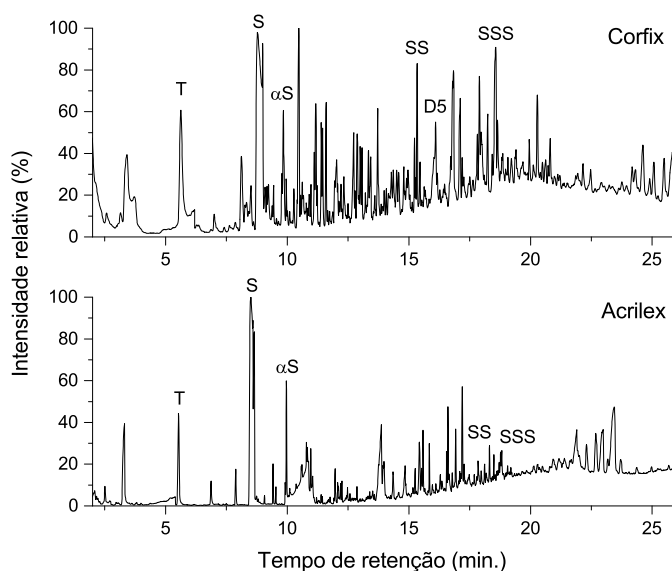
Na **Figura 5.44** são apresentados os espectros FTIR dos médiums acrílicos. As duas amostras apresentam composição quase idêntica. Picos nas regiões 3740 cm^{-1} ($\nu\text{O-H}$), 3113 cm^{-1} ($\nu\text{C-H}$ aromático), $1652\text{-}1539\text{ cm}^{-1}$ (respiração do anel aromático), 1077 cm^{-1} ($\nu\text{Si-O}$) e 666 cm^{-1} ($\delta\text{O-H}$) confirmam a presença de estireno.

Figura 5.44 – Espectro FTIR comparativo dos médiums acrílicos das marcas Acrilex e Corfix



O cromatograma comparativo das marcas Acrilex e Corfix são apresentados na **Figura 5.45**. Os picos característicos de estireno são encontrados nas duas amostras: tolueno (T), estireno (S), alfa-metilestireno (α S), dímeros (D5 e SS) e trímero (SSS).

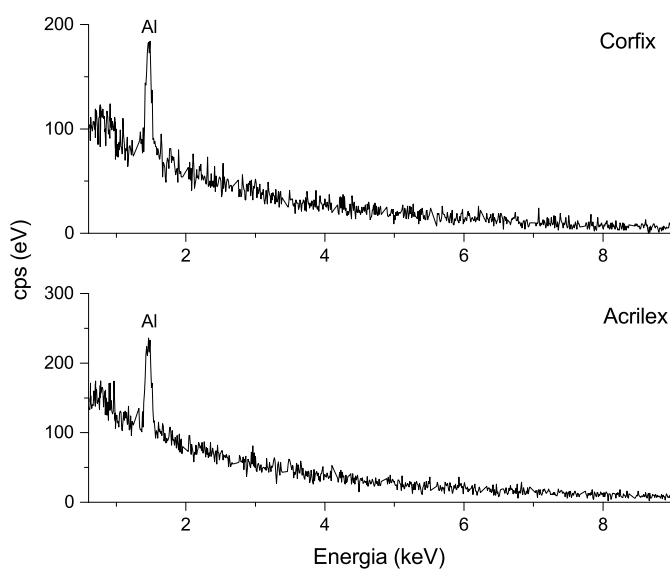
Figura 5.45 – Cromatograma comparativo dos médiums acrílicos das marcas Acrilex e Corfix



Fonte: Próprio autor

O espectro EDS comparativo confirma somente a presença de alumínio, conforme **Figura 5.46**.

Figura 5.46 – Espectro EDS comparativo dos médiums acrílicos das marcas Acrilex e Corfix



Fonte: Próprio autor

5.1.2 Tintas a óleo

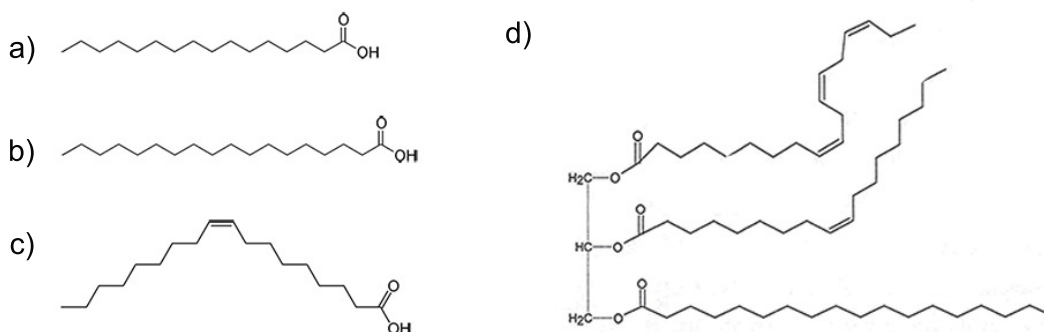
A pintura a óleo tornou-se universal somente no século XVII. Entretanto, o uso de óleo como aglutinante no preparo de tintas é muito mais antigo. Cláudio Galeno, no século II d.C., menciona o preparo de tintas a óleo para decoração. Na Inglaterra do século XIII, a tinta a óleo era amplamente utilizada para fins decorativos ??.

Toda técnica de pintura apresenta vantagens e desvantagens. A técnica de pintura a óleo é tida como padrão para pintura artística pois julga-se que suas virtudes excedam seus defeitos, principalmente no que diz respeito à facilidade de manipulação e aplicação de efeitos variados, pouca variação de cor no filme final e possibilidade de combinar efeitos de transparência e opacidade numa mesma pintura (MAYER, 2015).

Alguns óleos vegetais têm a propriedade de secar formando uma película forte e adesiva. Diferentemente de outros aglutinantes, a secagem não ocorre somente pela evaporação de um componente volátil, mas sim por reações de foto- e auto-oxidação (OTERO et al., 2014).

Óleos vegetais e animais são misturas de triglicerídeos, isto é, ésteres formados pela combinação de glicerol com três moléculas de ácido graxo. Os ácidos graxos mais comuns são palmítico ($C_{16}H_{32}O_2$), esteárico ($C_{18}H_{36}O_2$), oleico ($C_{18}H_{34}O_2$), linoleico ($C_{18}H_{32}O_2$) e linolênico ($C_{18}H_{30}O_2$). A **Figura 5.47** apresenta as estruturas moleculares dos ácidos palmítico (a), esteárico (b), oleico (c) e de um triglicerídeo (d).

Figura 5.47 – Estrutura molecular dos ácidos palmítico (a), esteárico (b), oleico (c) e de um triglicerídeo (d)



Fonte: wikimedia.commons.com

Os triglicerídeos são degradados pela quebra da ligação dos ésteres, isto é, nas ligações químicas entre o glicerol e os ácidos graxos. Então, os ácidos graxos e outros produtos de cisão, como ácidos dicarboxílicos, podem ser facilmente identificados por técnicas de separação como a cromatografia a gás. Os ácidos insaturados sofrem degradação por conta da reatividade de suas duplas ligações C=C, mas os saturados (palmítico e esteárico) são estáveis. Assim, uma maneira de identificar os diferentes tipos de óleo é observar a razão entre a concentração dos ácidos graxos saturados, conforme apresentada na **Equação 5.2** (MILLS, 1966).

$$f(P/S) = \frac{P}{S} = \frac{C_{16}}{C_{18}} \quad (5.2)$$

Onde:

P: concentração de ácido palmítico

S: concentração de ácido esteárico

Como ocorre noutros tipo de tinta, são adicionados outros compostos além de pigmento e óleo a fim de estabilizar o produto final. Cera de abelha e estearatos de alumínio e zinco conferem à tinta consistência (corte) ideal para a pintura.

5.1.2.1 Azul Ftalocianina

A **Tabela 5.5** apresenta os resultados das análises FTIR, Py-GC/MS e EDS para tintas a óleo nacionais e importada da cor azul ftalocianina, classificadas por fabricante, origem, tipo de óleo empregado na fabricação e elementos químicos que compõem os pigmentos e preenchedores.

Tabela 5.5 – Resultados das análises FTIR, Py-GC/MS e EDS para tintas a óleo azul ftalocianina

Fabricante	Origem	Óleo	P/S	Elementos
Acrilex	BRA	nd*	nd	Na, Al, S, Ca, Ba
Corfix	BRA	Linhaça	1,89	Al, Ca, Cu
Maimeri	ITA	Linhaça	1,65	Na, Al, , Ti, Fe

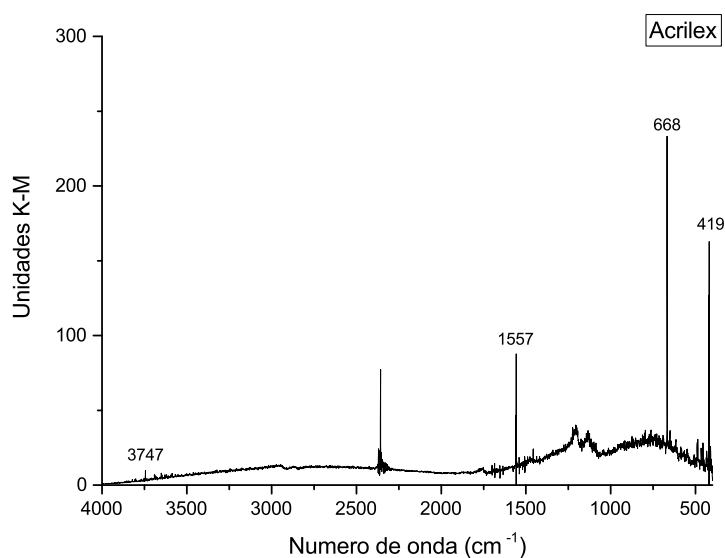
* nd = não detectado

A identificação do tipo de aglutinante é dada pela técnica de FTIR. Na região de 3100-2800 cm^{-1} estão presentes os estiramentos simétricos e assimétricos ν C-H alifáticos dos grupos alquila (CH_2 e CH_3) dos triglicerídeos. A absorção na região 1800-1600 cm^{-1} (ν C=C) indica o grau de insaturação das cadeias carbônicas. O grau total de insaturação pode ser identificado na região 1445-1440 cm^{-1} , próprio do dobramento δ C-H. A deformação fora do plano (ω C-H) ocorre em 968 (trans) e 722 (cis) (BERG, 2002). Vibrações relativas a ésteres estão presentes em 1746 (ν C=O) e 1239 (ν C-O).

O tipo de óleo empregado na fabricação de cada tinta é identificado pela razão (P/S) dos ácidos saturados (MILLS, 1966). Jorrit VAN DEN BERG (2002) cita outra metodologia utilizando extração com solventes, porém alerta para a sobreposição de picos de compostos de interesse com outros extraídos.

O espectro FTIR da tinta Acrilex (**Figura 5.48**) apresenta picos nas regiões 3747 cm^{-1} de ν O-H inorgânico (caulinita), 1567 cm^{-1} de ν C-O-O, 668 cm^{-1} de SO_4^{2-} e 419 cm^{-1} de δ Si-O.

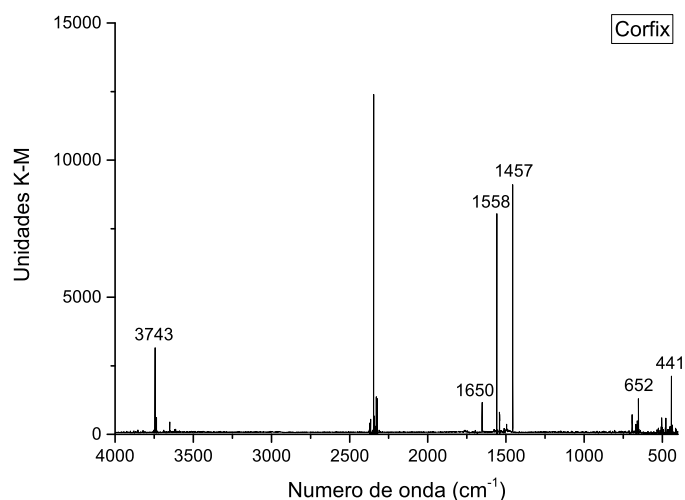
Figura 5.48 – Espectro FTIR da tinta a óleo, marca Acrilex, cor azul ftalocianina



Fonte: Próprio autor

A **Figura 5.49** apresenta o espectro FTIR da tinta Corfix, onde são identificados picos referentes a ν O-H inorgânico (3743 cm^{-1}), ν C-O-O, simétricos (1558 cm^{-1}) e assimétricos (1457 cm^{-1}); ν O-H de hidroperóxidos em 3743 cm^{-1} ; inorgânicos (SO_4^{2-}) abaixo de 650 cm^{-1} .

