

Universidade de São Paulo
Instituto de Física

Análises não invasivas de pinturas de cavalete do
artista Oscar Pereira da Silva pertencentes ao
acervo do Museu Paulista da USP

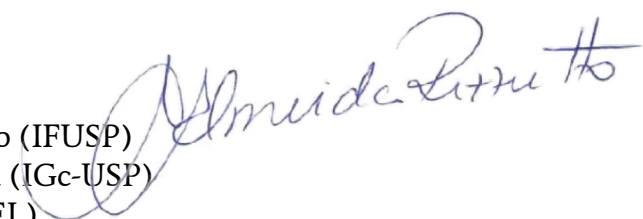
Júlia Schenatto

Orientador(a): Prof(a). Dr(a). Marcia de Almeida Rizzutto

Dissertação de mestrado apresentada ao Instituto de
Física como requisito parcial para a obtenção do título
de Mestre em Ciências.

Banca Examinadora:

Profª. Dra. Márcia de Almeida Rizzutto (IFUSP)
Profª. Dra. Eliane Aparecida Del Lama (IGc-USP)
Prof. Dr. Carlos Roberto Appoloni (UEL)



São Paulo
2023

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

Schenatto, Júlia

Análises não invasivas de pinturas de cavalete do artista Oscar Pereira da Silva pertencentes ao acervo do Museu Paulista da USP. São Paulo, 2023.

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

Orientador: Profa. Dra. Márcia de Almeida Rizzutto.

Área de Concentração: Física.

Unitermos: 1. Espectroscopia Raman; 2. Espectroscopia de raio X; 3. Patrimônio cultural; 4. Componentes principais.

USP/IF/SBI-078/2023

University of São Paulo
Physics Institute

Non-invasive analysis of easel paintings by Oscar
Pereira da Silva from the collection of the
Paulista Museum at USP

Júlia Schenatto

Supervisor: Prof(a). Dr(a). Marcia de Almeida Rizzutto

Dissertation submitted to the Physics Institute of the
University of São Paulo in partial fulfillment of the
requirements for the degree of Master of Science.

Examining Committee:

Profª. Dra. Márcia de Almeida Rizzutto (IFUSP)

Profª. Dra. Eliane Aparecida Del Lama (IGc-USP)

Prof. Dr. Carlos Roberto Appoloni (UEL)

São Paulo

2023

Agradecimentos

Agradeço enormemente aos meus pais, Ana Maria e Maximino, e as minhas irmãs, Ana Cristina e Gabriela, pelas palavras carinhosas, incentivadoras, orgulhosas, de torcida e de afago, quando estas se fizeram necessárias. Todos vocês são uma grande inspiração para mim.

A todos os meus amigos que acompanharam minha caminhada, vibrando comigo em cada conquista e me dando suporte em momentos difíceis.

À minha orientadora, Dra. Marcia de Almeida Rizzutto, que ao longo desses anos de orientação, me ensinou os valores e pilares do trabalho como pesquisadora. Agradeço também a toda a equipe do Laboratório de Arqueometria e Ciências Aplicadas ao Patrimônio Cultural (LACAPC) pelos ensinamentos multidisciplinares, parcerias, contribuições e pausas para cafezinhos.

Agradeço à organização do Museu Paulista e à equipe de restauradores do Ateliê do Raul Carvalho por possibilitarem o desenrolar dessa pesquisa.

O presente trabalho foi realizado com apoio financeiro do Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico - Brasil (CNPq), sob o processo 131907/2021-2. Contou também com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001, sob o processo 88887.884965/2023-00.

Por fim, agradeço também à Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP) pelo financiamento do projeto temático “Coletar, identificar, processar, difundir: o ciclo curatorial e a produção do conhecimento” (processo 2017/07366 –1).

Resumo

Oscar Pereira da Silva é um dos nomes mais famosos entre os pintores do período neoclássico brasileiro do final do século 19 e começo do 20. Esse artista, que possuía um estilo de pintura pragmático, sempre atento aos detalhes e procurando se manter fidedigno com a realidade do que retratava em suas pinturas, desenvolveu uma grande fama ao contribuir para os acervos dos museus de São Paulo e de coleções privadas no começo do século 20. As obras que são destacados neste trabalho, “Desembarque de Pedro Álvares Cabral em Porto Seguro em 1500” (1900), “Fundação de São Paulo” (1907), “Príncipe Regente Dom Pedro e Jorge de Avilez a bordo da Fragata União” (1922) e “Sessão das cortes de Lisboa” (1922), todas pertencentes ao acervo do Museu Paulista, são expressões de uma contribuição importantíssima que o artista fez em sua profissão: a construção imagética de eventos históricos importantes para a Independência do Brasil e formação da República Brasileira.

Sob um olhar técnico-científico, essas pinturas foram estudadas com técnicas não invasivas e instrumentação portátil, garantindo a integridade das obras durante as análises, não precisando movê-las ou remover amostras para os seus estudos. Foram utilizadas as técnicas de imageamento de fotografia visível (VIS), fluorescência visível por irradiação ultravioleta (UV-Vis) e reflectografia de infravermelho (RIV), as quais revelaram restauros e intervenções, detalhes estilísticos do artista e esboços preparatórios que passavam despercebidos a olho nu. As técnicas espectroscópicas de fluorescência de raios X e Raman também permitiram a determinação da composição química dos pigmentos presentes nas telas, possibilitando estabelecer uma paleta de pigmentos mais provável para cada uma das pinturas. A partir deste conjunto de análises e com processamento dos dados por análise estatística multivariada (análise de componentes principais, ACP), foi possível destacar as semelhanças e diferenças entre as obras.

As informações obtidas neste trabalho somam-se às análises realizadas anteriormente e enriquecem ainda mais o conhecimento do artista e do seu processo criativo e produtivo. Espera-se, portanto, que a construção de uma base de dados cada vez mais robusta sobre o processo artístico de Oscar Pereira da Silva contribua para futuros estudos sobre esse artista por pesquisadores de diferentes áreas da ciência de patrimônio histórico.

Palavras chave: *Técnicas não invasivas; Fluorescência de Raios X; Espectroscopia Raman; Oscar Pereira da Silva; Museologia.*

Abstract

Oscar Pereira da Silva is one of the most famous artists among Brazilian neoclassical painters from the late 19th and early 20th centuries. This artist, with his pragmatic style of painting, was always attentive to detail and tried to remain faithful to the subject that he portrayed in his paintings. He developed a great reputation contributing to the collections of São Paulo's museums and private collections at the beginning of the 20th century. The paintings studied here " Pedro Álvares Cabral's Debarkation at Porto Seguro in 1500" (1900), "Foundation of São Paulo" (1907), "Prince regent Dom Pedro and Jorge de Avilez aboard the frigate União" (1922) and "Sessions of the Lisbon Court" (1922), all belonging to the collection of the Museu Paulista, are expressions of a very important contribution that the artist made during his work: the image construction of important historical events for the Independence of Brazil and the formation of the Brazilian Republic.

With a technical-scientific look, these paintings were studied with non-invasive techniques and portable instrumentation, guaranteeing their integrity during the analyses, since they didn't have to be moved or have samples removed for their studies. The imaging techniques of visible photography (VIS), visible fluorescence by ultraviolet irradiation (UVF) and infrared reflectography (IRR) revealed restorations and interventions, stylistic details of the artist and preparatory sketches that went unnoticed by the naked eye. The spectroscopic techniques X-ray fluorescence and Raman allowed the determination of the pigments' chemical composition present in the canvases, making it possible to establish the more probable palette of pigments for each one of the paintings. From this set of analyzes and with the data processing by multivariate statistical analysis (principal component analysis, PCA), it was possible to highlight the similarities and differences between the artworks.

The information obtained in this work adds to the analysis carried out previously and enriches even more the knowledge of the artist and his creative and productive process. Therefore, it's hoped that the construction of an even more robust database on Oscar Pereira da Silva's artistic process will contribute to future studies of his artworks by researchers from different areas of historical heritage science.

Keywords: Non-invasive techniques; X Ray Fluorescence; Raman Spectroscopy; Oscar Pereira da Silva; Museology.

Índice de abreviações

ACP	Análise de Componentes Principais
Corte	Sessão das cortes de Lisboa
CP	Componente principal
DDP	Diferença de Potencial
FRX	Fluorescência de Raios X
FRX-DE	Fluorescência de Raios X por Dispersão de Energia
Desembarque	Desembarque de Pedro Álvares Cabral em Porto Seguro em 1500
FCIV	Falsa cor por infravermelho
Fragata	Príncipe regente Dom Pedro e Jorge de Avilez a bordo da fragata União
Fundação	Fundação de São Paulo
GIMP	GNU Image Manipulation Program
ICE	Image Compositor Edit
IRR	Infrared Reflectography
NIR	Infravermelho próximo (Near Infrared)
OPS	Oscar Pereira da Silva
PCA	Principal Component Analysis
pFRX	Fluorescência de Raios X portátil
RIV	Reflectografia de Infravermelho
UV-Vis	Fluorescência Visível por irradiação Ultravioleta
UVF	Ultraviolet Visible Fluorescence
VIS	Fotografia Visível
XRF	X Ray Fluorescence

Índice de figuras

Figura 2.1 - Representação fotográfica da obra “Desembarque de Pedro Álvares Cabral em Porto Seguro em 1500”, 190 x 330 cm, pintada por Oscar Pereira da Silva e finalizada em 1900. Acervo do Museu Paulista. Foto: José Rosael (Museu Paulista/USP).	9
Figura 2.2 - Representação fotográfica da obra “Fundação de São Paulo”, 185 x 350 cm, pintada por Oscar Pereira da Silva em 1907. Acervo do Museu Paulista. Foto: José Rosael (Museu Paulista/USP).	11
Figura 2.3 - Representação fotográfica da obra “Príncipe Regente D. Pedro e Jorge de Avilez a bordo da fragata União”, 315 x 262 cm, pintada por Oscar Pereira da Silva em 1922. Acervo do Museu Paulista. Foto: José Rosael (Museu Paulista/USP).	13
Figura 2.4 - Representação fotográfica da obra “Sessão das cortes de Lisboa”, 315 x 265 cm, pintada por Oscar Pereira da Silva em 1922. Acervo do Museu Paulista. Foto: José Rosael (Museu Paulista/USP).	15
Figura 3.1 - Radiografia feita por Wilhelm Rontgen da mão de sua esposa, Anna Bertha Ludwig, publicado em 1895 na revista da Sociedade Física-Médica de Würzburg (GOODMAN, 1995).	20
Figura 3.2 - Espectro eletromagnético com a identificação da fonte de cada faixa radiativa, seus respectivos comprimentos de onda e frequências. (Adaptado de ANNUNZIATA, 2007)	20
Figura 3.3 - Efeito Compton observado ao irradiar um feixe de raios X, produzido para um tubo de molibdênio (Mo), sobre um cristal de calcita para diferentes ângulos de incidência (Adaptado de NAVE, 2023).	23
Figura 3.4 - Esquema ilustrativo da absorção, refração e reflexão (externa e inteira) de um feixe policromático por um material (WRIGHT, 1958).	25
Figura 3.5 - Desenho esquemático dos fenômenos possíveis de interação da luz com as camadas de uma pintura (pigmento e base) (Adaptado de WEINER, 1998).	28
Figura 3.6 - Relação da razão absorção total/espalhamento total, K/S , em escala logarítmica, e a reflectância percentual R (FELLER, 2001).	29
Figura 3.7 - Na sequência: Esquema representativo de singlete fundamental (S_0), singlete excitado (S_n) e tripleto (T_n), para $n > 0$ (Adaptado de OBANDO, 2012).	32
Figura 3.8 - Ilustração de curvas de energia molecular em função da distância entre núcleos de dois estados eletrônicos. Nestes, estão representados os seus respectivos níveis vibracionais e rotacionais (EISBERG, 1979).	32
Figura 3.9 - Diagrama de Franck-Condon esquematizando a transição entre orbitais eletrônicos, apresentando também uma transição entre níveis vibracionais (CHMYROV, 2010).	33
Figura 3.10 - Diagrama de Jablonski esquematizando as diferentes transições (radiativas e não radiativas) entre orbitais de diferentes multiplicidades (Adaptado de VALEUR, 2002).	34
Figura 3.11 - Gráfico com representação do Stokes shift, a diferença entre comprimentos de	37

onda de maior intensidade entre a radiação absorvida e a emitida por um material irradiado. Imagem retirada e adaptada de: zeiss-campus.magnet.fsu.edu.

- Figura 3.12 - Representação esquemática de um tubo de raios X (NARDELLI, 2012). 39
- Figura 3.13 - Espectros típicos de raios X produzido por um tubo com alvo de molibdênio (Mo) submetido a diferentes voltagens (Adaptado de JENKINS, 1999). 40
- Figura 3.14 - Representação esquemática do efeito Auger após a ionização da camada eletrônica K do átomo de Fe. O fóton emitido na transição entre as camadas L e K é absorvido por um elétron, causando sua expulsão. (Adaptado de POTTS, 1992) 41
- Figura 3.15 - Representação esquemática do efeito de fluorescência de raios X após a ionização da camada eletrônica K do átomo de Fe (Adaptado de POTTS, 1992). 41
- Figura 3.16 - Diagrama de energia das camadas eletrônicas e transições mais importantes. Ao lado é apresentado os números quânticos de cada camada energética (CESAREO, 2000). 45
- Figura 3.17 - Representação esquemática da geometria de excitação e produção de fluorescência de raios X de uma camada interna da amostra com um feixe monoenergético (NASCIMENTO FILHO, 1999). 46
- Figura 3.18 - Demonstração dos diferentes modos que a radiação pode interagir com uma amostra de chumbo de acordo com a energia dessa radiação. As discontinuidades sobre a curva do efeito fotoelétrico representam as energias de ligação das camadas eletrônicas do chumbo (Adaptado de CALLIGARO et al 2004). 47
- Figura 3.19 - Rendimento do efeito Auger (contínuo) e da fluorescência de raios X (pontilhado) para átomos com $Z < 120$ (Adaptado de PUGLISI, 2007). 48
- Figura 3.20 - Três modos de vibração para as moléculas de água e gás carbônico (Adaptado de DENT, 2005). 50
- Figura 3.21 - Representação de estiramento simétrico (ativo ao Raman) e estiramento antissimétrico (inativo ao Raman) para a molécula de CO₂ (Adaptado de WENZEL). 51
- Figura 3.22 - Diagrama mostrando a origem dos espalhamentos Anti-Stokes, Rayleigh e Stokes (Adaptado de Edinburgh Instruments). 53
- Figura 4.1 - Desenho esquemático da disposição de equipamentos para o imageamento de UV-Vis. 63
- Figura 4.2 - Desenho esquemático da disposição de equipamentos para o imageamento de VIS. 64
- Figura 4.3 - Desenho esquemático da disposição de equipamentos para o imageamento de RIV. 65
- Figura 4.4 - Medição de FRX-DE do ponto P60, preto, sobre a obra “Desembarque de Pedro Álvares Cabral em Porto Seguro em 1500”, pintado por Oscar Pereira da Silva em 1900. Acervo do Museu Paulista. 67
- Figura 4.5 - Espectro típico de FRX medido sobre o ponto P60, preto, na obra “Desembarque de Pedro Álvares Cabral em Porto Seguro em 1500”, pintado por Oscar Pereira da Silva em 1900. Acervo do Museu Paulista. As contagens altas de FRX de Ca, Zn e Pb possivelmente estão associadas aos pigmentos calcita, branco de zinco e branco de 67

chumbo. A coloração preta possivelmente é proveniente do pigmento preto de carvão misturado a um pigmento marrom à base de Fe, como o ocre.

Figura 4.6 - (a) Equipamento Raman utilizado para as medições, com as duas saídas de laser. (b) Medida com o laser 785nm sobre o ponto P15 (laranja) da obra “Sessões da corte de Lisboa”, pintado por Oscar Pereira da Silva em 1922. Acervo do Museu Paulista. 69

Figura 4.7 - Representação gráfica de escores (pontos de medição) e loading (elementos químicos) de pontos brancos medidos sobre a obra “Príncipe regente Dom Pedro e Jorge de Avilez a bordo da fragata União”, pintado por Oscar Pereira da Silva. Acervo do Museu Paulista. 71

Figura 5.1 - Imageamento sob luz visível da obra “Desembarque de Pedro Álvares Cabral em Porto Seguro em 1500”, pintada por Oscar Pereira da Silva em 1900. Acervo do Museu Paulista. Foto: J.Bittencourt (LACAPC/USP) 72

Figura 5.2 - Imageamento visível sob luz ultravioleta (UV-Vis) da obra “Desembarque de Pedro Álvares Cabral em Porto Seguro em 1500”, pintada por Oscar Pereira da Silva em 1900. Acervo do Museu Paulista. Foto: J.Bittencourt (LACAPC/USP). Identificações em vermelho indicam regiões com fluorescência avermelhada, associado ao pigmento vermelhão, enquanto identificações em branco indicam regiões com restauração. 73

Figura 5.3 - Seleção da imagem (a) VIS e (b) UV-Vis da areia da praia, que revelam que as pinceladas espessas são compostas por um pigmento que possui fluorescência esverdeada clara. Obra “Desembarque de Pedro Álvares Cabral em Porto Seguro em 1500”, pintada por Oscar Pereira da Silva em 1900. Acervo do Museu Paulista. 74

Figura 5.4 - Seleção de imagens (a) VIS e (b) UV-Vis das rochas na praia. Imagens revelam que regiões tidas como de mesma coloração, sob luz visível, são compostas de pigmentos diferentes, quando irradiadas por luz UV. Obra “Desembarque de Pedro Álvares Cabral em Porto Seguro em 1500”, pintada por Oscar Pereira da Silva em 1900. Acervo do Museu Paulista. 75

Figura 5.5 - Seleção das imagens (a) VIS e (b) UV-Vis das palmeiras e nuvens. Imageamento revela uma fluorescência rosada nas nuvens, podendo indicar o uso do pigmento branco de chumbo. Obra “Desembarque de Pedro Álvares Cabral em Porto Seguro em 1500”, pintada por Oscar Pereira da Silva em 1900 Acervo do Museu Paulista. 76

Figura 5.6 - Seleção da imagem (a) VIS e (b) UV-Vis da cena central da obra. Imageamento por UV-Vis revela uma fluorescência vermelha, indo de tons escuros até tons salmão, em diversos pontos vermelhos e rosas da cena. Obra “Desembarque de Pedro Álvares Cabral em Porto Seguro em 1500”, pintada por Oscar Pereira da Silva em 1900. Acervo do Museu Paulista. 77

Figura 5.7 - Imagem de Reflectografia de Infravermelho (RIV) da obra “Desembarque de Pedro Álvares Cabral em Porto Seguro em 1500”, pintada por Oscar Pereira da Silva em 1900. Acervo do Museu Paulista. 78

Figura 5.8 - Recorte da imagem RIV na qual é possível ver o quadriculamento feito sobre a tela anterior à pintura do cenário. Obra “Desembarque de Pedro Álvares Cabral em Porto Seguro em 1500”, pintada por Oscar Pereira da Silva em 1900. Acervo do Museu Paulista. 79

Figura 5.9 - Seleções da imagem RIV onde observam-se os esboços preparatórios e correções em: (a) indígena próximo ao observador e (b) na figura de Pedro Álvares Cabral, na cena central. Obra “Desembarque de Pedro Álvares Cabral em Porto Seguro em 1500”, 80

pintada por Oscar Pereira da Silva em 1900. Acervo do Museu Paulista.

Figura 5.10 - Recorte das imagens (a) VIS, (b) UV-Vis e (c) RIV da bandeira hasteada na praia revelam que o artista alterou a sua posição. Obra “Desembarque de Pedro Álvares Cabral em Porto Seguro em 1500”, pintada por Oscar Pereira da Silva em 1900. Acervo do Museu Paulista. 81

Figura 5.11 - Seleção das imagens (a) VIS e de (b) RIV da cena ao fundo revelam esboços preparatórios. Obra “Desembarque de Pedro Álvares Cabral em Porto Seguro em 1500”, pintada por Oscar Pereira da Silva em 1900. Acervo do Museu Paulista. 81

Figura 5.12 - Espectro FRX-DE medido no ponto P75 (marrom) medido na assinatura presente na obra “Desembarque de Pedro Álvares Cabral em Porto Seguro em 1500”, pintado por Oscar Pereira da Silva em 1900. Acervo do Museu Paulista. 82

Figura 5.13 - Imagem VIS com a identificação dos pontos selecionados para medições espectroscópicas FRX e Raman sobre a obra “Desembarque de Pedro Álvares Cabral em Porto Seguro em 1500”, pintada por Oscar Pereira da Silva em 1900. Acervo do Museu Paulista. 83

Figura 5.14 - Imagem de UV-Vis com a identificação dos pontos selecionados para medições espectroscópicas FRX e Raman sobre a obra “Desembarque de Pedro Álvares Cabral em Porto Seguro em 1500”, pintada por Oscar Pereira da Silva em 1900. Acervo do Museu Paulista. 84

Figura 5.15 - Imagem de RIV com a identificação dos pontos selecionados para medições espectroscópicas FRX e Raman sobre a obra “Desembarque de Pedro Álvares Cabral em Porto Seguro em 1500”, pintada por Oscar Pereira da Silva em 1900. Acervo do Museu Paulista. 84

Figura 5.16 - Gráfico de barras de contagens de raios X dos elementos (a) Pb e (b) Zn para todos os pontos medidos com a técnica FRX-DE sobre a obra “Desembarque de Pedro Álvares Cabral em Porto Seguro em 1500”, pintada por Oscar Pereira da Silva em 1900. Acervo do Museu Paulista. 85

Figura 5.17 - Gráfico de barras de contagens de raios X do elemento Ca para todos os pontos medidos pela técnica FRX-DE sobre a obra “Desembarque de Pedro Álvares Cabral em Porto Seguro em 1500”, pintada por Oscar Pereira da Silva em 1900. Acervo do Museu Paulista. 86

Figura 5.18 - Espectro Raman do ponto P78 medido sobre a base de preparação na obra “Desembarque de Pedro Álvares Cabral em Porto Seguro em 1500”, pintada por Oscar Pereira da Silva em 1900. Acervo do Museu Paulista. 87

Figura 5.19 - Espectros Raman de pontos de diferentes tonalidades, P27 (amarelo), P31 (laranja), e P25 (rosa), apresentam a banda característica de branco de chumbo em 1045cm^{-1} . Medições feitas sobre a “Desembarque de Pedro Álvares Cabral em Porto Seguro em 1500”, pintada por Oscar Pereira da Silva em 1900. Acervo do Museu Paulista. 87

Figura 5.20 - Espectros Raman dos pontos P6 (rosa) e P13 (azul) que apresentam bandas intensas de calcita, em 1083cm^{-1} . Medições feitas sobre a “Desembarque de Pedro Álvares Cabral em Porto Seguro em 1500”, pintada por Oscar Pereira da Silva em 1900. Acervo do Museu Paulista. 88

Figura 5.21 - Espectros Raman dos pontos P59 e P61, azuis, apresentam a banda de gesso 88

em 1004cm^{-1} . Medições feitas sobre a “Desembarque de Pedro Álvares Cabral em Porto Seguro em 1500”, pintada por Oscar Pereira da Silva em 1900. Acervo do Museu Paulista.

Figura 5.22 - (a) Gráfico de barras de contagens de raios X do elemento Ba para todos os pontos medidos pela técnica FRX-DE e (b) espectros Raman dos pontos P3 (cinza), P9 (marrom) e P37 (verde), que apresentam a banda característica de sulfato de bário em 984cm^{-1} . Medições feitas sobre a “Desembarque de Pedro Álvares Cabral em Porto Seguro em 1500”, pintada por Oscar Pereira da Silva em 1900. Acervo do Museu Paulista. 89

Figura 5.23 - Espectros Raman de pontos amarelos e verdes que apresentam bandas características do pigmento amarelo de estrôncio em 865 e 893cm^{-1} . Medições feitas sobre a “Desembarque de Pedro Álvares Cabral em Porto Seguro em 1500”, pintada por Oscar Pereira da Silva em 1900. Acervo do Museu Paulista. 90

Figura 5.24 - Gráfico de barras de contagens de raios X do elemento Cd para todos os pontos medidos pela técnica FRX-DE sobre a obra “Desembarque de Pedro Álvares Cabral em Porto Seguro em 1500”, pintada por Oscar Pereira da Silva em 1900. Acervo do Museu Paulista. 91

Figura 5.25 - Gráfico de barras de contagens de raios X do elemento Fe para todos os pontos medidos pela técnica FRX-DE sobre a obra “Desembarque de Pedro Álvares Cabral em Porto Seguro em 1500”, pintada por Oscar Pereira da Silva em 1900. Acervo do Museu Paulista. 91

Figura 5.26 - Gráfico de barras de contagens de raios X do elemento Hg para todos os pontos medidos pela técnica FRX-DE sobre a obra “Desembarque de Pedro Álvares Cabral em Porto Seguro em 1500”, pintada por Oscar Pereira da Silva em 1900. Acervo do Museu Paulista. 92

Figura 5.27 - Espectros Raman dos pontos rosa claro (P25) e rosas escuros (P80 e P81) apresentam as bandas características do pigmento vermelhão em 248 e 229cm^{-1} . Medições feitas sobre a obra “Desembarque de Pedro Álvares Cabral em Porto Seguro em 1500”, pintada por Oscar Pereira da Silva em 1900. Acervo do Museu Paulista. 93

Figura 5.28 - Gráfico de barras de contagens de raios X do elemento Mn para todos os pontos medidos pela técnica FRX-DE sobre a obra “Desembarque de Pedro Álvares Cabral em Porto Seguro em 1500”, pintada por Oscar Pereira da Silva em 1900. Acervo do Museu Paulista. 94

Figura 5.29 - Espectros Raman de pontos azuis que apresentam bandas que se assemelham as bandas características do pigmento azul da Prússia, em 2135cm^{-1} . Medições feitas sobre a obra “Desembarque de Pedro Álvares Cabral em Porto Seguro em 1500”, pintada por Oscar Pereira da Silva em 1900. Acervo do Museu Paulista. 95

Figura 5.30 - Espectros Raman de pontos azul (P21) e verde escuro (P44) que apresentam uma banda característica de azul ultramarino sintético, em torno de 545cm^{-1} . Medições feitas sobre a obra “Desembarque de Pedro Álvares Cabral em Porto Seguro em 1500”, pintada por Oscar Pereira da Silva em 1900. Acervo do Museu Paulista. 96

Figura 5.31 - Gráfico de barras de contagens de raios X do elemento Cr para todos os pontos medidos pela técnica FRX-DE sobre a obra “Desembarque de Pedro Álvares Cabral em Porto Seguro em 1500”, pintada por Oscar Pereira da Silva em 1900. Acervo do Museu Paulista. 96

Figura 5.32 - Gráfico de barras de contagens de raios X dos elementos (a) Cu e (b) As para 97

todos os pontos medidos pela técnica FRX-DE sobre a obra “Desembarque de Pedro Álvares Cabral em Porto Seguro em 1500”, pintada por Oscar Pereira da Silva em 1900. Acervo do Museu Paulista.

Figura 5.33 - Espectro Raman dos pontos P53 (preto), P63 (marrom) e P65 (cinza) apresentam bandas características de preto de carvão em 1325 e 1580 cm^{-1} . Medições feitas sobre a obra “Desembarque de Pedro Álvares Cabral em Porto Seguro em 1500”, pintada por Oscar Pereira da Silva em 1900. Acervo do Museu Paulista. 98

Figura 5.34 - Gráfico de barras de contagens de raios X do elemento P para todos os pontos medidos pela técnica FRX-DE sobre a obra “Desembarque de Pedro Álvares Cabral em Porto Seguro em 1500”, pintada por Oscar Pereira da Silva em 1900. Acervo do Museu Paulista. 99

Figura 5.35 - Imagem de Reflectografia de Infravermelho (RIV) da obra “Fundação de São Paulo”, pintada por Oscar Pereira da Silva em 1907. Acervo do Museu Paulista. Identificações em vermelho indicam regiões com indícios de repintura. 100

Figura 5.36 - Seleção da imagem de RIV onde é possível ver traços do quadriculamento feito pelo artista, anterior à pintura da obra “Fundação de São Paulo”, pintada por Oscar Pereira da Silva em 1907. Acervo do Museu Paulista. 101

Figura 5.37 - Seleção da imagem de RIV evidencia diversas correções de esboço sobre a posição da perna de um indígena sentado na cena. Obra “Fundação de São Paulo”, pintada por Oscar Pereira da Silva em 1907. Acervo do Museu Paulista. 101

Figura 5.38 - Seleção da imagem (a) VIS e de (b) RIV da cena central revela personagens similares nas versões antiga e final da cena, identificados por círculos de cores iguais. Obra “Fundação de São Paulo”, pintada por Oscar Pereira da Silva em 1907. Acervo do Museu Paulista. 102

Figura 5.39 - Cena central da imagem por RIV onde é possível ver a redução do nível do horizonte, indicado com as flechas vermelha, horizonte antigo, e azul, horizonte final. Obra “Fundação de São Paulo”, pintada por Oscar Pereira da Silva em 1907. Acervo do Museu Paulista. 103

Figura 5.40 - Espectro FRX-DE medido no ponto P60 (marrom) medido na assinatura presente na obra “Fundação de São Paulo”, pintado por Oscar Pereira da Silva em 1907. Acervo do Museu Paulista. 104

Figura 5.41 - Imagem VIS com a identificação dos pontos selecionados para medições espectroscópicas FRX e Raman sobre a obra “Fundação de São Paulo”, pintada por Oscar Pereira da Silva em 1907. Acervo do Museu Paulista. 105

Figura 5.42 - Imagem de RIV com a identificação dos pontos selecionados para medições espectroscópicas FRX e Raman sobre a obra “Fundação de São Paulo”, pintada por Oscar Pereira da Silva em 1907. Acervo do Museu Paulista. 105

Figura 5.43 - Gráfico de barras de contagens de raios X do elemento Pb para todos os pontos medidos pela técnica FRX-DE sobre a obra “Fundação de São Paulo”, pintada por Oscar Pereira da Silva em 1907. Acervo do Museu Paulista. 106

Figura 5.44 - Gráfico de barras de contagens de raios X do elemento Ca para todos os pontos medidos pela técnica FRX-DE sobre a obra “Fundação de São Paulo”, pintada por Oscar Pereira da Silva em 1907. Acervo do Museu Paulista. 107

- Figura 5.45 - Gráfico de barras de contagens de raios X dos elementos (a) Zn e (b) Ba para todos os pontos medidos pela técnica FRX-DE sobre a obra “Fundação de São Paulo”, pintada por Oscar Pereira da Silva em 1907. Acervo do Museu Paulista. 108
- Figura 5.46 - Espectros Raman dos pontos P3 (marrom), P34 (laranja) e P59 (amarelo) apresentam as bandas características do pigmento amarelo de cromo. Medições feitas sobre a obra “Fundação de São Paulo”, pintada por Oscar Pereira da Silva em 1907. Acervo do Museu Paulista. 109
- Figura 5.47 - Espectros Raman de pontos verdes claros, P1, P5 e P36, apresentam as bandas características de amarelo de zinco em 343, 872, 892 e 941 cm^{-1} . Medições feitas sobre a obra “Fundação de São Paulo”, pintada por Oscar Pereira da Silva em 1907. Acervo do Museu Paulista. 109
- Figura 5.48 - Gráfico de barras de contagens de raios X dos elementos Hg para todos os pontos medidos pela técnica FRX-DE sobre a obra “Fundação de São Paulo”, pintada por Oscar Pereira da Silva em 1907. Acervo do Museu Paulista. 110
- Figura 5.49 - Gráfico de barras de contagens de raios X do elemento Fe para todos os pontos medidos pela técnica FRX-DE sobre a obra “Fundação de São Paulo”, pintada por Oscar Pereira da Silva em 1907. Acervo do Museu Paulista. 111
- Figura 5.50 - Gráfico de barras de contagens de raios X do elemento Mn para todos os pontos medidos pela técnica FRX-DE sobre a obra “Fundação de São Paulo”, pintada por Oscar Pereira da Silva em 1907. Acervo do Museu Paulista. 112
- Figura 5.51 - Gráfico de barras de contagens de raios X do elemento Co para todos os pontos medidos pela técnica FRX-DE sobre a obra “Fundação de São Paulo”, pintada por Oscar Pereira da Silva em 1907. Acervo do Museu Paulista. 113
- Figura 5.52 - Gráfico de barras de contagens de raios X dos elementos (a) Cu e (b) As para todos os pontos medidos pela técnica FRX-DE sobre a obra “Fundação de São Paulo”, pintada por Oscar Pereira da Silva em 1907. Acervo do Museu Paulista. 114
- Figura 5.53 - Gráfico de barras de contagens de raios X do elemento P para todos os pontos medidos pela técnica FRX-DE sobre a obra “Fundação de São Paulo”, pintada por Oscar Pereira da Silva em 1907. Acervo do Museu Paulista. 115
- Figura 5.54 - Imagem de Reflectografia de Infravermelho (RIV) da obra “Príncipe regente Dom Pedro e Jorge de Avilez a bordo da fragata União”, pintada por Oscar Pereira da Silva em 1922. Acervo do Museu Paulista. Regiões indicadas em vermelho identificam esboços preparatórios feitos a grafite/carvão. Regiões circuladas em verde apresentam indícios de repintura. 116
- Figura 5.55 - Seleção da imagem de RIV onde é possível ver o quadriculamento feito pelo artista. Obra “Príncipe regente Dom Pedro e Jorge de Avilez a bordo da fragata União”, pintada por Oscar Pereira da Silva em 1922. Acervo do Museu Paulista. 117
- Figura 5.56 - Seleção da imagem de RIV revelou esboços preparatórios e correções desses desenhos feitos pelo artista, como no contorno do rosto do marinheiro. Obra “Príncipe regente Dom Pedro e Jorge de Avilez a bordo da fragata União”, pintada por Oscar Pereira da Silva em 1922. Acervo do Museu Paulista. 118
- Figura 5.57 - Seleção das imagens (a) VIS e de (b) RIV revelam indícios de repinturas feita pelo artista (remoção do chapéu e a cobertura de uma faixa cruzando as costas). Obra 119

“Príncipe regente Dom Pedro e Jorge de Avilez a bordo da fragata União”, pintada por Oscar Pereira da Silva em 1922. Acervo do Museu Paulista.