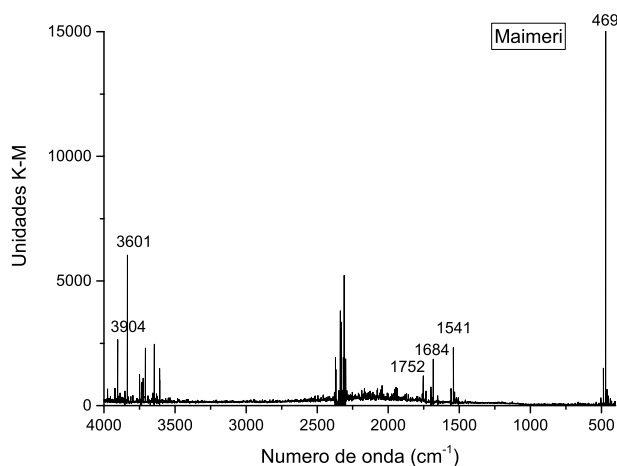
Figura 5.49 – Espectro FTIR da tinta a óleo, marca Corfix, cor azul ftalocianina



Fonte: Próprio autor

Os resultados da análise FTIR para tinta Maimeri são apresentados na **Figura 5.50**, onde são observados picos nas regiões 3904 a 3801 cm^{-1} (ν O-H), 1752 a 1541 cm^{-1} (ν C-O-O), 3904 - 3601 cm^{-1} (ν O-H) e 469 cm^{-1} (inorgânicos).

Figura 5.50 – Espectro FTIR da tinta a óleo, marca Maimeri, cor azul ftalocianina

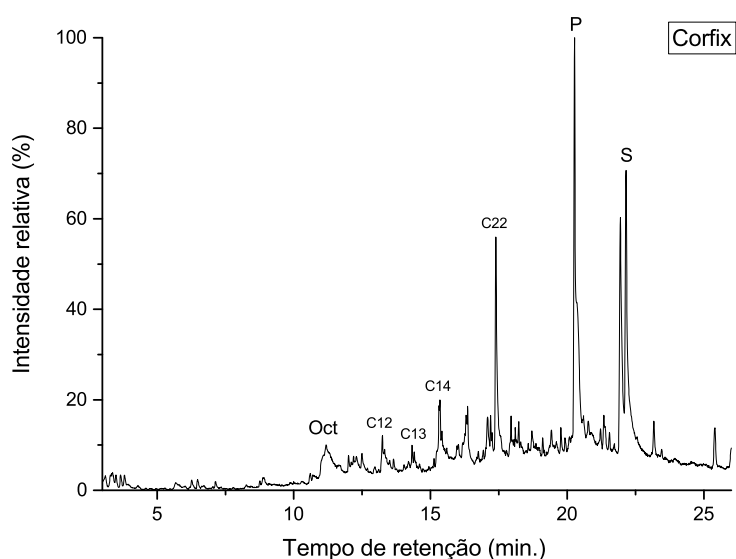


Fonte: Próprio autor

A técnica analítica de pirólise acoplada a cromatografia a gás e espectrometria de massas (Py-GC/MS) é capaz de diferenciar os ácidos graxos presentes em cada amostra de tinta a óleo. Assim, é possível identificar o tipo de óleo empregado por meio da razão das áreas dos picos dos ácidos palmítico (P) e esteárico (S), denominada *P/S* (Equação 5.2).

O espectro Py-GC/MS da tinta Corfix é apresentado na **Figura 5.51**, com picos característicos de ácidos octanoico (Oct), palmítico (P), esteáricos (S) e ácidos dicarboxílicos (C_{12} , C_{13} , C_{14} e C_{22}). De acordo com os trabalhos de MILLS (1966), a razão *P/S* para óleos de linhaça é de 1,46 a 1,90. Assim, o óleo presente nesta amostra de tinta é o óleo de linhaça (1,89).

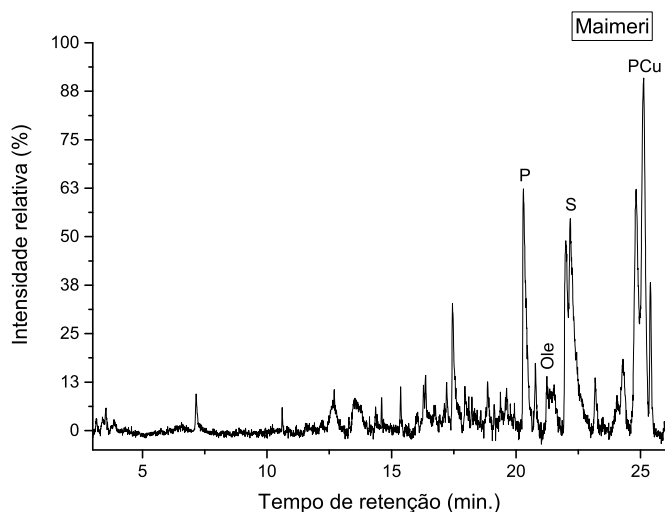
Figura 5.51 – Cromatograma Py-GC/MS da tinta a óleo, marca Corfix, cor azul ftalocianina



Fonte: Próprio autor

A tinta Maimeri tem seu espectro Py-GC/MS apresentado na **Figura 5.52**. Picos característicos de ácidos oleico (Ole), palmítico (P) e esteárico (S) são observados. O pico intenso em 25 minutos é característico do pigmento ftalocianina (PCu). O óleo de linhaça também foi identificado nesta amostra de tinta ($P/S = 1,65$).

Figura 5.52 – Cromatograma Py-GC da tinta a óleo, marca Maimeri, cor azul ftalocianina

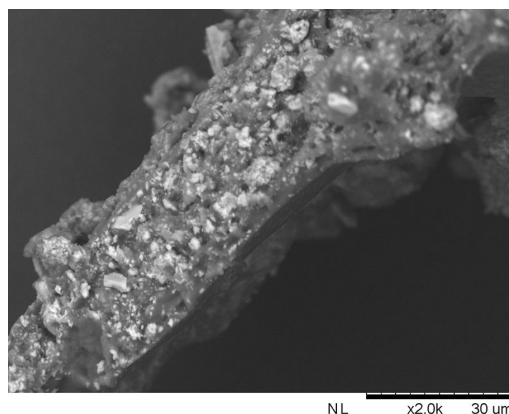


Fonte: Próprio autor

As técnicas de FTIR e Py-GC/MS são capazes de indicar a presença de compostos orgânicos, como óleos e o pigmento ftalocianina ($C_{32}H_{16}N_8$). Para identificar os elementos inorgânicos das amostras de tinta a óleo, foi empregada a técnica de microscopia eletrônica de varredura acoplada a espectrometria de fluorescência de raios X (SEM-EDS).

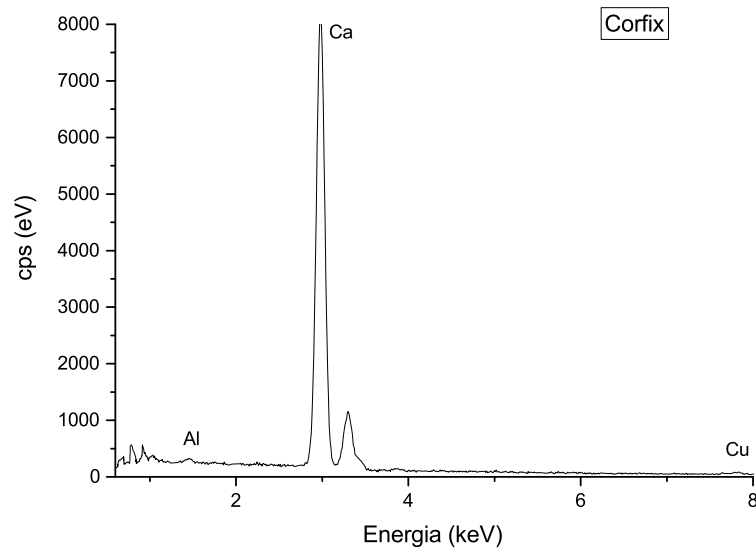
A micrografia e o espectro EDS da tinta Corfix são apresentados nas **Figuras 5.53 e 5.54**, respectivamente. A razão partículas-aglutinante observada na micrografia é alta, o que confere propriedades adequadas ao filme de tinta, como estabilidade de cor e facilidade de aplicação. O espectro EDS apresenta picos característicos dos elementos químicos alumínio, cálcio e cobre, indicando a presença caulinita, sulfato de cálcio e pigmento de cobre.

Figura 5.53 – Micrografia da tinta a óleo Corfix azul ftalocianina



Fonte: Próprio autor

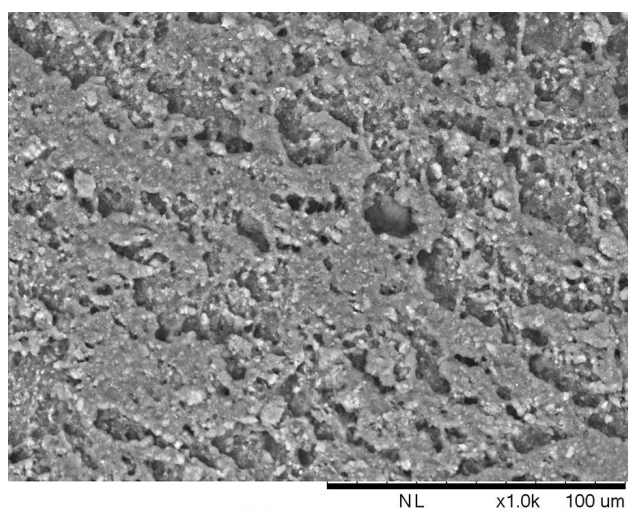
Figura 5.54 – Espectro EDS da tinta a óleo, marca Corfix, cor azul ftalocianina



Fonte: Próprio autor

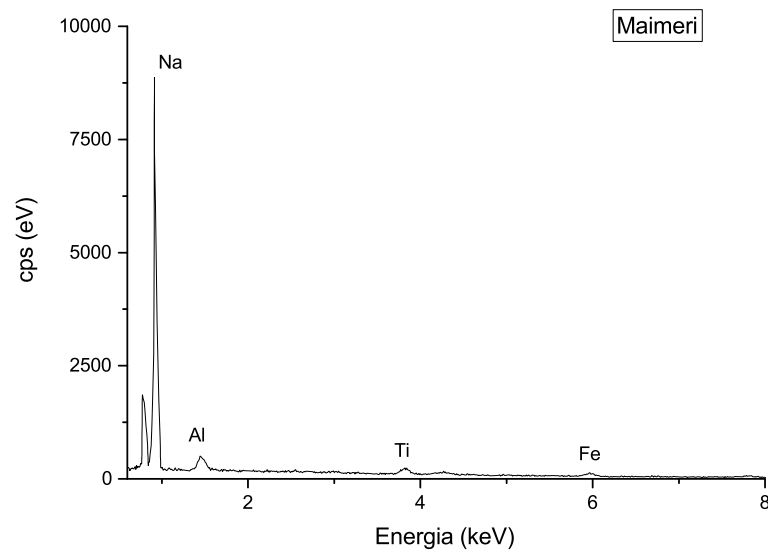
Resultados de análise inorgânica para tinta Maimeri são apresentados a seguir. A micrografia é apresentada na **Figura 5.55** e o espectro EDS na **Figura 5.56**. A micrografia indica alta razão partícula-aglutinante e o espectro EDS indica a presença de sódio, alumínio, titânio e ferro. Assim, é possível identificar os preenchedores caulinita e dióxido de titânio e o pigmento de ferro (ferrocianeto de ferro (III)).

Figura 5.55 – Micrografia da tinta a óleo Corfix azul ftalocianina



Fonte: Próprio autor

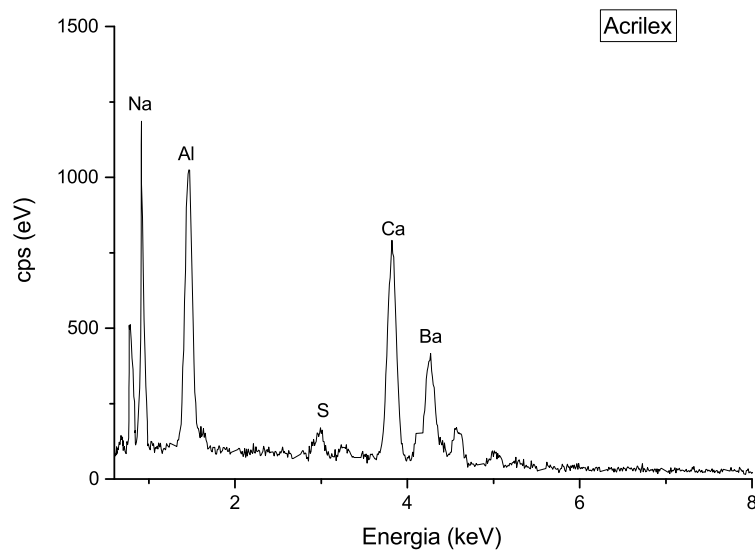
Figura 5.56 – Espectro EDS da tinta a óleo, marca Maimeri, cor azul ftalocianina



Fonte: Próprio autor

O espectro EDS, **Figura 5.57**, apresenta picos característicos dos elementos sódio, alumínio, enxofre, cálcio e bário. Logo, não é possível identificar no espectro o pigmento de cobre, mas sim os preenchedores caulinita, sulfato de cálcio e talco.