Figura 5.58 - Seleção da imagem de RIV revela adição do parapeito da fragata após a pintura da cena. A técnica RIV também mostra a assinatura do artista e a data de finalização de forma nítida. Obra “Príncipe regente Dom Pedro e Jorge de Avilez a bordo da fragata União”, pintada por Oscar Pereira da Silva em 1922. Acervo do Museu Paulista. 119

Figura 5.59 - Espectro FRX-DE medido no ponto P1 (marrom) medido na assinatura presente na obra “Príncipe regente Dom Pedro e Jorge de Avilez a bordo da fragata União”, pintado por Oscar Pereira da Silva em 1922. Acervo do Museu Paulista. 120

Figura 5.60 - Imagem VIS com a identificação dos pontos selecionados para medições espectroscópicas FRX e Raman sobre a obra “Príncipe regente Dom Pedro e Jorge de Avilez a bordo da fragata União”, pintada por Oscar Pereira da Silva em 1922. Acervo do Museu Paulista. 121

Figura 5.61 - Imagem por RIV com a identificação dos pontos selecionados para medições espectroscópicas FRX e Raman sobre a obra “Príncipe regente Dom Pedro e Jorge de Avilez a bordo da fragata União”, pintada por Oscar Pereira da Silva em 1922. Acervo do Museu Paulista. 122

Figura 5.62 - Gráfico de barras de contagens de raios X dos elementos (a) Zn e (b) Ba para todos os pontos medidos pela técnica FRX-DE sobre a obra “Príncipe regente Dom Pedro e Jorge de Avilez a bordo da fragata União”, pintada por Oscar Pereira da Silva em 1922. Acervo do Museu Paulista. 123, 124

Figura 5.63 - Gráfico de barras de contagens de raios X do elemento Pb para todos os pontos medidos pela técnica FRX-DE sobre a obra “Príncipe regente Dom Pedro e Jorge de Avilez a bordo da fragata União”, pintada por Oscar Pereira da Silva em 1922. Acervo do Museu Paulista. 124

Figura 5.64 - Espectro Raman dos pontos de base de preparação P6, P12 e P28. Medições feitas sobre a obra “Príncipe regente Dom Pedro e Jorge de Avilez a bordo da fragata União”, pintada por Oscar Pereira da Silva em 1922. Acervo do Museu Paulista. 125

Figura 5.65 - Espectros Raman dos pontos P40 (amarelo), P47 (verde) e P81 (laranja) apresentam as bandas características do pigmento amarelo de cromo em 338, 360, 372, 403 e 841 cm^{-1} . Medições feitas sobre a obra “Príncipe regente Dom Pedro e Jorge de Avilez a bordo da fragata União”, pintada por Oscar Pereira da Silva em 1922. Acervo do Museu Paulista. 125

Figura 5.66 - Gráfico de barras de contagens de raios X do elemento Cr para todos os pontos medidos pela técnica FRX-DE sobre a obra “Príncipe regente Dom Pedro e Jorge de Avilez a bordo da fragata União”, pintada por Oscar Pereira da Silva em 1922. Acervo do Museu Paulista. 126

Figura 5.67 - Espectros Raman dos pontos P21 (bege), P17 e P71 (laranjas) apresentam bandas vibracionais desconhecidas. Medições feitas sobre a obra “Príncipe regente Dom Pedro e Jorge de Avilez a bordo da fragata União”, pintada por Oscar Pereira da Silva em 1922. Acervo do Museu Paulista. 126

Figura 5.68 - Gráfico de barras de contagens de raios X do elemento Fe para todos os pontos medidos pela técnica FRX-DE sobre a obra “Príncipe regente Dom Pedro e Jorge de Avilez a bordo da fragata União”, pintada por Oscar Pereira da Silva em 1922. Acervo do Museu Paulista. 127

Paulista.

Figura 5.69 - Espectro Raman do ponto vermelho P31, que apresenta as bandas características de vermelho de Marte em 223, 288, 405 e 611 cm^{-1} . Medição feita sobre a obra “Príncipe regente Dom Pedro e Jorge de Avilez a bordo da fragata União”, pintada por Oscar Pereira da Silva em 1922. Acervo do Museu Paulista. 128

Figura 5.70 - Gráfico de barras de contagens de raios X do elemento Hg para todos os pontos medidos pela técnica FRX-DE sobre a obra “Príncipe regente Dom Pedro e Jorge de Avilez a bordo da fragata União”, pintada por Oscar Pereira da Silva em 1922. Acervo do Museu Paulista. 128

Figura 5.71 - Gráfico de barras de contagens de raios X do elemento Co para todos os pontos medidos pela técnica FRX-DE sobre a obra “Príncipe regente Dom Pedro e Jorge de Avilez a bordo da fragata União”, pintada por Oscar Pereira da Silva em 1922. Acervo do Museu Paulista. 129

Figura 5.72 - Imagem de Reflectografia de Infravermelho (RIV) da obra “Sessão das cortes de Lisboa”, pintada por Oscar Pereira da Silva em 1922. Acervo do Museu Paulista. Regiões circuladas em vermelho apresentam esboços preparatórios feitos a grafite/carvão. 131

Figura 5.73 - Seleção da imagem de RIV revela os traços de quadriculamento da tela, anterior à pintura do cenário. Obra “Sessão das cortes de Lisboa”, pintada por Oscar Pereira da Silva em 1922. Acervo do Museu Paulista. 132

Figura 5.74 - Seleção da imagem de RIV evidencia que o artista desenhos linhas de perspectiva de fundo (conectando os arcos das janelas). Obra “Sessão das cortes de Lisboa”, pintada por Oscar Pereira da Silva em 1922. Acervo do Museu Paulista. 132

Figura 5.75 - Seleção da imagem RIV revela traços de esboços preparatórios sobre os personagens mais próximos ao observador. Obra “Sessão das cortes de Lisboa”, pintada por Oscar Pereira da Silva em 1922. Acervo do Museu Paulista. 133

Figura 5.76 - Seleção da imagem RIV revela correções de esboços preparatórios em elementos da cena. Obra “Sessão das cortes de Lisboa”, pintada por Oscar Pereira da Silva em 1922. Acervo do Museu Paulista. 133

Figura 5.77 - Imageamento de RIV revela alguns indícios de repintura da obra feita pelo artista. Obra “Sessão das cortes de Lisboa”, pintada por Oscar Pereira da Silva em 1922. Acervo do Museu Paulista. 134

Figura 5.78 - Espectro FRX-DE medido no ponto P1 (marrom) medido na assinatura presente na obra “Sessão das cortes de Lisboa”, pintado por Oscar Pereira da Silva em 1922. Acervo do Museu Paulista. 135

Figura 5.79 - Imagem VIS com a identificação dos pontos selecionados para medições espectroscópicas FRX e Raman sobre a obra “Sessão das cortes de Lisboa”, pintada por Oscar Pereira da Silva em 1922. Acervo do Museu Paulista. 136

Figura 5.80 - Imagem de RIV com a identificação dos pontos selecionados para medições espectroscópicas FRX e Raman sobre a obra “Sessão das cortes de Lisboa”, pintada por Oscar Pereira da Silva em 1922. Acervo do Museu Paulista. 137

Figura 5.81 - Gráfico de barras de contagens de raios X dos elementos (a) Zn e (b) Ba para todos os pontos medidos pela técnica FRX-DE sobre a obra “Sessão das cortes de Lisboa”, 138

pintada por Oscar Pereira da Silva em 1922. Acervo do Museu Paulista.

Figura 5.82 - Gráfico de barras de contagens de raios X do elemento Pb para todos os pontos medidos pela técnica FRX-DE sobre a obra “Sessão das cortes de Lisboa”, pintada por Oscar Pereira da Silva em 1922. Acervo do Museu Paulista. 139

Figura 5.83 - Espectros Raman dos pontos P23 (verde), P41 (branco) e P61 (azul) apresentam a banda característica de branco de chumbo em aproximadamente 1050 cm^{-1} . Medições feitas sobre a obra “Sessão das cortes de Lisboa”, pintada por Oscar Pereira da Silva em 1922. Acervo do Museu Paulista. 139

Figura 5.84 - Gráfico de barras de contagens de raios X do elemento Ca para todos os pontos medidos pela técnica FRX-DE sobre a obra “Sessão das cortes de Lisboa”, pintada por Oscar Pereira da Silva em 1922. Acervo do Museu Paulista. 140

Figura 5.85 - Espectros Raman dos pontos P2 (marrom), P33 (amarelo), P60 (verde) e P78 (laranja) apresentam as bandas características de amarelo de cromo. Medições feitas sobre a obra “Sessão das cortes de Lisboa”, pintada por Oscar Pereira da Silva em 1922. Acervo do Museu Paulista. 140

Figura 5.86 - Gráfico de barras de contagens de raios X do elemento Fe para todos os pontos medidos pela técnica FRX-DE sobre a obra “Sessão das cortes de Lisboa”, pintada por Oscar Pereira da Silva em 1922. Acervo do Museu Paulista. 141

Figura 5.87 - Espectros Raman dos pontos vermelhos P21 e P74 que apresentaram bandas vibracionais características do pigmento sintético vermelho de Marte. Medições feitas sobre a obra “Sessão das cortes de Lisboa”, pintada por Oscar Pereira da Silva em 1922. Acervo do Museu Paulista. 141

Figura 5.88 - Espectros Raman dos pontos P11 (rosa), P35 (vermelho) e P36 (bege) apresentam as bandas características do pigmento vermelhão. Medições feitas sobre a obra “Sessão das cortes de Lisboa”, pintada por Oscar Pereira da Silva em 1922. Acervo do Museu Paulista. 142

Figura 5.89 - Gráfico de barras de contagens de raios X do elemento Mn para todos os pontos medidos pela técnica FRX-DE sobre a obra “Sessão das cortes de Lisboa”, pintada por Oscar Pereira da Silva em 1922. Acervo do Museu Paulista. 143

Figura 5.90 - Gráfico de barras de contagens de raios X do elemento Co para todos os pontos medidos pela técnica FRX-DE sobre a obra “Sessão das cortes de Lisboa”, pintada por Oscar Pereira da Silva em 1922. Acervo do Museu Paulista. 143

Figura 5.91 - Espectros Raman dos pontos azuis P4 e P5 apresentam a banda vibracional característica de azul ultramarino sintético em 545 cm^{-1} . Medições feitas sobre a obra “Sessão das cortes de Lisboa”, pintada por Oscar Pereira da Silva em 1922. Acervo do Museu Paulista. 144

Figura 5.92 - Gráfico de barras de contagens de raios X do elemento Br para todos os pontos medidos pela técnica FRX-DE sobre a obra “Sessão das cortes de Lisboa”, pintada por Oscar Pereira da Silva em 1922. Acervo do Museu Paulista. 145

Figura 5.93 - Espectros Raman dos pontos pretos P6, P8 e P46 apresentam a banda vibracional característica do pigmento azul índigo, em 1574 cm^{-1} . Medições feitas sobre a obra “Sessão das cortes de Lisboa”, pintada por Oscar Pereira da Silva em 1922. Acervo do Museu Paulista. 146

Figura 5.94 - Espectros Raman dos pontos verdes P76 e P82 não apresentam bandas características de nenhum pigmento amarelo à base de Cr. Medições feitas sobre a obra “Sessão das cortes de Lisboa”, pintada por Oscar Pereira da Silva em 1922. Acervo do Museu Paulista.	147
Figura 5.95 - Gráfico de barras de contagens de raios X do elemento P para todos os pontos medidos pela técnica FRX-DE sobre a obra “Sessão das cortes de Lisboa”, pintada por Oscar Pereira da Silva em 1922. Acervo do Museu Paulista.	148
Figura 5.96 - Representação gráfica da correlação entre as variáveis originais (elementos químicos) e as componentes principais para a análise de pontos amarelos nas quatro obras de OPS.	150
Figura 5.97 - Representação gráfica da posição das variáveis (loadings) e das medições (scores) em relação às duas primeiras componentes principais para a análise das medições sobre pontos amarelos nas quatro obras de OPS, explicando 53,2% da informação original. A inicial nos pontos nomeia cada uma das obras: D (Desembarque), F (Fundação), C (Corte) e P (Fragata, ou Príncipe) de Oscar Pereira da Silva. Acervo do Museu Paulista.	151
Figura 5.98 - Representação gráfica da correlação entre as variáveis originais (elementos químicos) e as componentes principais para a análise de pontos vermelhos nas quatro obras de OPS.	153
Figura 5.99 - Representação gráfica da posição das variáveis (loadings) e das medições (scores) em relação à segunda e terceira componentes principais para a análise das medições sobre pontos vermelhos nas quatro obras de OPS, explicando 33,7% da informação original. A inicial nos pontos nomeia cada uma das obras: D (Desembarque), F (Fundação), C (Corte) e P (Fragata, ou Príncipe) de Oscar Pereira da Silva. Acervo do Museu Paulista.	154
Figura 5.100 - Representação gráfica da posição das variáveis (loadings) e das medições (scores) em relação às duas primeiras componentes principais para a análise das medições sobre pontos vermelhos nas quatro obras de OPS, explicando 56,8% da informação original. A inicial nos pontos nomeia cada uma das obras: D (Desembarque), F (Fundação), C (Corte) e P (Fragata, ou Príncipe) de Oscar Pereira da Silva. Acervo do Museu Paulista.	155
Figura 5.101 - Representação gráfica da correlação entre as variáveis originais (elementos químicos) e as componentes principais para a análise de pontos azuis nas quatro obras de OPS.	156
Figura 5.102 - Representação gráfica da posição das variáveis (loadings) e das medições (scores) em relação à segunda e terceira componentes principais para a análise das medições sobre pontos azuis nas quatro obras de OPS, explicando 32,1% da informação original. A inicial nos pontos nomeia cada uma das obras: D (Desembarque), F (Fundação), C (Corte) e P (Fragata, ou Príncipe) de Oscar Pereira da Silva. Acervo do Museu Paulista.	157

Índice de tabelas

Tabela 5.1 - Matriz de correlação entre os elementos químicos considerados para a ACP dos pontos amarelos das quatro obras.	150
Tabela 5.2 - Matriz de correlação entre os elementos químicos considerados para a ACP dos pontos vermelhos das quatro obras.	153
Tabela 5.3 - Matriz de correlação entre os elementos químicos considerados para a ACP dos pontos azuis das quatro obras.	156
Tabela 5.4 - Tabela sistematizando os pigmentos sugeridos como constituintes da paleta das quatro obras de OPS. Na sequência, principais elementos detectados por FRX-DE, principais bandas Raman identificadas, a composição química do pigmento, período de utilização e presença nas obras.	159, 160

Sumário

1. Introdução	1
2. O artista: Oscar Pereira da Silva	6
2.1. Obra Desembarque - “Desembarque de Pedro Álvares Cabral em Porto Seguro em 1500”, de 1900	7
2.2. Obra Fundação - “Fundação de São Paulo”, de 1907	10
2.3. Obra Fragata - “Príncipe Regente Dom Pedro e Jorge de Avilez a bordo da fragata União”, de 1922	12
2.4. Obra Corte - “Sessão das cortes de Lisboa”, de 1922	14
2.5. Estudos anteriores das obras de Oscar Pereira da Silva	15
3. Fundamentação teórica	18
3.1. Revisão histórica do espectro eletromagnético	18
3.2. Propriedades da radiação	21
3.3. Interação da radiação com a matéria	22
3.3.1. Espalhamento Rayleigh e Compton	22
3.3.2. Efeito fotoelétrico	23
3.3.3. Radiação visível	24
3.3.3.1. Lei de Absorção e Teoria de Kubelka-Munk	26
3.3.4. Radiação ultravioleta	30
3.3.4.1. Fluorescência visível por irradiação ultravioleta (UV-Vis)	37
3.3.5. Radiação X	38
3.3.5.1. Modelos atômicos e linhas espectrais	42
3.3.5.2. Fluorescência de raios X (FRX)	46
3.3.6. Espalhamento Raman	49
3.4. Análise estatística multivariada	54
3.4.1. Análise de componentes principais (ACP)	55
4. Equipamentos e metodologias	62
4.1. Técnicas de imageamento	62

4.1.1. Fotografia de fluorescência visível por irradiação ultravioleta (UV-Vis) ...	62
4.1.2. Fotografia visível (VIS)	63
4.1.3. Reflectografia de infravermelho (RIV)	64
4.2. Técnicas espectroscópicas	65
4.2.1. Fluorescência de raios X por dispersão de energia (FRX-DE)	65
4.2.2. Espectroscopia Raman	68
4.3. Análise de componentes principais (ACP)	69
5. Resultados e discussão	72
5.1. Desembarque de Pedro Álvares Cabral em Porto Seguro em 1500	72
5.1.1. Análises de imageamento: VIS e UV-Vis	72
5.1.2. Análises de imageamento: RIV	77
5.1.3. Análises espectroscópicas	82
5.2. Fundação de São Paulo	100
5.2.1. Análises de imageamento: RIV	100
5.2.2. Análises espectroscópicas	103
5.3. Príncipe regente Dom Pedro e Jorge de Avilez a bordo da fragata União, 1922 .	116
5.3.1. Análises de imageamento: RIV	116
5.3.2. Análises espectroscópicas	120
5.4. Sessão das cortes de Lisboa	131
5.4.1. Análises de imageamento: RIV	131
5.4.2. Análises espectroscópicas	134
5.5. Análise estatística multivariada das quatro obras	149
6. Conclusão	161
Referências	164
Apêndices	173

1. Introdução

O começo das vertentes de estudo de patrimônio histórico cultural data do século 17 e 18, quando os países europeus, principalmente a Inglaterra, passavam por uma estabilidade econômica e crescimento de fronteiras intelectuais (LYNCH *et al.*, 1968). Do século 17 até o final do século 19, as principais formas de análise de objetos culturais eram através de estudos químicos (GLASCOCK, 2008). Com o descobrimento das linhas espectrais no começo do século 19, houve um crescente interesse em desenvolver um espectroscópio que fosse capaz de ajudar na caracterização de objetos de estudo, chamado de fotômetro de chama (EDWARDS, 2023). Com o desenvolvimento teórico acerca da natureza da luz, o descobrimento dos raios X por Roentgen em 1895, descobrimento da radioatividade por Becquerel em 1896 e o estabelecimento da teoria atômica no começo do século 20, foram introduzidas técnicas analíticas baseadas em propriedades atômicas e nucleares.

Estudos experimentais realizados entre 1913 e 1914 por H.G. J. Moseley permitiram determinar e correlacionar transições eletrônicas para a camada K para diferentes elementos, uma vez que as energias de transição dependem das energias de ligações dos elétrons nas camadas eletrônicas. Estes estudos abriram a possibilidade de desenvolvimento da primeira técnica espectroscópica para a identificação dos elementos químicos nos materiais, sendo a origem da fluorescência de raios X.

A descoberta dos nêutrons em 1932, por James Chadwick, abre também um novo tipo de análise espectroscópica, agora do tipo nuclear, onde é possível investigar os materiais por Análise de Ativação de Nêutrons (NAA), técnica criada em 1936 e melhor elaborada para o estudo de bens arqueológicos em 1956 (GLASCOCK, 2008). A ampliação das técnicas analíticas de análise de materiais de patrimônio cultural permitiu que cerca de dez anos depois fossem publicadas as primeiras análises de Fluorescência de Raios X (FRX), onde ressalta-se a possibilidade de sua aplicação na área de arqueologia com instrumentação portátil (BOWMAN *et al.*, 1969).

O crescente desenvolvimento de técnicas analíticas para a caracterização de materiais e sua aplicação para o estudo de sítios arqueológicos e objetos do patrimônio cultural motivou grandes museus a criarem seus próprios laboratórios de pesquisa, como é o caso do Centro de Pesquisa e Restauração dos Museus da França (C2RMF), inaugurado em 1931 (VIEIRA *et al.*, 2012). Além disso, faculdades também inauguraram laboratórios dedicados a esses estudos e ao desenvolvimento de novos equipamentos que otimizassem e melhorassem as pesquisas. Na década de 50 foi criado o termo Arqueometria para definir a ciência composta

por profissionais de diferentes áreas (historiadores, engenheiros, químicos, físicos, etc) focada em análises de patrimônios históricos culturais (GLASCOCK, 2008; ARTIOLI, *et al.*, 2010). Com isso, também passaram a ocorrer encontros periódicos e foram fundadas associações nacionais e internacionais entre pesquisadores da área, incentivando e disseminando os desenvolvimentos dentro da área de Arqueometria.

A partir da década de 70 houve o desenvolvimento de instrumentações digitais e a consequente padronização de técnicas e resultados. Isso possibilitou garantir uma maior precisão de análise com softwares mais sofisticados e acessíveis, aumentando o investimento em técnicas analíticas portáteis (VIEIRA *et al.*, 2012; CESAREO *et al.*, 2022). Esse período de investimento tecnológico engloba também o desenvolvimento de detectores especializados para cada faixa do espectro eletromagnético. Isso possibilitou, portanto, a melhora de técnicas de imageamento como a Reflectografia de Infravermelho (RIV), fotografias técnicas (luz visível, reflectografia e fluorescência visível com radiação ultravioleta, etc) e Radiografia Computadorizada (ROGALSKI, 2012; MASONER, 2023). No Brasil, essa vertente de pesquisa teve início na década de 90, quando pesquisadores do Laboratório de Física Nuclear Aplicada do Instituto de Física da Universidade Estadual de Londrina (LFNA/UEL) se interessaram na capacidade de aplicação da tomografia e da fluorescência de raios X por dispersão de energia (FRX-DE) na área de arqueometria (APPOLONI *et al.*, 2007). Entre 2002 e 2003, o LFNA desenvolveu o primeiro sistema portátil de fluorescência de raios X (pFRX) para aplicação na área de arqueometria e passou a sistematicamente utilizá-lo para o estudo de variados objetos dos acervos culturais brasileiros (APPOLONI, *et al.*, 2003; COSTA, *et al.*, 2004; APPOLONI, *et al.*, 2005).

Dentro de uma década após a importação destes estudos para o Brasil, a área de arqueometria rapidamente se disseminou entre os grupos de pesquisa das universidades brasileiras. Trabalhos acerca da aplicação de espectroscopia Raman ao patrimônio cultural passaram a ser desenvolvidos pelo Laboratório de Espectroscopia Molecular do Instituto de Química da USP (FARIA *et al.*, 2002) e estudos de amostras de pinturas foram realizadas pelo Laboratório de Ciência da Conservação (LACICOR), da Escola de Belas Artes da Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG) (LOPES, *et al.*, 2001). Aplicações e construção de um sistema de feixe iônico externo para o estudo de bens culturais foram desenvolvidos pelo Grupo de Física Aplicada com Aceleradores (GFAA) do Instituto de Física da USP (RIZZUTTO *et al.*, 2005; RIZZUTTO *et al.*, 2007). Na Universidade Federal do Rio de Janeiro, um sistema pFRX também foi projetado e desenvolvido pelo Laboratório de Instrumentação Nuclear (LIN) (CALZA, 2007). Apesar de o grupo de GFAA trabalhar com análises e estudos de objetos do

patrimônio cultural em parceria com os museus de São Paulo e da USP desde 2003, somente em 2012 criou-se oficialmente a parceria do Instituto de Física e os Museus da USP através do Núcleo Apoio à Pesquisa de Física Aplicada ao Estudo do Patrimônio Artístico e Cultural (NAP-FAEPAH - <https://portal.if.usp.br/faepah/>). Esta colaboração tem como objetivo estudar o acervo histórico e cultural associado à USP através de técnicas não invasivas, não destrutivas e com equipamentos portáteis. Alguns anos depois, em 2017, o grupo do Instituto de Física ganhou um espaço físico exclusivo para o Laboratório de Arqueometria e Ciências Aplicadas ao Patrimônio Cultural (LACAPC - <https://portal.if.usp.br/arqueometria/pt-br/>).

Essa interface entre ciências exatas e humanas abriu a possibilidade de estudar e caracterizar obras de artistas brasileiros utilizando de técnicas, em sua maior parte, não invasivas e portáteis. Os pintores da época classicista, Victor Meirelles, Almeida Júnior, Rodolfo Amoedo e Pedro Américo tiveram obras icônicas investigadas por técnicas espectroscópicas, como FRX-DE, e técnicas de imageamento, como fluorescência visível por ultravioleta (UV-Vis), reflectografia de infravermelho (RIV) e falsa cor por infravermelho (FCIR) (CALZA *et al.*, 2007; CALZA, 2007; CALZA *et al.*, 2010a; FELIX *et al.*, 2021; FREITAS, 2022; PIMENTA, *et al.*, 2023; CAMPOS *et al.*, 2023). Foram propostas também as análises de artistas da virada do século 19 para o 20 e pintores da época moderna, como foi o caso dos pintores Benedito Calixto, Candido Portinari, Eliseu Visconti, Di Cavalcanti, Anita Malfatti, Oscar Pereira da Silva, entre outros (FARIA *et al.*, 1999; CALZA *et al.*, 2010b; ROSADO, 2011; CAMPOS *et al.* 2014; CAMPOS, 2015; RODRIGUES, 2022).

Dentro desse trabalho multidisciplinar, é importante destacar que as pesquisas desenvolvidas propõem aprofundar os conhecimentos sobre os artistas e suas obras e colaborar com os processos de restauro dos bens culturais. As investigações, particularmente com uso de técnicas não invasivas, têm possibilitado revelar o processo criativo do artista, o estado de conservação do objeto estudado, a presença de intervenções antigas e determinar a composição química da paleta utilizada e, com isso, contribuir na discussão sobre as medidas apropriadas para a sua restauração e conservação (APPOLONI *et al.*, 2013; RODRIGUEZ *et al.*, 2020; CAMPOS *et al.*, 2023).

Objetivo

O presente trabalho tem por objetivo fazer um estudo sistemático de obras históricas e de grande valor cultural do artista Oscar Pereira da Silva, pertencentes ao acervo do Museu Paulista. Este estudo leva em consideração investigações anteriores de obras do Oscar Pereira,

as quais iniciaram o banco de dados de caracterização do seu estilo artístico através de técnicas de imageamento e espectroscópicas (Campos, *et al.*, 2014).

As obras aqui selecionadas foram analisadas enquanto estavam em processo de restauro para a reinauguração do museu em setembro de 2022¹. Esses estudos puderam ser feitos após a remoção do verniz das obras, pois algumas técnicas de análise mais superficiais apresentam resultados melhores se os pigmentos estiverem expostos, isso é, sem estarem sobrepostos pela camada de verniz.

A análise feita com o uso da combinação de técnicas de imageamento e espectroscópicas, que atuam de forma complementar uma à outra, permitirá contribuir para a melhor caracterização dos objetos em estudo, determinando o processo criativo do artista e a sua paleta de pigmentos mais provável. Espera-se também poder contribuir para futuras discussões de historiadores, restauradores e conservadores que queiram aprofundar os conhecimentos sobre a vida e obra de Oscar Pereira da Silva.

As atividades realizadas para atingir os objetivos propostos são descritas nesta dissertação, que se divide em quatro segmentos principais. No primeiro, é apresentada a história de formação acadêmica do artista e sua consolidação como pintor histórico, tendo grande renome no polo cultural que foi São Paulo no começo do século 20. Discute-se também sobre a relevância das quatro obras escolhidas. É apresentado o impacto social que estas tiveram durante a construção imagética da história de independência e formação da República Brasileira, ressaltando a participação de figuras paulistas. Por fim, nesta seção são discutidas pesquisas anteriores feitas com abordagem multidisciplinar sobre obras do artista, a fim de fundamentar discussões posteriores.

No segundo segmento são apresentadas as bases teóricas das técnicas de imageamento e de análises espectroscópicas. É feita uma revisão histórica sobre o descobrimento do espectro eletromagnético, da natureza dualista da luz, apresentação de fundamentos básicos para a discussão das técnicas. São visitados conceitos importantes para as técnicas de imageamento, como o efeito de fluorescência por irradiação ultravioleta, uma introdução à teoria das cores e combinação entre fenômenos ópticos (reflexão, absorção e transmissão) para explicar o efeito de reflectância observado sob luz visível e infravermelho e a apresentação de diferentes fenômenos de espalhamento possíveis de ocorrer. A seguir, é apresentada uma explicação teórica sobre a produção de raios X, seu efeito na matéria e a fundamentação da fluorescência de raios X. São apresentados conceitos teóricos importantes sobre estados vibracionais da matéria para explicar a espectroscopia Raman e, por fim, discute-se a motivação do uso de

¹ As análises ocorreram no atelier de restauro entre os meses de dezembro de 2021 e maio de 2022.

análise estatística multivariada e o desenvolvimento matricial para a Análise de Componentes Principais (ACP).

Após a discussão da teoria, são apresentadas as metodologias e os equipamentos utilizados. As técnicas de imageamento escolhidas foram Fluorescência Visível por Irradiação Ultravioleta (UV-Vis), Fotografia sob Luz Visível (VIS) e Reflectografia de Infravermelho (RIV). As técnicas espectroscópicas são Fluorescência de Raios X por Dispersão de Energia (FRX-DE) e Espectroscopia Raman.

No último capítulo são apresentados e discutidos os resultados obtidos para as obras individualmente. Ao longo da discussão são ressaltadas semelhanças e diferenças observadas entre as pinturas, possibilitando criar uma percepção de como era o processo criativo de Oscar Pereira da Silva, desde a primeira camada de preparação até pigmentos incomuns utilizados e decisões de correção feitas durante a confecção das obras. Ao final do capítulo, é apresentada a análise por componentes principais sobre os dados de FRX-DE medidos nas quatro obras. Dado o grande volume de medições, a discussão de ACP é focada na sistematização de pigmentos amarelos, vermelhos e azuis, contribuindo para a identificação de semelhanças e diferenças entre as paletas das obras.

2. O artista: Oscar Pereira da Silva

Oscar Pereira da Silva (OPS), nascido em 1867 na cidade de São Fidélis, Rio de Janeiro, iniciou seus estudos em 1880-82 na Academia Imperial de Belas Artes, na capital do estado fluminense, onde foi aluno de mestres brasileiros, como Victor Meirelles, Zeferino da Costa, José Maria de Medeiros, entre outros. Enquanto estudante na Academia Imperial, OPS desenvolveu, sob influência de seus professores e mestres, um estilo artístico neoclássico com construção muito rigorosa e pragmática, focado em temas histórico nacionalistas, de caráter monumental, em favor de uma construção de um imaginário patriótico (FORMICO, 2012).

Em 1887, após um conflito interno entre os professores da Academia Imperial de Belas Artes (que discutiram entre premiar Oscar Pereira ou Belmiro de Almeida), OPS foi premiado com uma viagem de estudos à Europa. Esse prêmio era tido como a maior honra para os alunos da Academia Imperial, pois possibilitava ao aluno adentrar nas escolas de artes das capitais de Roma ou Paris para elevar seus estudos sob a tutela de mestres acadêmicos europeus. Esse prêmio era considerado de fundamental importância para o progresso dos artistas brasileiros, dando maior reconhecimento ao seu trabalho.

OPS foi o último aluno a ganhar essa premiação, podendo usufruir dela apenas a partir de 1890. Isso porque a decisão da Academia causou tanta controvérsia que foi necessária a intervenção da Princesa Isabel para encerrar a discussão, que optou, em 1888, por anular o prêmio. Então, com a mudança do período Imperial para a República, após apelar ao novo governo vigente para que reconsiderassem a anulação, Oscar Pereira teve sua premiação restituída e ficou até 1895 estudando em Paris, sob os ensinamentos de Jean-Léon Gérôme e Léon Bonnat, professores da École des Beaux-Arts (FORMICO, 2012).

Ao retornar da França em 1895, Oscar Pereira optou por se mudar do Rio de Janeiro para o mais recente centro político, artístico e cultural da época, São Paulo. Essa mudança ocorreu por dois motivos: em decorrência das inimizades que ficaram instauradas na Academia Imperial, no Rio, devido o impasse de sua premiação, e porque, com a virada da República, São Paulo passava por uma rápida transformação devido à riqueza advinda da cafeicultura paulista e da chegada de imigrantes.

A partir desse ano, até seu falecimento em 1939, Oscar Pereira desenvolveu as suas atividades artísticas na capital São Paulo, produzindo obras importantíssimas pautadas na representação pictórica de eventos históricos e de figuras políticas importantes. No final do século 19 e começo do século 20 houve o interesse em contar a história da proclamação da República através de feitos de personagens paulistas, associando a estes uma postura triunfalista e

construindo, assim, uma nova forma de contar a história do Brasil de forma que estivesse fortemente associada à história de São Paulo (LIMA JR, 2015).

Dentro da temática acadêmica histórica produzida por Oscar Pereira, serão estudadas neste trabalho quatro pinturas de grandes dimensões: "Desembarque de Pedro Álvares Cabral em Porto Seguro em 1500", referenciada a partir daqui como Desembarque, finalizada em 1900, "Fundação de São Paulo", referenciada como Fundação, finalizada em 1907, "Sessão das cortes de Lisboa" e "Príncipe Regente Dom Pedro e Jorge de Avilez a bordo da fragata União", referenciadas como Corte e Fragata, ambas finalizadas em 1922.

Enquanto as duas primeiras obras foram produzidas de forma autônoma pelo artista e vendidas posteriormente ao Museu Paulista, as duas últimas foram encomendadas especificamente pelo então gestor do museu, Afonso d'Escagnolle Taunay, para serem expostas no Salão de Honra do Museu, em frente a obra icônica "Independência ou Morte!", de Pedro Américo, durante a comemoração do centenário da independência, em 1922 (LIMA JR, 2015).

A importância histórica das pinturas de OPS está no seu grande valor para a construção do imaginário histórico dos eventos importantes do nosso país. A vasta quantidade de obras, deste artista, presentes em acervos paulistas associados à Universidade de São Paulo, servem de grande motivação para o estudo e caracterização das obras de um dos maiores pintores academicistas brasileiros.

2.1. Obra Desembarque - "Desembarque de Pedro Álvares Cabral em Porto Seguro em 1500", de 1900

Após a sua chegada na cidade de São Paulo, em 1896, OPS rapidamente conquistou um espaço privilegiado entre as personalidades culturais, intelectuais e políticas da cidade, assumindo o cargo de professor na escola Liceu de Artes e Ofícios. Deste momento em diante, OPS passou a ter seu trabalho amplamente reconhecido pelas instituições culturais e pela população, realizando diversas obras sob encomenda, ou feitas de forma autônoma para serem vendidas posteriormente, para instituições municipais e acervos particulares (MONTEIRO, 2012).

Apesar do reconhecimento de suas habilidade, foi com a tela "Desembarque de Pedro Álvares Cabral em Porto Seguro em 1500", também conhecida como "Descobrimento do Brasil", finalizada em 1900 e comprada pelo governo e enviada ao Museu Paulista em 1902, que OPS ganhou sua maior visibilidade. A tela Desembarque, apresentada na figura 2.1, é uma

recriação do evento de descobrimento do Brasil, quando Pedro Álvares Cabral desembarcou no território que, mais tarde, se tornou no estado da Bahia. A obra possui dimensões de 190 cm de altura por 330 cm de comprimento e pertence à coleção do Museu Paulista sob o código de acervo 1-19217-0000-0000 (MUSEU PAULISTA, 2023).

Como a pintura de contexto histórico era tida como um gênero de muito valor cultural, por combinar retrato e paisagem envolvido em uma narrativa, ter essa obra de grandes dimensões e de extrema importância para a história brasileira exposta no Museu Paulista, representou um passo muito importante na carreira do artista, abrindo novas oportunidades de expor obras suas em acervos de instituições importantes pela cidade de São Paulo.



Figura 2.1 - Representação fotográfica da obra “Desembarque de Pedro Álvares Cabral em Porto Seguro em 1500”, 190 x 330 cm, pintada por Oscar Pereira da Silva e finalizada em 1900. Acervo do Museu Paulista. Foto: José Rosael (Museu Paulista/USP).

2.2. Obra Fundação - "Fundação de São Paulo", de 1907

Devido ao crescimento de São Paulo como um polo econômico, graças ao crescimento do comércio de café, a cidade fez um amplo investimento em seu poder político e em sua projeção cultural, incentivando produções artísticas e literárias. No começo do século 20 as instituições culturais, históricas e geográficas da capital paulista incentivaram a criação de um conceito de que a história do Brasil estava intrinsecamente conectada à história de São Paulo. Para isso, muitas obras que contribuíram para esse imaginário histórico foram agregadas aos acervos dos museus paulistas, para serem então apresentadas ao grande público e ajudarem a construir uma memória coletiva e oficial (MONTEIRO, 2012).

Após o grande prestígio que OPS recebeu por ter pintado a obra Desembarque e sabendo do interesse das instituições políticas e culturais paulista em criar uma representação grandiosa da história paulista, o artista decidiu elaborar de forma autônoma uma representação imagética do momento da fundação da cidade de São Paulo.

Esta obra, que levou quase um ano para ser completada e foi finalizada em 1907, contou com muitas pesquisas históricas feitas pelo artista. OPS tinha o intuito de criar uma representação que fosse condizente com os interesses das elites paulistas e expressasse a grandiosidade do marco de criação do centro urbano de São Paulo (MONTEIRO, 2012). Na representação produzida na pintura Fundação (figura 2.2), evidencia-se o contato entre as diferentes culturas através da missa realizada pelos jesuítas na terra onde será fundada a capital paulista.

Esta e outras obras do artista foram expostas em 1907, sendo a pintura Fundação muito bem recebida pelo público e pela crítica. No entanto, a obra só foi adquirida pelo estado em 1909 para compor o acervo da Pinacoteca de São Paulo, sendo transferida para a coleção do Museu Paulista em 1929.