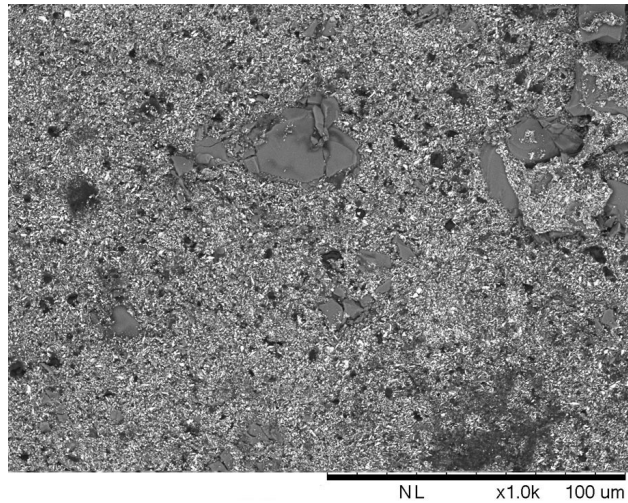
Figura 5.57 – Espectro EDS da tinta a óleo, marca Acrilex, cor azul ftalocianina



Fonte: Próprio autor

A micrografia da tinta Acrilex, **Figura 5.58**, indica alta razão partícula-aglutinante com partículas de tamanho regular.

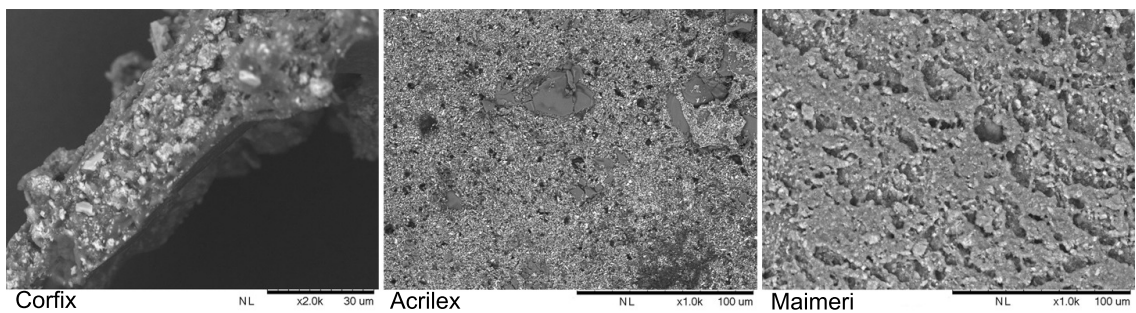
Figura 5.58 – Micrografia da tinta a óleo Acrilex azul ftalocianina



Fonte: Próprio autor

As micrografias das tintas a óleo azul ftalocianina, agrupadas na **Figura 5.59**, indicam que todas apresentam razão partícula-óleo semelhante.

Figura 5.59 – Micrografias das tintas a óleo azul ftalocianina



Fonte: Próprio autor

5.1.2.2 Azul da Prússia

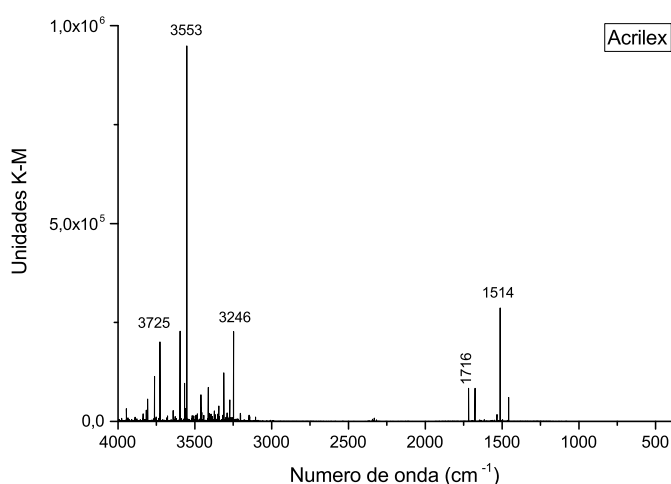
Esta seção apresenta os resultados de análise das tintas a óleo da cor azul da Prússia, resumidos na **Tabela 5.6**. As diferentes amostras são classificadas por fabricante, país de origem, tipo de óleo empregado na fabricação da tinta, razão P/S e elementos químicos presentes nos pigmentos e preenchedores.

Tabela 5.6 – Resultados das análises FTIR, Py-GC/MS e EDS para tintas a óleo azul da Prússia

Fabricante	Origem	Óleo	P/S	Elementos
Acrilex	BRA	nd	nd	Na, Al, Ca, Ba, Fe
Corfix	BRA	Linhaça	1,80	Na, Al, Fe
Maimeri	ITA	Linhaça	0,75	Na, S, Fe

O espectro FTIR da tinta Acrilex (**Figura 5.48**) apresenta picos nas regiões 3725 a 3553 cm^{-1} de ν O-H inorgânico (caulinita), 3553 a 3246 cm^{-1} de ν O-H olefínico, 1716 cm^{-1} de ν C=O, 1514 cm^{-1} de ν C=O estearatos cristalinos.

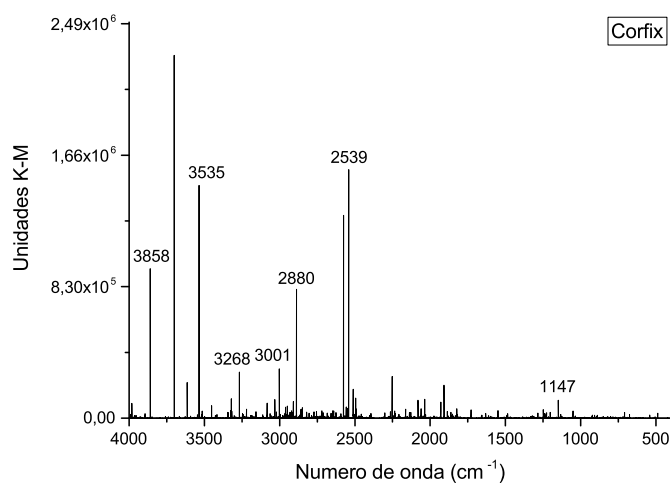
Figura 5.60 – Espectro FTIR da tinta a óleo, marca Acrilex, cor azul da Prússia



Fonte: Próprio autor

A **Figura 5.61** apresenta o espectro FTIR da tinta a óleo Corfix, com picos nas regiões 3858-3535 cm^{-1} (ν O-H), 3268-2880 (ν C-H), 2539 (ν C=N) e 1147 (ν C-O).

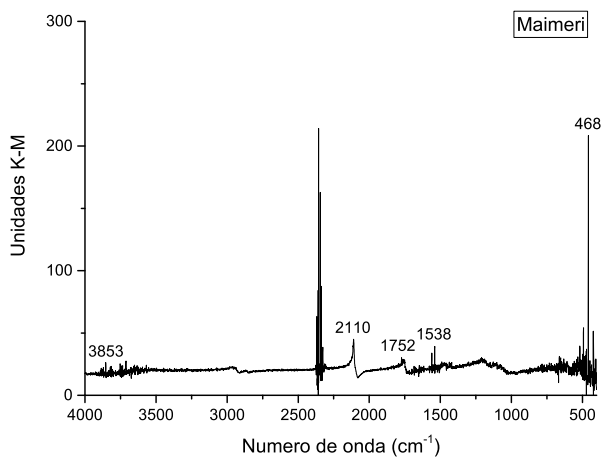
Figura 5.61 – Espectro FTIR da tinta a óleo, marca Corfix, cor azul da Prússia



Fonte: Próprio autor

A tinta importada Maimeri tem seu espectro FTIR apresentado na **Figura 5.62**, com picos nas regiões 3853 cm^{-1} (ν O-H), 2110 (ν C-N), 1752 (ν C=O), 1538 (ν C-O-O) e 468 (ν Fe-C-N-Fe).

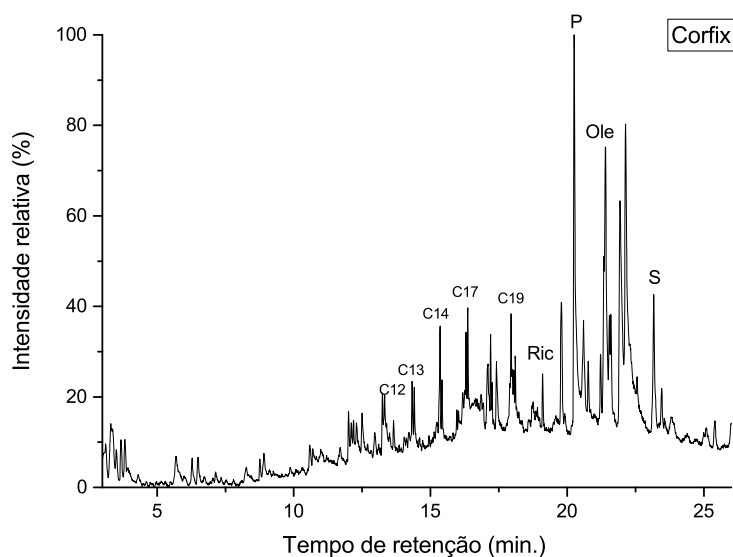
Figura 5.62 – Espectro FTIR da tinta a óleo, marca Maimeri, cor azul da Prússia



Fonte: Próprio autor

O cromatograma da tinta Corfix, apresentado na **Figura 5.63**, indica a presença de óleo de linhaça (P/S = 1,65), considerando os picos de ácido palmítico (t=21 min) e ácido esteárico (t=23min). Ademais, são identificados no espectro picos característicos de cadeias carbônicas dos ácidos graxos (C_{12} a C_{19}) e os ácidos ricinoleico (Ric) e oleico (Ole).

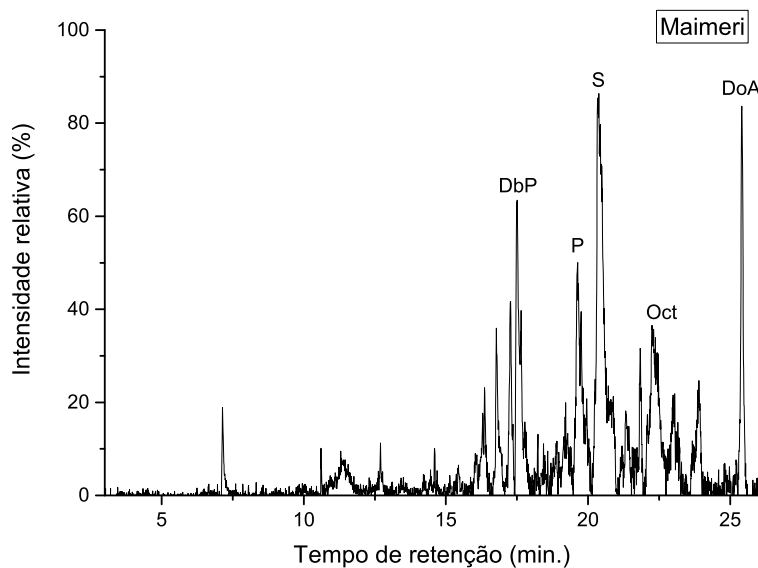
Figura 5.63 – Cromatograma Py-GC/MS da tinta a óleo, marca Corfix, cor azul da Prússia



Fonte: Próprio autor

No cromatograma da tinta importada Maimeri (**Figura 5.64**) é possível identificar dois plastificantes: dibutilftalato (DbP) e adipato de dioctila (DoA). O óleo empregado na fabricação da tinta é o de linhaça (P/S = 0,75), com a presença excessiva de estearatos de metais. O ácido octanoico foi eluído aos 23 minutos.