Possui dimensões de 185 cm de largura por 350 cm de altura e está catalogada no acervo do Museu Paulista sobre o código 1-19028-0000-0000. (MUSEU PAULISTA, 2023)



Figura 2.2 - Representação fotográfica da obra “Fundação de São Paulo”, 185 x 350 cm, pintada por Oscar Pereira da Silva em 1907. Acervo do Museu Paulista. Foto: José Rosael (Museu Paulista/USP)

2.3. Obra Fragata - "Príncipe Regente Dom Pedro e Jorge de Avilez a bordo da fragata União", de 1922

Uma vez consolidada a produção artística de OPS, duas novas telas foram encomendadas pelo gestor do Museu Paulista, Afonso Taunay. Essas pinturas, a Fragata e a Corte, tinham o propósito de representar dois episódios importantes precedentes à declaração de independência de 7 de setembro de 1822. Para a produção dessas telas, o artista, em conjunto com Taunay, realizaram estudos para recriar os cenários mais fidedignos possíveis à história. O posicionamento dessas duas pinturas no Salão de Honra do Museu foi planejado, para que se criasse uma narrativa linear entre os eventos que desencadearam a proclamação da independência representada na obra de Pedro Américo (LIMA JR, 2015).

A primeira obra, Fragata, representa o evento que ocorreu no dia 8 de fevereiro de 1822, data em que as tropas portuguesas foram expulsas do Rio de Janeiro pelo príncipe D. Pedro. Essa expulsão ocorreu como consequência de um desentendimento entre o príncipe e as cortes de Lisboa, após D. Pedro II recusar voltar para Portugal em 9 de janeiro de 1822. Esse dia, que ficou conhecido como o dia do “Fico”, desencadeou uma sequência de conflitos que culminaram na expulsão das tropas em fevereiro de 1822, representada na obra de OPS, na figura 2.3. Esse marco ficou conhecido como um dos eventos mais importantes que ocorreram próximo a emancipação política do Brasil, visto como uma representação da “luta da colônia contra a metrópole” (LIMA JR, 2015).

A obra possui dimensões de 262 cm de largura por 315 cm de altura e está catalogada sob código 1-19545-0000-0000 no acervo do Museu Paulista. (MUSEU PAULISTA, 2023)



Figura 2.3 - Representação fotográfica da obra “Príncipe Regente D. Pedro e Jorge de Avilez a bordo da fragata União”, 315 x 262 cm, pintada por Oscar Pereira da Silva em 1922. Acervo do Museu Paulista. Foto: José Rosael (Museu Paulista/USP)

2.4. Obra Corte - "Sessão das Cortes de Lisboa", de 1922

A obra Corte, apresentada na figura 2.4, representa um encontro datado de 9 de maio de 1822 em um salão das cortes de Lisboa e o conflito entre os deputados brasileiros e portugueses. Historicamente há uma discrepância sobre o assunto representado nesta sessão da corte em documentos históricos angariados e escritos por Afonso Taunay (LIMA JR, 2015). Esta representação poderia ser uma discussão sobre o pagamento ou não das mercês concedidas pelo rei D. João VI no Diário das Cortes Portuguesas ou uma discussão entre Antônio Carlos de Andrada (casaco marrom) e Borges Carneiro (casaco azul) acerca da não “recolonização do Brasil”.

Apesar de não ter sido determinado o verdadeiro motivo da discussão representado nesta pintura, a história escolhida para se contar na obra de OPS é a de que personagens brasileiros, com destaque ao paulista Antônio Carlos, foram até a sessão das Cortes em Lisboa para se opor ao partido recolonizador que tinha intenções de voltar as medidas opressivas ao país. Essa escolha de narração foi proposta do projeto elaborado por Taunay, para o Museu Paulista, de exaltar a atuação dos paulistas no processo de Independência do país (LIMA JR, 2015).

Assim, a combinação das duas telas de 1922, Fragata e Corte, ajudou a construir uma narrativa que realça como os feitos brasileiros, mas principalmente os paulistas, contribuíram para a Independência do Brasil.

A obra Corte possui dimensões de 265 cm de largura por 315 cm de altura e está catalogada no acervo do Museu Paulista sob o código 1-19546-0000-0000. (MUSEU PAULISTA, 2023)



Figura 2.4 - Representação fotográfica da obra “Sessão das cortes de Lisboa”, 315 x 265 cm, pintada por Oscar Pereira da Silva em 1922. Acervo do Museu Paulista. Foto: José Rosael (Museu Paulista/USP)

2.5. Estudos anteriores das obras de Oscar Pereira da Silva

Um estudo sobre duas obras de OPS que pertencem ao acervo da Pinacoteca do Estado de São Paulo, “Hora da Música”, finalizada em 1901, e “Autorretrato”, finalizada em 1936

(PINACOTECA, 2023) foram realizadas pelo grupo de pesquisadores do Instituto de Física e pela Escola Politécnica da Universidade de São Paulo e foi publicada em 2014 por Campos e colaboradores (CAMPOS, *et al.*, 2014). Essas obras foram investigadas com técnicas de imageamento (RIV, fotografias UV-Vis e de iluminação tangencial) e com a técnica espectroscópica de FRX-DE, revelando etapas importantes do processo criativo do artista e a paleta cromática destas obras.

Ambas as telas apresentam um quadriculamento inicial, para auxiliar na construção da pintura final, esboços preparatórios do cenário e desenhos subjacentes, possivelmente com grafite, e correções feitas durante a confecção das obras, traços estes que não são evidentes a olho nú. Outros resultados de imageamento tangencial revelaram relevos e pinceladas produzidas sobre a tela. Particularmente, foi possível observar a localização de regiões que passaram por restauração e intervenção, características evidenciadas pela técnica UV-Vis.

A paleta de pigmentos sugerida no trabalho de 2014 indica a presença de pigmentos brancos à base de cálcio (Ca), bário (Ba), zinco (Zn) e chumbo (Pb). Entre esses, foi indicado o uso branco de zinco (ZnO) e branco de chumbo ($2PbCO_3$, $Pb(OH)_2$) como pigmentos presentes nas bases de preparação das telas, com uma maior concentração de branco de chumbo na base da tela “Hora da música” (1901), enquanto na obra “Autorretrato” (1936), também foi indicado o uso de calcita ($CaCO_3$) como pigmento presente na base de preparação. Nesta mesma obra, discutiu-se que as contagens de FRX de Ca também pode estar associada ao pigmento preto de osso (C , $Ca_3(PO_4)_2$).

Entre os pigmentos amarelos sintéticos, foi sugerido o uso de amarelo de cádmio (CdS), podendo aparecer carregado com Zn e/ou Ba na composição, e amarelo de estrôncio ($SrCrO_4$). Também foi levantada a hipótese do uso de amarelo de cromo ($PbCrO_4$), amarelo de zinco ($ZnCrO_4$) e amarelo de bário ($BaCrO_4$). O pigmento vermelhão (HgS) foi identificado apenas na obra de 1901, enquanto pigmentos amarelos, vermelhos e marrons a base de ferro (Fe), como os pigmentos ocres e umbra, foram sugeridos como presentes em ambas as obras.

Sobre a obra de 1936, foi indicado o uso de azul de manganês ($BaSO_4$, $Ba_3(MnO_4)_2$), enquanto na obra de 1901, foram indicados azul de cobalto (CoO , Al_2O_3), azul cerúleo (CoO , SnO_2), roxo de Han ($BaCuSi_2O_6$) (ou azul de Han - $BaCuSi_4O_{10}$). Verde de cobalto (CoO , $5H_2O$) foi indicado como possibilidade em ambas as obras, enquanto verde de Scheele

$(Cu(AsO_2)_2)$, verde esmeralda $(Cu(CH_3COO).3Cu(AsO_2)_2)$ e/ou verde veronese $(Cu_3(AsO_4)_2.4H_2O)$ foram indicados apenas para a obra de 1901.

Por fim, a presença abundante do elemento Fe sobre todos os pontos medidos nas duas obras, em regiões de diferentes colorações, também sugeriu o uso dos pigmentos azul da Prússia $(Fe_4(Fe[CN]_6)_3)$, verde Hooker $(C_3OH_{18}FeN_3O_6.Na)$ e preto de ferro (Fe_3O_4) . Deve-se ressaltar que todas estas atribuições de pigmentos foram baseadas na determinação e sistematização dos elementos químicos nos diferentes pontos medidos nas obras.

A paleta de pigmentos e processos criativos determinados no artigo de 2014 nas duas obras de OPS, ajudou a fundamentar a discussão do presente trabalho, pois possibilitou fazer um comparativo entre obras do artista finalizadas em datas próximas às estudadas anteriormente e, assim, definir traços estilísticos e paletas características de acordo com o período destas obras.

3. Fundamentação teórica

3.1. Revisão histórica do espectro eletromagnético

Antes do século 17, não havia uma descrição apropriada que explicasse a natureza da luz. Não havia sequer a compreensão sobre a existência de um amplo espectro eletromagnético, uma vez que se tinha conhecimento apenas da luz visível, e de forma puramente heurística. Até que Isaac Newton inaugurasse os estudos sobre a decomposição da luz através de um conjunto de prismas em 1666, tudo que se compreendia acerca da luz e da sua interação com a matéria eram as suas propriedades de reflexão e refração. Para descrever esses eventos, inspirado na teoria atomista grega, Newton defendia que a luz só poderia ser de natureza corpuscular, pois se movia apenas em linha reta (NEWTON, 1704).

Embora ao longo do final do século 17 e século 18, outros grandes nomes da revolução científica como René Descartes, Robert Hook e Christiaan Hyugens, defendessem que a luz era na verdade uma onda e que também era capaz de explicar os eventos de reflexão e refração, a hipótese corpuscular de Newton permaneceu em alta até o final do século 18.

Em 1801, a discussão sobre a natureza ondulatória foi revisitada quando Thomas Young pôde verificar o comprimento de onda de um feixe de luz através da experiência de fenda dupla. A partir desse momento, pôde-se explicar com sucesso os eventos de interferência, difração e polarização da luz (YOUNG, 1802). Com as repercussões desse experimento, em 1850 firmou-se a teoria ondulatória como a correta com a verificação de que a luz se propaga em meio aquoso com uma velocidade menor do que quando se propaga no ar, o que contradiz a previsão feita pela teoria corpuscular de Newton, motivando o seu descarte por completo.

Paralelo ao estabelecimento da teoria ondulatória, outras faixas do espectro eletromagnético foram descobertas. Em 1800, William Herschel mediu a temperatura das faixas do espectro visível após decompor a luz com um prisma, e verificou que a região além da faixa do vermelho, onde não se observava luz, possuía uma temperatura maior do que a faixa do vermelho. Assim, Herschel descobriu a faixa do infravermelho (OLIVEIRA *et al.*, 2014).

Em 1801, inspirado pelo trabalho de Herschel, Johann Ritter descobriu a faixa do ultravioleta de forma similar, submetendo amostras de cloreto de prata de papel fotográfico às diferentes faixas da luz visível. Ele tinha conhecimento de que o papel escurecia mais rápido quando irradiado com luz azul do que com luz vermelha, então decidiu testar para além da faixa do violeta visível. Com o escurecimento mais rápido do papel em uma região onde não tinha luz visível, Ritter descobriu a faixa do ultravioleta próximo (BERG, 2008). Essas descobertas

abrangeram a compreensão do espectro eletromagnético, motivando a procura, posteriormente, de radiação com diferentes frequências.

A partir de 1820 começou-se a ter o desenvolvimento e a compreensão sobre fenômenos causados pelo eletromagnetismo de materiais, quando Hans Christian Oersted descobriu que correntes elétricas produzem campos magnéticos. Em 1845, Michael Faraday descobriu que a polarização de uma luz viajando através de um material transparente sofreria alterações, se fosse exposta a um campo magnético (Efeito Faraday) (BELENDEZ, 2023).

Com o desenvolvimento matemático da teoria de campos eletromagnéticos, ao estudar o comportamento de ondas teóricas sob o efeito de um campo externo, James Clerk Maxwell observou que a velocidade teórica dessas ondas era igual a velocidade da luz, teorizando assim que a própria luz seria uma onda eletromagnética (ZAJONC, 1995). A partir disso, pôde-se prever outras faixas de radiação eletromagnética com frequências mais baixas que o infravermelho, que foram verificadas por Heinrich Hertz em 1886 e 1887, nomeando-as de ondas de rádio e microondas.

Menos de dez anos depois, em 1895, Wilhelm Röntgen descobriu um novo tipo de radiação, com frequência maior que ultravioleta, chamada de raios X, enquanto estudava raios catódicos em tubos de Crookes. Durante um experimento onde submetia um circuito isolado em uma balão de vácuo a altas tensões, coberto com papelão preto para não haver interferência da luz externa, Röntgen percebeu um foco de luz esverdeado sobre uma placa de platinocianeto de bário a cerca de um metro de distância do tubo. Percebendo que essa radiação desconhecida era capaz de atravessar materiais, se debruçou sobre experimentos com essa nova descoberta e dentro de 2 meses submeteu um artigo para a revista da Sociedade Física-Médica de Würzburg (GOODMAN, 1995). Neste, foi publicado o primeiro imageamento feito com raios X, uma radiografia da mão de sua esposa, Anna Bertha Ludwig (figura 3.1). Resgates históricos indicam que experimentos de passagem de corrente dentro de tubos de vidro parcialmente à vácuo, datados desde o século 18, produziram radiações desconhecidas (raios X), passando despercebidas em alguns casos (ANDERSON, 1945).

E por fim, completando o espectro eletromagnético como conhecemos hoje (Figura 3.2), os raios gama foram descobertos em 1900 por Paul Villard enquanto estudava a radiação emitida pelo átomo de rádio. Embora ele reconhecesse que a energia detectada no decaimento radioativo do átomo fosse maior do que as energias vistas para decaimentos beta e alfa do rádio, (descobertos em 1896 e 1899 por Henri Becquerel e Ernest Rutherford, respectivamente), Villard não nomeou a nova radiação. Apenas em 1903 Rutherford decidiu nomeá-la como radiação gama e em 1914, após uma sequência de experimentos que

evidenciou que a radiação não era uma partícula com carga e que era capaz de ser refletida por superfícies de cristais, foi provado que a radiação gama se tratava de fato de uma faixa do espectros eletromagnético com energia maior do que a faixa do raios X (GERWARD *et al.*, 2000).

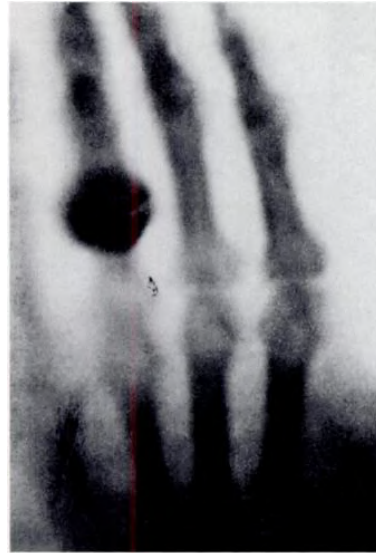


Figura 3.1 - Radiografia feita por Wilhelm Rontgen da mão de sua esposa, Anna Bertha Ludwig, publicado em 1895 na revista da Sociedade Física-Médica de Würzburg (GOODMAN, 1995).

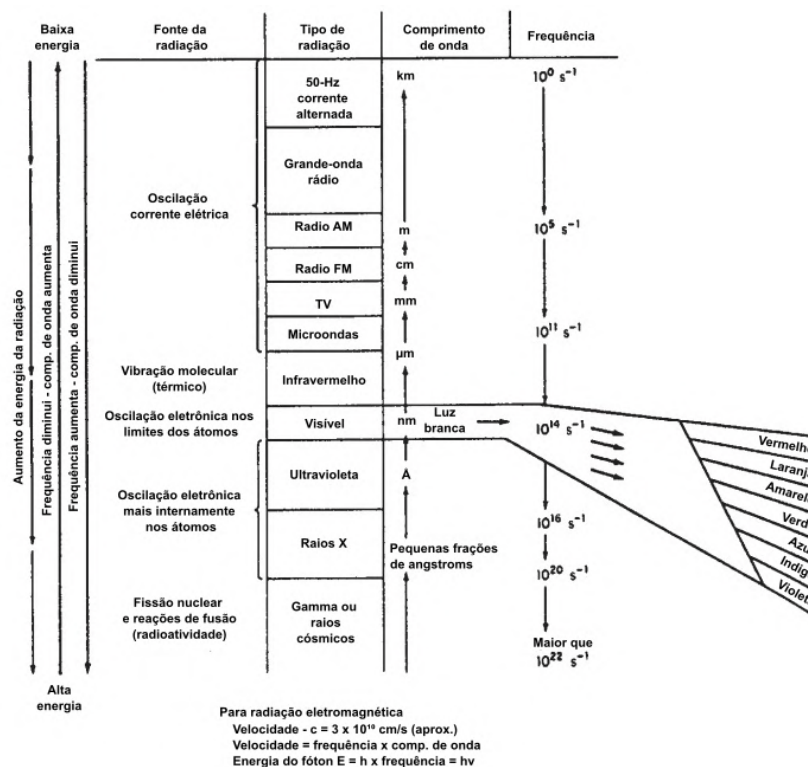


Figura 3.2 - Espectro eletromagnético com a identificação da fonte de cada faixa radiativa, seus respectivos comprimentos de onda e frequências (Adaptado de ANNUNZIATA, 2007).

Em 1901 a discussão sobre a verdadeira natureza da radiação ressurgiu quando Planck sugeriu que a energia do espectro de radiação emitido pelos átomos do corpo negro era quantizada. Planck postulou que a frequência da radiação emitida pelo corpo negro dependia diretamente da frequência de oscilação dos átomos desse corpo emissor. Embora isso tenha possibilitado resolver a catástrofe ultravioleta (EISBERG *et al.*, 1979), essa quantização da radiação só foi definitivamente aceita em 1905 quando Albert Einstein baseou-se nela para explicar o fenômeno do efeito fotoelétrico, discutido com mais detalhes na sessão de Raios X (EISBERG *et al.*, 1979).

Com a compreensão de que a radiação atua como um corpúsculo sem massa e sem carga, inicialmente chamado de “quanta de energia” e posteriormente definido como “fóton”, Louis de Broglie hipotetizou que toda a matéria possui uma natureza ondulatória em 1824 a partir de uma generalização da equação da energia relativística de Einstein (WEINBERGER, 2006). Em 1827, Clinton Joseph Davisson e Lester Halbert Germer conduziram um experimento de difração de feixe de elétrons, comprovando por fim a hipótese da dualidade da matéria e da luz (CALBICK, 1963).

3.2. Propriedades da radiação

O fóton é uma partícula fundamental, desprovida de massa e carga, com spin 1, que carrega a menor quantia de energia possível associada à sua fonte, o *quanta*. Essa energia, derivada da expressão de energia relativística, é definida pela relação abaixo

$$E = pc = h\nu = \frac{hc}{\lambda} \quad (1)$$

onde h é a constante de Planck, ν , λ e p são, respectivamente, a frequência, o comprimento de onda e o momento relativístico, propriedades associadas a este fóton.

Para o caso mais geral, um feixe luminoso policromático, que é uma combinação de diferentes comprimentos de onda λ_i , é composto por um número quantizado de pequenos pacotes com energias $h\nu_i$ que se propagam no vácuo com velocidade c e apresentam comportamento ondulatório. Assim que esse feixe encontra a matéria, esses fótons podem interagir com ela de forma corpuscular, transferindo totalmente sua energia, ou seu momento, para as moléculas, elétrons ou prótons dessa matéria.

As consequências dessa interação dependerão da estrutura eletrônica e molecular que a matéria possui e da energia que o fóton carrega, podendo ocasionar diferentes tipos de espalhamento, ser parcialmente ou completamente absorvido ou simplesmente atravessar a matéria sem deixar rastros. As radiações mais energéticas, raios gama, raios X e radiação ultravioleta, possuem a propriedade de interferirem nas ligações elementares da matéria, alterando os estados quânticos nucleares, no caso da radiação gama, e alterando os estados quânticos eletrônicos do elemento, no caso de raios X e UV. Dessa forma, essas são chamadas de radiações ionizantes.

A radiação da faixa visível, de energia mediana, é capaz de alterar os estados eletrônicos, interagindo com os elétrons mais externos dos átomos. Além disso, junto com a faixa de radiação do infravermelho, também de energia mediana, essas duas faixas possuem a capacidade de alterar a polarização das moléculas, isto é, perturbar a nuvem eletrônica associada às ligações moleculares. Por fim, a radiação de menor energia que consegue alterar o estado que se encontra a matéria é a radiação de microondas, que modifica os estados quânticos de rotação e torção da matéria. Essas são chamadas de radiações não ionizantes.

Dentro do escopo da pesquisa apresentada nesta dissertação, será discutido apenas sobre técnicas e resultados obtidos através do uso de raios X, das radiações ultravioleta, visível e infravermelha sobre os objetos de estudo. Portanto, as demais faixas do espectro eletromagnético não serão mais consideradas, pois não serão utilizadas técnicas analíticas nestas faixas.

3.3. Interação da radiação com a matéria

3.3.1. Espalhamento Rayleigh e Compton

O espalhamento não ionizante da radiação por um átomo ocorre quando o campo elétrico dos fótons, que possuem energias menores do que as energias de ligação do elétron ao átomo, interagem com esses elétrons sem removê-los de suas órbitas eletrônicas. Nesta interação, a energia carregada pelos fótons é absorvida pelos elétrons, que são induzidos a vibrar de acordo com a oscilação do campo elétrico associado ao fóton. Ao relaxarem, esses elétrons emitem fótons com uma energia igual ou proporcional ao fóton incidente, cessando ou reduzindo a vibração que foi induzida anteriormente.

No primeiro caso, o fóton espalhado pela matéria possui comprimento de onda igual ao fóton incidente, sem retenção de energia, caracterizando assim um espalhamento elástico, ou espalhamento coerente (Rayleigh). Esse efeito tem maior intensidade quando o elétron

envolvido neste espalhamento está mais fortemente ligado ao átomo. Para o caso de elétrons mais fracamente ligados, pode ocorrer de parte da energia do fóton incidente ser absorvida pelo elétron. Assim, quando este espalha a radiação, o fóton emitido possui uma energia menor do que o fóton incidente, caracterizando o espalhamento inelástico, ou incoerente (Compton) (JENKINS, 1999). Este efeito está também associado ao ângulo de incidência da radiação θ , como mostra a relação abaixo.

$$\lambda' - \lambda_0 = 0,0242(1 - \cos \theta) \quad (2)$$

λ_0 é o comprimento de onda do feixe incidente, λ' , o do feixe espalhado e θ o ângulo de espalhamento do feixe. Com o aumento deste ângulo, picos de espalhamento incoerente começam a aparecer, como é exemplificado na figura 3.3, para uma fonte de raios X de molibdênio (Mo) incidindo sobre um cristal de calcita com diferentes ângulos.

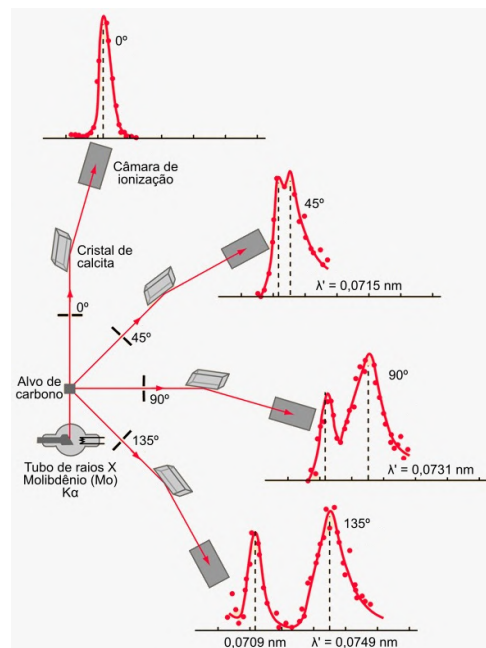


Figura 3.3 - Efeito Compton observado ao irradiar um feixe de raios X, produzido para um tubo de molibdênio (Mo), sobre um cristal de calcita para diferentes ângulos de incidência (Adaptado de NAVE, 2023).

3.3.2. Efeito fotoelétrico

O efeito fotoelétrico ocorre quando um feixe de radiação ionizante de frequência ν incide sobre um alvo e é capaz de remover elétrons deste material. Para este efeito, os fótons que

constituem o feixe devem possuir energia $E = h\nu$, suficiente para se sobrepor a energia de ligação do elétron Φ e rompê-la. Se isso ocorrer, a energia restante $E - \Phi$ será convertida em energia cinética do elétron, que agora é chamado de fotoelétron. Para uma radiação indo da faixa do visível até o ultravioleta, o elétron arrancado pertenceria a uma das camadas mais externas do átomo, enquanto para uma faixa mais energética, como os raios X, o elétron arrancado pertenceria a uma das camadas mais internas do átomo.

A retirada do elétron deixa uma vacância na camada eletrônica, tornando o átomo instável até que esse nível de energia seja preenchido por um elétron advindo da banda de condução do material (para energias mais baixas, como a faixa do visível) ou da própria estrutura eletrônica do átomo, neste último caso, dando origem às transições eletrônicas internas do átomo (para energias mais altas, como a faixa do raios X). Este efeito fundamentará a fluorescência de raios X (FRX), apresentada mais à frente.

3.3.3. Radiação visível

A radiação visível, que corresponde da faixa de 350 nm a 700 nm, indo do violeta até o vermelho, é a responsável pela capacidade que temos de visualizar a cor nos objetos. Dentro do conjunto de interação não ionizantes, quando um feixe de luz visível incide sobre um objeto, este será submetido a uma combinação de fenômenos ópticos nas camadas externa e interna do material que resultarão na coloração visível do objeto.

Os três principais fenômenos que ocorrem quando a luz atinge o material são a reflexão, transmissão e absorção da radiação pela composição deste objeto. O fenômeno da reflexão diz respeito à mudança de direção da propagação da luz quando esta encontra uma superfície, podendo ser especular, quando a energia incidente é completamente refletida pela superfície, ou difusa, que ocorre quando o feixe incidente é refletido diversas vezes pelo material e em direções aleatórias, a depender da composição cristalina do material. Entende-se que parte da energia do feixe incidente é dissipada na reflexão difusa, uma vez que o feixe final produzido não é idêntico ao inicial.

A transmissão da luz é definida como a capacidade que o feixe externo tem de atravessar o material irradiado. A intensidade da transmissão de uma radiação irá depender da espessura do material, da sua composição química e do comprimento de onda da radiação incidente. A dependência da composição química está, na verdade, associada à capacidade de absorção da radiação pelo objeto.

O fenômeno de absorção diz respeito a quanto da energia do feixe incidente é capturada e convertida em energia interna no material irradiado. Esse processo de absorção depende diretamente da composição química do material que, de acordo com a temperatura que possui, dispõe de uma vibração intrínseca nos elétrons dos átomos. Ao incidir uma luz policromática sobre a matéria, as frequências que forem iguais às frequências de vibração dos elétrons terão sua energia absorvida, enquanto as que não coincidirem, serão refletidas. A energia vibracional adquirida nesse processo é então transformada em energia térmica dentro do material, devido à colisão interna que os elétrons e átomos sofrem, e a parcela que é refletida carrega a frequência de vibração associada à cor do material. A coloração de um objeto é, portanto, regida pela combinação entre os fenômenos de absorção e reflexão da luz incidente. Pigmentos, diferentes de colorantes, não são dissolvidos no meio em que se encontram (aglutinantes). Eles são, na verdade, caracterizados pela suspensão de partículas pequenas no meio, sendo capazes de absorver e de espalhar a luz que incide neste material. O espalhamento aqui citado se refere às múltiplas reflexões (difusão) que a luz incidente pode sofrer dentro do pigmento antes de sair e ser detectada pelo olho humano. A intensidade com que um feixe de luz externo pode ser espalhado pelo pigmento dependerá dos índices de refração do aglutinante (que normalmente possui valores entre 1,46-1,65) e das partículas, além do tamanho destas (FELLER, 2001).

Um esquema de como esse processo ocorre é apresentado na figura 3.4, onde a luz incidente passa por uma sequência de reflexões (externa e interna), podendo ter parte de sua intensidade absorvida pelo meio em que as partículas constituintes do pigmento se encontram.



Figura 3.4 - Esquema ilustrativo da absorção, refração e reflexão (externa e inteira) de um feixe policromático por um material (WRIGHT, 1958).

Os pigmentos podem ser classificados, de forma simplificada, em três tipos: os que absorvem pouca luz, mas espalham bastante, como os pigmentos brancos; os que absorvem muita luz,

mas espalham pouco, como é o caso de pigmentos pretos e orgânicos; e os que absorvem e espalham a luz de forma significativa, sendo o caso da maior parte dos pigmentos inorgânicos (FELLER, 2001).

A determinação da cor dos pigmentos estudados neste trabalho, apesar de não ser feita de forma técnica com a metodologia de colorimetria, que estabelece matematicamente a cor característica de uma tinta (FELLER, 2001), é importante para que seja possível sistematizar a discussão dos pigmentos. Apesar de, a olho nu, a coloração de um pigmento ser subjetiva ao observador que a está categorizando, ter uma noção de sua tonalidade possibilita relacionar a tinta investigada com a composição química, que conforme veremos mais a frente, é determinada através de técnicas espectroscópicas.

3.3.3.1. Lei de Absorção e Teoria de Kubelka-Munk

A resposta da matéria a uma radiação incidente irá variar de acordo com a composição desta matéria e da faixa de energia da radiação. Nas investigações das pinturas com radiação nas faixas do visível e do infravermelho, é importante compreender como a luz é absorvida e refletida pelos materiais que compõem os nossos objetos de estudo (pigmentos, aglutinantes, vernizes, etc). Através da Lei de Absorção e da Teoria de Reflectância de Kubelka-Munk, será possível justificar a aparência resultante da mistura de pigmentos de diferentes cores e com diferentes capacidades de reflexão (FELLER, 2001). Essas relações também ajudarão a compreender como a técnica de reflectografia de infravermelho (RIV) possibilita a investigação de camadas subjacentes da obra, revelando a presença de desenhos preparatórios feitos com grafite, por exemplo (WEINER, 1998).

A Lei de Beer-Lambert, ou Lei de Absorção, relaciona a transmitância de uma radiação com a capacidade de absorção do material irradiado. Essa lei, desenvolvida inicialmente por Beer-Lambert no estudo de meios aquosos, estabelece que a intensidade de um feixe monocromático que passa por um meio absorvente, o qual não apresenta capacidade de espalhamento, é definida como

$$\log(I/I_0) = -A = -\epsilon dc \quad \rightarrow \quad T = I/I_0 = e^{-\epsilon dc} \quad (3)$$

onde A é a absorvância do meio, ϵ é o coeficiente molar de absorção, que determina a capacidade de um material atenuar a radiação incidente de acordo com o seu comprimento de

onda, d é o caminho óptico percorrido pela radiação dentro da matéria e c é a concentração molar do material atenuante. I_0 é a intensidade de luz incidente e I , a intensidade de luz transmitida, de forma que a razão I/I_0 define a transmitância T do material. O coeficiente ϵ possui uma dependência inversa com o comprimento de onda externo, dado pela relação

$$\epsilon = \frac{4\pi\kappa}{\lambda} \quad (4)$$

onde λ é o comprimento de onda do feixe incidente e κ é o coeficiente de opacidade. Através dessa relação é possível concluir que o material causará uma atenuação menor para a faixa do infravermelho, que possui comprimento de onda maior que a faixa do visível e do ultravioleta. Isso possibilita a investigação das camadas subjacentes da pintura, uma vez que a radiação infravermelha conseguirá transitar mais pelo material antes de ser atenuada. Para o desenvolvimento da Teoria de Kubelka Munk, posteriormente, é considerado de forma aproximada que o atenuante (pigmento, aglutinante, verniz, etc) é capaz de produzir apenas transmissão, reflexão e atenuação.

A Lei de Absorção apresenta limitações para a sua validade, como a necessidade de que o meio atenuante seja homogêneo, de que todos os atenuadores dentro da matéria (pigmento, aglutinante, verniz, etc) hajam de forma independente, de que a radiação incidente seja monocromática e que essa não seja capaz de influenciar os níveis eletrônicos das átomos e moléculas. Porém, como os pigmentos misturados constituem um meio complexo, é difícil que essa lei seja inteiramente respeitada e não apresente adaptações em sua descrição mais apropriada. Para este trabalho, convém apenas compreender a lei aproximada, mas há diferentes ramos do estudo de interação da luz com a matéria que fazem uso das não linearidades que podem emergir de condições químicas adversas da matéria (TOLBIN *et al.*, 2017).

A reflectância de uma camada uniforme de tinta, que também depende da absorção da radiação incidente pelo meio, é descrita pela Teoria de Kubelka-Munk, que relaciona a reflectância com a concentração dos pigmentos, e é fundamental para o estabelecimento da técnica de RIV.

Essa teoria leva em conta a combinação de eventos ópticos que podem ocorrer quando uma radiação (da faixa do visível e do infravermelho) interage com a parte interna da matéria. Ao incidir a radiação, parte dela sofre reflexão especular pela camada mais superficial do

pigmento, enquanto outra parte penetra o material. Esta parcela, uma vez na parte interna do pigmento, pode ser redirecionada diversas vezes difundindo a luz dentro do material, podendo ser parcialmente absorvida durante o processo. A parcela da luz que não é refletida ou absorvida, penetra a camada de tinta mais profundamente e pode atingir a base (*ground*) da camada, sendo refletida por esta. Além disso, é possível que também ocorra reflectância interna, que é quando o fluxo luminoso difundido dentro do pigmento é refletido pela sua superfície interna (WEINER, 1998). O esquema na figura 3.5 exemplifica essas possibilidades de interação.

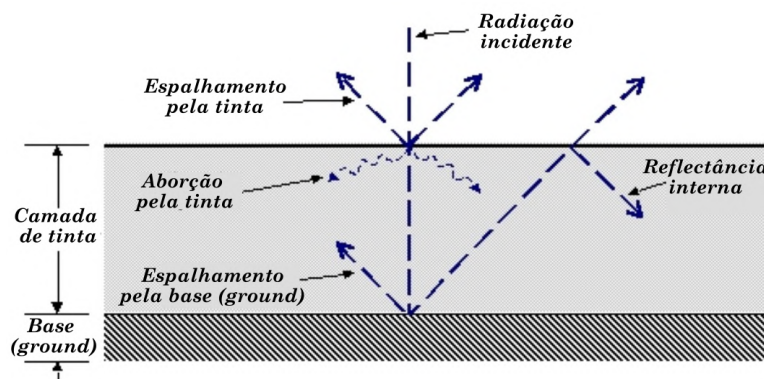


Figura 3.5 - Desenho esquemático dos fenômenos possíveis de interação da luz com as camadas de uma pintura (pigmento e base) (Adaptado de WEINER, 1998).

A reflectância final desta radiação, considerando as aproximações de que o pigmento é um meio homogêneo, de que os coeficientes de absorção e transmissão são uniformes e que o índice de refração do meio é o mesmo para todas as direções, Kubelka e Munk chegaram à relação

$$R = \frac{1 - R_g [a - b \coth(bSd)]}{a - R_g + b \coth(bSd)} \quad (5)$$

onde d é a espessura do substrato, S é o coeficiente de espalhamento da camada de tinta, R_g é a reflectância da base (*ground*), e a e b coeficientes numéricos dados por

$$a = \frac{K}{S} + 1 \quad \text{e} \quad b = \sqrt{a^2 - 1} \quad (6)$$

K representa o coeficiente de absorção da tinta. Importante ressaltar que este coeficiente de absorção não é o mesmo que a absorvância A , da Lei de Beer-Lambert (FELLER, 2001).

A teoria de Kubelka-Munk também estabelece que, para um único comprimento de onda, a reflectância (R), a absorção total (K) e o espalhamento total (S) de um pigmento se relacionam de tal forma:

$$(1 - R)^2/2R = K/S \quad (7)$$

Essa relação, apresentada graficamente na figura 3.6, nos mostra que, mantendo o espalhamento (S) constante, se a absorção (K) de um material for aumentada, diga-se adicionando pigmento preto à mistura de tintas, a reflectância (R) irá diminuir e a coloração da mistura ficará mais escura. O inverso também ocorre, se diminuirmos K adicionando um pigmento branco à mistura, R aumentaria e a mistura apresentaria uma coloração mais clara (FELLER, 2001).