Figura 5.64 – Cromatograma Py-GC da tinta a óleo, marca Maimeri, cor azul da Prússia

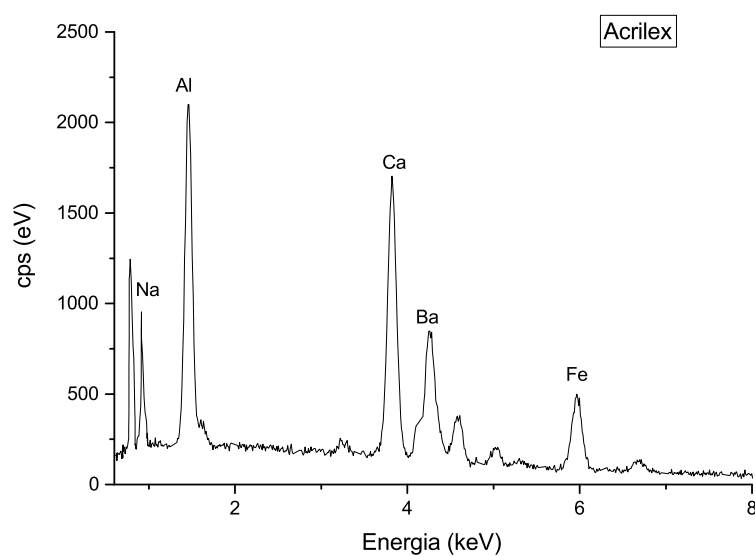


Fonte: Próprio autor

O espectro EDS da tinta Acrilex é apresentado na **Figura 5.65** com picos característicos dos elementos sódio, alumínio, cálcio, bário e ferro. Dessa forma, é possível identificar o pigmento de ferro azul da Prússia (ferrocianeto de ferro (III)) e os preenchedores caulinita, talco e sulfato de cálcio.

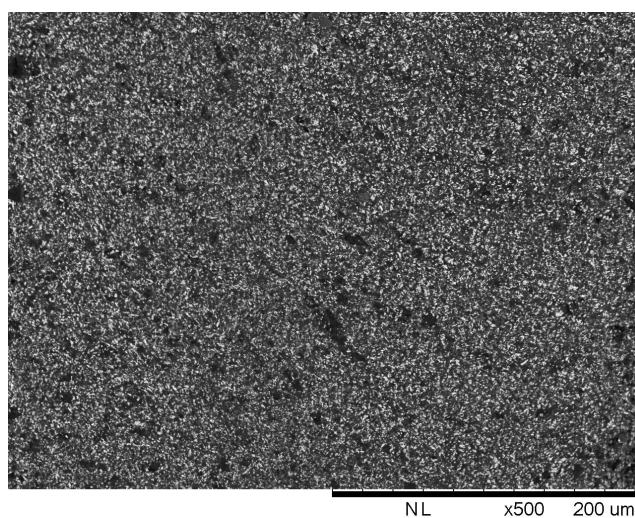
A micrografia dessa tinta, apresentado na **Figura 5.66**, indica alta razão partícula-aglutinante, com partículas de tamanho semelhante.

Figura 5.65 – Espectro EDS da tinta a óleo, marca Acrilex, cor azul da Prússia



Fonte: Próprio autor

Figura 5.66 – Micrografia da tinta a óleo Acrilex azul ftalocianina

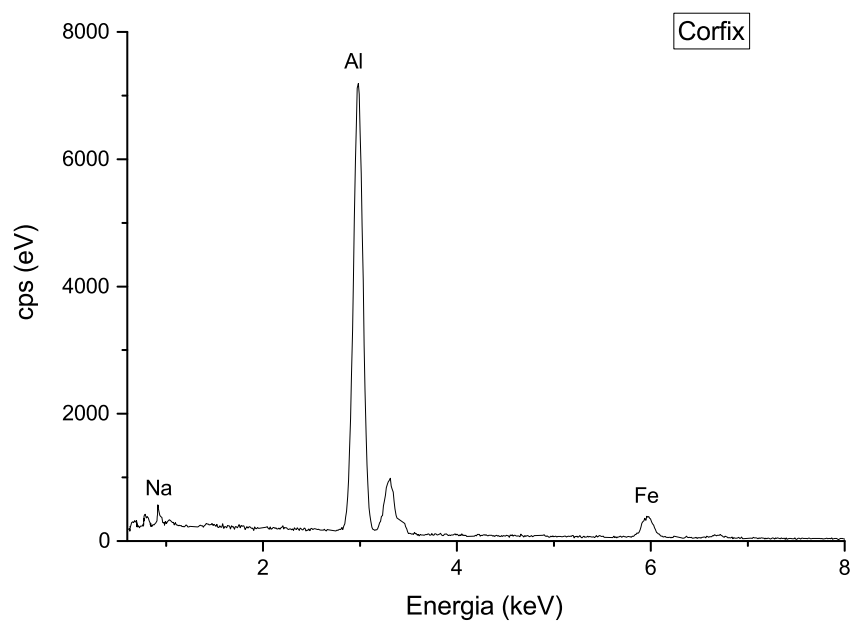


Fonte: Próprio autor

A **Figura 5.67** apresenta o espectro EDS da tinta nacional Corfix com picos característicos de sódio, alumínio e ferro, indicando a presença de pigmento de ferro e caulinita como preenchedor.

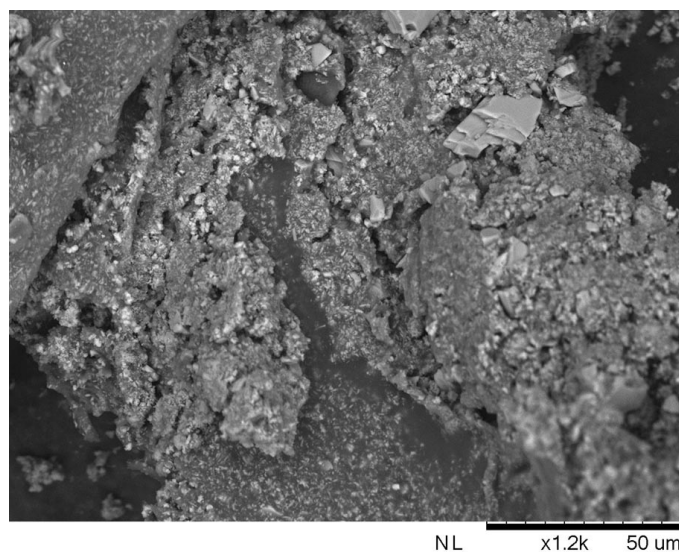
A micrografia da tinta Corfix, apresentada na **Figura 5.68**, indica alta razão partícula-aglutinante com partículas de tamanhos diversos.

Figura 5.67 – Espectro EDS da tinta a óleo, marca Corfix, cor azul da Prússia



Fonte: Próprio autor

Figura 5.68 – Micrografia da tinta a óleo Corfix azul azul da Prússia

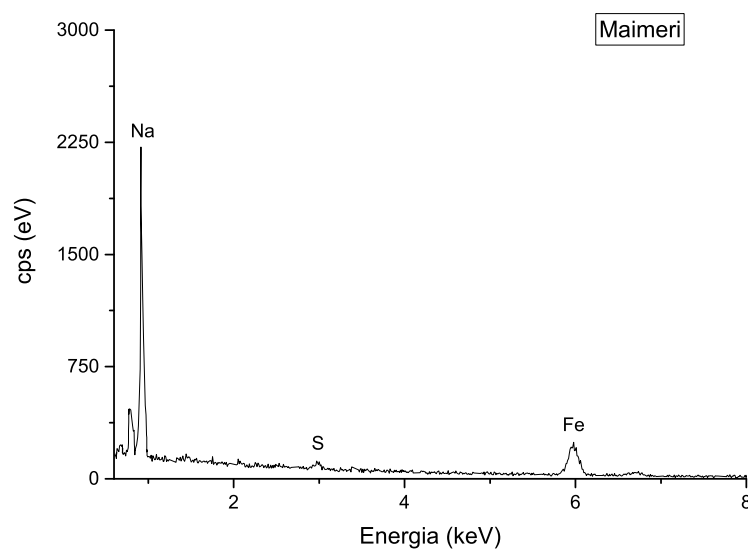


Fonte: Próprio autor

A tinta importada Maimeri tem seu espectro EDS apresentado na **Figura 5.69** com picos característicos de sódio, enxofre e ferro, indicando a presença de pigmento de ferro e caulinita e sulfatos como preenchedores.

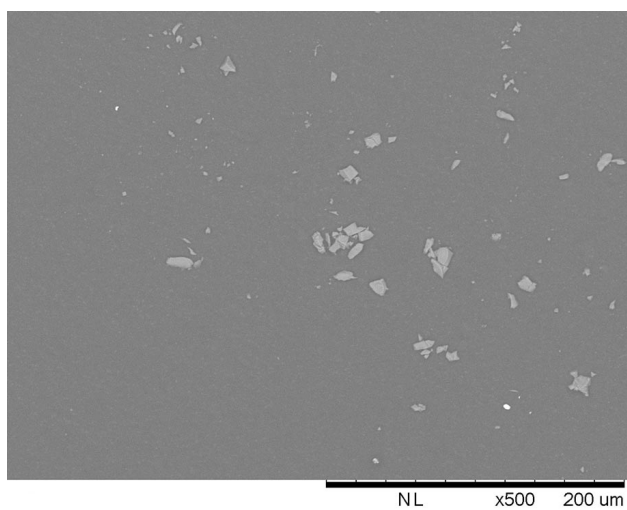
A micrografia da tinta (**Figura 5.70**) apresenta baixa razão partícula-aglutinante com partículas de tamanhos diversos.

Figura 5.69 – Espectro EDS da tinta a óleo, marca Maimeri, cor azul da Prússia



Fonte: Próprio autor

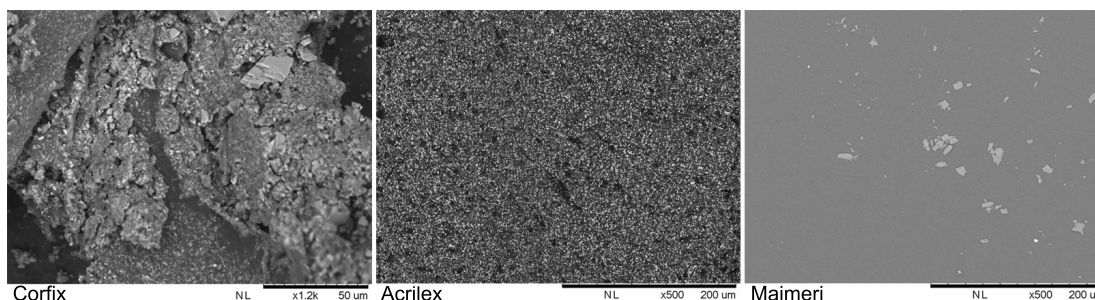
Figura 5.70 – Micrografia da tinta a óleo Maimeri azul da Prússia



Fonte: Próprio autor

As micrografias das tintas a óleo azul da Prússia são comparadas na **Figura 5.71**, onde é possível observar que as duas tintas nacionais apresentam alta razão partícula-óleo quando comparadas com a tinta importada.

Figura 5.71 – Micrografias das tinta a óleo azul da Prússia



Fonte: Próprio autor

5.1.2.3 Identificação de tintas por FTIR

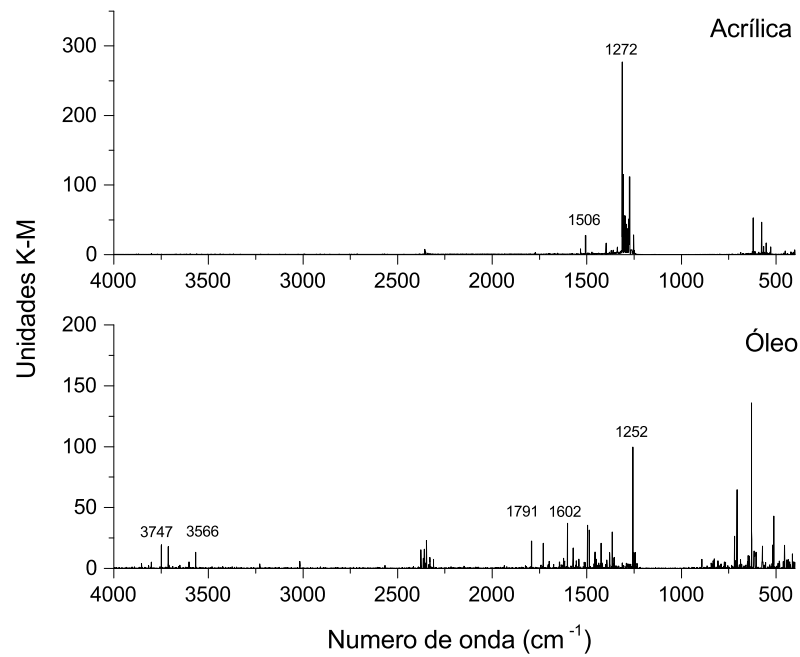
A primeira etapa na caracterização de tintas artísticas é a definição do aglutinante. Para esse fim, as técnicas de análise mais adequadas são as espectroscopias vibracionais, por suas características já mencionadas anteriormente: métodos rápidos, não invasivos e não destrutivos.