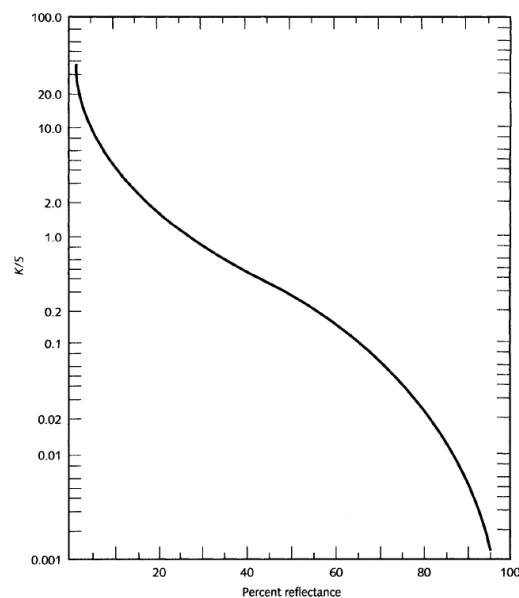


Figura 3.6 - Relação da razão absorção total/espalhamento total, K/S , em escala logarítmica, e a reflectância percentual R (FELLER, 2001).

Para o caso da radiação infravermelha, quando existe uma camada subjacente à camada de tinta com traços de carvão ou grafite, a reflectância de base R_G da região assume dois valores diferentes, R_B para a reflectância de base causada pelo desenho (usualmente feito com carbono, por isso o subíndice “B” para identificar como “black”) e R_G , assim como antes, para a reflectância de fundo causado pela base.

Como a reflectância final causada por uma certa espessura de tinta depende da reflectância de base (equação 5), define-se a razão de contraste entre as reflectâncias causadas por uma camada de tinta como

$$k = \frac{R_{pB}}{R_{pG}} \quad (8)$$

onde R_{pB} é a reflectância causada por uma certa espessura de tinta que tem como base o desenho subjacente e R_{pG} , a reflectância causada pela mesma espessura de tinta, mas com o fundo como base (WEINER, 1998).

O valor de k vai de 0 até 1, de forma que quanto mais próximo de 1, menor é o contraste entre as reflectâncias da base e do desenho de fundo. Ou seja, se k for igual a 1, o sinal emitido pela base e pelo desenho subjacente são indistinguíveis, enquanto se for igual a 0, os sinais emitidos pelas bases são perfeitamente contrastantes. A depender do equipamento utilizado para a detecção desses sinais, é possível determinar uma profundidade limite d_L para a qual o equipamento é capaz de distinguir minimamente os sinais da base e do desenho subjacente, definindo o contraste limite k_L (EVA 2011).

Além da suposição de que o pigmento é composto por uma solução homogênea e de que seus coeficientes de absorção e espalhamento são constantes (o que raramente ocorre em pinturas), a Teoria de Kubelka-Munk apresenta outras limitações, como o fato de não considerar a reflexão especular e a reflectância interna. Isso indica que a teoria é trabalhada sob a suposição de que o índice de refração do pigmento é o mesmo do que o meio no qual o pigmento está imerso, ou seja, do ar (EVA, 2011). Como a teoria procura encontrar apenas uma aproximação da relação entre a espessura da camada de tinta e a radiação incidente, o fenômeno da reflexão especular não é relevante para a sua fundamentação (WEINER, 1998).

3.3.4. Radiação ultravioleta

A radiação ultravioleta se inicia em cerca de 10 nm, próximo aos raios X, e vai até cerca de 400 nm, próximo ao espectro visível, sendo usualmente dividida em quatro regiões: UV próximo (400-300 nm), UV médio (300-200 nm), UV longe (200-100 nm) e UV extremo (abaixo de 100 nm). Para este trabalho, há interesse em investigar a fluorescência característica produzida por um material quando este é irradiado por uma iluminação dentro

da faixa do UV próximo. Isso porque a diferença entre estados eletrônicos de uma molécula costuma se encontrar dentro das faixas UV próximo e médio, com energia na faixa de eV.

Fluorescência, assim como a fosforescência, é um dos casos particulares do efeito de luminescência. Ambos estes fenômenos consistem em o material emitir fótons após ser excitado por uma radiação externa sem que sofra um aumento de sua temperatura. Para compreender como essas duas formas de fotoluminescência ocorrem e qual a diferença entre elas, alguns conceitos de orbitais eletrônicos devem ser revisitados. A discussão desta seção é baseada no material de Valeur (VALEUR, 2002).

Assim como átomos, as moléculas possuem diferentes níveis de energia eletrônicos, os quais estão associados a como os átomos se ligam e como os seus elétrons se distribuem nos orbitais eletrônicos, determinados a partir das ligações atômicas e suas simetrias moleculares.

O orbital molecular de menor energia é chamado de estado fundamental, que costuma apresentar seus elétrons arranjados de tal forma a minimizar a energia interna. Para o estado fundamental, essa condição de minimizar a energia está associada ao estado quântico total de spin S ser zero, isso é, todos os elétrons dos átomos da molécula devem estar emparelhados nos orbitais moleculares. A soma total dos estados de spin dos elétrons é dada abaixo, onde s_i é a orientação de spin do i -ésimo elétron, assumindo momento com valor $1/2$ ou $-1/2$.

$$S = \sum_{i=1}^N s_i \quad (9)$$

Quando a condição de $S = 0$ é satisfeita, tem-se que a multiplicidade da órbita molecular, definida por $M = 2S + 1$, vale 1, e o estado eletrônico é chamado de singlete. O estado de singlete fundamental é referenciado como S_0 , enquanto singletos excitados, que apresentam elétrons em diferentes orbitais com valores de momento de spin opostos, são chamados de S_1, S_2, \dots . Organizações eletrônicas que satisfaçam a condição de $S = 0$ são apresentadas na figura 3.7, nos dois primeiros casos.

Para o caso em que os elétrons não estão todos pareados e ocorre de terem dois elétrons em diferentes níveis de energia com o mesmo momento de spin, o spin total dos orbitais será $S = 1$ e a multiplicidade deste nível de energia será $M = 3$, sendo chamado de tripleto. Um exemplo dessa organização eletrônica é apresentado no último esquema da figura 3.7. Como se trata de um estado excitado, seus níveis energéticos são referenciados como T_1, T_2, \dots , e

estes, em geral, possuem energias menores do que os seus respectivos singletos excitados (Regra de Hund). A relevância desse orbital eletrônico será discutido mais a frente, ao abordarmos sobre a diferença entre fluorescência e fosforescência.

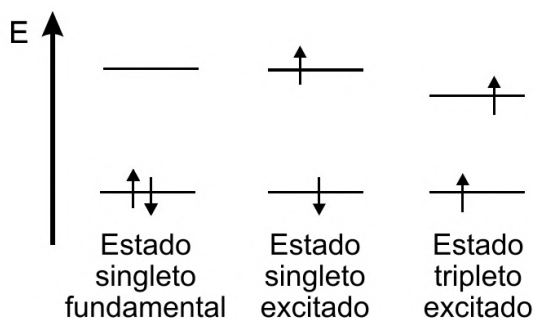


Figura 3.7 - Na sequência: Esquema representativo de singlete fundamental (S_0), singlete excitado (S_n) e tripleto (T_n), para $n > 0$ (Adaptado de OBANDO, 2012).

Para cada um desses estados de energia dos orbitais eletrônicos, há também uma distribuição de níveis de energia associados aos modos de vibração e rotação da molécula, identificados pelas linhas horizontais dentro dos poços de energia, conforme ilustrado na figura 3.8. O menor nível de energia vibracional dentro de cada um desses poços é chamado de estado vibracional fundamental do respectivo estado de energia de multiplicidade M.

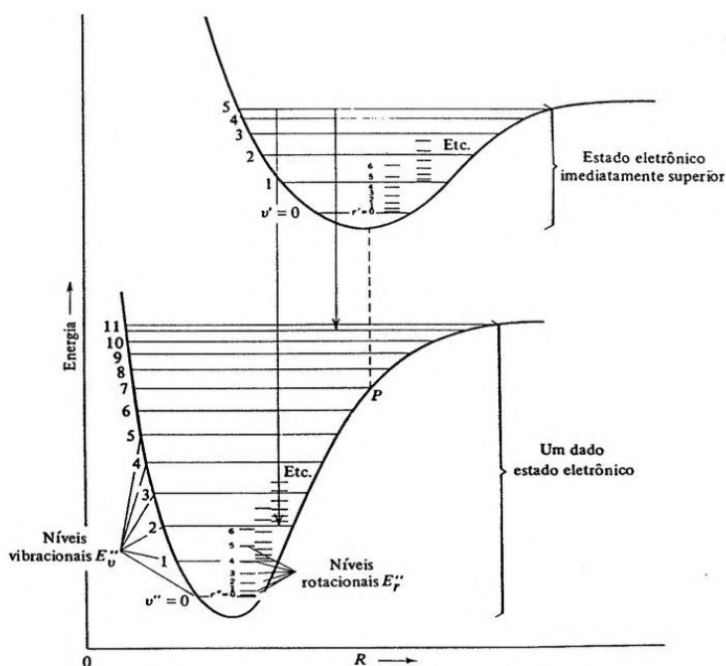


Figura 3.8 - Ilustração de curvas de energia molecular em função da distância entre núcleos de dois estados eletrônicos. Nestes, estão representados seus respectivos níveis vibracionais e rotacionais (EISBERG, 1979).

Ao incidir em uma amostra uma radiação de frequência ν_i , a energia de seus fótons são absorvidos pela matéria, excitando-a para níveis de energia superiores. Na maior parte dos casos, a matéria se encontra no estado fundamental de energia S_0 à temperatura ambiente, de acordo com a lei de distribuição de Boltzmann (BOLTZMANN, 1868). Ao absorver a energia do fóton, um elétron é levado para um estado de energia excitado sem apresentar inversão da orientação de seu spin, portando ele sobe para um estado de singlete excitado S_n , onde $n > 0$. Isso ocorre porque transições entre orbitais eletrônicos devem respeitar a regra de seleção $\Delta M = 0$, ou seja, só podem haver transições entre estados de mesma multiplicidade. Adiante será apresentado que é exceção a essa regra.

A excitação da molécula segue o princípio de Frank-Condon. Devido ao fato de que a absorção dos fótons e as transições eletrônicas acontecem muito rapidamente, a ponto de praticamente não ser observado nenhum movimento nuclear da molécula, este princípio estipula que ao passar por uma transição eletrônica, a molécula deve ser levada para um novo estado vibracional que tem a posição e o momento nuclear compatíveis com a posição e o momento nuclear do estado eletrônico originário, anterior à excitação (ATKINS *et al.*, 2006). Essa transição é chamada de transição vertical e está exemplificada no diagrama apresentado na figura 3.9.

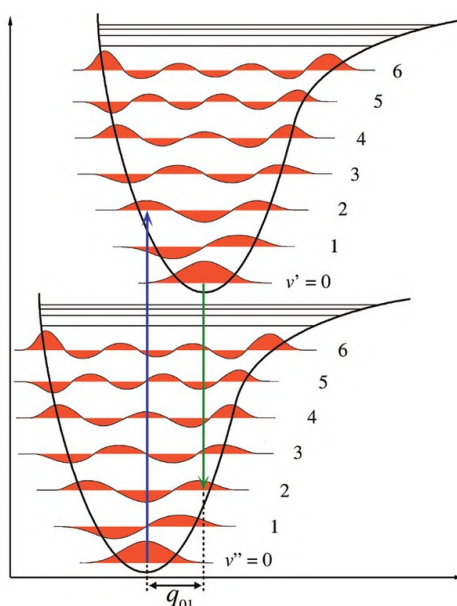


Figura 3.9 - Diagrama de Franck-Condon esquematizando a transição entre orbitais eletrônicos, apresentando também uma transição entre níveis vibracionais (CHMYROV, 2010).

Portanto, quando o fóton é absorvido, a molécula que estava em seu estado fundamental, diga $S = 0$, transita até um singlete excitado S_n , para $n > 0$, sendo também levada até um estado de vibração excitado (dificilmente os estados vibracionais fundamentais estarão sobrepostos em suas posições nucleares). Esse processo, que ocorre em um intervalo da ordem de 10^{-15} s, é exemplificado no diagrama de Jablonski na figura 3.10, onde as flechas apontando para cima representam a absorção do fóton.

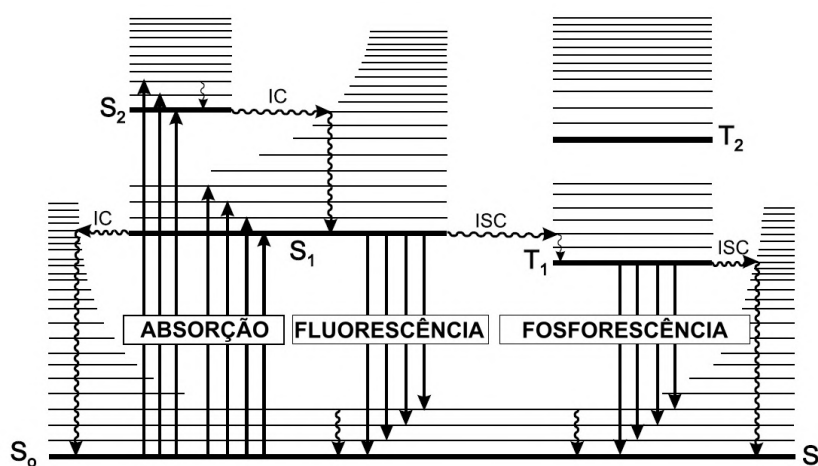


Figura 3.10 - Diagrama de Jablonski esquematizando as diferentes transições (radiativas e não radiativas) entre orbitais de diferentes multiplicidades (Adaptado de VALEUR, 2002).

Passado um tempo, da ordem de 10^{-12} s, a molécula passa a ser desexcitada. Inicialmente, esta decai do nível de energia vibracional excitado até o respectivo estado fundamental do orbital eletrônico (singlete excitado). Este processo é conhecido como relaxamento vibracional e não emite fótons. Após atingir esse nível vibracional fundamental, a molécula então pode transitar do singlete excitado para o singlete fundamental, emitindo um fóton com frequência correspondente à diferença de energia entre os dois níveis eletrônicos. Para a fonte luminosa excitante utilizada neste trabalho, esse fóton emitido na transição eletrônica caracteriza a fluorescência visível do material.

De acordo com a regra de Kasha, só haverá emissão apreciável de fóton quando a molécula transitar do menor nível de singlete excitado, S_1 , para S_0 . Esse efeito pode ser explicado pelo princípio de sobreposição de Frank-Condon. Na maior parte dos casos, os estados vibracionais fundamentais dos estados eletrônicos excitados (de mesma multiplicidade) estão próximos uns dos outros, em quesito de posição nuclear. Essa sobreposição de estados facilita para que a passagem entre singletos de maior ordem para o menor singlete excitado, S_1 ,

ocorram rapidamente. Por haver um *gap* de energia menor entre os singletos excitados do que entre S_1 e S_0 , essas transições não emitem fótons apreciáveis. Dessa forma, apenas o decaimento do menor singlete excitado para o fundamental ocasionará a emissão de um fóton significativo (KASHA, 1950).

A transição entre S_1 e S_0 pode ocorrer de formas diferentes, classificadas em duas naturezas: radiativa e não-radiativas. No diagrama de Jablonski na figura 3.10, transições radiativas são representadas pelas flechas retilíneas para baixo e transições não-radiativas, assim como o fenômeno de relaxamento vibracional, são representadas pelas flechas onduladas.

Conversões não-radiativas estão associadas a transições entre níveis vibracionais isoenergéticos (de mesma energia) ou de energias muito próximas, sendo facilitadas pelas colisões entre as moléculas. Essas conversões podem se referenciar a cruzamento interno (IC), isso é, entre estados de mesma multiplicidade, ou cruzamento intersistema (ISC), entre estados de multiplicidade diferentes. As transições IC, conforme discutido anteriormente, respeitam a regra de seleção $\Delta M = 0$ e ocorrem sem que o elétron sofra inversão de seu momento de spin. No segundo caso, ISC, a transição do elétron ocorre acompanhada de uma inversão de momento de spin, produzindo assim dois elétrons sem pareamento nas órbitas eletrônicas, caso o elétron tenha transitado do singlete para o tripleto. Importante ressaltar que boa parte das moléculas não apresentam fluorescência ou fosforescência devido ao processo de desativação feito por essas transições não radiativas e colisões moleculares.

Embora, a princípio, uma transição entre orbitais de multiplicidade diferentes seja proibida, o efeito de *acoplamento spin-órbita* possibilita a passagem entre os estados S_1 e T_1 . Este acoplamento revela uma interação entre as funções de onda de diferentes multiplicidades, apesar de ser uma interação fraca. O resultado disso é que a função de onda de um singlete (ou tripleto) sempre conterá uma parte pequena da função de onda de um tripleto (ou singlete). Dessa forma, sempre haverá uma possibilidade não negligenciável de haver uma transição entre esses multipletos, caracterizando o cruzamento intersistemas (ISC). A eficiência deste acoplamento é proporcional ao número atômico à quarta potência, portanto transições ISC ocorrem com maior frequência na presença de átomos pesados (VALEUR, 2002).

As conversões radiativas, como sugere o termo, estão associadas às transições que produzem emissão de fóton, fluorescência e fosforescência. Como mencionado anteriormente, a fluorescência ocorre devido à emissão do fóton na transição de S_1 para S_0 , sem que ocorra a inversão do spin do elétron envolvido. Já a fosforescência é a emissão que ocorre na transição

de T_1 para S_0 , após ocorrer a inversão do momento de spin do elétron (consequente da transição de S_1 para T_1). Após passar pelo relaxamento interno dentro do tripleto, o elétron pode decair de T_1 para S_0 emitindo um fóton, alterando novamente o seu momento de spin. Outra possibilidade é que o elétron tenha novamente seu momento de spin invertido ao voltar de T_1 para S_1 , e por fim, decaia de S_1 para S_0 , emitindo um fóton fluorescente e caracterizando a fluorescência tardia.

Importante ressaltar que para o estudo de materiais sob temperatura ambiente, o fenômeno de fosforescência será bem menos comum do que a desexcitação não-radiativa de T_1 para S_0 . Como a emissão do fóton fosforescente é, por regra de seleção, proibida, a taxa de transição radiante entre os diferentes multipletos será muito pequena, tornando a transição não-radiante ISC e o relaxamento interno em S_0 favorecidas devido à colisão entre as moléculas do material. A fosforescência passará a ser mais facilmente observada e, portanto, mais relevante, em condições de temperatura muito baixas, onde há uma redução das colisões internas do material (BARYSHNIKOV *et al.*, 2017).

Devido aos níveis vibracionais referentes ao singleto fundamental S_0 serem próximos uns aos outros, e devido ao movimento térmico que as moléculas possuem, as transições entre os estados de singleto (ou tripleto) excitado e o singleto fundamental normalmente vem acompanhadas de uma emissão policromática, e não apenas de um único comprimento de onda, conforme exemplificado no diagrama de Jablonski, na figura 3.10. Além disso, como a molécula pode passar por uma combinação de transições IC e ISC até atingir o estado vibracional fundamental do multipletto excitado, as energias dos fótons emitidos nas transições radiativas são sempre menores do que a energia do fóton excitante. Portanto, o espectro de emissão do material apresentará um deslocamento comparado ao espectro da radiação absorvida. Esse deslocamento, chamado de *Stokes shift*, é mensurado pela diferença entre os comprimentos de onda dos picos mais intensos presentes nos espectros de absorção e emissão e está exemplificado na figura 3.11. De um ponto de vista prático, a identificação de uma espécie fluorescente é muito mais fácil quando esse deslocamento é longo (CHEN *et al.*, 2022).

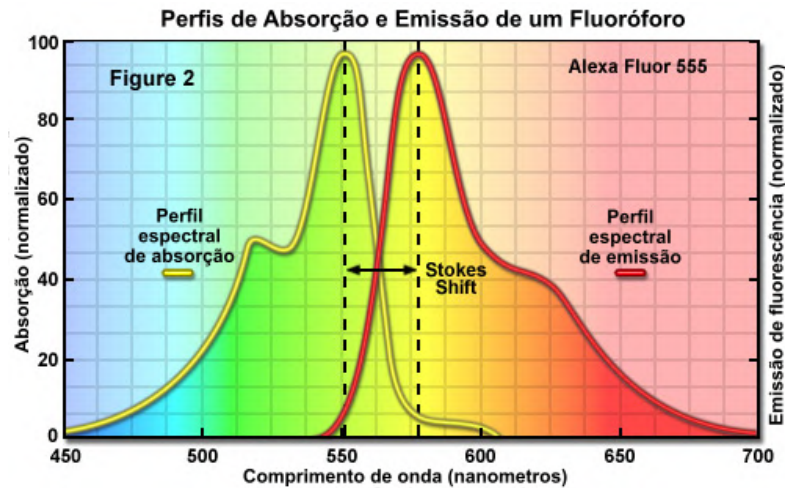


Figura 3.11 - Gráfico com representação do Stokes shift, a diferença entre comprimentos de onda de maior intensidade entre a radiação absorvida e a emitida por um material irradiado. Imagem retirada e adaptada de: zeiss-campus.magnet.fsu.edu.

3.3.4.1. Fluorescência visível por irradiação ultravioleta (UV-Vis)

Devido à radiação UV interagir de forma superficial com os materiais, as técnicas de análise onde são empregadas a iluminação ultravioleta fornecem informações qualitativas sobre a composição superficial do objeto de estudo. As principais técnicas de imageamento através de luz UV são a Reflectografia de UV (UVR) e Fluorescência Visível por irradiação UV (UV-Vis). A primeira técnica, que consiste em fazer um registro fotográfico do espalhamento de luz ultravioleta pela obra após ser submetida a iluminação UV, com o auxílio de lentes apropriadas, evidencia detalhes superficiais do objeto estudado, como o estado de conservação, rugosidade, manchas, etc (STUART, 2007).

A segunda técnica, a qual será utilizada neste trabalho, se trata de um registro fotográfico do espectro visível emitido pelo objeto após ser irradiado pela luz UV. A vantagem de utilizar a radiação UV para investigar a fluorescência característica dos materiais é que essa iluminação tem energia suficiente, a depender dos materiais irradiados, para produzir fluorescências do espectro visível inteiro devido ao *Stokes Shift*.

A fluorescência característica emitida pelos materiais irradiados, no caso deste trabalho, os pigmentos, contribui na determinação preliminar das suas composições químicas, além de auxiliar na identificação do estado de conservação das obras (ataques fúngicos, rasgos, sujeiras, perdas de policromia, etc) (STUART, 2007; COSENTINO, 2014).

Essa técnica também possibilita identificar regiões que passaram por repinturas ou reintegrações cromáticas, devido à distinta fluorescência roxa escura que regiões de intervenção recente apresentam. Essas regiões escurecidas aparecem de tal forma devido à

diferença de tempo de oxidação entre os pigmentos originais da obra e os pigmentos aplicados no restauro. Com o passar do tempo, os pigmentos e o verniz de restauro envelhecem, enfraquecendo cada vez mais a distinção entre as fluorescências das regiões com e sem restauro. Depois de um longo tempo, cerca de 100 anos, a região de restauro já será indistinguível dos seus arredores (MAIRINGER, 2004).

A identificação dos pigmentos através da técnica de UV-Vis é qualitativa. Devido à baixa penetração da radiação UV, a fluorescência dos pigmentos pode facilmente ser atenuada ou completamente extinguida devido à presença de uma camada de verniz sobre a tela, que costuma apresentar uma fluorescência intensa. A composição de vernizes e aglutinantes de pigmentos, que na maior parte dos casos é orgânica, tende a influenciar a fluorescência emitida pelos materiais (COSENTINO, 2015).

3.3.5. Radiação X

Raios X consistem em uma radiação de alta energia demarcada pela faixa do espectro eletromagnético entre 0,01nm e 10nm, podendo ser produzida por um tubo de raios X ou produzida ao incidir sobre a matéria uma radiação ionizante.

No primeiro caso, o processo de produção se dá dentro de um tubo de raios X com uma eletrônica simples encapsulada a vácuo, para viabilizar o efeito de emissão e locomoção dos elétrons. Um diagrama ilustrativo da estrutura deste tubo é apresentado na figura 3.12.

Submetendo o sistema à uma voltagem de alta tensão, é produzida uma corrente de aquecimento que esquentam o filamento constituinte do cátodo da estrutura. A agitação e consequente excitação dos seus átomos devido à temperatura possibilita o desprendimento e emissão de seus elétrons (efeito termiônico), que são acelerados em direção ao ânodo do tubo devido à diferença de potencial (DDP) existente entre os pólos elétricos do tubo. Antes desses elétrons chegarem ao ânodo, eles são freados pelo "impacto" com o alvo, que deve ser composto por um metal com um ponto de fusão muito alto. Essa característica é importante devido ao fato de que a maior parte da energia produzida pelo sistema é convertida em calor durante essa etapa de freamento. Além disso, para prolongar a vida do equipamento, é também acoplado um sistema de resfriamento ao redor do alvo (NDT, 2023).

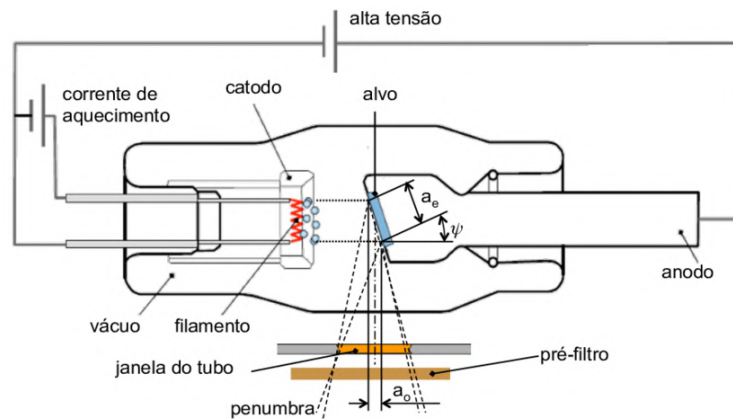


Figura 3.12 - Representação esquemática de um tubo de raios X (NARDELLI, 2012).

A interação desses elétrons emitidos com os átomos do alvo produz duas espécies de emissão de fótons: a radiação de Bremsstrahlung, produzida pelo freamento dos elétrons quando estes passam próximos dos núcleos dos átomos que compõe o alvo, resultando em uma radiação contínua (chamada também de radiação branca); e a emissão de fótons característicos do material que compõe o alvo, chamada de raios X característico, que será discutido mais à frente.

A combinação desses fótons emitidos produzem um feixe com saída cônica do tubo que, apesar de não poder ser diretamente focado, pode ser afunilado com o uso de colimadores na saída do tubo (NARDELLI, 2012). O espectro produzido pela combinação dessas emissões é exemplificado na figura 3.13, onde vê-se picos bem demarcados associados à emissão característica do alvo de molibdênio (Mo) e o fundo de Bremsstrahlung devido ao freamento dos elétrons.

Esta figura apresenta uma distribuição típica de intensidade (número de fótons) por comprimento de onda (em Angstrom), onde cada uma das curvas, associadas a diferentes DDP aplicadas ao tubo, está limitada por um λ_{min} . Três curvas características para o elemento Mo, com voltagens diferentes, revelam que os raios X produzidos para a maior voltagem aplicada (30keV) são capazes de ionizar as camadas mais internas dos átomos do alvo, dando origem às suas linhas espectrais características $K\alpha$ e $K\beta$, enquanto os raios X com energias mais baixas produzem apenas o fundo de Bremsstrahlung. Uma explicação mais detalhada sobre essas linhas espectrais é apresentada na próxima subseção.

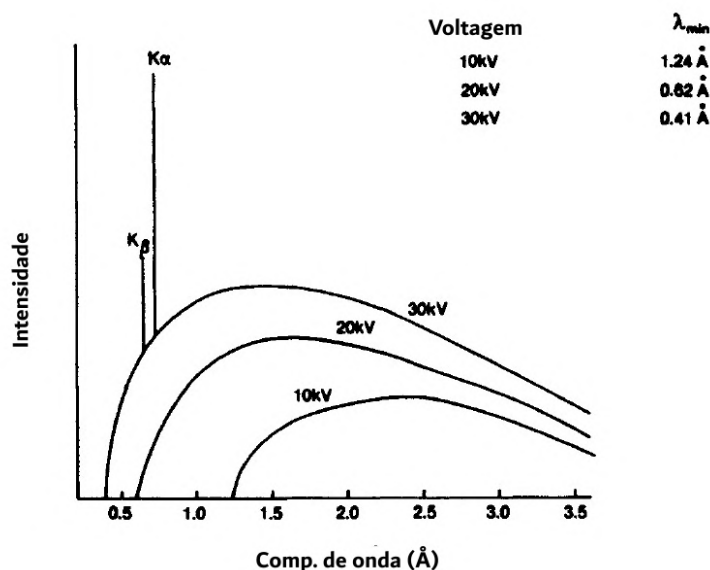


Figura 3.13 - Espectros típicos de raios X produzido por um tubo com alvo de molibdênio (Mo) submetido a diferentes voltagens (Adaptado de JENKINS, 1999).

Os parâmetros que determinam a capacidade de interação deste feixe com a matéria são, principalmente, a corrente e a voltagem aplicadas ao tubo. Através da corrente é possível controlar a intensidade dos raios X, uma vez que aumentando a corrente de aquecimento, são emitidos mais elétrons do cátodo e, conseqüentemente, produzidos mais fótons durante o impacto destes com o alvo.

A modificação da DDP aplicado sobre o sistema altera o poder de penetração do feixe de raios X. Com a alteração da voltagem, a velocidade com que os elétrons são acelerados em direção ao ânodo no tubo também é alterada, variando a energia dos fótons emitidos na interação com o alvo. Como a energia do fóton é inversamente proporcional ao seu comprimento de onda, caso haja um aumento do potencial elétrico aplicado ao tubo, os raios X emitidos possuirão um comprimento de onda menor e serão, portanto, mais penetrantes, como foi exemplificado na figura 3.13.

Quando o fóton possui energia suficiente para remover os elétrons mais internos do átomo, é produzida uma vacância na camada eletrônica que torna o átomo instável. Essa instabilidade ocasionará o rearranjo dos elétrons nas camadas eletrônicas de forma a preencher a vaga deixada pelo elétron expulso, restaurando a estabilidade do átomo.

Existem duas formas de o átomo retornar ao seu estado fundamental. A primeira, chamada de efeito Auger, consiste na emissão de outro fotoelétron. Quando o fóton excitante expulsa o elétron e produz um buraco na camada eletrônica, um elétron de uma camada superior rapidamente irá preencher essa vaga deixada, emitindo um fóton que carrega a energia

respectiva da diferença entre as camadas eletrônicas. Esse fóton então é absorvido por um elétron de uma camada superior (com menor energia de ligação), produzindo a sua expulsão (BARTHÉS-LABROUSSE, 1995). Um esquema para exemplificar a emissão desse elétron, chamado de elétron Auger, está apresentado na figura 3.14.

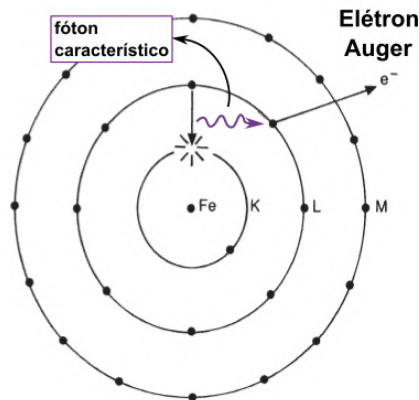


Figura 3.14 - Representação esquemática do efeito Auger após a ionização da camada eletrônica K do átomo de Fe. O fóton emitido na transição entre as camadas L e K é absorvido por um elétron, causando sua expulsão (Adaptado de POTTS, 1992).

A segunda possibilidade, de forma similar ao efeito Auger, também consiste em o átomo retomar a sua estabilidade eletrônica transferindo um elétron de uma camada mais externa para a vacância aberta pela ionização. Porém, neste processo, o fóton característico emitido não é absorvido por nenhum elétron e pode ser diretamente detectado. Esse fóton, com energia da faixa dos raios X, possui energia proporcional às camadas eletrônicas do átomo e fornece uma identidade energética do elemento, chamada de fluorescência de raios X. Uma representação esquemática desse efeito é apresentada na figura 3.15.

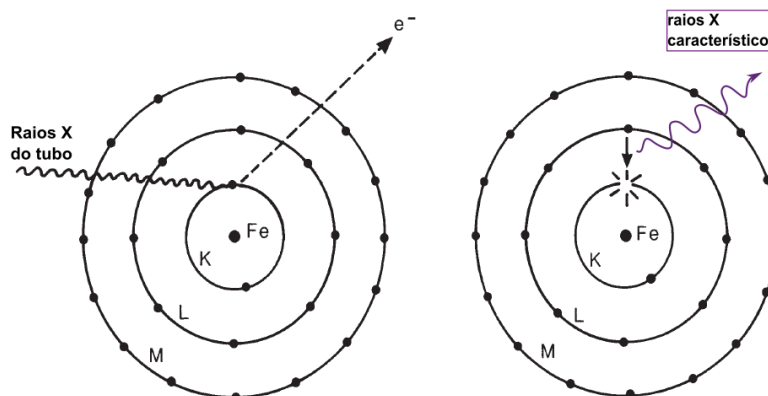


Figura 3.15 - Representação esquemática do efeito de fluorescência de raios X após a ionização da camada eletrônica K do átomo de Fe (Adaptado de POTTS, 1992).

A lei abaixo, conhecida como Lei de Moseley, permite relacionar o comprimento de onda característico λ para um fóton de raios X com o número atômico do elemento que o emitiu ao retornar à sua estabilidade.

$$\frac{1}{\lambda} = K(Z - \sigma)^2 \quad (10)$$

K é uma constante de proporcionalidade que assume valores correspondentes às diferentes séries espectrais e σ é uma constante de blindagem eletrônica, que assume valores diferentes de acordo com camada eletrônica originária do elétron, valendo $\sigma_K = 1$ para a cada K e $\sigma_L = 7,4$, para a camada L.

Importante ressaltar que a Lei de Moseley como está apresentada na equação 10, apesar de estar em bom acordo com a teoria atômica de Bohr, representa um caso simplificado da blindagem eletrônica sentida pelo elétron transiente, onde é considerado o efeito de repulsão apenas dos elétrons da mesma camada e de camadas inferiores. No entanto, novos modelos semi-clássicos considerando blindagens eletrônicas de camadas superiores foram estudados, e apresentam uma maior coerência com resultados experimentais (WHITAKER, 1999).

3.3.5.1. Modelo atômico e linhas espectrais

Para compreender algumas técnicas analíticas, como a fluorescência de raios X que será discutida mais à frente, convém utilizar a descrição atômica simplificada de Bohr, que descreve o átomo como um núcleo positivo, composto de nêutrons e prótons, orbitado por elétrons em diferentes camadas eletrônicas. No entanto, é importante lembrar que isso é apenas uma simplificação do modelo do átomo e que, para a espectroscopia atômica, a forma mais apropriada de se descrever os estados eletrônicos é através de funções de ondas associadas aos orbitais eletrônicos que, por sua vez, são determinados pelos números quânticos energéticos (n, l, m_l) . Estas funções possuem interpretações estatísticas e delimitam áreas nas quais é possível encontrar o elétron para cada espécie de orbital eletrônico (EISBERG, 1979).

O *número quântico principal* n determina os níveis de energia das camadas eletrônicas K,L,M,N... com valores de $n = 1, 2, 3, 4, \dots$, respectivamente. Destes, a camada K é a mais próxima ao núcleo do átomo e, portanto, a que possui maior energia de ligação eletrônica,

seguida da camada L, M, N, etc. O número de elétrons que se distribuem para cada uma dessas camadas é determinado pelo valor de $2n^2$.

Cada uma dessas camadas eletrônicas principais podem apresentar subdivisões energéticas, classificadas pelo *número quântico angular* l , que determina o momento angular do orbital eletrônico correspondente e está associado ao subníveis s, p, d, f, etc. Esse número quântico pode assumir valores que vão de 0 até $n - 1$. Por exemplo, para um elétron na camada eletrônica $n = 2$, este possuirá os valores de $l = 0$, correspondendo ao subnível s, e $l = 1$, correspondendo ao subnível p.

Cada um desses subníveis angulares pode apresentar subdivisões energéticas, definidas pelo *número quântico magnético* m_l , que classificam como o elétron iria se comportar na presença desse campo magnético perturbativo. Para cada valor de l , o número quântico m_l pode assumir valores que vão de $-l$ até l , incluindo o zero. Para o exemplo anterior, de $n = 2$, para o estado $l = 0$, m_l assumiria apenas valor 0, enquanto para o estado $l = 1$, m_l teria valores -1 , 0 e 1.

Os elétrons, assim como todas as partículas fundamentais, apresentam um momento angular intrínseco, o spin, definido pela letra s e que vale $1/2$. Assim como para o momento angular l , o momento angular de spin pode ser subdividido de acordo com o número quântico magnético de spin m_s , que assume valores $1/2$ e $-1/2$ e são estados degenerados. Estes valores de m_s definem a orientação do spin quando o elétron é imerso em um campo magnético, sendo m_s positivo, spin a favor do campo, e m_s negativo, spin contrário ao campo.

Por fim, graças ao acoplamento spin órbita, o momento angular total de um elétron presente em um orbital eletrônico é definido como a composição $j = l + s$, devendo assumir apenas valores positivos j que variam desde $|l - s|$ até $l + s$, aumentando em números inteiros.

A partir dos valores de j , é construído um diagrama de energias dos orbitais moleculares. Por exemplo, a camada K possui dois elétrons, os quais estão ambos completando o orbital 1s (isso é, $l = 0$), que possui valor de momento total $j = 1/2$. Para a camada L, que possui 8 elétrons, 2 completam o orbital 2s ($l = 0$) e os 6 restantes preenchem o orbital 2p ($l = 1$). Neste caso, o momento total j assume valores $j = 1/2$ para o orbital 2s e valores $j = 1/2$ ou $3/2$ para o orbital 2p. As linhas de energia associadas a esses números quânticos são chamadas de L_I , L_{II} e L_{III} , respectivamente. Essa mesma lógica e nomenclatura se estende

para os demais orbitais eletrônicos das camadas eletrônicas superiores (M, N, O, etc) (JENKINS, 1999).

A combinação desses números quânticos estabelece os níveis de energia dos orbitais eletrônicos. Ao elétron transitar de um orbital eletrônico para outro, é necessário que essa transição respeite algumas regras de seleção, indicadas abaixo. Caso alguma dessas condições não seja satisfeita, a transição eletrônica é dita proibida e não pode ocorrer.

- O número quântico principal deve variar em pelo menos 1: $\Delta n \geq 1$
- O número quântico do momento angular deve variar em apenas 1: $\Delta l = \pm 1$
- O número quântico do momento angular total deve variar em até no máximo 1:
 $\Delta j = 0 \text{ ou } \pm 1$

As transições que respeitam essas regras de seleção possibilitam construir os grupos de transições eletrônicas, nomeados de acordo com a camada para a qual os elétrons estão transitando para preencher a vaga eletrônica. Por exemplo, para uma vacância aberta na camada eletrônica K, as transições para essa camada provenientes das camadas L, M, etc são classificadas como parte do grupo de transições K. O mesmo serve para transições para a camada L (série L), para a camada M (série M), etc. Além disso, a linha espectral de maior intensidade, para cada uma dessas séries, é chamada de linha α , enquanto linhas mais fracas são chamadas de β , γ , δ , etc (JENKINS, 1999). Um diagrama energético é apresentado na figura 3.16 mostrando as linhas espectrais de transição permitidas entre os níveis energéticos, com a devida identificação dos números quânticos n , l e j de cada subcamada.

A detecção e identificação dessas linhas espectrais possibilitam caracterizar o material analisado a partir dos átomos que o constituem, pois as energias associadas a essas transições eletrônicas são quantizadas e particulares para cada átomo. Essas emissões de fótons, que possuem energias da faixa dos raios X, definem a fluorescência do átomo irradiado nesta faixa eletromagnética e dão origem ao ramo de pesquisa de espectroscopia de fluorescência de raios X (FRX).

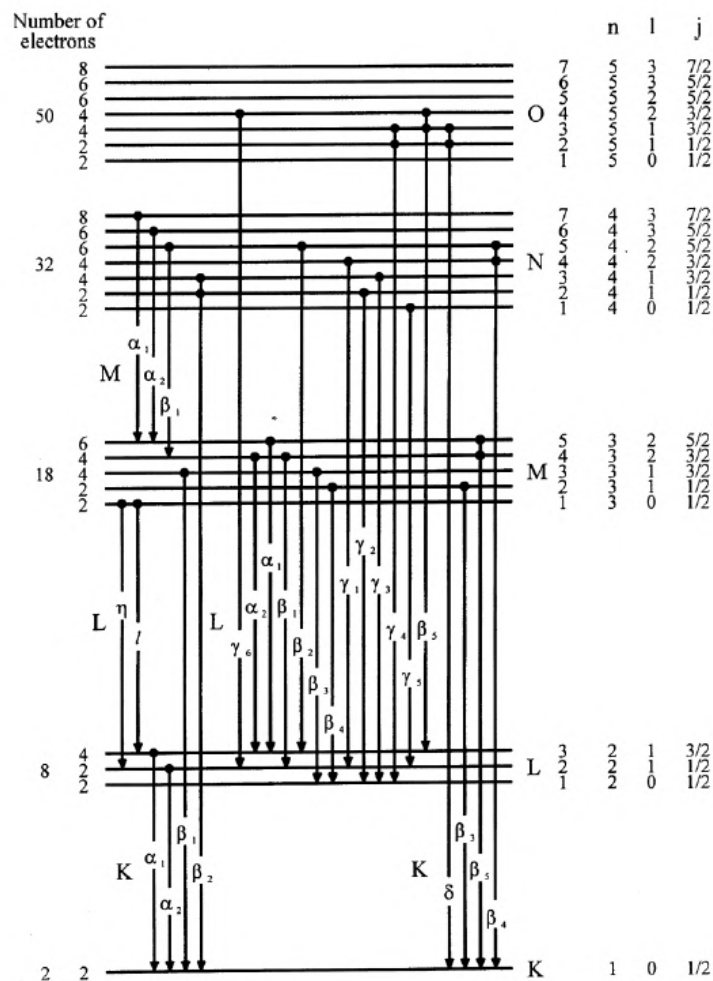


Figura 3.16 - Diagrama de energia das camadas eletrônicas e transições mais importantes. Ao lado são apresentados os números quânticos de cada camada energética (CESAREO, 2000).

Na prática, a detecção de raios X característicos depende das características instrumentais utilizadas, onde a faixa de detecção de um detector de silício (Si) varia para cada caso. Enquanto detectores que operam em ar podem ser limitados às detecções de fótons fluorescentes com energia que varia entre algumas unidades a dezenas de keV (a depender da janela acoplada na entrada do detector), outros equipamentos que operam em vácuo podem realizar medidas de fótons que variam entre décimos e dezenas de keV. Para medições realizadas “in situ”, há um interesse grande em usar detectores que operem em ar e que possuam janelas cada vez mais finas, evitando ao máximo a absorção de fótons de baixa energia pela composição destas janelas. Com isso, torna-se possível a detecção de elementos leves (com número atômico menor que o de alumínio) com um detector que permite a identificação das linhas espectrais dos elementos leves e pesados de modo mais amplo.

3.3.5.2. Fluorescência de raios X (FRX)

Ao irradiar a matéria, assumidamente homogênea, com um feixe ionizante, a intensidade de emissão de fluorescência de raios X característica do material dependerá (a) da probabilidade de o fóton externo ionizar uma camada interna dx da amostra, (b) a probabilidade de que a vacância liberada seja preenchida por um elétron de uma camada eletrônica superior e produza, assim, a fluorescência característica e (c) a probabilidade deste fóton fluorescente atravessar a amostra sem ser absorvido no trajeto e ser, por fim, detectado pelo equipamento. A fim de elucidar a discussão, é apresentado o esquema da figura 3.17, onde um feixe de raios X incide na amostra com uma angulação de θ_0 , atinge uma camada dx a uma profundidade x e é espalhado com um ângulo de θ .

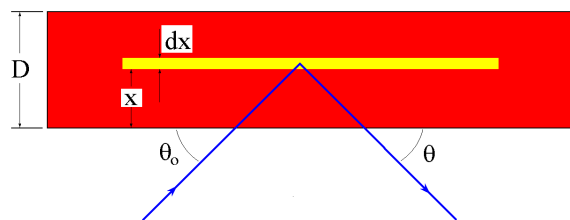


Figura 3.17 - Representação esquemática da geometria de excitação e produção de fluorescência de raios X de uma camada interna da amostra com um feixe monoenergético (NASCIMENTO FILHO, 1999).

(a) A primeira condição depende diretamente da energia do fóton incidente. Isso porque o espalhamento que cada espécie de átomo apresenta ao ser irradiado varia de acordo com a energia que a radiação externa carrega. Na figura 3.18 é apresentada a tendência de absorção da radiação externa pelo elemento de chumbo ($Z=82$) em relação aos diferentes regimes de energia, com a devida identificação dos tipos de espalhamento possíveis para cada faixa energética. Para a faixa de 0 a 100keV é detectado quase que exclusivamente o efeito fotoelétrico sobre a amostra, enquanto no regime intermediário, de 100keV a 1,022MeV, é observado o espalhamento Compton em conjunto com o efeito fotoelétrico. Acima de 1MeV, passa-se a identificar o fenômeno de produção de pares, o qual não está dentro do escopo deste trabalho e, portanto, não será mais mencionado. Além disso, o espalhamento Rayleigh, que apresenta um valor constante até cerca de 10keV, começa a diminuir conforme os fenômenos de médias e altas energias passam a ter maior relevância (CALLIGARO *et al.*, 2004).

As descontinuidades sobre a curva de absorção do efeito fotoelétrico na figura 3.18 indicam as energias de ligação do elétron para cada camada eletrônica do átomo, sendo chamadas de bordas de absorção. Essa curva, que apresenta o coeficiente de absorção do átomo, mostra a energia necessária para desprender o elétron das diferentes camadas eletrônicas do átomo. Portanto, a probabilidade P_1 de se ionizar uma camada interna dx de um dado material dependerá deste coeficiente de absorção, chamado de μ_0 , da densidade da amostra (ρ_0) e do ângulo de incidência, e é dado por

$$P_1 = \exp(-\mu_0 \rho_0 x / \sin \theta_0) \quad (11)$$

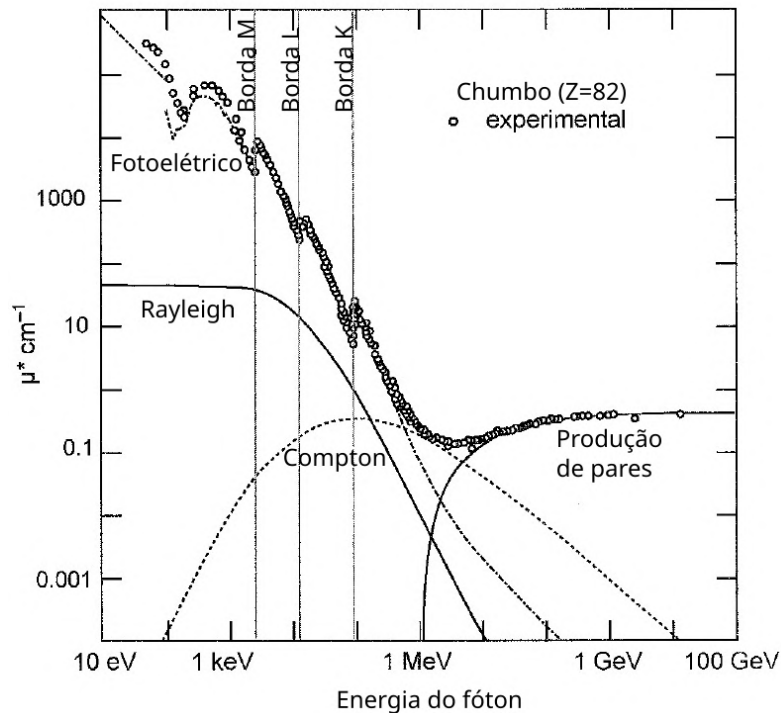


Figura 3.18 - Demonstração dos diferentes modos que a radiação pode interagir com uma amostra de chumbo de acordo com a energia dessa radiação. As descontinuidades sobre a curva do efeito fotoelétrico representam as energias de ligação das camadas eletrônicas do chumbo (Adaptado de CALLIGARO *et al.*, 2004).

(b) A probabilidade de acontecer a ionização dependerá do coeficiente de absorção particular para a camada eletrônica de interesse τ e da concentração dos elementos de interesse ρ na dada camada dx . Além disso, essa probabilidade dependerá de fatores associados à estrutura eletrônica do átomo, sendo um deles a chance de ocorrer uma emissão de elétron Auger ao invés da fluorescência do átomo, determinado pelo rendimento de fluorescência de uma certa

camada eletrônica (w). A curva de rendimento é apresentada na figura 3.19 para as camadas eletrônicas K e L. Nesta, vê-se que para elementos mais pesados, a fluorescência de raios X (linha pontilhada) tem maior chance de ocorrer do que a emissão do elétron Auger (linha contínua) (PUGLISI, 2007).

Outros dois fatores que contribuem para essa probabilidade de emissão de raios X são a razão de salto j , que permite determinar a probabilidade de se ionizar uma certa camada eletrônica em relação às outras, e a fração de fótons emitidos de uma certa linha espectral de interesse (f) para a camada eletrônica em questão. Todos estes fatores apresentam uma discussão mais aprofundada no texto de Nascimento Filho (NASCIMENTO FILHO, 1999). A probabilidade dessa ionização escrita em termos de uma constante de parâmetros fundamentais K , que reúne os parâmetros τ , w , j e f , é definida como

$$P_2 = K \rho dx \quad (12)$$

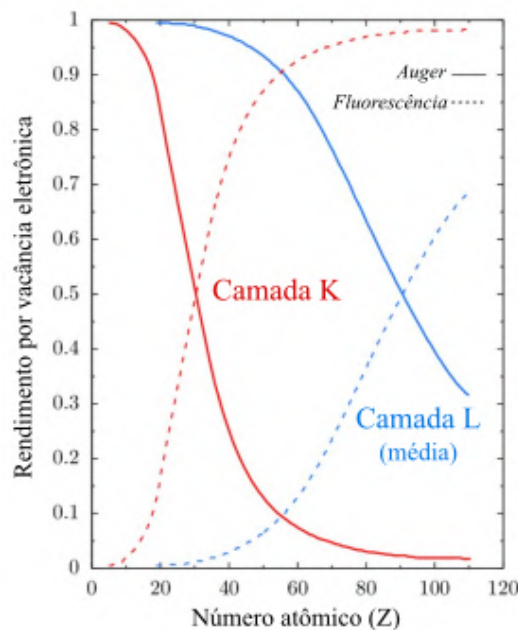


Figura 3.19 - Rendimento do efeito Auger (contínuo) e da fluorescência de raios X (pontilhado) para átomos com $Z < 120$ (Adaptado de PUGLISI, 2007).

(c) A terceira condição e última a se considerar é a probabilidade de que o fóton emitido chegue até o detector sem ser absorvido pela amostra. Essa probabilidade dependerá da capacidade de atenuação da amostra e da eficiência do detector ϵ , parâmetro definido de acordo com a sua composição (NASCIMENTO FILHO, 1999). Essa probabilidade é definida, portanto, como

$$P_3 = \exp(-\mu\rho_0 x / \sin \theta) \cdot \varepsilon \quad (13)$$

onde μ é o coeficiente de absorção da amostra de acordo com o comprimento de onda do fóton fluorescente, ρ_0 , a densidade da amostra e θ o ângulo de espalhamento.

Com isso, a taxa de contagem dI da fluorescência de raios X de uma dada camada eletrônica de um átomo de interesse, o qual está presente em uma faixa dx no interior de uma amostra, é dado pela relação diferencial

$$dI = G \cdot \varepsilon \cdot K \rho \exp(-[\mu_0 / \sin \theta_0 + \mu / \sin \theta] \rho_0 x) dx \quad (14)$$

onde a constante de proporcionalidade G , chamada de fator de geometria, depende exclusivamente do sistema de excitação-deteção, e não da amostra irradiada (NASCIMENTO FILHO, 1999).

3.3.6. Espalhamento Raman

A espectroscopia Raman é uma técnica de espalhamento inelástico utilizada na identificação de um material através da deteção de seus modos vibracionais. A caracterização do espalhamento Raman é feita através da irradiação da matéria com uma radiação eletromagnética, geralmente entre a faixa do visível e infravermelho. A radiação externa pode ser espalhada elástica (Rayleigh) e inelasticamente (Raman), o que possibilita determinar as energias dos modos vibracionais das moléculas do objeto irradiado. Estes modos estão diretamente relacionados à estrutura particular de cada molécula, de forma que o espalhamento detectado apresentará um espectro característico do material estudado.

O fenômeno de espalhamento Raman não está restrito apenas às faixas de mais baixa energia do espectro eletromagnético, havendo estudos dedicados à espectroscopia Raman na faixa dos raios X, por exemplo (BERGMANN *et al.*, 2002). Porém, para este trabalho, interessa apenas a aplicação do espectro visível, mais especificamente, na região do vermelho.

Todas as moléculas possuem elementos de simetrias associados a elas. Esses elementos, que são classificados por grupos de simetria na Teoria de Grupos, são definidos de acordo com a espécie dos átomos, o tipo de ligação e o arranjo atômico consequente dessa ligação. Dentro

dessa teoria, são definidas operações de simetria que uma molécula pode possuir baseadas em seus eixos de rotação, planos de reflexão e pontos de inversão, as quais reproduzem a posição inicial da molécula quando aplicadas (FAZZIO *et al.*, 1998). Como cada molécula possui ligações características, de acordo com a sua composição, essas operações de simetria serão também características e quantizadas.

A partir da estrutura molecular, é possível determinar os seus modos vibracionais. Para o caso geral de uma molécula não linear com N átomos, esta possui $3N$ graus de liberdade e, portanto, $3N - 6$ modos de vibração. Os 6 graus de liberdade subtraídos correspondem a três graus de liberdade de deslocamento espacial e a três graus de rotação da molécula, para os eixos x , y e z . Para o caso de uma molécula linear, ela só possuirá dois graus de rotação, tendo portanto $3N - 5$ modos vibracionais. Na figura 3.20 são apresentadas as moléculas de água (H_2O) e de gás carbônico (CO_2) e seus respectivos modos de vibração. Para ambas as moléculas, é definido o estiramento simétrico (γ_1), o estiramento anti simétrico (γ_3) e a deformação ou dobradura (γ_2), sendo esse modo duplamente degenerado para o CO_2 (DENT, 2005).

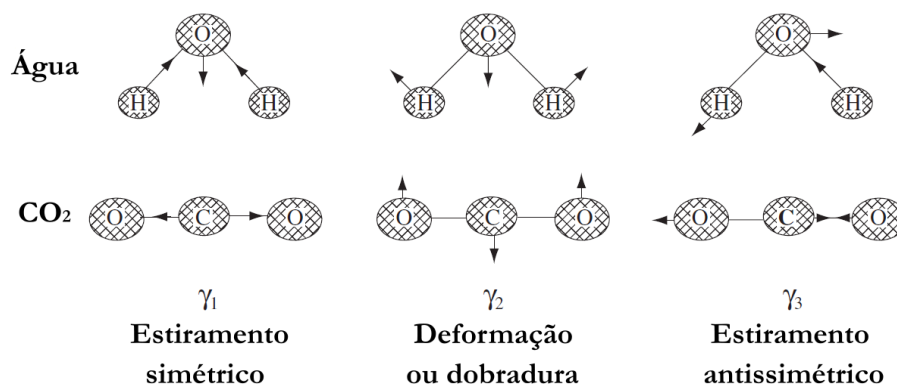


Figura 3.20 - Três modos de vibração para as moléculas de água e gás carbônico (Adaptado de DENT, 2005).

Os modos vibracionais exemplificados, assim como todos os outros possíveis, são definidos a partir dos elementos de simetria da molécula em questão e possibilitam a determinação dos níveis de energia vibracionais relativos, uma vez que cada modo vibracional possui uma energia associada (FAZZIO *et al.*, 1998). Conforme discutido na seção da *Radiação Ultravioleta (3.3.4)*, cada estado de orbital molecular possuirá níveis vibracionais de energia associados.

Para a maior parte dos casos de estudo, a matéria a ser analisada está submetida à temperatura ambiente. Dessa forma, de acordo com a Lei de Distribuição de estados de Boltzmann, as moléculas que compõem a matéria terão, em sua maioria, energia vibracional equivalente aos seus estados fundamentais $v = 0$.

Ao incidir uma radiação externa sobre a matéria, o campo elétrico da radiação irá interagir com as nuvens eletrônicas dos orbitais moleculares em que as moléculas se encontram, podendo distorcer essas nuvens. Essa distorção da nuvem eletrônica é capaz de produzir níveis virtuais de energia (mais energéticos que os níveis fundamentais reais), que desempenham um papel importante no espalhamento Raman.

Além disso, para que seja observado esse fenômeno, é necessário que o modo vibracional da molécula torne-a mais polarizável, isso é, que ela apresente variação da sua polarizabilidade. A polarizabilidade diz respeito a facilidade de distorção dos elétrons de suas posições originais, diminuindo com o aumento da densidade eletrônica, aumento da força de ligação atômica e diminuição do comprimento dessas ligações.

Para exemplificar, observa-se os modos de vibração da molécula de CO_2 , estiramentos simétrico e antissimétrico, representados na figura 3.21. No primeiro caso, onde as duas ligações são esticadas igualmente, as duas possuem um aumento de polarizabilidade, aumentando a polarizabilidade total da molécula. Já no segundo caso, enquanto uma ligação aumenta de comprimento, aumentando sua respectiva susceptibilidade à polarização, a outra ligação diminui, diminuindo a sua susceptibilidade, de forma que a polarizabilidade total da molécula não é alterada. Assim, diz-se que os modos vibracionais de estiramento simétrico e antissimétrico são ativos e inativos ao Raman, respectivamente.

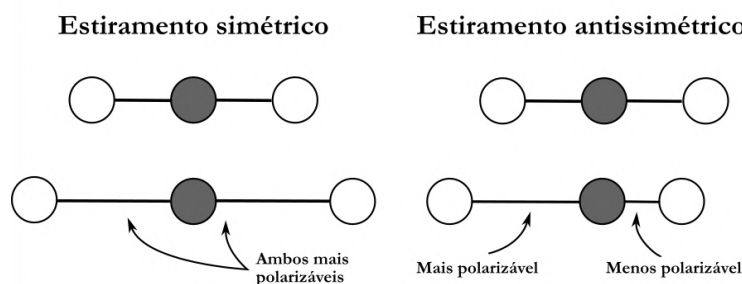


Figura 3.21 - Representação de estiramento simétrico (ativo ao Raman) e estiramento antissimétrico (inativo ao Raman) para a molécula de CO_2 (Adaptado de WENZEL, 2023).

Diferente dos espalhamentos visto na seção anterior (*Radiação X*), o espalhamento Raman não demanda que a radiação do feixe incidente possua o mesmo valor de energia que a

diferença entre dois níveis vibracionais para que o fenômeno óptico aconteça. Isso porque a espectroscopia Raman está apenas interessada em detectar o espalhamento que o feixe externo e monocromático pode causar na molécula, sem necessariamente ser excitada. Por isso, quando o feixe incide sobre a matéria, basta que este seja capaz de perturbar a nuvem eletrônica e, conseqüentemente, criar os níveis energéticos virtuais. Como estes níveis dependem exclusivamente do feixe externo e possuem uma instabilidade grande, rapidamente emitem um fóton para transferir a molécula de volta para um estado mais estável (e real) (DENT, 2005).

A interação do campo elétrico da radiação incidente com a nuvem eletrônica da molécula pode produzir duas formas de distorção. Se a perturbação ocorrer apenas sobre a nuvem eletrônica, sem que altere a posição dos átomos da molécula, o fóton espalhado após decair do estado virtual excitado terá energia praticamente igual aos fótons do feixe incidente. Neste caso, o espalhamento é dito elástico, e é chamado de espalhamento Rayleigh (ou coerente).

Se durante o espalhamento houver deslocamento dos núcleos da molécula, isso pode indicar que parte da energia do feixe externo foi transferida à molécula ou que parte da energia da molécula foi transferida ao feixe espalhado. Neste caso, o fóton espalhado possui frequência diferente do fóton incidente por uma unidade vibracional. Isso é, o estado vibracional final em que a molécula se encontra após o espalhamento varia em um nível de energia vibracional do estado inicial. Esse espalhamento inelástico é o que compreende-se por espalhamento Raman (DENT, 2005).

O espalhamento Raman é bem menos comum do que o espalhamento Rayleigh, da ordem de 1 fóton inelasticamente espalhado para cada $10^6 - 10^8$ fótons espalhados elasticamente. Com o desenvolvimento crescente de equipamentos de detecção adequados para a técnica, essa quantidade baixa de fótons não impossibilita a detecção do fenômeno, tornando a análise de espectroscopia Raman cada vez mais utilizada em diferentes áreas (HAYNES *et al.*, 2005).

Existem duas possibilidades de linhas de emissão para um espectro de espalhamento Raman: Stokes e anti-Stokes. No primeiro caso, a molécula que estava inicialmente no estado vibracional fundamental $v = 0$, é excitada pelo feixe externo até o estado virtual e relaxa cedendo parte da sua energia para o fóton espalhado. Dessa forma, o fóton emitido pela molécula (ν_{Stokes}) possui menos energia e, portanto, menor frequência do que o fóton incidente (ν_0), desexcitando a molécula para o estado vibracional excitado $v = 1$ e emitindo um fóton com frequência $\Delta\nu_S = \nu_0 - \nu_{Stokes}$ (esquema à direita na figura 3.22). Essa

diferença de frequência $\Delta\nu_s$ está associada, portanto, à diferença de energia entre os estados vibracionais $\nu = 0$ e $\nu = 1$.

Já as linhas anti-Stokes ocorrem quando a molécula está inicialmente no estado excitado $\nu = 1$. Após interagir com o feixe externo, a molécula é levada para o estado virtual e ao se desexcitar, transfere parte da sua energia interna para o fóton emitido. Portanto, nesse caso, o fóton emitido nessa transição possui uma frequência ν_{Anti} maior do que o fóton incidente ν_0 , resultando em um fóton final espalhado com frequência $\Delta\nu_A = \nu_0 - \nu_{Anti}$, que indica o desexcitação da molécula do primeiro estado excitado $\nu = 1$ para o estado fundamental $\nu = 0$ (esquema à esquerda na figura 3.22).

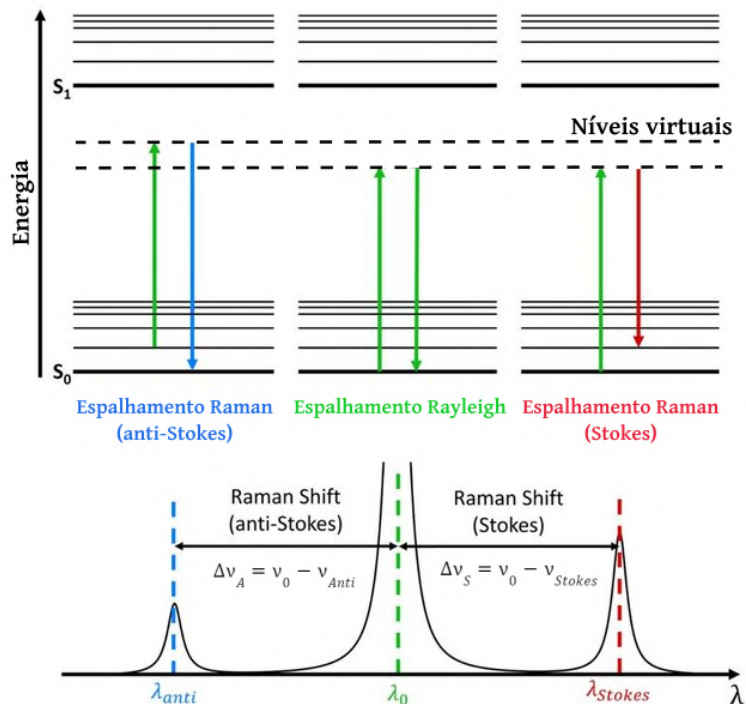


Figura 3.22 - Diagrama mostrando a origem dos espalhamentos Anti-Stokes, Rayleigh e Stokes (Adaptado de Edinburgh Instruments).

Como a população de moléculas é maior em estados fundamentais do que em estados excitados (Lei de Boltzmann), as linhas Stokes são sempre mais fortes e mais recorrentes do que as anti-Stokes. Assim, é mais comum que os equipamentos de medição Raman sejam adaptados para medições das linhas Stokes. Porém, devido ao fato da região anti-Stokes não apresentar facilmente fluorescência emergente das transições vibracionais, há casos em que as linhas anti-Stokes de um certo material são mais apropriadas para o seu estudo. Ou seja, esse

modo de espalhamento inelástico é mais conveniente para casos onde a fluorescência de medição atrapalha o sinal coletado (SHAOWEI *et al.*, 2020).

O estudo de níveis vibracionais pode ser tão complexo quanto o tamanho da molécula, uma vez que uma molécula não linear de N átomos possui $3N - 6$ estados de vibração possíveis. Dada a quantização desses estados, o espalhamento Raman resultante fornece espectros característicos para cada espécie de molécula de acordo com a diferença de energia entre os seus níveis vibracionais.

O espectro Raman de uma molécula é composto por bandas de diferentes valores de *shifts de energia*, dados em unidade de cm^{-1} (ao invés de bandas de frequência). Essas bandas estão relacionadas com as ligações moleculares e com os modos de vibração associados a essas ligações. Além disso, o espectro produzido pode variar de acordo com a radiação externa, que se possível, deve ser escolhida de acordo com o conhecimento que se tem do material a ser estudado. Para o caso de estudos de pigmentos, é comum se deparar com composições que não oferecem resposta a um comprimento de onda, mas apresentam bandas fortes para outros. Um exemplo disso é o pigmento verde malaquita ($CuCO_3, Cu(OH)_2$) que apresenta bandas para a maior parte dos lasers utilizados para esta técnica, exceto para o laser vermelho 785 nm (MARUCCI *et al.*, 2018).

3.4. Análise estatística multivariada

A análise estatística multivariada diz respeito a um conjunto de ferramentas estatísticas desenvolvidas para a organização e análise de um conjunto de dados que apresentam três ou mais variáveis. Para os objetos de estudo deste trabalho, são coletados dados em diversos pontos de diferentes cores para cada uma das obras, e para cada um desses pontos, que chamaremos de amostras, são detectadas contagens de FRX de um certo conjunto de elementos químicos, os quais chamaremos de variáveis.

A matriz de dados construída a partir da união dessas medições, por si só, apresenta pouco significado quando diretamente estudada. Apesar de ser possível avaliar os espectros para cada ponto individualmente, essa análise não facilita no reconhecimento de semelhanças e diferenças entre as amostras. Para isso, faz-se uso de técnicas de análises estatística multivariadas que possam avaliar um conjunto grande de dados correlacionados.

O reconhecimento de padrões entre amostras através da análise estatística multivariada pode ser feito a partir de métodos supervisionados e métodos não supervisionados. No primeiro caso, as amostras analisadas provêm de uma classe estabelecida e passam pela análise a fim

de encontrar a resposta para uma pergunta também pré estabelecida. Para os métodos não supervisionados, não é necessário nenhum conhecimento prévio sobre as amostras estudadas. Esse método exploratório de dados tem como objetivo identificar padrões que não são necessariamente conhecidos e assim, ajudar a classificar as amostras de acordo com as similaridades (e distinções) que elas possuem entre si (FERREIRA, 2015).

Destaca-se entre as ferramentas estatísticas que atuam como métodos de análise não supervisionado, a análise de componentes principais (ACP).

3.4.1. Análise de componentes principais (ACP)

Primeira vez introduzida em 1901 por Karl Pearson (PEARSON, 1901) e posteriormente desenvolvida por Harold Hotelling, em 1931 (HOTELLING, 1933), a análise de componentes principais (ACP) é um método amplamente utilizado para o estudo de dados multivariados, sendo muitas vezes uma das primeiras abordagens para a interpretação dos dados.

ACP consiste em uma transformação dos dados originais, que podem apresentar uma correlação mútua entre suas variáveis, para uma nova base vetorial na qual as variáveis novas são completamente independentes e ortogonais umas das outras. Essa transformação é, portanto, uma forma de projetar os dados originais em um novo espaço vetorial que possui a mesma dimensão do anterior. Além disso, por se tratar apenas de uma rotação de base, a variância total dos dados deve ser conservada, isto é, toda a informação contida na matriz original estará também presente na matriz transformada. A diferença entre as duas será, de forma resumida, o fato de que na matriz transformada há um rearranjo das informações de forma que as suas primeiras variáveis, que são chamadas de componentes principais (CP), possuam a maior parte da informação relevante dos dados (GEWERS *et al.*, 2018).

Devido a essa concentração de informação relevante nos primeiros CP da nova matriz, é possível reduzir o número de variáveis a serem consideradas na hora de analisar os resultados. Dessa forma, essa transformação de dados possibilita que a informação original seja projetada em um subespaço, diminuindo a dimensão dos dados originais sem que as relações entre as amostras sejam afetadas. Essa perda controlada de informações fornece uma melhor compreensão do conjunto de dados e facilita a investigação das semelhanças e distinções entre as amostras (FERREIRA, 2015).

Essa compressão é obtida fazendo combinações lineares das variáveis originais, resultando no agrupamento de informações semelhantes nas componentes principais (CP) da matriz transformada. Para obter a matriz de componentes principais, definimos a matriz de dados

originais com N amostras, cada qual com sua devida representação vetorial-linha Q-dimensional (Q variáveis). Essa matriz, que chamaremos de X, possui dimensão (N×Q) e tem seus elementos apresentados na equação 15.

$$X = \begin{bmatrix} x_{11} & \dots & x_{1j} & \dots & x_{1Q} \\ \vdots & \ddots & \vdots & \ddots & \vdots \\ x_{i1} & \dots & x_{ij} & \dots & x_{iQ} \\ \vdots & \ddots & \vdots & \ddots & \vdots \\ x_{N1} & \dots & x_{Nj} & \dots & x_{NQ} \end{bmatrix}_{N \times Q} \quad (15)$$

A obtenção dos componentes principais é feita através de uma transformação linear, isto é, uma multiplicação entre matrizes. Para isso, convém definir as estruturas matriciais de dados originais X e de componentes principais Y como vetores transpostos, isto é, $X = (X_1, X_2, \dots, X_Q)^T$ e $Y = (Y_1, Y_2, \dots, Y_Q)^T$. A obtenção das componentes principais Y_j será feita seguindo o cálculo matricial

$$Y_i = W_{ij} X_j \rightarrow Y = WX \Rightarrow Y^T = X^T W^T \quad (16)$$

onde W_{ij} são as componentes matriciais da matriz de transformação W, definida a seguir. A equação 16 nos fornecerá o quanto cada uma das variáveis originais X_j contribuí para as novas variáveis, as CP Y_i , explicitando assim que essas são definidas como combinações lineares das variáveis originais.