A caracterização química das tintas azuis foi, de certa maneira, o estabelecimento de uma metodologia para tal fim. Assim, a técnica de FTIR foi empregada para diferenciar outras tintas comerciais, além das azuis apresentadas nas subseções anteriores.

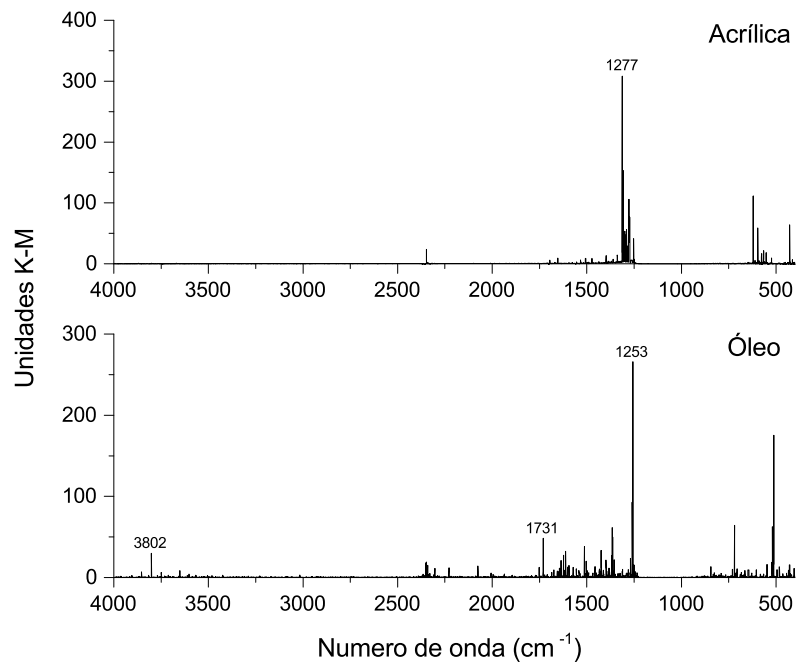
Na **Figura 5.72** são apresentados os espectros FTIR comparativos para tintas de cor amarelo cádmio e na **Figura 5.73** tintas de cor preta.

O espectro superior em ambas figuras apresenta as tintas acrílicas com picos característicos nas regiões $1506-1272\text{ cm}^{-1}$ pelo $\nu\text{C}=\text{C}$ (respiração do anel aromático) e $\delta\text{C-H}$.

O espectro inferior apresenta as tintas a óleo com picos característicos nas regiões $3802-3566\text{ cm}^{-1}$ pelo $\nu\text{O-H}$ e $\nu\text{C-H}$ não aromático, e 1731 cm^{-1} pelo estiramento $\nu\text{C}=\text{O}$.

Figura 5.72 – Espectro FTIR comparativo de tintas amarelo cádmio, óleo e acrílica

Fonte: Próprio autor

Figura 5.73 – Espectro FTIR comparativo de tintas pretas, óleo e acrílica

Fonte: Próprio autor

5.2 Estudo de caso: obras da Pinacoteca

O estabelecimento de um banco de dados de tintas e outros materiais de arte fabricados no Brasil serve dois propósitos: desenvolver metodologias de conservação a partir da composição química de cada material e auxiliar na identificação de materiais de obras brasileiras.

As mesmas técnicas de análise empregadas na identificação das tintas artísticas comerciais, apresentadas na subseção anterior, foram empregadas na caracterização das tintas das duas obras da Pinacoteca do Estado de São Paulo.

A obra "Mandala da Saudade"(**Figura 1.4**), de Sara Goldman-Belz, sofre de gotejamento incessante há alguns anos. A coleta de amostra foi realizada sobre uma placa de poliuretano de 150 cm de comprimento posicionada abaixo da obra (**Figura 5.74**) ao longo de 4 semanas.

Figura 5.74 – Coleta de amostras da obra "Mandala da Saudade"



Fonte: Próprio autor

Na superfície da obra "Três pessoas"(**Figura 1.5**), de Marina Saleme, ocorre a formação de exsudatos, como apresentado na **Figura 5.75**. As gotas são formadas e escorrem, algumas vezes assumindo coloração branca.

Figura 5.75 – Formação de exsudatos na obra "Três pessoas"



Fonte: Próprio autor

5.2.1 Obra Mandala da saudade

A placa de coleta das tintas foi seccionada de modo a permitir a inserção das mesmas em alguns dos equipamentos de análise. A **Figura 5.76** apresenta as amostras utilizadas na caracterização química.

Figura 5.76 – Amostras da obra "Mandala da saudade"



Fonte: Próprio autor

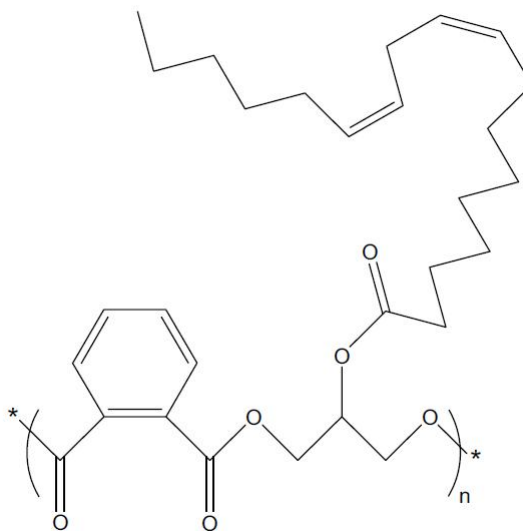
Esta obra consta do catálogo "Acervo em plástico da Pinacoteca" (Patrícia SCHOSLER, 2014), resultado de uma mostra realizada no museu entre 30 de agosto de 2014 e 04 de janeiro de 2015. Seus materiais são listados como fibra de vidro, pigmento, plástico e spray sobre tela.

Alguns artistas contemporâneos utilizam tinta spray em suas obras, como Keith Haring, Banksy, Richard Hamilton, Eduardo Kobra, Jean-Michel Basquiat e Alice Hellman.

As tintas spray, em geral, apresentam três tipos de composição química: acrilatos, estirenos ou alquídicos. Os dois primeiros tipos de polímeros são análogos àqueles encontrados nas tintas acrílicas e o terceiro é uma molécula "álcool+ácido carboxílico" (do inglês *alkyd* = *ALcohol+aCID*).

A resina alquídica é um óleo modificado para secagem rápida e apresenta, como fórmula geral, anidrido ftálico, glicerol e ácido linoleico, conforme apresentado na **Figura 5.77**. Essa mesma resina é empregada na fabricação de tintas a óleo de secagem rápida e médium acelerante para tintas a óleo. LA NASA (2013) apresenta a caracterização química desse tipo de tinta pela técnica de espectrometria de massas.

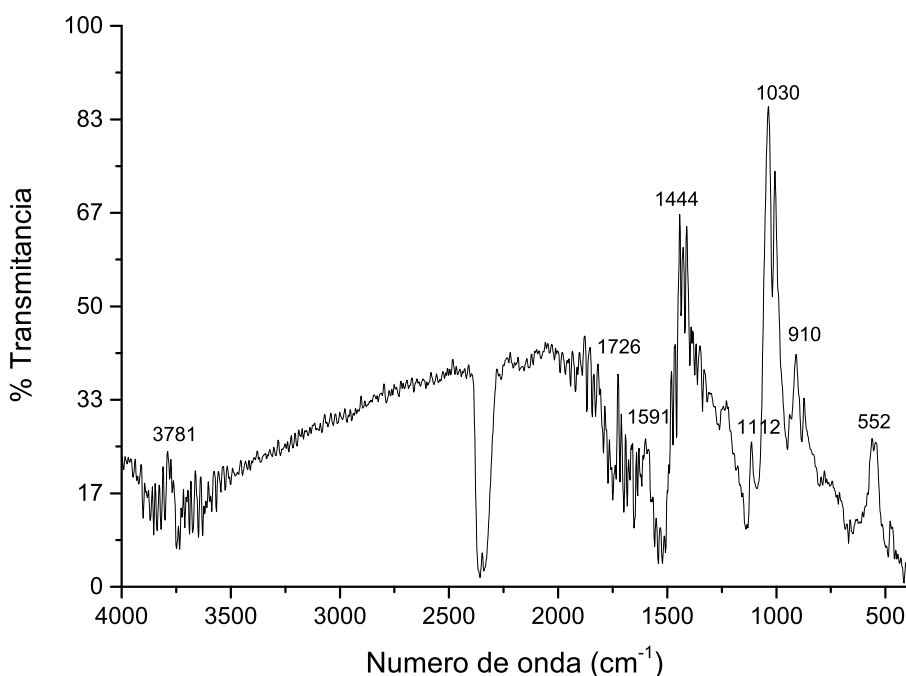
Figura 5.77 – Estrutura molecular de uma resina alquídica



Fonte: (LEARNER, 2008)

O espectro infravermelho da amostra foi obtido em modo transmitância por conta da natureza translúcida da amostra. Na **Figura 5.78** é possível observar picos nas regiões 3781 cm^{-1} característicos de estiramentos $\nu\text{O-H}$ (preenchedores), 1726 cm^{-1} $\nu\text{C=O}$ (éster benzoato), 1591 cm^{-1} ν respiração do anel aromático (anidrido ftálico), 1444 cm^{-1} $\delta\text{C-H}$ não aromático, 1112 cm^{-1} (*fingerprint*), 1030 cm^{-1} $\nu\text{C-O}$ (glicerol), 910 cm^{-1} $\delta\text{O-H}$ ácidos carboxílicos e 552 cm^{-1} de compostos inorgânicos (pigmentos ou preenchedores)

Figura 5.78 – Espectro FTIR da amostra da obra "Mandala da Saudade"



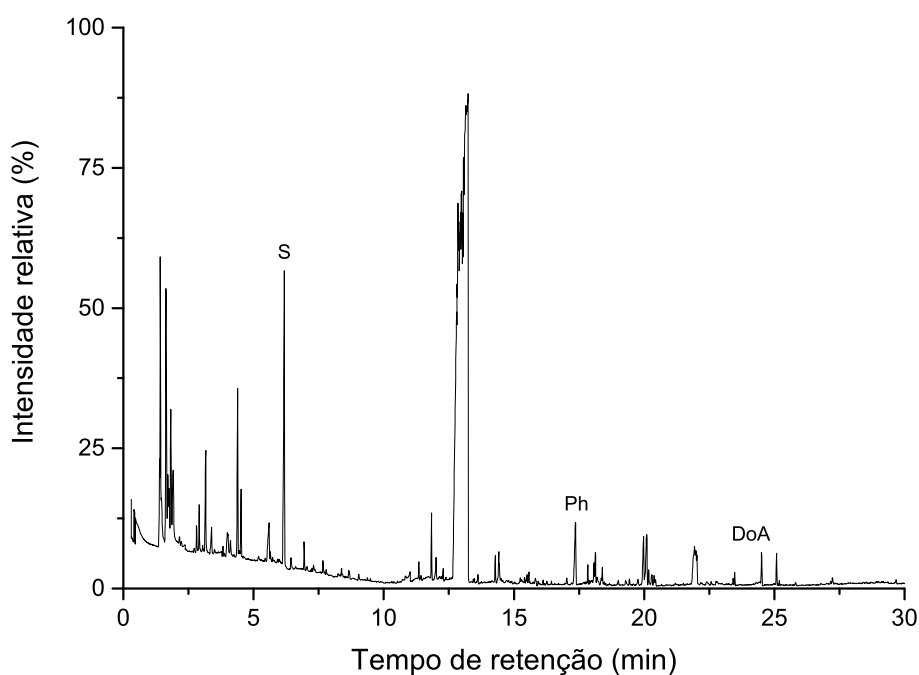
Fonte: Próprio autor

De acordo com JOST *et al.* (2016), a região entre 3400 a 2800 cm^{-1} pode ser utilizada para avaliar a degradação de tintas a óleo ou óleo modificadas (*alkyd*) pela formação e acumulação de produtos de oxidação. No espectro acima, não é possível observar picos em tal região. Assim, não é possível afirmar que houve oxidação da tinta da obra.

Na análise por cromatografia (**Figura 5.79**), um micrograma de amostra foi introduzido num cadinho com adição de uma gota de metanol. A metilação auxilia na solubilização da amostra e posterior formação de um filme, que propicia uma combustão uniforme.