Para obter essa matriz de transformação W, antes se faz necessário pré-processar os dados originais para que a primeira CP coincida com a direção de maior variação intrínseca do conjunto de dados. Para isso, o primeiro passo é centralizar os dados na média. Calcula-se o valor médio de cada coluna da matriz X (equação 15) e subtrai-se esse valor de cada um dos valores da respectiva coluna. Essa etapa é definida como

$$\bar{x}_j = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N x_{ij} \quad \rightarrow \quad \Delta x_{ij} = x_{ij} - \bar{x}_j \quad (17)$$

onde x_{ij} é o valor da i -ésima medida para a j -ésima variável da matriz original apresentada na equação 15, com $1 \leq i \leq N$ e $1 \leq j \leq Q$. \bar{x}_j é definido como a j -ésima componente do vetor de valores médios $\bar{x} = (\bar{x}_1, \bar{x}_2, \dots, \bar{x}_Q)$ com dimensão $1 \times Q$ e Δx_{ij} é o valor da i -ésima medida para a j -ésima variável centralizada na média. O próximo passo do pré-tratamento é o autoescalamto dos dados, que consiste em normalizar os dados centralizados através da variância dos dados. Isso é feito dividindo cada um dos elementos centralizados Δx_{ij} pelo desvio-padrão da sua respectiva coluna j , s_j , como é mostrado na equação 18.

$$x_{ij}^A = \frac{\Delta x_{ij}}{s_j} \quad \text{onde} \quad s_j^2 = \frac{1}{N-1} \sum_{i=1}^N (\Delta x_{ij})^2 \quad (18)$$

Essa etapa, conhecida também como padronização, torna os dados adimensionais, com valores médios nulos e variância unitária para cada uma das variáveis (FERREIRA, 2015). Com os novos elementos matriciais x_{ij}^A é construída a matriz de dados autoescalada, X_A , que será o foco da análise por componentes principais.

Essa transformação normalmente é indicada quando as variáveis que compõem a matriz apresentam grandezas diferentes, mas também é recomendada quando os dados originais apresentam uma diferença significativa entre as variâncias de cada variável. Dessa forma, evita-se que uma variável com alta variância tendencie o resultado da transformação, realçando a participação de variáveis com menor variância nos resultados de ACP (GEWERS et al., 2018).

A partir da matriz autoescalada X_A , obtém-se a matriz de correlação C , definida como

$$C = Cor(X_A) = \frac{X_A^T X_A}{N-1} \quad (19)$$

onde X_A^T é a transposta da matriz X_A . A matriz de correlação, por si só, já dispõe de informações muito relevantes sobre os dados originais. Nesta, encontramos o quanto as variáveis originais se correlacionam e, portanto, o quanto são dependentes uma das outras. A matriz de correlação é quadrada e simétrica com dimensão $Q \times Q$, possuindo os valores de sua diagonal principal C_{jj} iguais a um e os elementos fora da diagonal, $C_{jk} = C_{kj}$ com $j \neq k$, iguais aos coeficientes de correlação entre as variáveis j e k originais.

Para dados que apresentam variâncias similares entre as suas variáveis, é recomendado que o único pré-tratamento feito seja a centralização dos dados na média. Nesse caso, a análise de componentes principais é feita a partir da matriz de variância-covariância S ao invés da matriz de correlações C . Apesar das duas resoluções serem análogas, neste trabalho, será utilizado apenas a dedução matemática de ACP através da matriz C , porque conforme apresentado na seção de Resultados e Discussão, os dados de FRX analisados apresentam variâncias com diferenças significativas. Para uma compreensão melhor de como a ACP é feita a partir da matriz S , é recomendada a leitura da referência (VICINI, 2005).

A partir da matriz C são obtidos os autovalores λ_j , ordenados de forma decrescente, e seus respectivos autovetores e_j , para $1 \leq j \leq Q$, através da equação característica $\det(C - \lambda I) = 0$, onde I é a matriz identidade e a operação $\det()$, a determinante. Os autovalores são ordenados de tal forma para que a transformação para CP seja feita com o propósito de orientar a primeira componente CP1 na direção de maior variância dos dados, seguida pela CP2, orientada perpendicular a CP1 e na direção da segunda maior variância, e assim por diante. Portanto, teremos que a variância das componentes principais, que são os próprios autovalores da matriz de correlação C , são ordenados de forma decrescente.

$$Var(Y_1) > Var(Y_2) > \dots > Var(Y_Q) \quad \text{ou} \quad \lambda_1 > \lambda_2 > \dots > \lambda_Q \quad (20)$$

Além disso, uma propriedade importante a se ressaltar é que durante esta transformação linear, a variância total dos dados originais dispostos na matriz X^A é conservada e possui o mesmo valor que a variância total das componentes principais (GEWERS *et al.*, 2018).

$$\sum_{i=1}^Q Var(Y_i) = \sum_{i=1}^Q Var(\lambda_i) = \sum_{j=1}^Q Var(X_j^A) \quad (21)$$

A partir deste momento, a matriz autoescala X^A será chamada de matriz X , por limpeza de notação, mas seus elementos matriciais permanecem sendo os dados padronizados. Os autovetores e_j agrupados horizontalmente constituem a matriz de transformação W , que combinada com as variáveis X_1, X_2, \dots, X_Q , fornece as componentes principais Y , conforme mostrado a seguir.

$$\begin{bmatrix} Y_1 \\ \vdots \\ Y_j \\ \vdots \\ Y_Q \end{bmatrix}_{Q \times 1} = \begin{bmatrix} e_{11} & \dots & e_{1j} & \dots & e_{1Q} \\ \vdots & \ddots & \vdots & \ddots & \vdots \\ e_{j1} & \dots & e_{jj} & \dots & e_{jQ} \\ \vdots & \ddots & \vdots & \ddots & \vdots \\ e_{Q1} & \dots & e_{Qj} & \dots & e_{QQ} \end{bmatrix}_{Q \times Q} \begin{bmatrix} X_1 \\ \vdots \\ X_j \\ \vdots \\ X_Q \end{bmatrix}_{Q \times 1} \quad (22)$$

Assim, temos que os variáveis novas ortogonais entre si, isto é, as CP, são obtidas através das combinações lineares:

$$\begin{aligned} Y_1 &= e_{11}X_1 + e_{12}X_2 + e_{13}X_3 + \dots + e_{1Q}X_Q \\ Y_2 &= e_{21}X_1 + e_{22}X_2 + e_{23}X_3 + \dots + e_{2Q}X_Q \\ &\dots \\ Y_Q &= e_{Q1}X_1 + e_{Q2}X_2 + e_{Q3}X_3 + \dots + e_{QQ}X_Q \end{aligned} \quad (23)$$

Uma vez que se tem as componentes principais, é possível determinar o grau de importância que cada uma das variáveis originais possuem sobre cada componente através do cálculo de correlação entre as variáveis X_j e Y_i . Para a componente Y_1 , por exemplo, os elementos de correlação com as variáveis X_j são

$$Cor(X_j, Y_1) \equiv r_{X_j Y_1} = e_{1j} \frac{\sqrt{Var(Y_1)}}{\sqrt{Var(X_j)}} = e_{1j} \frac{\sqrt{\lambda_1}}{\sqrt{Var(X_j)}} \quad (24)$$

A partir disso, podemos então definir o peso ω de cada uma das variáveis X_j sobre Y_1 , dados pela parcela da correlação que não contém o autovalor associado à componente principal Y_1 , dado abaixo (VICINI, 2005).

$$\omega_{1j} = \frac{e_{1j}}{\sqrt{\text{Var}(X_j)}} \quad (25)$$

Para determinar, por fim, os elementos de cada uma das componentes principais, chamados de escores, seguimos a equação matricial explícita abaixo, que é a mesma apresentada de forma reduzida na equação 16. Estes escores representam as projeções dos dados originais no novo espaço vetorial. A fim de evitar confusões com as nomenclaturas usadas na dedução desta discussão, são identificados os autovetores e_j da matriz de transformação, as colunas das variáveis originais e das componentes principais.

$$\begin{bmatrix} y_{11} & \dots & y_{1j} & \dots & y_{1Q} \\ \vdots & \ddots & \vdots & \ddots & \vdots \\ y_{i1} & \dots & y_{ij} & \dots & y_{iQ} \\ \vdots & \ddots & \vdots & \ddots & \vdots \\ y_{N1} & \dots & y_{Nj} & \dots & y_{NQ} \end{bmatrix}_{N \times Q} = \begin{bmatrix} x_{11} & \dots & x_{1j} & \dots & x_{1Q} \\ \vdots & \ddots & \vdots & \ddots & \vdots \\ x_{i1} & \dots & x_{ij} & \dots & x_{iQ} \\ \vdots & \ddots & \vdots & \ddots & \vdots \\ x_{N1} & \dots & x_{Nj} & \dots & x_{NQ} \end{bmatrix}_{N \times Q} \begin{bmatrix} e_{11} & \dots & e_{j1} & \dots & e_{Q1} \\ \vdots & \ddots & \vdots & \ddots & \vdots \\ e_{1j} & \dots & e_{jj} & \dots & e_{Qj} \\ \vdots & \ddots & \vdots & \ddots & \vdots \\ e_{1Q} & \dots & e_{jQ} & \dots & e_{QQ} \end{bmatrix}_{Q \times Q} \quad (26)$$

Portanto, os escores das componentes principais são dados pelas combinações lineares das variáveis originais, conforme exemplificado a seguir.

$$\begin{aligned} y_{11} &= x_{11}e_{11} + x_{12}e_{12} + x_{13}e_{13} + \dots + x_{1Q}e_{1Q} \\ y_{12} &= x_{11}e_{21} + x_{12}e_{22} + x_{13}e_{23} + \dots + x_{1Q}e_{2Q} \\ &\dots \\ y_{21} &= x_{21}e_{11} + x_{22}e_{12} + x_{23}e_{13} + \dots + x_{2Q}e_{1Q} \\ y_{22} &= x_{21}e_{21} + x_{22}e_{22} + x_{23}e_{23} + \dots + x_{2Q}e_{2Q} \\ &\dots \\ y_{NQ} &= x_{N1}e_{Q1} + x_{N2}e_{Q2} + x_{N3}e_{Q3} + \dots + x_{NQ}e_{QQ} \end{aligned} \quad (27)$$

Podemos ainda determinar qual a contribuição percentual de cada uma das componentes principais de acordo com as suas variâncias através da razão, de forma que a soma de todas essas contribuições deve resultar em 100% da informação original.

$$\%Var_i = \frac{Var(Y_i)}{\sum_{i=1}^Q Var(Y_i)} \cdot 100\% = \frac{\lambda_i}{\sum_{i=1}^Q \lambda_i} \cdot 100\% \quad (28)$$

Conforme discutido anteriormente, a correlação entre as variáveis originais constitui as CP. Além disso, foi visto que a matriz de componentes principais é ordenada de forma decrescente em importância, isto é, as CPs que possuem maiores variâncias (maiores autovalores) são colocadas como primeiras variáveis na nova matriz de dados. Devido a essa ordenação, não são necessárias todas as CP para representar adequadamente os dados, e sim apenas um subconjunto delas, as primeiras k , sendo $k < Q$. As demais CP, que não estão contidas neste subconjunto escolhido, apresentam informações de menor importância, como baixa correlação e ruídos experimentais e não são consideradas (FERREIRA, 2015).

O número de componentes principais, k , que são escolhidos para representar os dados originais é definido de acordo com a quantidade de informação que se julgue satisfatória para extrair. Por exemplo, caso se deseje explicar 70% da informação que os dados carregam, o valor de k deve ser escolhido de acordo com esse critério, de forma que as k primeiras componentes principais apresentem, somadas, pelo menos 70% da variância.

$$\sum_{i=1}^k Var(Y_i) \cdot 100\% = \sum_{i=1}^k Var(\lambda_i) \cdot 100\% \approx 70\% \quad (29)$$

4. Equipamentos e metodologias

4.1. Técnicas de imageamento

4.1.1. Fotografia de fluorescência visível por irradiação ultravioleta (UV-Vis)

O imageamento com a técnica de fluorescência visível por irradiação ultravioleta (UV-Vis) possibilita a investigação qualitativa da composição química superficial da obra. A fluorescência é um fenômeno luminescente que depende diretamente da composição do material irradiado. Ao incidir radiação UV sobre as pinturas, a combinação entre os pigmentos e seus aglutinantes e o verniz presente resultará em uma resposta característica da mistura. A partir da fluorescência emitida pelos materiais, é possível, portanto, ter uma indicação sobre a natureza química destes. Além disso, a análise por UV-Vis permite identificar regiões que passaram por intervenções, como restauros e reintegrações cromáticas. É importante ressaltar que se a obra apresentar uma camada de verniz, toda ou quase toda a interação da radiação UV se dará com essa camada (dependendo da espessura e da composição do verniz), porque essa faixa de radiação interage superficialmente com o objeto irradiado. Ao atingir a tela, a radiação UV irá excitar antes a camada de verniz que irá absorver boa parte da radiação incidente, reduzindo drasticamente a possibilidade desta passar para a camada pictórica onde estão os pigmentos. Além disso, a pequena quantidade de radiação UV que é capaz de atravessar a camada de verniz e interagir com os pigmentos resultará em fluorescências características que precisarão atravessar novamente a camada de verniz para serem capturadas pela câmera, podendo ser também atenuados e mascarados. Portanto, para um estudo mais detalhado da fluorescência visível dos pigmentos existentes na obra é importante que não haja a camada de verniz e assim a camada pictórica possa ser melhor detectada. Como as obras escolhidas para este trabalho estavam passando pelo processo de restauração, foi possível iniciar as análises logo após a remoção do verniz, o que viabilizou a aplicação da técnica e a obtenção de ótimos resultados de UV-Vis.

Para a fotografia de UV-Vis, foi utilizada a câmera fotográfica digital Canon EOS R com uma lente objetiva RF 24-105mm, f/4-12. A iluminação para essa técnica consiste em dois conjuntos de lâmpadas UV de aproximadamente 370nm arranjadas verticalmente. Esses conjuntos de luzes UV são dispostas em lados opostos da tela, com uma inclinação de aproximadamente 45° e procurando reduzir a reflexão da tonalidade roxa da luz UV e melhorar a distribuição da radiação sobre a tela. A figura 4.1 apresenta um desenho esquemático da disposição dos equipamentos para o imageamento UV.

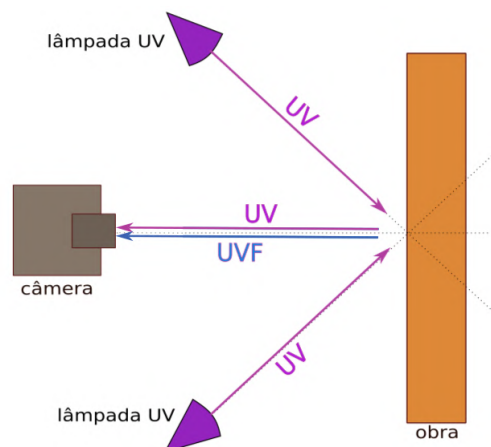


Figura 4.1 - Desenho esquemático da disposição de equipamentos para o imageamento de UV-Vis.

4.1.2. Fotografia visível (VIS)

A fotografia visível registra a imagem de reflexão do objeto analisado na faixa de 370nm a 750nm, indo do violeta ao vermelho, e é utilizada para fazer um registro fidedigno das cores presentes na obra, além de auxiliar na documentação de detalhes estilísticos e do estado de conservação da obra. Esse registro fotográfico é utilizado em conjunto com outras técnicas, tanto de imageamento como espectroscópicas, permitindo utilizá-la como referência de documentação tanto para o registro das cores como dos pontos medidos pelas técnicas espectroscópicas.

O equipamento utilizado foi a câmera fotográfica Canon EOS R, com a mesma lente objetiva, RF 24-105mm, f/4-12. A fonte de iluminação para essa técnica foram dois flashes (Digiflash), com iluminação difundida, posicionados a aproximadamente 45° da superfície da tela, a fim de melhorar a homogeneidade e distribuição de luz sobre a pintura. O esquema está apresentado na figura 4.2. Utilizou-se também uma cartela de cores padronizadas, a ColorChecker da X Rite Photo (XRITE, 2023). Isso possibilita que ao editar as fotografias obtidas das obras, essas tenham o balanço de cores corrigidas em programas de edição de imagem baseando-se na cartela de cores.

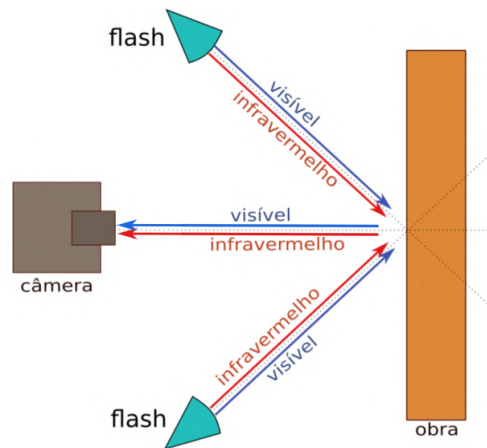


Figura 4.2 - Desenho esquemático da disposição de equipamentos para o imageamento de VIS.

4.1.3. Reflectografia de infravermelho (RIV)

A técnica de imageamento de reflectografia de infravermelho (RIV) diz respeito ao registro fotográfico de uma faixa ampla, de infravermelho próximo (NIR), que vai de 900nm a 1700nm. Utiliza-se uma fonte luminosa halógena para se obter o processo de reflectografia onde a radiação infravermelho interage com a superfície do objeto e pode ser absorvida, transmitida ou refletida. A detecção do resultado final dessa combinação de fenômenos ópticos, com um equipamento específico para esta faixa espectral, possibilita criar uma imagem em escalas de cinza, revelando informações qualitativas sobre as diferentes camadas da pintura.

Para casos em que a obra apresenta traços de grafite ou carvão em camadas mais profundas da pintura, como esboços preparatórios, a técnica é capaz de revelar esses traços subjacentes devido ao coeficiente de absorção do carbono ser maior do que as tintas presentes na tela, estabelecendo um forte contraste na imagem final de RIV. A identificação de desenhos preparatórios subjacentes à pintura revela uma das primeiras etapas do processo criativo do artista. Além disso, esta técnica pode auxiliar na identificação de regiões que sofreram intervenção, como restauros, ou danos, como fissuras e fragilidades na camada pictórica.

Para a obtenção da imagem de RIV da obra foi utilizada a câmera digital de alta resolução e rápida captura Osiris, da Opus Instruments (OSIRIS), que possui um detector linear de InGaAs array, com sensibilidade para detectar a faixa de infravermelho próximo (NIR) entre 900nm e 1700nm, um conjunto de lentes objetivas de 150mm com foco f/5.6 - 45. A iluminação foi feita com duas lâmpadas halógenas de 1000W, posicionadas com

aproximadamente 45° para manter uma iluminação homogênea e evitar reflexos. O desenho esquemático da disposição dos equipamentos é apresentado na figura 4.3.

Para uma melhor resolução na imagem final, isso é, para ser possível identificar com mais nitidez detalhes estilísticos do artista, foi necessário dividir as obras em vários quadrantes da ordem de 70cm x 70cm. Na aquisição da imagem a CCD realiza o escaneamento de cada quadrante selecionado da obra. Posteriormente, as imagens obtidas foram processadas por softwares gratuitos de tratamento e edição de imagens como o Image Compositor Edit (ICE), da Microsoft, GNU Image Manipulation Program (GIMP) e Inkscape.

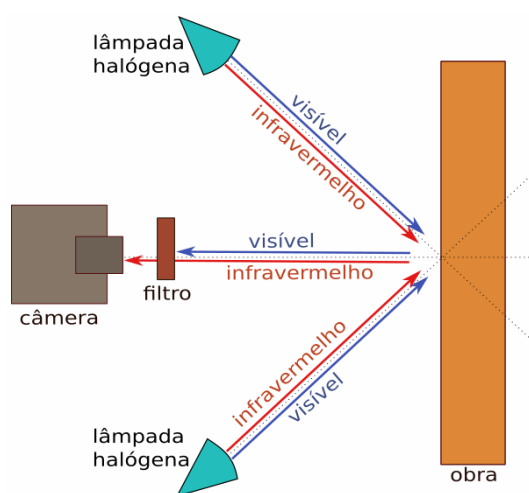


Figura 4.3 - Desenho esquemático da disposição de equipamentos para o imageamento de RIV.

4.2. Técnicas espectroscópicas

4.2.1. Fluorescência de raios X por dispersão de energia (FRX-DE)

Os materiais presentes nos objetos de patrimônio cultural geralmente são compostos por uma combinação de diferentes elementos químicos. A técnica de FRX-DE utiliza um detector sensível para a faixa dos raios X que permite identificar e diferenciar os átomos que compõem os materiais estudados de modo multielementar. Os fótons de raios X característicos são detectados por um semicondutor de Si, onde suas energias são transformadas em cargas elétricas, e geram um pulso elétrico com uma tensão correspondente à energia dos fótons. Os diferentes valores de pulsos elétricos são então processados por um sistema de multicanais, produzindo um espectro FRX. O número de fótons detectados (eixo Y) em uma determinada energia (eixo X) é proporcional à quantidade de átomos presentes no material. Os detectores típicos que são utilizados nesta técnica variam de alguns keV a dezenas de keV que corresponde a faixa das linhas espectrais K e L dos átomos excitados. Essa capacidade de

separação em energia dos diferentes elementos químicos é o que dá o nome à técnica de Fluorescência de Raios X por dispersão de energia FRX-DE.

Para as medições de FRX-DE, foi utilizado um conjunto portátil composto por um tubo de raios X, um detector e um processador de sinais, todos fabricados pela Amptek, colocados a cerca de um centímetro de cada ponto de análise. O tubo de raios X utilizado foi o Mini-X, com ânodo de prata (Ag), configurado com uma voltagem de 30keV e uma intensidade de corrente de 5 μ A. O tubo apresenta uma janela de berílio (Be) de 127 μ m e um colimador de 2mm que é acoplado à saída do tubo (MINI-X, 2023).

Após a excitação dos pigmentos, os sinais emitidos são capturados pelo detector fast XR-100SDD (Silicon Drift Detector – 25mm²/500 μ m), que possui uma resolução de energia de 125 FWHM para a linha espectral K_{α} de Mn (em 5,9keV). O fast XR-100SDD possui uma janela de Be de 12,5 μ m, acoplada a sua entrada, que inibe a captura de fótons com energias menores que 1,42keV, isso é, fótons provenientes de átomos com número atômico menor do que o alumínio (Al) (XR-100SDD, 2023).

O detector, que apresenta um pré-amplificador de sinal associado, é conectado ao processador digital de pulso PX5. Esse digitaliza o sinal recebido do XR-100SDD, ampliando-o e fixando seu valor em uma memória histogrâmica, resultando no espectro de canais observado pelo usuário no software que acompanha o equipamento, o DPPMCA. A calibração em energia do espectro é feita medindo-se uma amostra padrão de chumbo (Pb), que possui energias características bem conhecidas, as quais são correlacionadas aos canais dos picos principais característicos do Pb. O tempo de aquisição estabelecido nas medidas foi de 100 segundos por ponto, com um tempo de corte (peaktime) do processador de 4 μ s (PX5, 2023).

O arranjo experimental utilizado é apresentado na figura 4.4, com o Mini-X e o XR-100SDD fixos a uma plataforma de acrílico, dispostos sobre um tripé e posicionados a cerca de 1cm da tela. O detector está conectado ao processador PX5 que, por sua vez, está conectado ao computador do usuário. Para exemplificar um espectro de FRX-DE, a medição do ponto P60 (preto) sobre a obra Desembarque, apresentado na figura 4.4, resultou no espectro apresentado na figura 4.5, no qual os picos altos de FRX de Ca, Zn e Pb muito provavelmente estão associados aos pigmentos calcita ($CaCO_3$), brancos branco de zinco (ZnO) e branco de chumbo ($2PbCO_3.Pb(OH)_2$), respectivamente. A coloração escura do ponto possivelmente está associada ao pigmento preto de carvão (C), que não é detectado por FRX-DE, misturado à um pigmento marrom a base de ferro (Fe), como o pigmento mineral ocre

($Fe_2O_3 \cdot nH_2O$, argila, sílica). Este último é sugerido pelas altas contagens de Fe sobre o ponto de medida.



Figura 4.4 - Medição de FRX-DE do ponto P60, preto, sobre a obra “Desembarque de Pedro Álvares Cabral em Porto Seguro em 1500”, pintado por Oscar Pereira da Silva em 1900. Acervo do Museu Paulista.

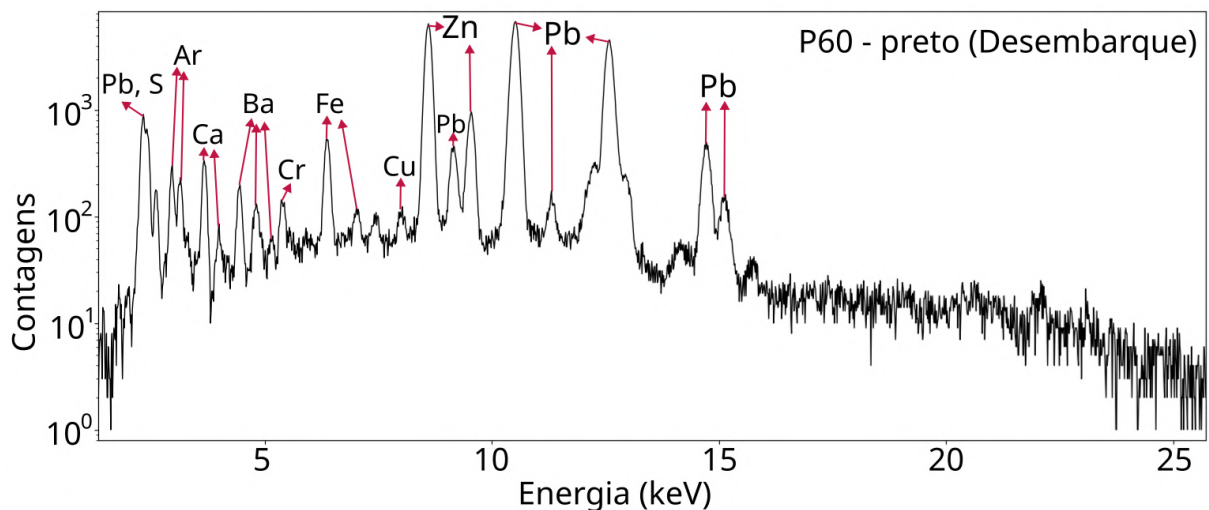


Figura 4.5 - Espectro típico de FRX medido sobre o ponto P60, preto, na obra “Desembarque de Pedro Álvares Cabral em Porto Seguro em 1500”, pintado por Oscar Pereira da Silva em 1900. Acervo do Museu Paulista. As contagens altas de FRX de Ca, Zn e Pb possivelmente estão associadas aos pigmentos calcita, branco de zinco e branco de chumbo. A coloração preta possivelmente é proveniente do pigmento preto de carvão misturado a um pigmento marrom à base de Fe, como o ocre.

4.2.2. Espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman permite detectar as bandas de vibração características de diferentes composições moleculares que possam estar presentes nos materiais estudados e, neste caso, nos pigmentos. Essa técnica, associada à técnica de FRX-DE, possibilita diferenciar entre dois pigmentos de composições moleculares diferentes, mas que apresentam composição elementar parecida perante FRX-DE (mesmos elementos químicos identificados pela técnica). Um exemplo disso são os pigmentos vermelho ocre ($Fe_2O_3 \cdot nH_2O$, argila, sílica) e vermelho de Marte (Fe_2O_3) que, se investigados apenas por FRX, revelariam apenas a presença do elemento de ferro (Fe). Com a espectroscopia Raman, enquanto o primeiro pigmento, que é de natureza mineral, possui apenas bandas largas e um espectro dominado pela fluorescência de fundo, o segundo pigmento, de origem sintética, apresenta bandas de fácil identificação. Portanto, o uso em conjunto dessas duas técnicas espectroscópicas apresenta um grande potencial para a investigação dos pigmentos das obras, dando maior confiabilidade aos resultados.

Assim como no caso da técnica de imageamento UV-Vis, a espectroscopia Raman pode apresentar limitações de análise se houver uma camada espessa de verniz sobre a obra. O laser utilizado para a técnica costuma estar na faixa da radiação visível, a qual apresenta um índice de transmissão pela matéria muito baixo. Quando a pintura apresenta uma camada de verniz, a maior parte da radiação interage com essa camada, sendo principalmente absorvida e refletida por ela. Além disto, como o espalhamento Raman é muito pequeno (comparado ao espalhamento Rayleigh) e podendo em algumas situações haver uma fluorescência grande dos materiais que compõem as camadas das pinturas, os espectros medidos costumam apresentar um fundo de fluorescência largo e contínuo.

Outro fator que pode influenciar no sinal Raman é o fato de que, numa obra, pode haver a combinação de diversos pigmentos em um único ponto de análise. Isso pode resultar na atenuação do sinal de alguns pigmentos devido à presença de outro. Pigmentos como vermelhão (HgS), branco de titânio (TiO_2) e branco de chumbo ($2PbCO_3 \cdot Pb(OH)_2$) possuem alto sinal Raman mesmo havendo verniz sobre a obra ou estando compostos com outros pigmentos, porém aparecerão com intensidades reduzidas. Já pigmentos como o vermelho de Marte, azul ultramarino ($Na_{8-10}Al_6Si_6O_{24}S_{2-4}$) e calcita ($CaCO_3$) podem ser facilmente atenuados pela presença de outros pigmentos ou verniz, podendo ser de difícil detecção.

Como dito anteriormente, as análises Raman destas obras foram realizadas durante o processo de restauro (após a remoção parcial dos seus vernizes), resultando em sinais Raman muito bons, permitindo assim, ampliar a discussão sobre os pigmentos presentes na paleta de OPS. O equipamento utilizado para essa análise foi o EZRaman-Dual, que possui dois lasers de 532nm (verde) e 785nm (vermelho), os quais operam para uma potência entre 0-50mW (verde) e 0-350mW (vermelho), e apresenta um sensor de alta sensibilidade CCD, refrigerado a -50°C . O equipamento utilizado possui três diferentes sistemas de focalização do feixe caracterizados por lentes: 3mm, 6mm e de contato que permite diferentes distâncias para o uso do laser. Particularmente para essas análises utilizou-se o laser de 785nm, que resulta em um espectro com amplitude de $250 - 2350\text{cm}^{-1}$ com 6cm^{-1} de incerteza de medida, e uma potência de cerca de 60mW. Utilizou-se uma lente para contato acoplada à ponteira, que permite que a medição seja feita encostando a ponteira na tela a fim de diminuir a interferência da luz ambiente nas medidas. As medidas foram realizadas sobre os mesmos pontos escolhidos para as medições de FRX-DE, para manter o caráter complementar, com 5 integrações e 2 médias por medida. Nas figuras 4.6(a) e 4.6(b) são apresentados o equipamento Raman e, para exemplificar, a medição do ponto P15 (laranja) sobre a obra Corte.

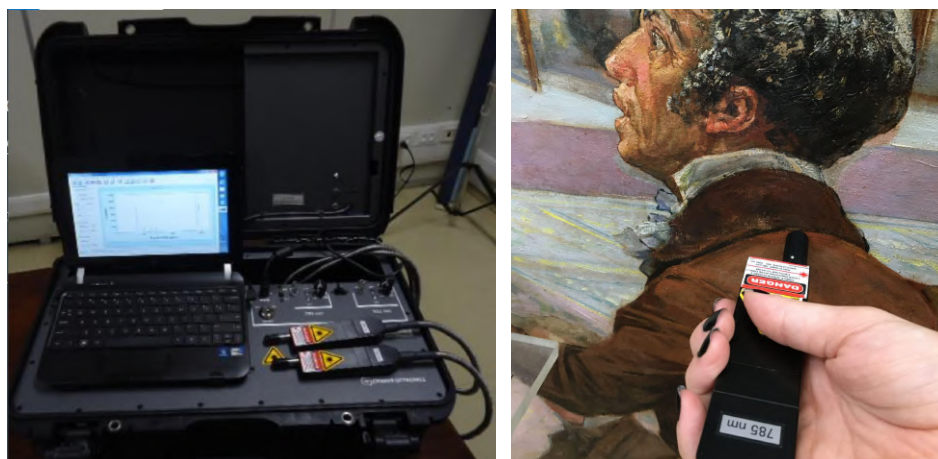


Figura 4.6 - (a) Equipamento Raman utilizado para as medições, com as duas saídas de laser. (b) Medida com o laser 785nm sobre o ponto P15 (laranja) da obra “Sessões da corte de Lisboa”, pintado por Oscar Pereira da Silva em 1922. Acervo do Museu Paulista.

4.3. Análise de componentes principais (ACP)

A análise estatística multivariada por componentes principais, além de reduzir a dimensionalidade das matrizes de dados e, assim, diminuir a complexidade e o tempo de

análise, também é capaz de evidenciar correlações entre as variáveis originais. No caso deste trabalho, as variáveis são os elementos químicos detectados nas medições de FRX-DE. A correlação entre duas variáveis pode variar entre 1,0 e -1,0, indicando com estes valores uma perfeita correlação positiva e uma perfeita correlação negativa, respectivamente, ou apresentar um valor nulo ou muito próximo de zero, indicando uma falta de correlação entre as variáveis. Essa medida de correlação, que indica o quanto o valor de uma variável interfere no valor do outro, contribui para a discussão sobre quais elementos químicos estão relacionados entre si (de forma positiva, negativa ou nula) e possibilita reconhecer a presença de alguns pigmentos que possuam dois ou mais elementos químicos identificáveis por FRX-DE.

Para evidenciar essas correlações, as análises por componentes principais faz uso de instrumentos gráficos. Nestes, além de serem localizados os pontos de medição FRX-DE de acordo com os eixos de componentes principais escolhidos, é também apresentado uma estrutura de linhas (flechas) que revela o quanto cada uma das variáveis originais (elementos químicos) contribui para os eixos principais. Na figura 4.7 é apresentado um exemplo, uma ACP sobre os pontos brancos da obra *Fragata*, onde podemos ver que partindo da origem dos eixos saem flechas associadas a cada um dos elementos medidos para este dado conjunto de pontos. Vemos que algumas dessas flechas estão sobrepostas entre si, o que traduz como uma alta correlação positiva entre os respectivos elementos, como é o caso de bário (Ba) e estrôncio (Sr), ou chumbo (Pb) e enxofre (S). Vemos também que alguns elementos estão apontados em direções opostas, indicando uma alta correlação negativa entre eles, como é o caso de enxofre (S) e cálcio (Ca), ou chumbo (Pb) e zinco (Zn).

Para produzir gráficos de componentes principais, foi feito um pré-tratamento de dados, normalizando todas as contagens de FRX para um valor médio de contagens de argônio (Ar). Uma vez feito isso, foi preciso autoescalar os dados da matriz original (média igual a zero e variância igual a um) para que a variância de um elemento não fosse dominante sobre o outro, garantindo assim que todos os elementos químicos pudessem ser igualmente estudados. Esse processamento de dados e os gráficos de ACP foram feitos com o software livre RStudio, uma plataforma de desenvolvimento integrado especializada em cálculos estatísticos e programação de gráficos (RSTUDIO, 2023).

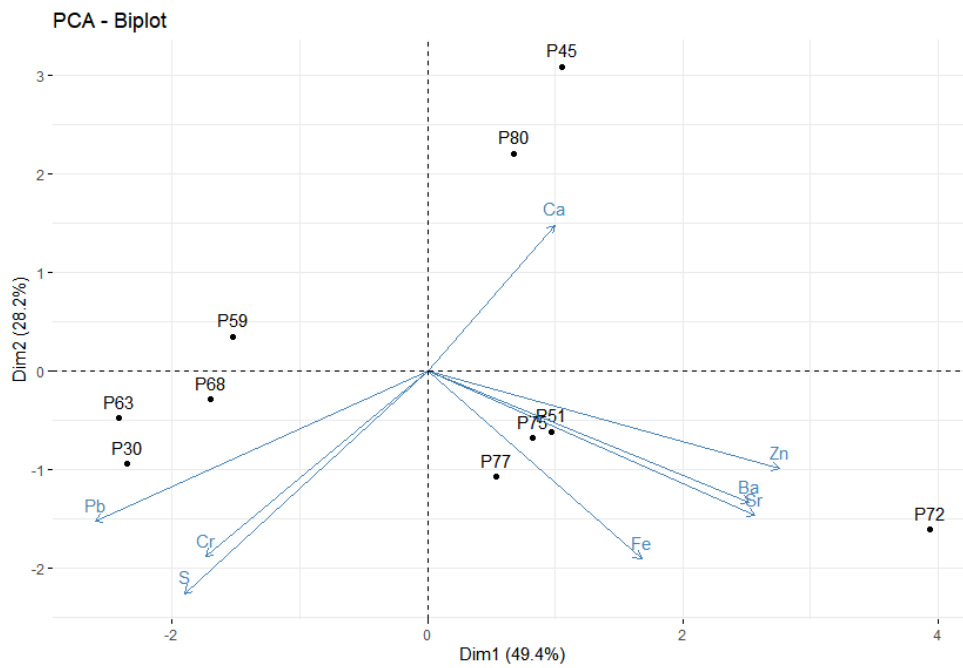


Figura 4.7 - Representação gráfica de escores (pontos de medição) e loading (elementos químicos) de pontos brancos medidos sobre a obra “Príncipe regente Dom Pedro e Jorge de Avilez a bordo da fragata União”, pintado por Oscar Pereira da Silva. Acervo do Museu Paulista.