Os resultados confirmam o estudo de GERMINARIO (2016), analisando tintas spray para artistas. Os picos eluídos até 5 minutos indicam a presença de um poliol (éteres). Anidrido ftálico (Ph) e ácido *orto*-ftálico (20 min) representam o ácido polibásico da resina alquídica. Foram identificados dois aditivos: estireno (S) e adipato de dioctila (DoA). Não é possível identificar produtos de oxidação, como ácidos dicarboxílicos.

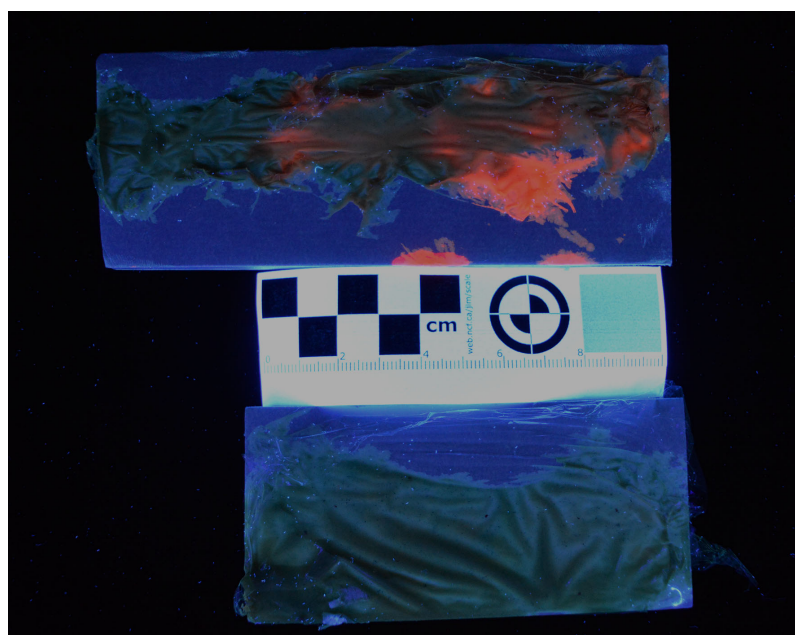
Figura 5.79 – Cromatograma Py-GC/MS da amostra da obra "Mandala da Saudade"



Fonte: Próprio autor

A **Figura 5.80** apresenta a amostra irradiada com luz ultravioleta (365 nm). Esse tipo de análise permite identificar a homogeneidade da camada de pintura, identificando procedimentos de restauro e reintegrações materiais. Uma mesma tinta utilizada em diferentes áreas da tela de pintura apresentam o mesmo comportamento, garantindo assim a homogeneidade da análise química. É possível observar fluorescência da tinta vermelha. O mesmo não é observado em outras partes da amostra. Assim, foram analisados pontos da tinta verde e da vermelha, em separado.

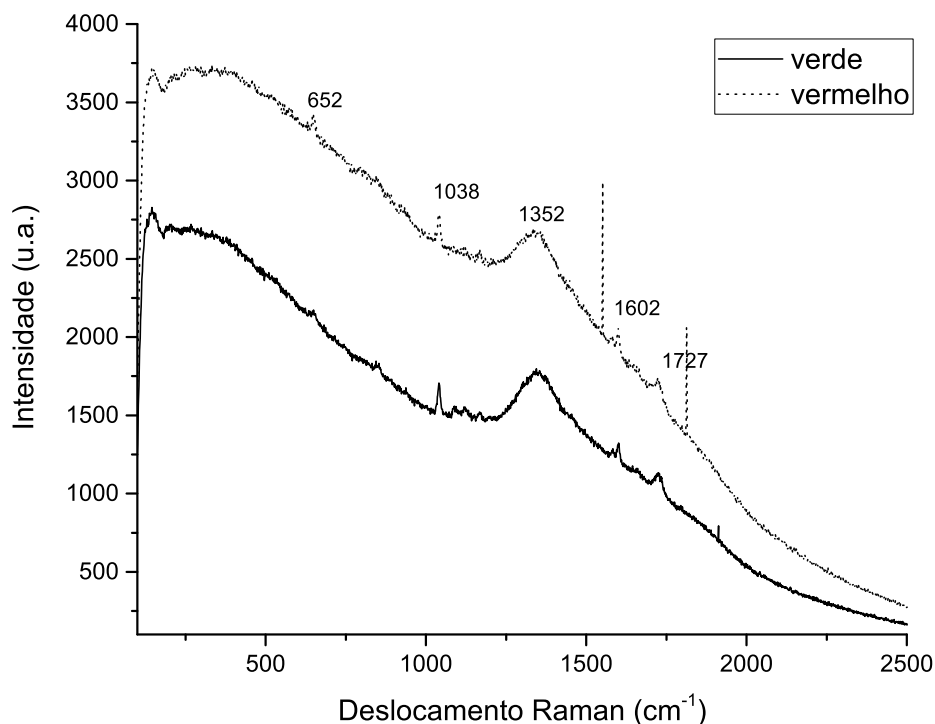
Figura 5.80 – Amostra irradiada com luz ultravioleta (365 nm)



Fonte: Próprio autor

Os resultados obtidos com a espectroscopia Raman (**Figura 5.81**) confirmam a presença de ésteres (banda em 1740 cm^{-1}) e ácidos carboxílicos (banda em 1352 cm^{-1}). As bandas em 600 e 1050 cm^{-1} indicam a presença de $(Si - O)$ e anidrido pelo estiramento em 1602 cm^{-1} .

Figura 5.81 – Espectro Raman da obra "Mandala da saudade"



Fonte: Próprio autor

A composição inorgânica das duas tintas (verde e vermelha) que compõem a amostra foram analisadas por espectrometria de fluorescência de raios X por dispersão de energia (EDXRF, *Energy dispersive x-ray fluorescence*). Na **Tabela 5.7** são apresentados os resultados para cada tinta.

Observando a tabela, é possível inferir que a cor verde é proveniente de um pigmento a base de cobre ($156 \mu\text{g g}^{-1}$), e não cobalto ($6 \mu\text{g g}^{-1}$). O pigmento vermelho é de origem orgânica, uma vez que a concentração de ferro é baixa ($27 \mu\text{g g}^{-1}$). O alumínio ($499 \mu\text{g g}^{-1}$) indica a presença de um fixante, corroborando a presença do pigmento orgânico. A fluorescência sob luz UV, somente na tinta vermelha, é explicada pela presença do metal terra-rara cério (Ce).

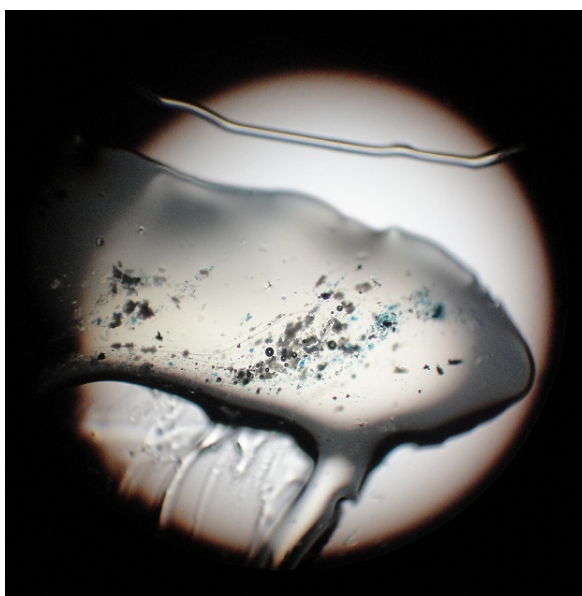
Secantes metálicos podem ser adicionados às tintas alquídicas, agindo como catalisadores, acelerando a taxa de secagem. Eles são cobalto, manganês, ferro, chumbo, cálcio e terras raras (KOLESKE, 1995).

Tabela 5.7 – Análise elementar por EDXRF das tintas verde e vermelha ($\mu\text{g g}^{-1}$)

Elemento	Verde	Vermelho
Al	nd	499±53
S	156±28	nd
Ca	534±30	274±25
Fe	21±3	27±3
Cu	156±5	61±3
Ce	nd	11±3

A **Tabela 5.7** indica a presença de caulinita e sulfato de cálcio como preenchedores e pigmento verde de cobre.

Não foi possível realizar microscopia eletrônica das amostras por sua natureza resinosa. Assim, para acessar a escala micrométrica, foi utilizada microscopia ótica (OM, *optical microscopy*). Na micrografia da **Figura 5.82** é possível observar baixa razão partícula-aglutinante.

Figura 5.82 – Micrografia (OM) da amostra da obra "Mandala da saudade"(x50)

Fonte: Próprio autor

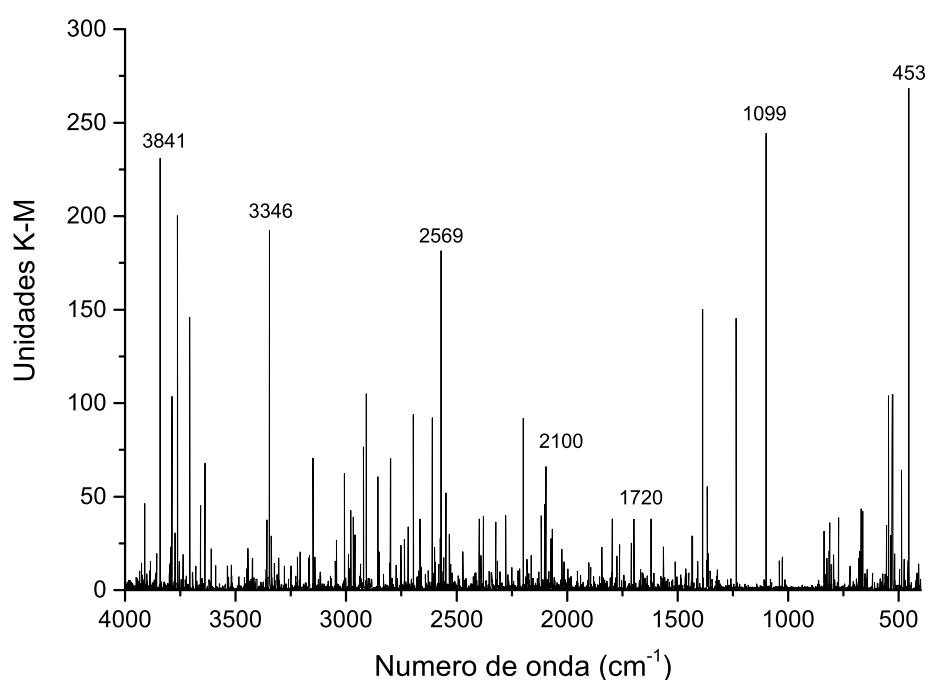
Com base nos resultados apresentados, não é possível afirmar que a formação dos exsudatos esteja relacionada com a oxidação da tinta. A baixa concentração de partículas (**Figura 5.82**) pode ser um agravante, mas não a causa do problema. Possivelmente, a causa do escorrimento está relacionada com o preparo da tela (ausência de camada de preparo) ou com a própria tela, formada por fibra de vidro. Assim, os exsudatos são formados pela falta de adesão da tinta à tela e não devido à degradação da mesma.

5.2.2 Obra Três pessoas

Amostras coletadas na reserva técnica da Pinacoteca foram analisadas pelas técnicas de FTIR, Py-GC/MS e SEM-EDS.

A **Figura 5.83** apresenta o espectro FTIR com picos característicos na regiões 3481 cm^{-1} para estiramento $\nu\text{O-H}$ do preenchedor caulinita, 3346 cm^{-1} $\nu\text{C-H}$ não aromático, 2569 cm^{-1} $\nu\text{O-H}$ ácidos carboxílicos, 2100 cm^{-1} $\nu\text{C}\equiv\text{C}$, 1720 cm^{-1} $\nu\text{C=O}$, 1099 cm^{-1} dobramento $\delta\text{C-H}$, 453 cm^{-1} sulfato (SO_4^{2-}).

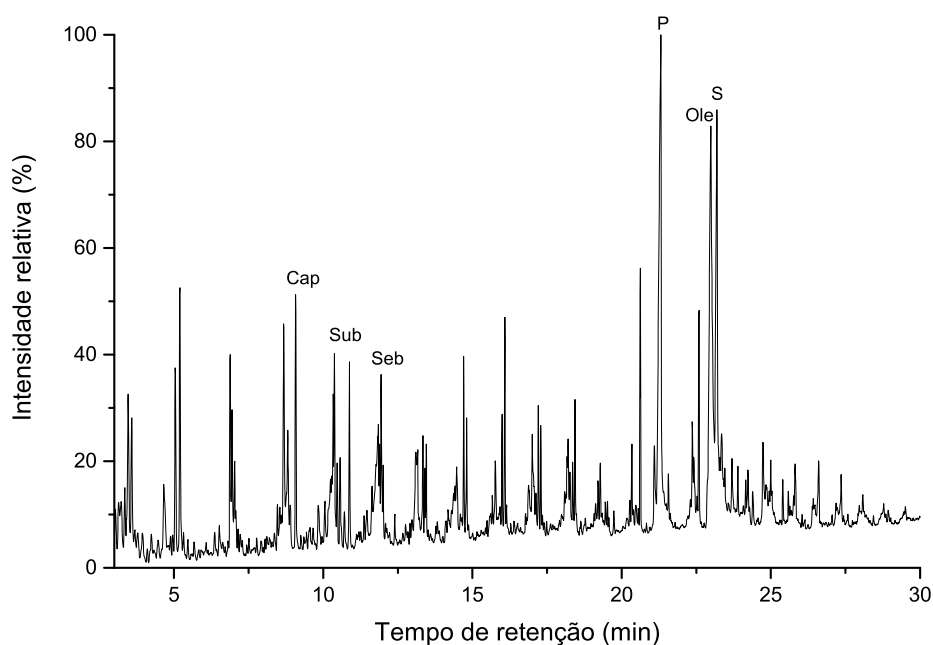
Figura 5.83 – Espectro FTIR da amostra da obra "Três Pessoas"



É possível observar picos característicos de tinta a óleo, principalmente pela presença de picos intensos referentes à estiramentos ν C-H não aromáticos. A formação de produtos de degradação de óleos, com pico intenso na região de ácidos carboxílicos.

O cromatograma da amostra da obra "Três pessoas" (**Figura 5.84**) indica a presença de óleo de linhaça (P/S = 1,78) e ácido oleico (23 min). Ademais, é possível identificar um ácido graxo de origem animal, o ácido caproico (hexanoico), e dois ácidos dicarboxílicos, subérico (octanodioico) e sebácico (decanodioico).

Figura 5.84 – Cromatograma Py-GC/MS da amostra da obra "Três Pessoas"

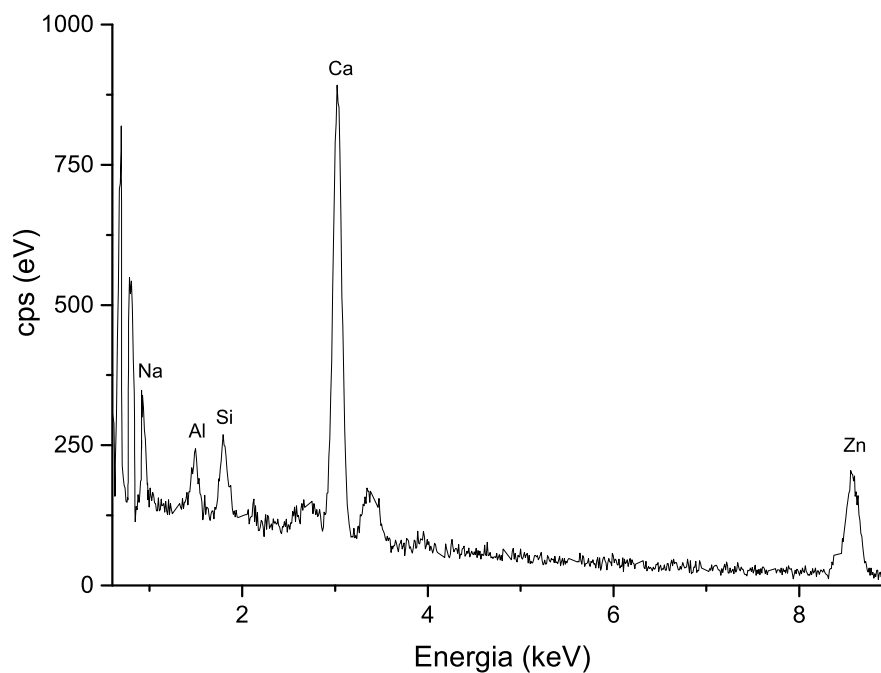


Fonte: Próprio autor

A formação de ácidos dicarboxílicos é um indicativo de degradação do óleo de linhaça (aglutinante), de acordo com o trabalho de IZZO *et al.* (2014).

O espectro EDS, apresentado na **Figura 5.85**, indica a presença de sódio, alumínio, silício, cálcio e zinco. Dessa forma, caulinita e sulfato de cálcio estão presentes, assim como o pigmento branco de zinco (ZnO) na camada de preparo. Pigmentos inorgânicos de vermelho (Pb, Hg, Fe) ou verde (Cr, Cu, Fe) não foram identificados.

Figura 5.85 – Espectro EDS da amostra da obra "Três Pessoas"



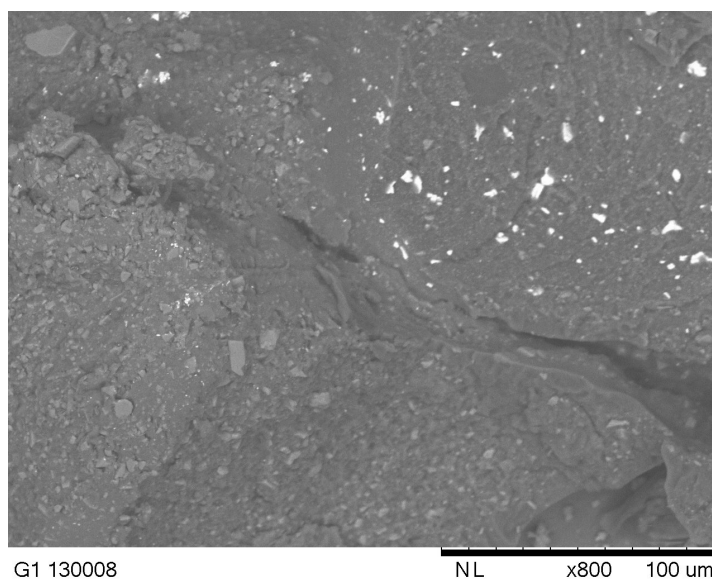
Fonte: Próprio autor

A micrografia (SEM) da amostra é apresentada na **Figura 5.86** e indica alta razão partícula-óleo com partículas de tamanho semelhante.

A presença de zinco pode também indicar a presença de estearatos de zinco, o que causam falta de coesão e fragilidade no filme de tinta. Esse é um problema recorrente de várias pinturas a óleo do século XX, conforme demonstrado por HELWIG *et al.* (2014).

Assim, é possível afirmar com base nos resultados apresentados que a formação de exsudatos nessa obra se deve à oxidação dos ácidos graxos do óleo aglutinante. O problema é agravado pela presença de zinco e a subsequente formação de estearato de zinco, que fragiliza o filme de tinta.

Figura 5.86 – Micrografia da amostra da obra "Três Pessoas"



Fonte: Próprio autor

O vídeo intitulado *Conserving Whaam!*, produzido pelo museu *Tate* de Londres, apresenta o projeto de restauração e conservação da obra *Whaam!*, do pintor Roy Lichtenstein. Os cientistas e restauradores do museu evidenciam a importância de caracterizar as tintas antes de proceder a qualquer processo físico de limpeza ou reparo e a dificuldade em conservar obras de arte contemporâneas.



CAPÍTULO 6

Conclusões

Observando os resultados, é possível atestar o desempenho das técnicas analíticas propostas para o fim do estabelecimento de um banco de dados de materiais artísticos brasileiros, bem como o preparo de amostras empregado.

A espectroscopia FTIR mostrou-se ideal para a diferenciação entre tintas a óleo e acrílicas, tendo sido elegida como principal para o estabelecimento do banco de dados de materiais artísticos. Os resultados obtidos até o momento confirmam a capacidade da técnica em diferenciar materiais mesmo em misturas complexas.

A espectroscopia Raman foi empregada, neste trabalho, em caráter de teste. As tintas acrílicas comerciais foram analisadas utilizando um equipamento recém-chegado no Brasil. Assim, apesar das limitações, os resultados ratificam sua capacidade de identificação de materiais de arte.

A técnica de Py-GC/MS é adequada à análise de materiais de obras de arte, apresentando sensibilidade e especificidade, sem a necessidade de pré-tratamento de amostra. O material da obra de Sara Goldman-Belz foi caracterizado tinta spray (*alkyd*), e da obra de Marina Saleme como tinta a óleo.

A técnica de microscopia (SEM-EDS) foi capaz de auxiliar na identificação de pigmentos inorgânicos e preenchedores nas amostras analisadas, além de evidenciar a presença de partículas (pigmentos e aglutinantes).

Os resultados de análise de tintas acrílicas e a óleo compõem o início de um banco de dados de materiais de arte fabricados no Brasil, estabelecendo também uma metodologia adequada para tal.

A metodologia descrita nesse trabalho é aplicável a outros tipos de tintas artísticas fabricadas no Brasil, como aquarela, guache e spray. O próximo desafio é levar equipamentos portáteis aos museus e ateliês de artistas para a análise desses materiais *in situ*, de maneira não invasiva e não destrutiva.

A caracterização química das amostras das obras com formação de exsudatos, *Mandala da saudade* e *Três pessoas*, servirá como base para um trabalho mais abrangente que envolve restauradores, historiadores e museólogos para empreender na restauração das mesmas, colocando em prática o diagrama explicativo apresentado no Capítulo 1, uma das bases da Ciência da Conservação.

Finalmente, para expandir os trabalhos na área de Ciência da Conservação de bens culturais brasileiros se faz necessário criar núcleos e grupos de pesquisa voltados para esse fim.

Referências bibliográficas

BALL, Phillip. **Bright Earth: Art and the Invention of Color**. 1st edition: Farrar, Straus e Giroux, 2002.

BARBOSA, João Henrique Ribeiro. **Arte construtiva brasileira, o uso de materiais pictóricos industriais pelos artistas nas décadas de 1950 e 1960**. 2017. Universidade Federal de Minas Gerais, Arte e tecnologia da imagem.

BECKHOFF, Burkhard; KANNGIESSER, Birgit; LANGHOFF, Norbert; WEDELL, Reiner; WOLFF, Helmut. **Handbook of Practical X-Ray Fluorescence Analysis**. 3rd edition: Springer, 2006.

BERG, Jorrit D.J. van den. **Analytical chemical studies on traditional linseed oil paints**. 1st edition: MOLART, 2002.

BUSTILLOS, Oscar Vega; SASSINE, Andre; MARCH, Raymond. **A espectrometria de massas quadrupolar**. 1ª edição: Scortecci editora, 2003.

CALZA, Cristiane; OLIVEIRA, Davi F.; SOUZA ROCHA, Henrique de; PEDREIRA, Andrea; LOPES, Ricardo Tadeu. Analysis of the painting Gioventù (Eliseu Visconti) using EDXRF and computed radiography. **Applied Radiation and Isotopes**, v. 68, n. 4-5, p. 861–865, 2010.

CALZA, Cristiane; PEREIRA, Marcelo O.; PEDREIRA, Andrea; LOPES, Ricardo Tadeu. Characterization of Brazilian artists' palette from the XIXth century using EDXRF portable system. **Applied Radiation and Isotopes**, v. 68, n. 4-5, p. 866–870, 2010.

CASADIO, Francesca; DAHER, Céline; BELLOT-GURLET, Ludovic. Raman Spectroscopy of cultural heritage Materials: Overview of Applications and New Frontiers in Instrumentation, Sampling Modalities, and Data Processing. **Topics in Current Chemistry**, v. 374, n. 62, p. 1–51, 2016.

CHALMERS, John; EDWARDS, Howell; HARGREAVES, Michael. **Infrared and Raman spectroscopy in forensic science**. John Wiley & Sons, 2012.

CLARK, Robin J.H. Raman microscopy as a structural and analytical tool in the fields of art and archaeology. **Journal of Molecular Structure**, v. 834-836, p. 74–80, 2007.

COLOMBINI, Maria Perla; MODUGNO, Francesca; GIANNARELLI, Stefania; FUOCO, Roger; MATTEINI, Mauro. GC-MS characterization of paint varnishes. **Microchemical Journal**, v. 67, n. 13, p. 385–396, 2000.

COREMANS, Paul. **L'Agneau Mystique au Laboratoire**. De Sikkel, 1953.

CRUZ, António João. A Química aplicada ao estudo das obras de arte: o passado e os desafios do presente. **Química - Boletim da Sociedade Portuguesa de Química**, v. 137, n. 2, p. 43–52, 2015.

DEFEYT, Catherine; STIBAY, David. PB15 as 20th and 21st artist's pigments: conservation concerns. **e-Preservation Science**, v. 11, p. 6–14, 2014.