5. Resultados e discussão

5.1. Desembarque de Pedro Álvares Cabral em Porto Seguro em 1500

5.1.1. Análises de imageamento: VIS e UV-Vis

As técnicas de imageamento de luz visível (VIS) e de fluorescência visível por irradiação UV (UV-Vis) possuem estruturas de aplicação similares, alterando apenas a fonte luminosa.

Devido às dimensões do quadro e para que houvesse uma riqueza de detalhes em ambas as técnicas de imageamento, a tela foi dividida em quatro quadrantes. A figura 5.1 apresenta a fotografia VIS e a figura 5.2, a fotografia de UV-Vis. Nestas estão demarcadas as seleções que serão discutidas com mais detalhes mais a frente.

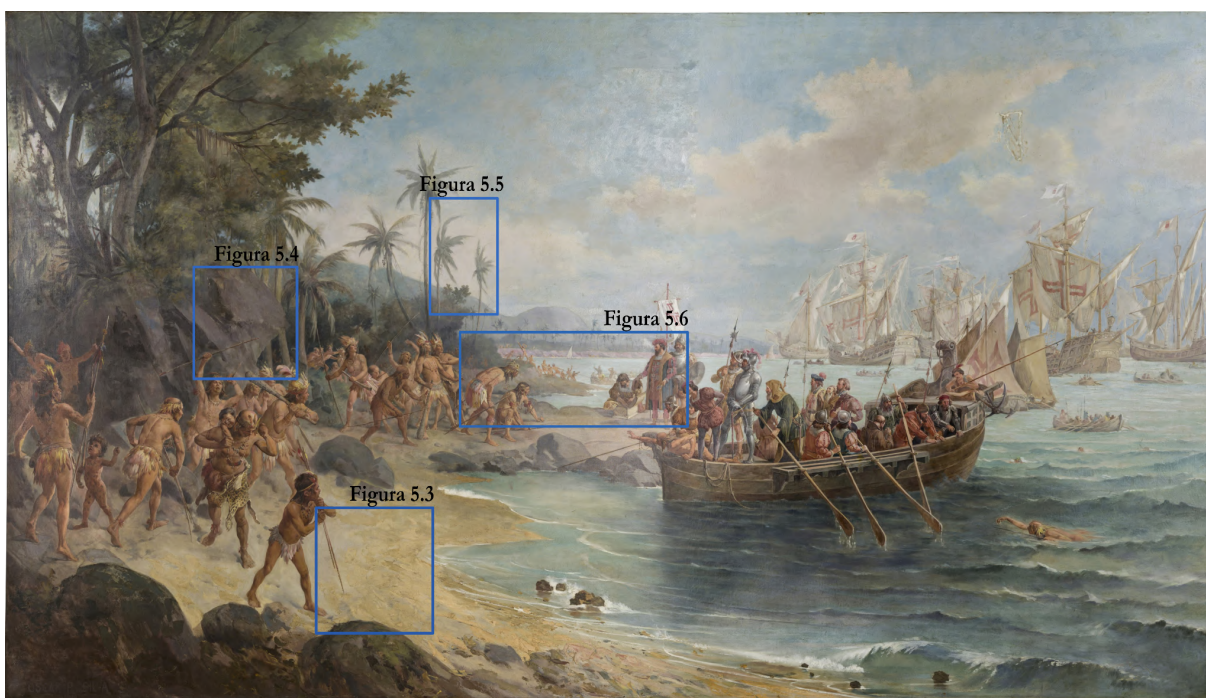


Figura 5.1 - Imageamento sob luz visível da obra “Desembarque de Pedro Álvares Cabral em Porto Seguro em 1500”, pintada por Oscar Pereira da Silva em 1900. Acervo do Museu Paulista. Foto: J.Bittencourt (LACAPC/USP).



Figura 5.2 - Imageamento visível sob luz ultravioleta (UV-Vis) da obra “Desembarque de Pedro Álvares Cabral em Porto Seguro em 1500”, pintada por Oscar Pereira da Silva em 1900. Acervo do Museu Paulista. Foto: J.Bittencourt (LACAPC/USP). Identificações em vermelho indicam regiões com fluorescência avermelhada, associado ao pigmento vermelho, enquanto identificações em branco indicam regiões com restauração.

A luz ultravioleta sobre a pintura produziu uma fluorescência muito vívida e policromática devido à ausência da camada de verniz (removido durante o processo de restauro). As regiões da costa do mar, parte da areia, a parte mais clara no topo das nuvens e algumas rochas no cenário apresentam uma coloração esverdeada clara, assumindo tonalidades mais azuladas no mar e nas rochas, e mais amarelada nas areias e nas nuvens. Outra fluorescência que se destaca na região central da pintura é a tonalidade rosa salmão, facilmente identificável nas roupas do personagem central, Pedro Álvares Cabral, e nos morros ao fundo.

Com uma investigação mais minuciosa, vemos essa fluorescência em elementos dos demais personagens. Está presente nas penas do elmo de um soldado em pé dentro do barco a remo, em penas vermelhas e alaranjadas nas vestes e lanças dos nativos, e para compor a tonalidade de pele em alguns dos personagens. Estas regiões estão identificadas na figura 5.2 com círculos vermelhos.

Também são evidenciadas algumas regiões com fluorescência roxa escura, distribuídas na parte superior do céu, em alguns elementos do cenário central e em alguns personagens indígenas (pés, mãos e bochechas). Essa fluorescência escura, identificada por círculos brancos na figura 5.2, está relacionada a regiões de restauro.

Sob luz visível, nota-se a presença de pinceladas espessas sobre as areias da praia, com uma coloração amarelada (bege forte) e mais concentradas perto do mar. A areia na parte mais interna da praia possui um aspecto mais liso e uma coloração mais acinzentada. Uma seleção da imagem VIS é apresentada na figura 5.3(a). Devido a essa distinção entre as regiões da areia, questiona-se se OPS teria usado o mesmo pigmento para branqueamento em ambas as regiões ou se há diferenças nas composições dos pigmentos.

Com a investigação por UV-Vis (figura 5.3(b)), além de ser revelada a fluorescência esverdeada clara sobre essas pinceladas espessas, foi evidenciado também que as regiões da areia com coloração mais acinzentada apresentam pouca fluorescência e com uma tonalidade amarronzada.

De acordo com (CARDEN, 1991), a fluorescência verde clara pode estar associada a pigmentos brancos à base de zinco (Zn), como o óxido de zinco (ZnO), misturado com óleo de linhaça. Esse aglutinante orgânico, usado desde o século 12, é de fácil acesso e é tido como um dos melhores óleo para se misturar os pigmentos, pois não amarela com facilidade e torna a secagem da tinta mais demorada, evitando craquelados (STUART, 2007). Essa coloração de fluorescência pode aparecer mesmo se o pigmento estiver composto com outros, brancos ou coloridos, a depender da concentração da mistura.

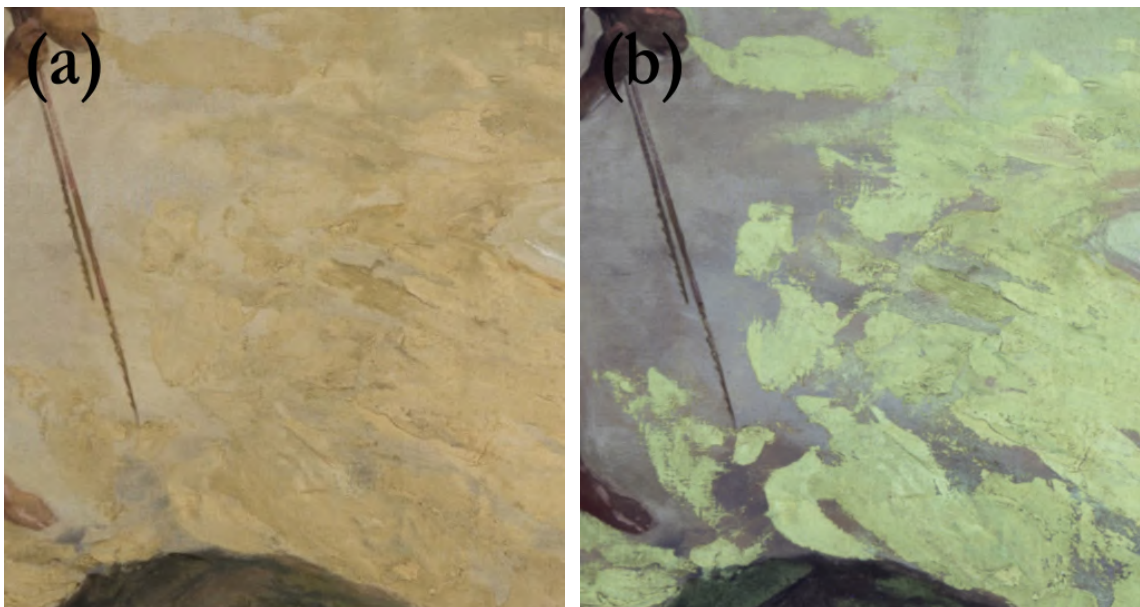


Figura 5.3 - Seleção da imagem (a) VIS e (b) UV-Vis da areia da praia, que revelam que as pinceladas espessas são compostas por um pigmento que possui fluorescência esverdeada clara. Obra “Desembarque de Pedro Álvares Cabral em Porto Seguro em 1500”, pintada por Oscar Pereira da Silva em 1900. Acervo do Museu Paulista.

Além de estar presente nas areias da praia, esta fluorescência esverdeada, com tom amarelo, aparece também nas nuvens mais altas na extrema direita da tela. Possivelmente, é proveniente do mesmo pigmento, ou composição de pigmentos, utilizado nas areias. Por extensão, entende-se que a fluorescência azul esverdeada presente sobre as águas do mar é causada pela mistura deste pigmento à base de zinco com algum pigmento azul.

Outra região que apresentou essa tonalidade mais esverdeada foi nas rochas, localizadas na entrada da mata, à esquerda. Observando essas formações sob luz visível (figura 5.4(a)), a princípio, identificamos as partes superior e inferior das rochas com a mesma coloração e de tonalidades muito similares. Porém, ao observarmos sob luz ultravioleta (figura 5.4(b)), é revelada a presença da fluorescência esverdeada na parte superior das rochas, o que pode sugerir a presença do pigmento à base de zinco nesta área.



Figura 5.4 - Seleção de imagens (a) VIS e (b) UV-Vis das rochas na praia. Imagens revelam que regiões tidas como de mesma coloração, sob luz visível, são compostas de pigmentos diferentes, quando irradiadas por luz UV. Obra “Desembarque de Pedro Álvares Cabral em Porto Seguro em 1500”, pintada por Oscar Pereira da Silva em 1900. Acervo do Museu Paulista.

As análises espectroscópicas, apresentadas na próxima seção, ajudaram a esclarecer essa discussão e confirmaram a presença de um pigmento à base de zinco nas regiões discutidas acima (areia, nuvens, águas e rochas).

Outra fluorescência encontrada nas nuvens é mostrada na figura 5.5, onde compara-se a região das palmeiras ao fundo através das técnicas VIS e UV-Vis. Esta última revelou uma fluorescência rosada com tom escurecido, que de acordo com Carden (CARDEN, 1991) poderia ser proveniente do pigmento branco de chumbo ($2PbCO_3 \cdot Pb(OH)_2$) ou branco de

titânio (TiO_2). No entanto, é descartada a possibilidade de ser branco de titânio, uma vez que este pigmento só passou a ser comercializado a partir de 1920 (VAN DRIEL et al., 2018), enquanto a obra foi finalizada em 1900. O pigmento branco de chumbo, por outro lado, era comumente encontrado nas paletas de pinturas à óleo anteriores à metade do século 20 (HARLEY, 2007).

Novamente, as análises espectroscópicas poderão confirmar a presença de branco de chumbo, utilizado tanto como base de preparação, como pigmento constituinte da camada pictórica.

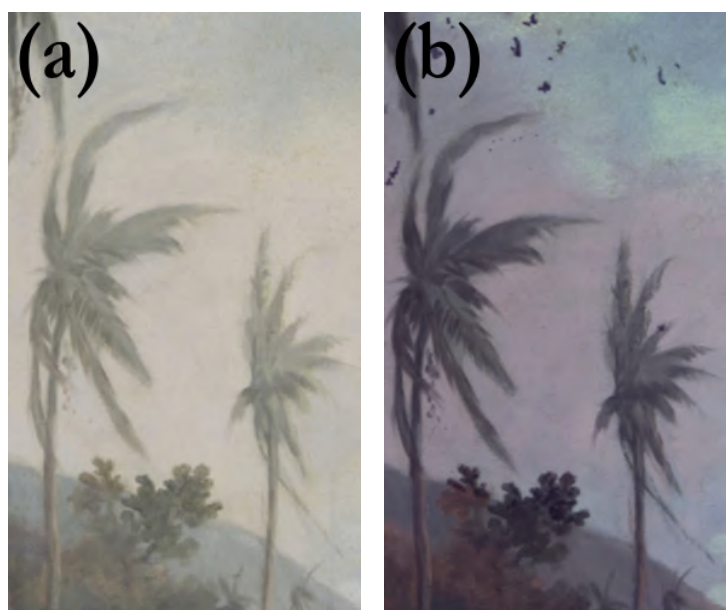


Figura 5.5 - Seleção das imagens (a) VIS e (b) UV-Vis das palmeiras e nuvens. Imageamento revela uma fluorescência rosada nas nuvens, podendo indicar o uso do pigmento branco de chumbo. Obra “Desembarque de Pedro Álvares Cabral em Porto Seguro em 1500”, pintada por Oscar Pereira da Silva em 1900 Acervo do Museu Paulista.

Na figura 5.6 é apresentada a cena central da obra, na qual é possível ver que regiões que apresentam uma coloração de pigmento avermelhada sob luz visível também apresentam uma fluorescência avermelhada, indo do vermelho escuro ao rosa salmão. São identificadas na figura 5.6(b) com um círculo vermelho regiões com essa fluorescência, como nas roupas de Pedro Álvares Cabral, em algumas penas e adornos usados pelos indígenas e no morro de terra no fundo do cenário.

Essa fluorescência avermelhada, de acordo com Measday (MEASDAY et al., 2017), pode ser proveniente do pigmento vermelhão (HgS), que quanto mais puro, mais vermelho escuro será sua fluorescência. De acordo com essa mesma referência, a fluorescência rosa clara e brilhante poderia estar associada ao pigmento vermelho carmim ($C_{22}H_{20}O_{13}$). Porém, como

será discutido mais a frente, as análises espectroscópicas nos mostram que em regiões muito claras, como o morro ao fundo, há uma grande diluição do pigmento vermelho com pigmentos branqueadores.



Figura 5.6 - Seleção da imagem (a) VIS e (b) UV-Vis da cena central da obra. Imageamento por UV-Vis revela uma fluorescência vermelha, indo de tons escuros até tons salmão, em diversos pontos vermelhos e rosas da cena. Obra “Desembarque de Pedro Álvares Cabral em Porto Seguro em 1500”, pintada por Oscar Pereira da Silva em 1900. Acervo do Museu Paulista.

5.1.2. Análises de imageamento: RIV

No imageamento de RIV, a tela foi dividida em quinze quadrantes (de aproximadamente 70 cm x 70cm) para se obter uma imagem nítida dos detalhes escondidos sob a camada pictórica, criando uma matriz de 3 linhas e 5 colunas. A câmera digital de alta resolução Osiris foi posicionada a 150 cm de superfície da tela para a captura de cada quadrante. Essa divisão permitiu que houvesse uma sobreposição considerável entre os quadrantes, facilitando sua montagem. Os quadrantes foram unidos pela combinação entre os softwares de edição de imagem, Image Composite Editor (ICE), Inkscape e GIMP (GNU Image Manipulation Program). A imagem de RIV completa é apresentada na figura 5.7 com a demarcação das regiões que serão discutidas com mais detalhes ao longo da seção.

Também foi escaneada a faixa central da obra posicionando a câmera a 120 cm de distância, varrendo um quadrante de aproximadamente 60 cm de largura. Esse imageamento foi feito para se ter uma maior nitidez dos esboços presentes na cena central.

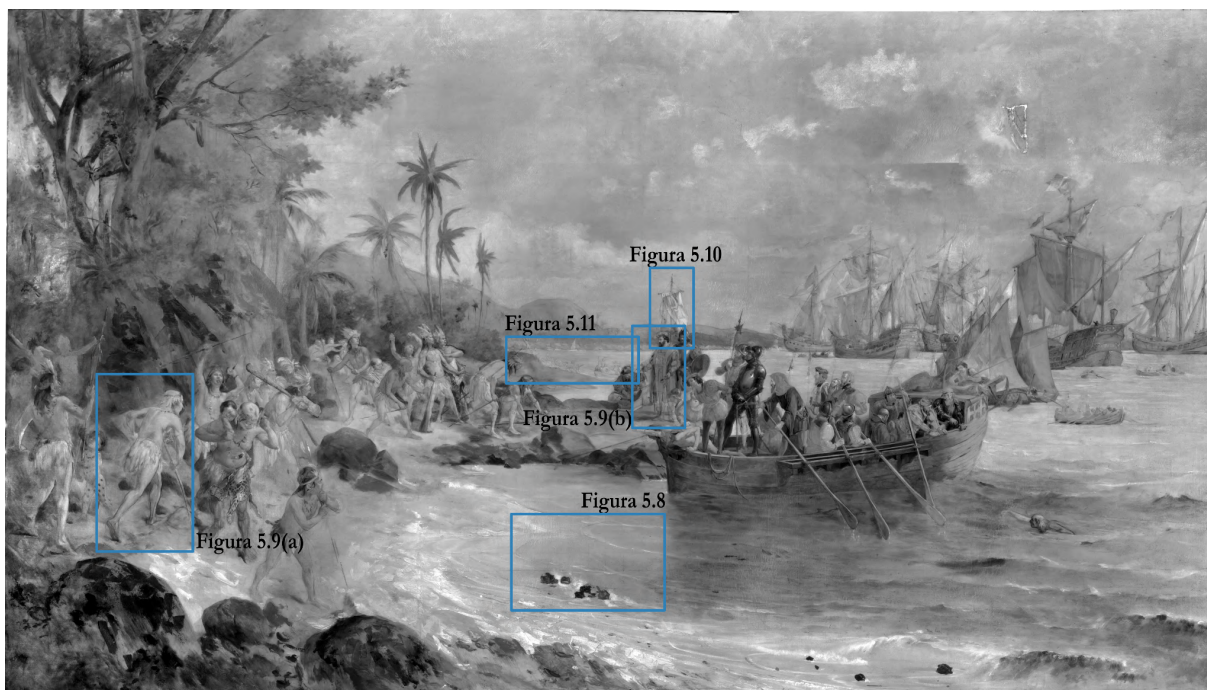


Figura 5.7 - Imagem de Reflectografia de Infravermelho (RIV) da obra “Desembarque de Pedro Álvares Cabral em Porto Seguro em 1500”, pintada por Oscar Pereira da Silva em 1900. Acervo do Museu Paulista.

Com essa técnica, foi identificado um quadriculado sob a pintura que não é visível a olho nu. Na figura 5.8 é mostrado um recorte da tela onde é possível ver linhas verticais e horizontais, feitas possivelmente com grafite (dado o traço fino), se cruzando de forma equidistante. O quadriculamento da tela é uma etapa comum do processo criativo de artistas com um estilo clássico, acadêmico, como é o caso de OPS. O uso dessa técnica pelo artista serve para auxiliar na hora de reproduzir o cenário da pintura com a proporção correta e torna-se uma impressão digital do artista.



Figura 5.8 - Recorte da imagem RIV na qual é possível ver o quadriculamento feito sobre a tela anterior à pintura do cenário. Obra “Desembarque de Pedro Álvares Cabral em Porto Seguro em 1500”, pintada por Oscar Pereira da Silva em 1900. Acervo Museu Paulista.

Esta técnica também evidencia que muitos elementos da cena foram esboçados previamente com grafite. Esses traços podem ser vistos no contorno da costa da praia, em personagens (da cena central e de alguns que estavam mais próximos do observador), no contorno dos barcos e navios, e em alguns itens de cenário (lanças, baú, cordas, etc). Alguns desses elementos apresentam correções de esboço, revelando que o artista modificou o posicionamento enquanto ainda estava na etapa de desenho.

Na figura 5.9(a) tem-se algumas linhas esboçando o corpo de um indígena próximo ao olhar do observador. É possível identificar linhas leves contornando a parte de cima do corpo e linhas bem marcadas desenhando suas pernas, com atenção aos detalhes dos ligamentos da perna esquerda, apresentando uma correção na posição do pé direito do homem (detalhes circulos em vermelho).

Na figura 5.9(b) pode-se ver um esboço cuidadoso de Pedro Álvares Cabral, onde todo o seu contorno, suas vestimentas, adornos e objetos que carrega foram desenhados. Notam-se apenas duas correções pequenas nas posições do braço e da perna esquerda (da perspectiva do observador). A alteração da perna aparenta ter sido feita apenas com grafite, na etapa de desenho (círculo azul). A correção do braço (circulada em verde), no entanto, apresenta uma tonalidade escura, quando comparado com o fundo da imagem, que sugere que o braço tenha sido desenhado, pintado e depois repintado pelo próprio artista. Essas correções discutidas, feitas durante o processo de pintura, são chamadas de *pentimenti*¹.

É importante ressaltar que apenas a técnica de RIV não é suficiente para confirmar que se trate de uma repintura no braço de Pedro Álvares Cabral e faz-se necessário uma investigação

¹ *Pentimento* (ou *pentimenti*, no plural) é uma alteração executada na pintura enquanto sua produção está em andamento.

da região com a técnica de Radiografia, que é capaz de revelar camadas subjacentes de tinta (ROCCO et al., 2023).

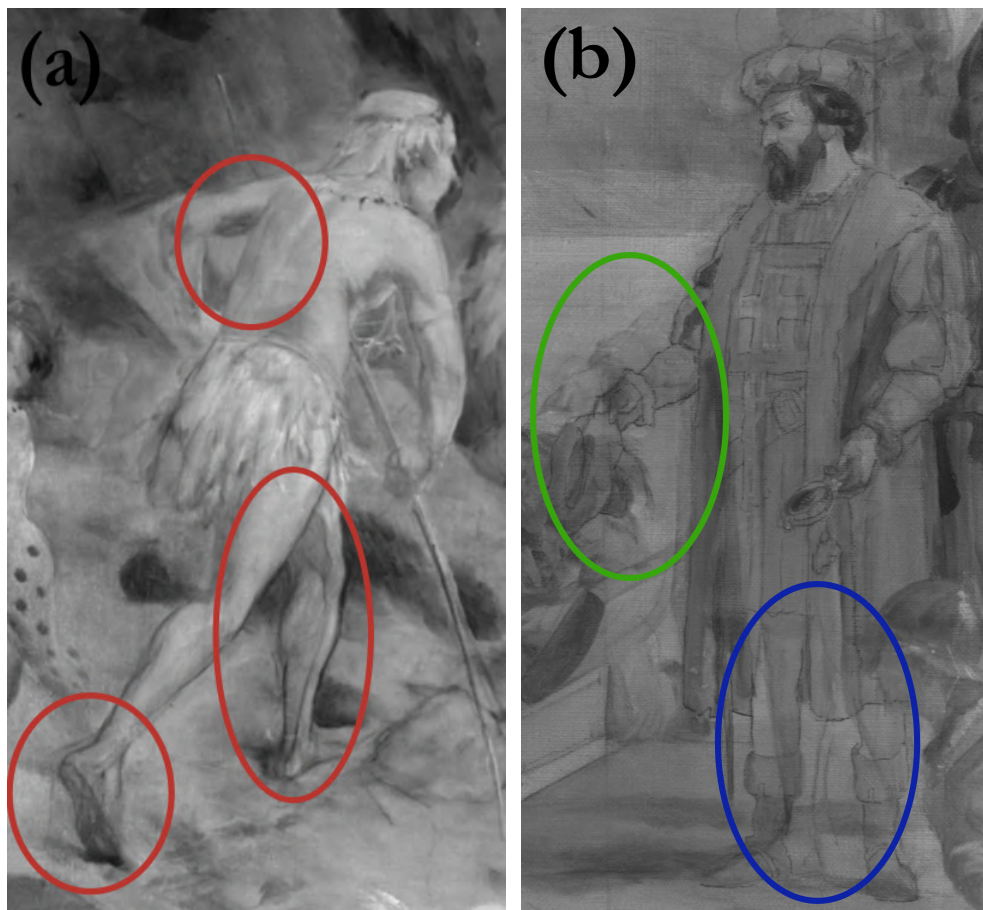


Figura 5.9 - Seleções da imagem RIV onde observam-se os esboços preparatórios e correções em: (a) indígena próximo ao observador e (b) na figura de Pedro Álvares Cabral, na cena central. Obra “Desembarque de Pedro Álvares Cabral em Porto Seguro em 1500”, pintada por Oscar Pereira da Silva em 1900. Acervo do Museu Paulista.

Outro elemento da obra que apresenta traços de uma repintura é a bandeira, mostrada na figura 5.10 sob irradiação visível (a), ultravioleta (b) e por RIV (c). Na imagem por RIV é possível identificar que a bandeira foi modificada de uma posição estática, esticada, para uma representação esvoaçante. Vê-se por RIV que a região onde há sobreposição das versões das bandeiras aparece mais escurecida. Com a fotografia de UV-Vis também é possível observar uma diferença de fluorescência no local, apresentando uma coloração bege na região onde estava a bandeira inicialmente, enquanto os seus arredores possuem uma coloração mais azulada. Isso pode ser indicativo de que nessa região há uma camada de pigmento distinta. Porém, ressalta-se que para confirmar suposição de ser uma repintura, faz-se necessário uma investigação com a técnica de Radiografia.

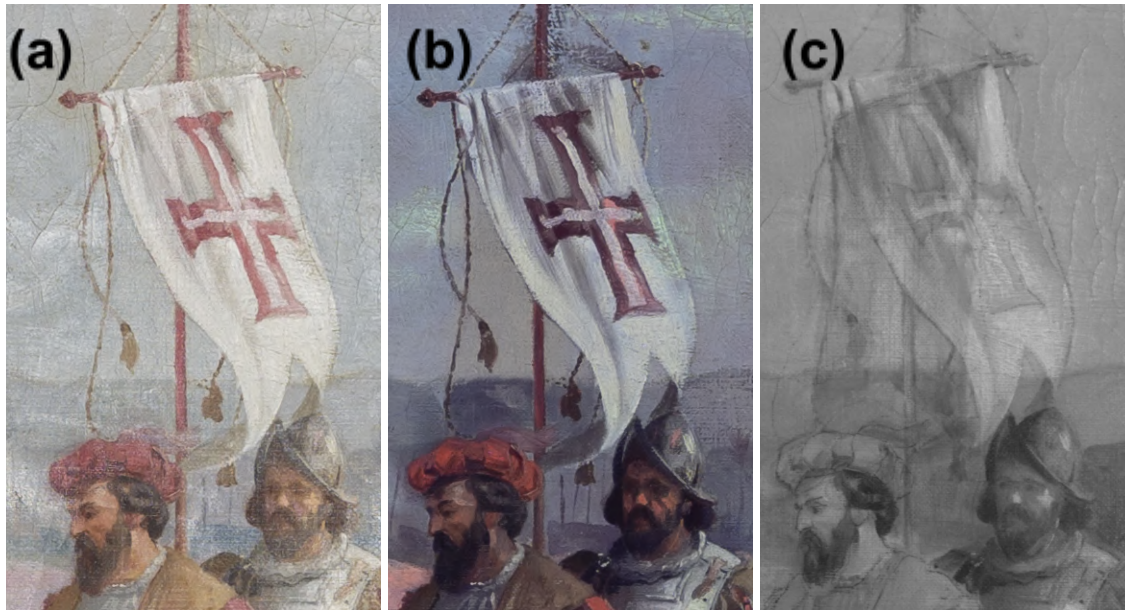


Figura 5.10 - Recorte das imagens (a) VIS, (b) UV-Vis e (c) RIV da bandeira hasteada na praia revelam que o artista alterou a sua posição. Obra “Desembarque de Pedro Álvares Cabral em Porto Seguro em 1500”, pintada por Oscar Pereira da Silva em 1900. Acervo do Museu Paulista.

Por fim, outra região de interesse é a cena de fundo da pintura, onde há um barco a remo sendo puxado com a ajuda dos indígenas na praia. Embora sob luz visível cria-se a impressão de que a cena foi pintada com pouco preparo estilístico, com a imagem de RIV fica claro que OPS esboçou todos os personagens envolvidos nessa cena (figura 5.11).



Figura 5.11 - Seleção das imagens (a) VIS e de (b) RIV da cena ao fundo revelam esboços preparatórios. Obra “Desembarque de Pedro Álvares Cabral em Porto Seguro em 1500”, pintada por Oscar Pereira da Silva em 1900. Acervo do Museu Paulista.

5.1.3. Análises espectroscópicas

As medições com ambas as técnicas espectroscópicas, FRX-DE e Raman, foram realizadas em 82 pontos dispostos sobre a camada pictórica da obra, escolhidos de acordo com a variabilidade de cores, aparente pureza da coloração e localização sobre a tela, procurando medir pelo menos dois pontos de mesma cor. Além disso, foram medidos pontos sem pigmentação diretamente sobre a trama da tela. Com a ajuda da equipe de restauradores para identificar regiões que sofreram intervenções e restauros, procurou-se fazer as medições espectroscópicas sobre pigmentos originais da obra.

Com o método de FRX-DE foram identificados dezoito (18) elementos químicos: silício (Si), fósforo (P), enxofre (S), cloro (Cl), cálcio (Ca), titânio (Ti), cromo (Cr), manganês (Mn), ferro (Fe), cobalto (Co), cobre (Cu), zinco (Zn), arsênio (As), estrôncio (Sr), cádmio (Cd), bário (Ba), mercúrio (Hg) e chumbo (Pb). O elemento argônio (Ar) foi identificado devido a sua presença no ar, entre o objeto e o sistema de análise. A prata (Ag), também presente nos espectros, está relacionada ao espalhamento de raios X do feixe do tubo, produzido a partir de um ânodo desta composição. O Ti, detectado apenas nos pontos P37 (verde) e P48 (vermelho), pode estar correlacionado com pontos de restauro.

Um espectro FRX-DE característico de um ponto marrom, medido no ponto P75 sobre a assinatura presente na obra, é apresentado na figura 5.12, com a devida identificação dos picos de cada elemento detectado na medição.

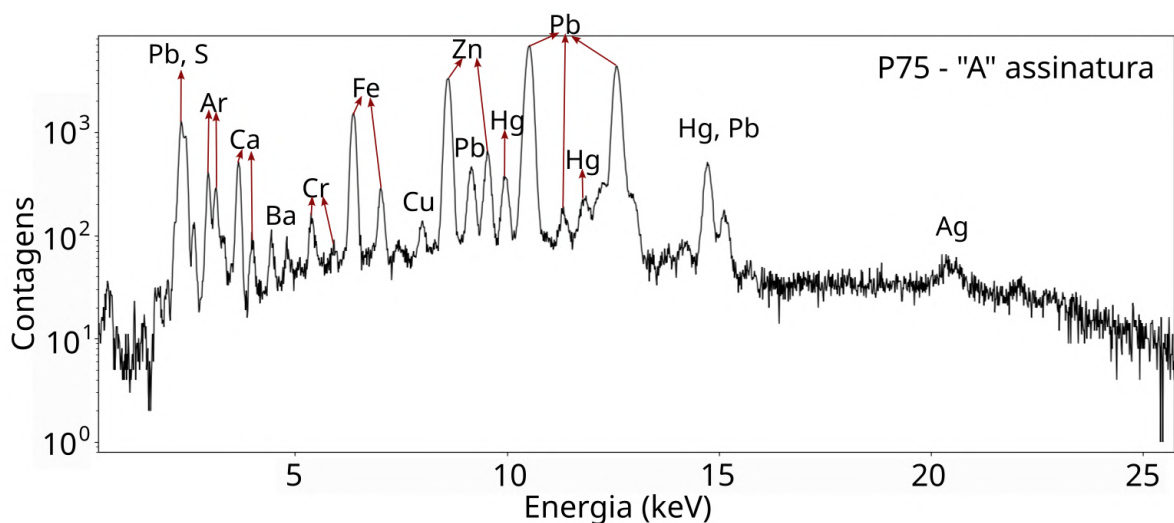


Figura 5.12 - Espectro FRX-DE medido no ponto P75 (marrom) medido na assinatura presente na obra “Desembarque de Pedro Álvares Cabral em Porto Seguro em 1500”, pintado por Oscar Pereira da Silva em 1900. Acervo do Museu Paulista

Com a análise dos 82 espectros obtidos pela técnica FRX-DE, foi feita uma sistematização das contagens de área dos picos de cada elemento químico identificado nos espectros para cada ponto de medição. Nestes gráficos de barras, os pontos medidos na obra foram agrupados pela coloração característica identificada na hora da análise e a descrição para cada um destes, escrito no caderno ata durante as medições, está apresentada no Apêndice A. Isso permite correlacionar a quantidade de raios X característicos de alguns elementos com os pigmentos destas colorações. A localização dos pontos de medição está indicada nas imagens obtidas sob luz visível, sob luz UV e de RIV, apresentadas nas figuras 5.13, 5.14 e 5.15, respectivamente.



Figura 5.13 - Imagem VIS com a identificação dos pontos selecionados para medições espectroscópicas FRX e Raman sobre a obra “Desembarque de Pedro Álvares Cabral em Porto Seguro em 1500”, pintada por Oscar Pereira da Silva em 1900. Acervo do Museu Paulista.



Figura 5.14 - Imagem de UV-Vis com a identificação dos pontos selecionados para medições espectroscópicas FRX e Raman sobre a obra “Desembarque de Pedro Álvares Cabral em Porto Seguro em 1500”, pintada por Oscar Pereira da Silva em 1900. Acervo do Museu Paulista.

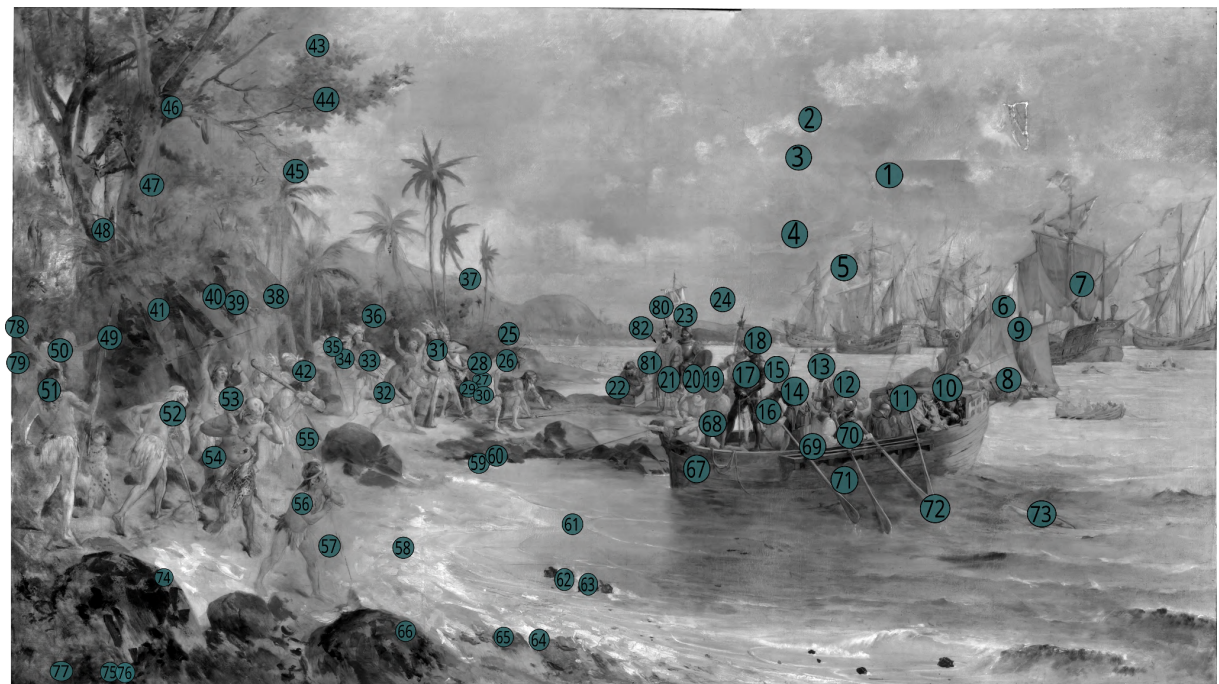


Figura 5.15 - Imagem de RIV com a identificação dos pontos selecionados para medições espectroscópicas FRX e Raman sobre a obra “Desembarque de Pedro Álvares Cabral em Porto Seguro em 1500”, pintada por Oscar Pereira da Silva em 1900. Acervo do Museu Paulista.