DUCE, Celia; PORTA, Valentina Della; TINÉ, Maria Rosaria; SPEPI, Alessio; GHEZZI, Lisa; COLOMBINI, Maria Perla; BRAMANTI, Emilia. FTIR study of ageing of fast drying oil colour (FDOC) alkyd paint replicas. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, n. 130, p. 214–221, 2014.

EDWARDS, Howell G.M. Analytical Raman spectroscopic discrimination between yellow pigments of the Renaissance. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 80, n. 1, p. 14–20, 2011.

EGERTON, Ray F. **Physical Principles of Electron Microscopy: an introduction of TEM, SEM and AEM**. 1st edition: Springer, 2005.

FERREIRA, Aurélio Buarque de Holanda. **Novo dicionário Aurélio da Língua Portuguesa**. 3ª edição: Positivo, 2004.

FIGUEIREDO JÚNIOR, João Cura D' Ars. **Química aplicada a conservação e restauração de bens culturais**. 1ª edição: Santo Gerônimo, 2012.

FUNDAÇÃO NACIONAL DE ARTES, FUNARTE. **A arte e seus materiais: Salão Preto e Branco: III Salão Nacional de Arte Moderna, 1954: Sala especial do 8o Salão Nacional de Artes Plásticas**. 1ª edição, 1985.

GALLI, Anna; BONIZZONI, Letizia. True versus forged in the cultural heritage materials: the role of PXRf analysis. **X-Ray Spectrometry**, v. 43, n. 1, p. 22–28, 2014.

GERMINARIO, Giulia; WERF, Inez Dorothé van der; SABBATINI, Luigia. Chemical characterisation of spray paints by a multi-analytical (Py/GC–MS, FTIR, μ -Raman) approach. **Microchemical Journal**, v. 124, p. 929–939, 2016.

GIOVANI, Giulia; SOUZA, Luiz Antônio Cruz; FRONER, Yacy-Ara; ROSADO, Alessandra. The use of industrial paint on wood by Lygia Clark. **Studies in conservation**, v. 61, S2, p. 291–293, 2016.

GOLDMAN-BELZ, Sara. In: ENCICLOPÉDIA Itaú Cultural de Arte e Cultura Brasileiras. 2018. Acessado em 19/07/2018.

GONÇALVES FILHO, Antonio. Pela primeira vez em 30 anos de carreira pintora Beatriz Milhazes revela sua técnica. **O Estado de São Paulo**, 2015. Acessado em 10/07/2018.

HAYES, James; GOLDEN, Mark; SMITH, Gregory. From formulation to finished product: Causes and potential cures for conservation concerns in acrylic emulsion paints. In: LEARNER, TJS; SMITHEN, P; KRUEGER, JW; SCHILLING, MR (Ed.). **Modern paints uncovered**. 1st. Los Angeles: The Getty Conservation Institute, 2007. p. 58–65.

HELWIG, Kate; POULIN, Jennifer; CORBEIL, Marie-Claude; MOFFATT, Elizabeth; DUGUAY, Dominique. Conservation Issues in Several Twentieth-Century Canadian Oil Paintings: The Role of Zinc Carboxylate Reaction Products. In: BERG, Klaas Jan van den; MATTHIJS DE KEIJZER, Aviva Burnstock abd; KRUEGER, Jay; LEARNER, Tom; TAGLE, Alberto de; HEYDENREICH, Gunnar (Ed.). **Issues in Contemporary Oil Paint**. 1st edition: Springer, 2014. p. 167–184.

IAEA. **Uses of Ionizing Radiation for Tangible Cultural Heritage Conservation**. 1^a edição: International Atomic Energy Agency, 2017.

IZZO, Francesca Caterina; BERG, Klaas Jan van den; KEULEN, Henk van; FERRIANI, Barbara; ZENDRI, Elisabetta. Modern Oil Paints – Formulations, Organic Additives and Degradation: Some Case Studies. In: BERG, Klaas Jan van den; MATTHIJS DE KEIJZER, Aviva Burnstock abd; KRUEGER, Jay; LEARNER, Tom; TAGLE, Alberto de; HEYDENREICH, Gunnar (Ed.). **Issues in Contemporary Oil Paint**. 1st edition: Springer, 2014. p. 75–104.

JENKINS, Ron. **X-ray fluorescence spectrometry**. 2nd edition: Wiley, 1999.

JOST, Cédric; MUEHLETHALER, Cyril; MASSONNET, Geneviève. Forensic aspects of the weathering and ageing of spray paints. **Forensic Science International**, v. 258, p. 32–40, 2016.

KAJIYA, E.A.M.; CAMPOS, P.H.O.V.; RIZZUTTO, M.A.; APPOLONI, C.R.; LOPES, F. Evaluation of the veracity of one work by the artist Di Cavalcanti through non-destructive techniques: XRF, imaging and brush stroke analysis. **Radiation Physics and Chemistry**, v. 95, p. 373–377, 2014.

KHANDEKAR, Narayan; MANCUSI-UNGARO, Carol; COOPER, Harry; ROSENBERGER, Christina; EREMIN, Katherine; SMITH, Kate; STENGER, Jens; KIRBY, Dan. A Technical Analysis of Three Paintings Attributed to Jackson Pollock. **Studies in Conservation**, v. 3, n. 55, p. 204–215, 2010.

KOLESKE, Joseph V. **Paint and Coatint Testing Manual**. ASTM, 1995.

LEARNER, Tom. **Modern Paints Uncovered**. 1st edition: The Getty Conservation Institute, 2008.

_____. The analysis of synthetic paints by Pyrolysis-Gas Chromatography-Mass Spectrometry (PyGCMS). **Studies in Conservation**, v. 46, n. 4, p. 225–241, 2001.

LONG, Derek A. **The Raman Effect**. 1st edition: John Wiley & Sons Ltd, 2002.

LUKE, Ben. Top ten Post-Impressionist and Modern shows in 2016. **The Art Newspaper**, 2017. Acessado em 05/06/2018.

MANTLER, Michael; SCHREINER, Manfred. X-ray fluorescence spectrometry in art and archaeology. **X-Ray Spectrometry**, John Wiley & Sons, v. 29, n. 1, p. 3–17, 2000.

MARIANO, Camilla Vitti. **Materiais plásticos no acervo da pinacoteca do estado de São Paulo: a Fonte das Nanás de Niki de Saint Phalle**. 2012. Universidade Federal de Minas Gerais, Escola de Belas Artes.

MAYER, Ralph. **Manual do artista: de técnicas e materiais**. 5ª edição: Martins Fontes, 2015.

MCCREERY, Richard L. **Raman spectroscopy for chemical analysis**. 1st edition: Wiley-Interscience, 2000.

- MILLS, John S. The Gas Chromatographic Examination of Paint Media. Part I. Fatty Acid Composition and Identification of Dried Oil Films. **Studies in conservation**, v. 2, p. 92–107, 1966.
- MORI, Eva K.; LAMA, Eliane Aparecida Del; RIZZUTTO, Marcia Almeida; KAJIYA, Elizabeth M; CAMPOS, Pedro Herzilio Ottoni Viviani de. An Analysis of Alfredo Volpi's Paintings by X-ray Fluorescence, Spectrophotometry and Technical Photography. **E-conservation Journal**, v. 5, 2017.
- MUÑOZ-ALCOCER, Karla; WACHOWIAK, Mel. **Sampling method: sculptures, paintings, wall paints**. 2006.
- NASA, Jacopo La; DEGANO, Ilaria; MODUGNO, Francesca; COLOMBINI, Maria Perla. Alkyd paints in art: Characterization using integrated massspectrometry. **Analytica Chimica Acta**, v. 797, p. 64–80, 2013.
- NAVES, Rodrigo. **A forma difícil, ensaios sobre arte brasileira**. 5ª edição: Companhia das Letras, 2011.
- NEWTON, Isaac. **Óptica**. 1ª edição: Universidade de São Paulo, EDUSP, 1996.
- ORNA, Mary Virginia. **The chemical history of color**. 1st edition: Springer, 2013.
- OTERO, Vanessa; SANCHES, Diogo; VILARIGUES, Cristina Montagnerand Márcia; CARLYLE, Leslie; LOPES, João A.; MELO, Maria J. Characterisation of metal carboxylates by Raman and infrared spectroscopy in works of art. **Journal of Raman Spectroscopy**, v. 45, p. 1197–1206, 2014.
- PANCZYK, Ewa; LIGEZA, Maria; WALIS, Lech. Application of INAA to the Examination of Art Objects: Research in Poland. **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry**, v. 244, n. 3, p. 543–551, 2000.
- PAVIA, Donald; LAMPMAN, Gary; KRIZ, George; VYVYAN, James. **Introduction to spectroscopy**. 4th edition: Cole Cengage Learning, 2009.
- POWNALL, Thomas. An account of some Irish antiquities. **Archaeologia**, v. 3, n. 1, p. 355–370, 1775.
- PUGLIERI, Thiago S.; LAVEZZO, Ariane S.; SANTOS, Isabela F.S. dos; FARIA, Dalva L.A. de. Investigation on the hazing of a Brazilian contemporary painting. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 159, p. 117–122, 2016.

RAMAN, Chandrasekhara Venkata; KRISHNAN, Kariamanickam Srinivasa. A New Type of Secondary Radiation. **Nature**, v. 121, p. 501–502, 1928.

REIS, Tatiana Russo dos. **Oxidação de esculturas de aço patinável pertencentes ao acervo da Pinacoteca do Estado de São Paulo**. 2017. Universidade Presbiteriana Mackenzie, Engenharia de Materiais.

SALEME, Marina. In: ENCICLOPÉDIA Itaú Cultural de Arte e Cultura Brasileiras. 2018. Acessado em 19/07/2018.

SASTRI, VS; BÜNZLI, J; RAMACHANDRA RAO, V.; RAYUDU, GVS; PERUMAREDDI, JR. Applications. In: SASTRI, VS (Ed.). **Modern Aspects of Rare Earths and Their Complexes**. 1st: Elsevier, 2003. p. 893–981.

SAVERWYNS, Steven; CURRIE, Christina; LAMAS-DELGADO, Eduardo. Macro X-ray uorescence scanning (MA-XRF) as tool in the authentication of paintings. **Microchemical Journal**, v. 137, p. 139–147, 2018.

SCHOSSLER, Patrícia. **Acervo em plástico da Pinacoteca: problemáticas de conservação e restauro**. 1ª edição: Pinacoteca do Estado de São Paulo, 2014.

SCHOSSLER, Patricia; FORTES, Isabel; FIGUEIREDO JÚNIOR, João Cura D’Ars de; CARAZZA, Fernando; SOUZA, Luiz Antônio Cruz. Acrylic and Vinyl Resin Identification by Pyrolysis-Gas Chromatography/Mass Spectrometry: A Study of Cases in Modern Art Conservation. **Analytical Letters**, v. 46, n. 12, p. 1869–1884, 2013.

SCOTT, David A. A review of ancient Egyptian pigments and cosmetics. **Studies in Conservation**, v. 61, n. 4, p. 185–202, 2016.

SINGER, Brian; ASLAKSBY, Trond; TOPALOVA-CASADIEGO, Biljana; TVEIT, Eva Storevik. Investigation of Materials Used by Edvard Munch. **Studies in conservation**, v. 4, n. 55, p. 274–292, 2010.

STOKSTAD, Marilyn; COTHREN, Michael. **Art history**. 5th edition: Pearson, 2013.

_____. **Art history, Volume two**. 4ª edição: Pearson, 2011.

STRUTT, John William. On the scattering of light by small particles. **Analytica Chimica Acta**, v. 41, n. 4, p. 447–454, 1871.

TSUGE, Shin; OHTANI, Hajima; WATANABE, Chuichi. **Pyrolysis - GC/MS Data Book of Synthetic Polymers**. 1st: Elsevier, 2011.

VOGEL, Carol. A Pollock Is Sold, Possibly for a Record Price. **The New York Times**, 2006.
Acessado em 10/07/2018.

ZOLLINGER, Heinrich. **Color, a multidisciplinary approach**. 1st edition: Wiley-VCH, 1999.



INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
Diretoria de Pesquisa, Desenvolvimento e Ensino
Av. Prof. Lineu Prestes, 2242 – Cidade Universitária CEP: 05508-000
Fone/Fax(0XX11) 3133-8908
SÃO PAULO – São Paulo – Brasil
<http://www.ipen.br>

**O IPEN é uma Autarquia vinculada à Secretaria de Desenvolvimento, associada
à Universidade de São Paulo e gerida técnica e administrativamente pela
Comissão Nacional de Energia Nuclear, órgão do
Ministério da Ciência, Tecnologia e Inovação.**