A discussão sobre a paleta de pigmentos encontrada na obra será dividida em sete grupos de cores de pigmentos principais (branco, amarelo, vermelho, laranja/marrom, azul, verde e preto) de acordo com as cores escolhidas durante as medições (amarelo, azul, base de preparação, bege, branco, cinza, laranja, marrom, preto, rosa, roxo, verde e vermelho), que

estão identificadas no gráfico de barras na figura 5.16. Os gráficos de barras dos elementos que não estão presentes na discussão a seguir estão apresentados no Apêndice A.

5.1.3.1. Pigmentos brancos

As contagens do elemento Pb nos espectros de FRX-DE mostram alta quantidade desse elemento sobre praticamente todos os pontos, conforme é possível ver no gráfico de barras na figura 5.16(a). Além dessas altas contagens de Pb, é possível ver que alguns pontos apresentam baixas contagens, como é o caso dos pontos P1 (amarelo), P58 e P64 (beges), P65 (cinza) e P63 (marrons). A contagem baixa sobre estes pontos pode estar associada à atenuação do sinal de Pb devido a presença de altas contagens de Zn, conforme podemos ver no seu gráfico de barras apresentado na figura 5.16(b). De fato, esses mesmos pontos, de coloração clara, foram medidos sobre regiões que apresentam a fluorescência esverdeada intensa (figura 5.14) e, estando associado às altas contagens de Zn, confirmam a suposição de que a essa fluorescência seja proveniente de um pigmento branco a base de zinco.

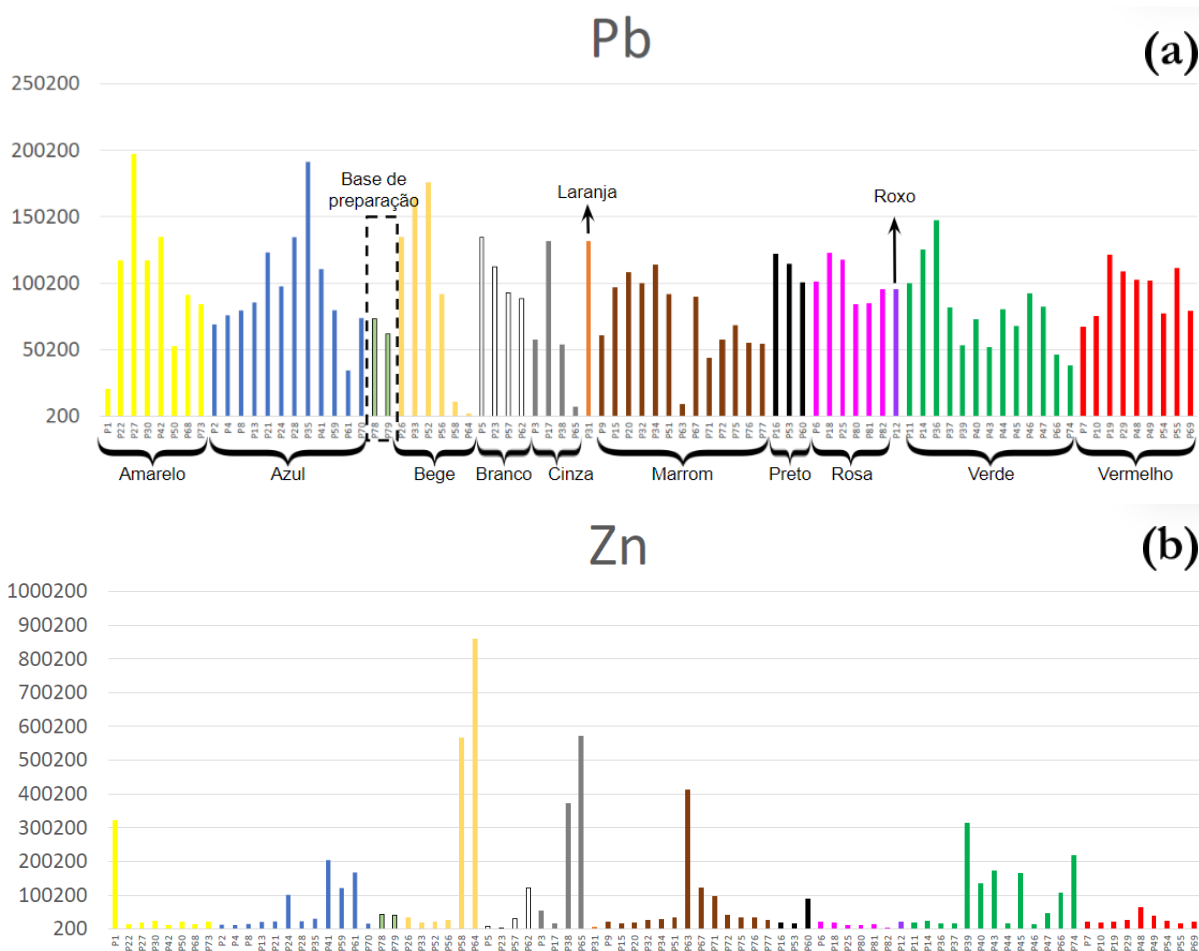


Figura 5.16 - Gráfico de barras de contagens de raios X dos elementos (a) Pb e (b) Zn para todos os pontos medidos com a técnica FRX-DE sobre a obra “Desembarque de Pedro Álvares Cabral em Porto Seguro em 1500”, pintada por Oscar Pereira da Silva em 1900. Acervo do Museu Paulista.

Os pontos P78 e P79, identificados na figura 5.16(a) como base de preparação, foram medidos sobre uma região onde não havia camada pictórica. Além da presença de Pb sobre estes pontos, a técnica de FRX-DE revelou também contagens correlacionadas de Zn e Ca (figura 5.17). Como estes três elementos químicos aparecem nos pontos de base de preparação, sugere-se que esta seja composta pela combinação de branco de chumbo ($2PbCO_3 \cdot Pb(OH)_2$), branco de zinco (ZnO) e calcita ($CaCO_3$).

Com a técnica Raman, foi identificado sobre o ponto P78 (base de preparação) a banda vibracional característica do pigmento branco de chumbo, em $1047cm^{-1}$, e a banda característica mais forte do pigmento calcita, em $1083cm^{-1}$, apontadas na figura 5.18. A banda característica de branco de zinco não foi determinada no espectro Raman, podendo ter sido atenuada pela resposta dos outros pigmentos presentes, ou por haver uma pequena quantidade de verniz (alta fluorescência de fundo) ou ainda por uma eventual degradação do aglutinante do pigmento (EDWARDS *et al.*, 2004).

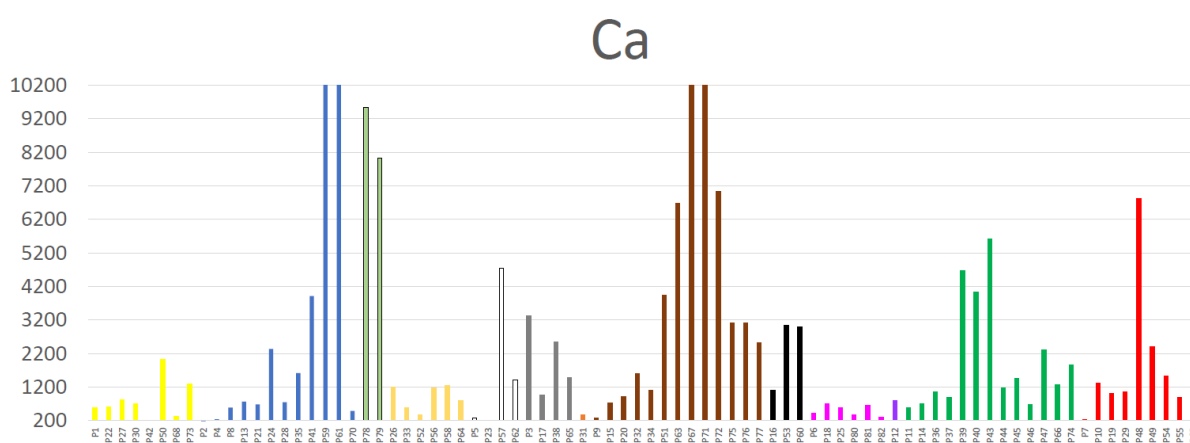


Figura 5.17 - Gráfico de barras de contagens de raios X do elemento Ca para todos os pontos medidos pela técnica FRX-DE sobre a obra “Desembarque de Pedro Álvares Cabral em Porto Seguro em 1500”, pintada por Oscar Pereira da Silva em 1900. Acervo do Museu Paulista.

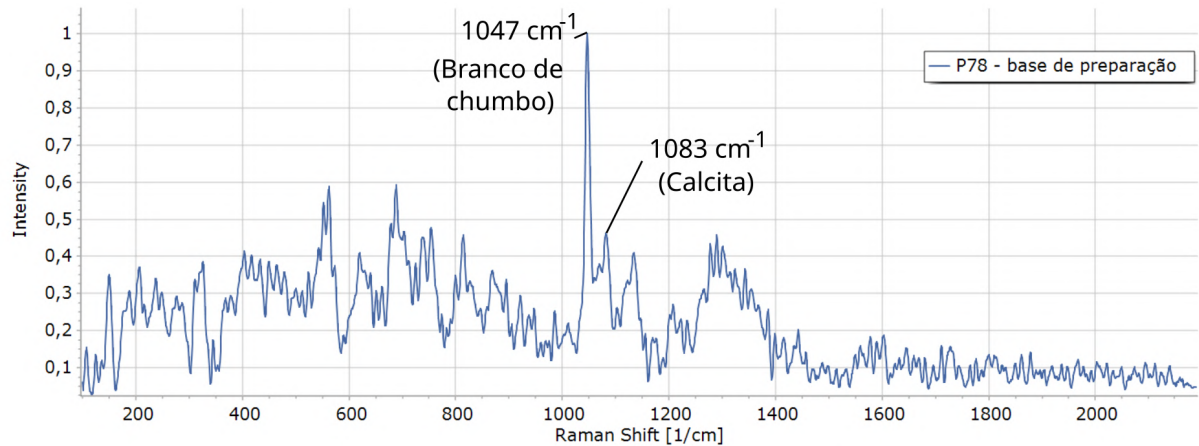


Figura 5.18 - Espectro Raman do ponto P78 medido sobre a base de preparação na obra “Desembarque de Pedro Álvares Cabral em Porto Seguro em 1500”, pintada por Oscar Pereira da Silva em 1900. Acervo do Museu Paulista.

A preparação de uma base antes da pintura da obra é uma técnica amplamente utilizada desde o século 15 (STOLS-WITLOX, 2020). Esta era uma etapa crucial para as produções de pinturas acadêmicas e OPS tinha este procedimento, depositando essa camada de tinta para depois realizar os desenhos preparatórios. Uma pesquisa anterior sobre suas obras mostra que o artista poderia ter utilizado branco de chumbo para fundamentar uma tela pintada em 1901 (CAMPOS *et al.*, 2014).

Além de estar na base de preparação, foi verificada também a presença do branco de chumbo como um pigmento clareador na camada pictórica. Na figura 5.19 são apresentados espectros Raman de pontos com tonalidades claras, P27 (amarelo), P31 (laranja) e P25 (rosa), que apresentam a banda de branco de chumbo com grande intensidade.

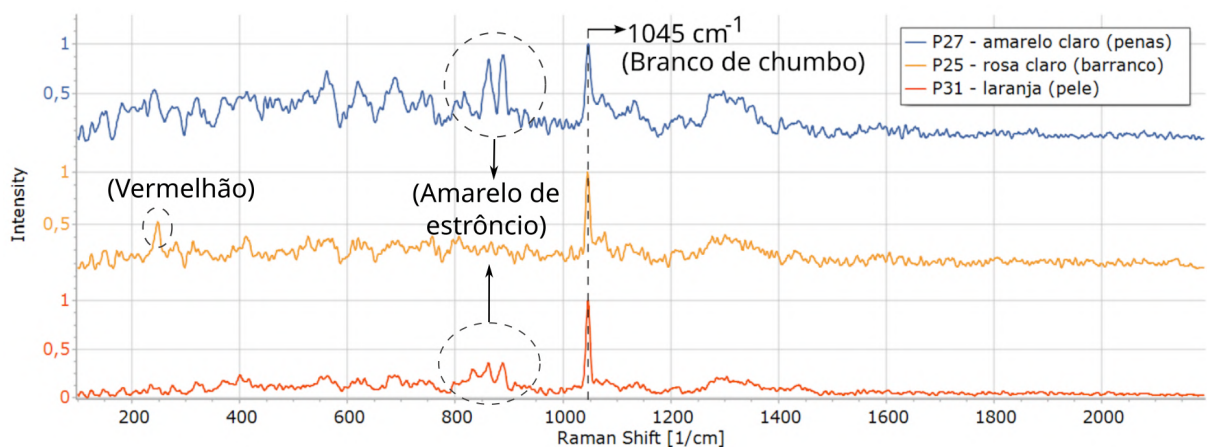


Figura 5.19 - Espectros Raman de pontos de diferentes tonalidades, P27 (amarelo), P31 (laranja), e P25 (rosa), apresentam a banda característica de branco de chumbo em 1045cm^{-1} . Medições feitas sobre a “Desembarque de Pedro Álvares Cabral em Porto Seguro em 1500”, pintada por Oscar Pereira da Silva em 1900. Acervo do Museu Paulista.

Os pigmentos branco de zinco e branco calcita também aparentam estar presentes entre os pigmentos branqueadores da camada pictórica. No primeiro caso, conclui-se isso devido às altas contagens de Zn em vários pontos analisados como já mencionado, enquanto para a calcita, foi verificada sua presença nos espectros Raman de alguns pontos com tonalidades claras, como os pontos P13 (azul) e P6 (rosa), apresentados na figura 5.20.

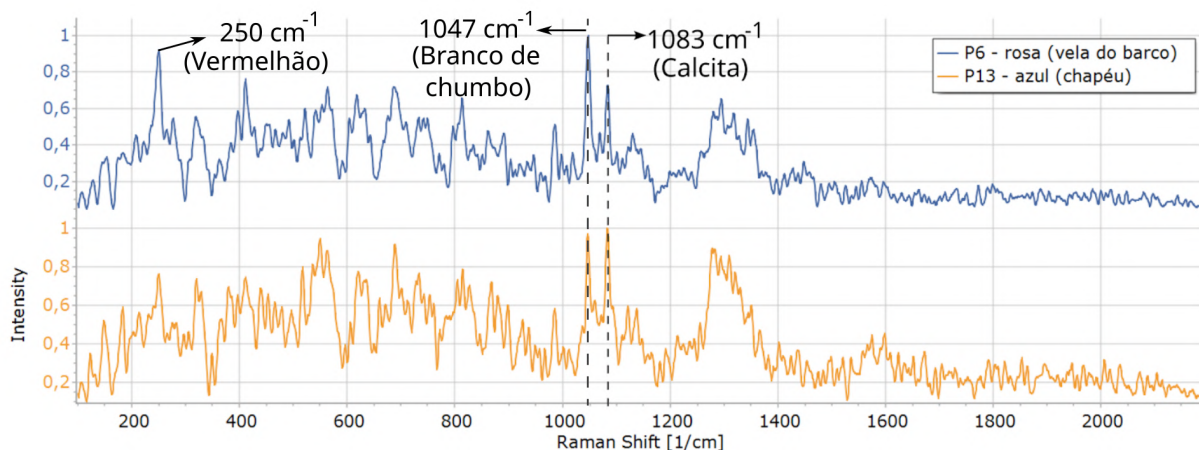


Figura 5.20 - Espectros Raman dos pontos P6 (rosa) e P13 (azul) que apresentam bandas intensas de calcita, em 1083cm^{-1} . Medições feitas sobre a “Desembarque de Pedro Álvares Cabral em Porto Seguro em 1500”, pintada por Oscar Pereira da Silva em 1900. Acervo do Museu Paulista.

Alguns espectros apresentaram a banda característica de gesso (CaSO_4) em aproximadamente 1005cm^{-1} , como mostra a figura 5.21 para os pontos azuis P59 e P61. Gesso, por outro lado, não costuma ser utilizado como pigmento branco, mas sim como uma carga de pigmento, sendo misturado a outras tintas para aumentar a quantidade e a fluidez sem alterar drasticamente a coloração do pigmento, dado o aspecto translúcido do gesso (ROHLEDER, 2001).

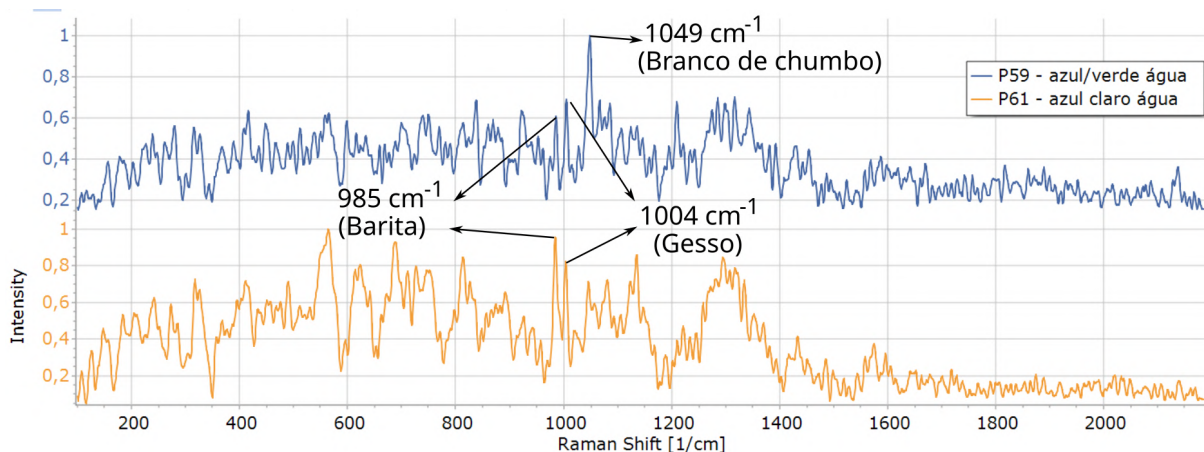


Figura 5.21 - Espectros Raman dos pontos P59 e P61, azuis, apresentam a banda de gesso em 1004cm^{-1} . Medições feitas sobre a “Desembarque de Pedro Álvares Cabral em Porto Seguro em 1500”, pintada por Oscar Pereira da Silva em 1900. Acervo do Museu Paulista.

Dentro do conjunto de pigmentos brancos, é sugerido também a presença de barita ($BaSO_4$). Pontos que apresentaram altas contagens de Ba, conforme é possível ver no gráfico de barras deste elemento na figura 5.22(a), apresentaram também bandas vibracionais intensas de sulfato de bário ($BaSO_4$), em aproximadamente 984 cm^{-1} , confirmando a presença deste pigmento. Na figura 5.22(b) são apresentados os espectros Raman dos pontos P3 (cinza), P9 (marrom) e P37 (verde), onde se vê essa banda característica de barita. Não é indicada a presença do pigmento litopone ($ZnS, BaSO_4$) pois não foi identificada correlação entre as contagens de Zn e Ba.

O elemento de Ti, detectado apenas sobre os pontos P37 (verde) e P48 (vermelho), pode indicar o uso de algum pigmento de restauro, como o branco de titânio (TiO_2), comercializado apenas a partir da década de 1920.

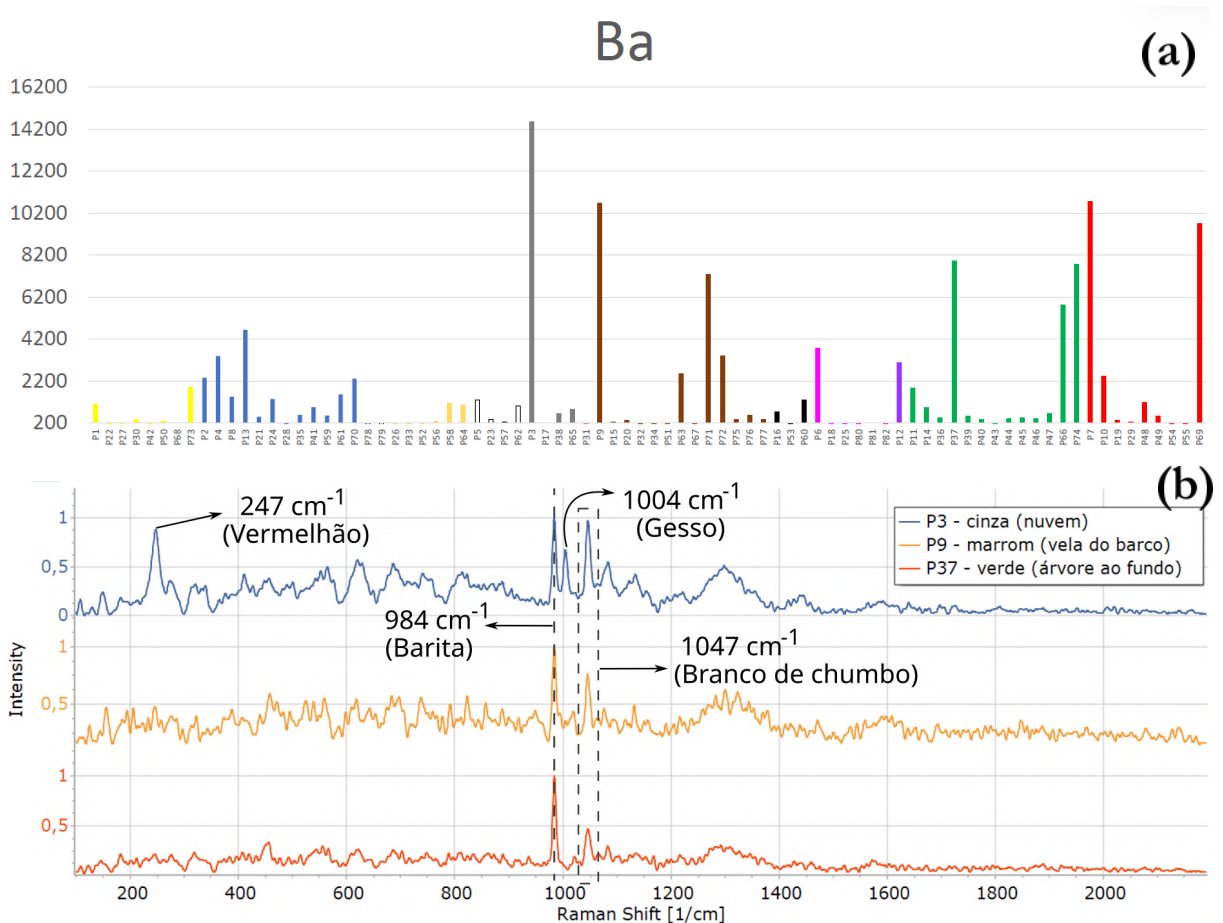


Figura 5.22 - (a) Gráfico de barras de contagens de raios X do elemento Ba para todos os pontos medidos pela técnica FRX-DE e (b) espectros Raman dos pontos P3 (cinza), P9 (marrom) e P37 (verde), que apresentam a banda característica de sulfato de bário em 984cm^{-1} . Medições feitas sobre a “Desembarque de Pedro Álvares Cabral em Porto Seguro em 1500”, pintada por Oscar Pereira da Silva em 1900. Acervo do Museu Paulista.

5.1.3.2. Pigmentos amarelos

Os elementos Sr e Cr estão fortemente correlacionados nos pontos amarelos e verdes, indicando a presença do pigmento amarelo de estrôncio ($SrCrO_4$). Além disso, com a espectroscopia Raman, foram detectadas sobre esses pontos as bandas características deste pigmento em aproximadamente 339, 348, 374, 431, 865, 893, 916 e 930cm^{-1} . Na figura 5.23 são destacadas as bandas mais fortes, 862 e 889cm^{-1} , confirmando efetivamente a sua presença na paleta da obra. Particularmente o ponto P31 (laranja) também apresenta essas bandas vibracionais.

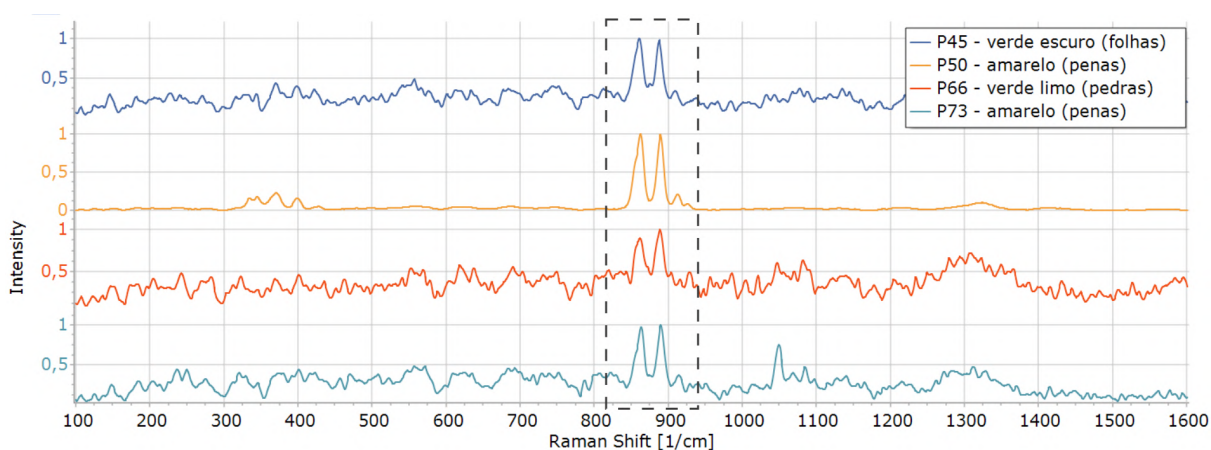


Figura 5.23 - Espectros Raman de pontos amarelos e verdes que apresentam bandas características do pigmento amarelo de estrôncio em 865 e 893cm^{-1} . Medições feitas sobre a “Desembarque de Pedro Álvares Cabral em Porto Seguro em 1500”, pintada por Oscar Pereira da Silva em 1900. Acervo do Museu Paulista.

Também foram detectadas altas contagens de Cd sobre os pontos amarelos (P27, P30 e P42), em um ponto azul (P28) e um ponto marrom (P32), e contagens menores sobre pontos rosas, verdes e um ponto laranja. Todos os pontos com maiores contagens foram medidos nas penas das vestes e das lanças dos indígenas, sugerindo o uso do pigmento amarelo de cádmio (CdS) para compor essas regiões (Figura 5.24). Este pigmento não apresentou nenhuma resposta à técnica Raman, podendo ter sido atenuado por outros pigmentos, por uma eventual fluorescência de fundo ou degradação do aglutinante (EDWARDS *et al.*, 2004).

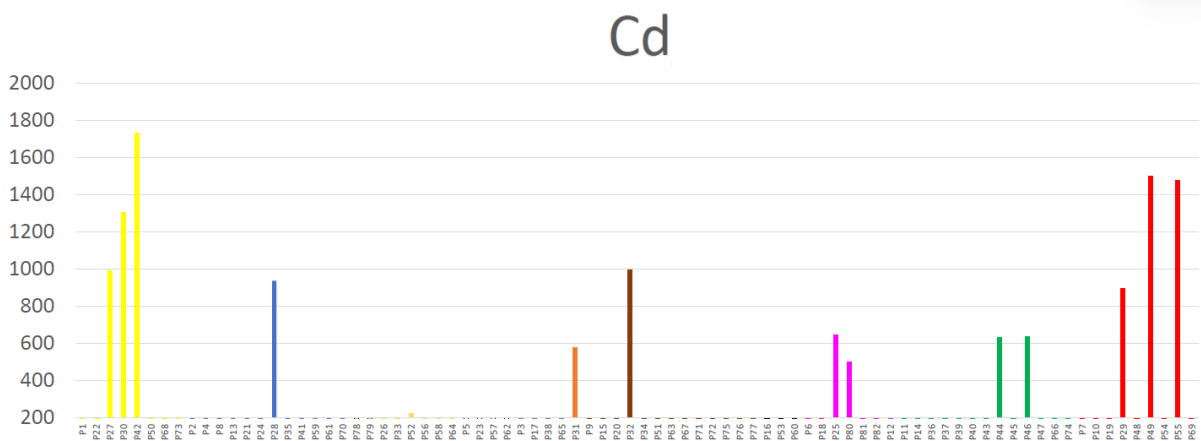


Figura 5.24 - Gráfico de barras de contagens de raios X do elemento Cd para todos os pontos medidos pela técnica FRX-DE sobre a obra “Desembarque de Pedro Álvares Cabral em Porto Seguro em 1500”, pintada por Oscar Pereira da Silva em 1900. Acervo do Museu Paulista.

A presença de contagens altas de Fe nos pontos amarelos, beges, marrons e vermelhos indica o uso de pigmentos ocre ($Fe_2O_3 \cdot H_2O$, *argila*), que apresentam tonalidades terrosas que vão do amarelo ao marrom escuro (figura 5.25). Esses pigmentos produzem espectros Raman com bastante fluorescência de fundo e de difícil interpretação. Dessa forma, não foi possível identificar bandas características desses pigmentos, mas como o amarelo ocre ($Fe_2O_3 \cdot nH_2O$, *argila*, *sílica*) é de fácil acesso e amplamente utilizado desde a antiguidade, é considerada a sua presença na paleta de Oscar Pereira.

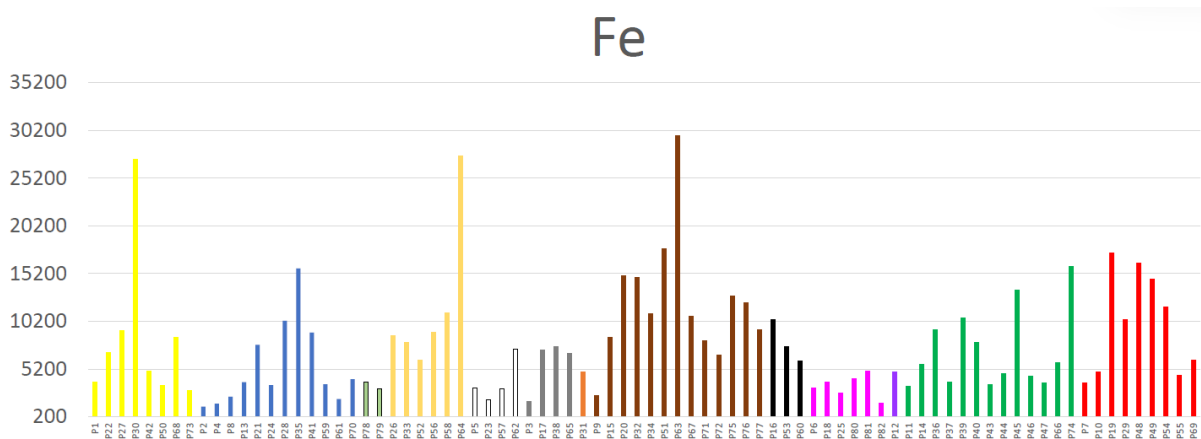


Figura 5.25 - Gráfico de barras de contagens de raios X do elemento Fe para todos os pontos medidos pela técnica FRX-DE sobre a obra “Desembarque de Pedro Álvares Cabral em Porto Seguro em 1500”, pintada por Oscar Pereira da Silva em 1900. Acervo do Museu Paulista.

5.1.3.3. Pigmentos vermelhos

A presença de Cd sobre pontos vermelhos (P29, P49 e P55) poderia indicar o uso do pigmento sintético vermelho de cádmio ($CdSe$, CdS), que utiliza selênio (Se) em sua composição, mas como não foram detectadas linhas espectrais deste por FRX-DE, descarta-se essa possibilidade. A explicação mais plausível é que as contagens de Cd sobre os pontos vermelhos sejam provenientes da mistura do pigmento amarelo de cádmio com um dos pigmentos vermelhos presentes na paleta, indicados a seguir.

Assim como no caso para os pontos amarelos, a presença de Fe em altas quantidades sobre os pontos vermelhos pode indicar o uso do pigmento vermelho de ocre ($Fe_2O_3 \cdot nH_2O$, *argila*, *sílica*), ou estar relacionado a outros pigmentos a base de ferro compostos na mistura de pigmentos.

Outro pigmento vermelho identificado foi o pigmento sintético vermelhão (HgS), detectado em grandes quantidades sobre os pontos vermelhos e, em menor quantidade, nos pontos P12 (roxo) e P80 e P81 (rosas), como mostra o gráfico de barras de Hg na figura 5.26. Essas contagens menores mostram que OPS misturava os pigmentos para atingir a tonalidade desejada, usando do pigmento vermelhão para produzir rosa e roxo. Além da detecção do elemento, a técnica Raman revelou as bandas características desse pigmento (252, 282 e 343 cm^{-1}) sobre praticamente todos os pontos que apresentam contagem de Hg.

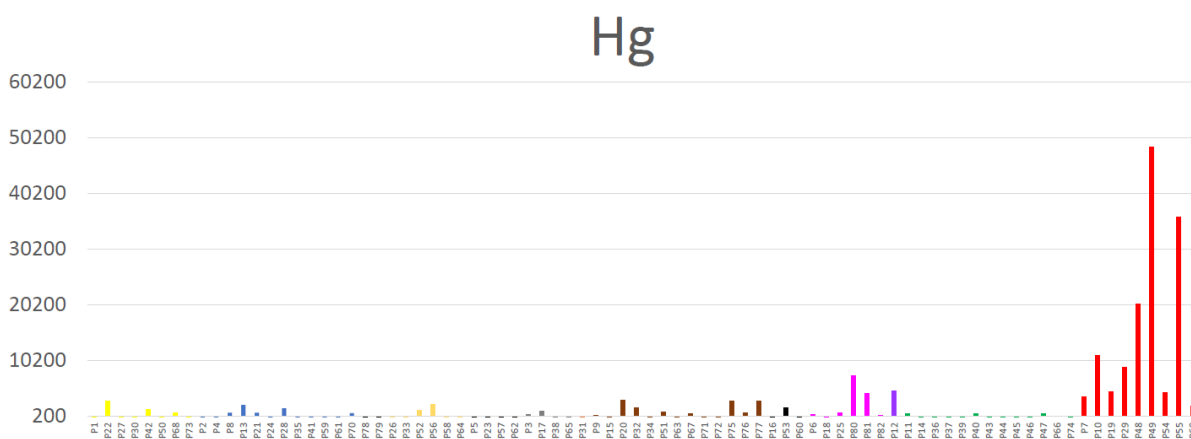


Figura 5.26 - Gráfico de barras de contagens de raios X do elemento Hg para todos os pontos medidos pela técnica FRX-DE sobre a obra “Desembarque de Pedro Álvares Cabral em Porto Seguro em 1500”, pintada por Oscar Pereira da Silva em 1900. Acervo do Museu Paulista.

Na figura 5.27, são apresentados os espectros Raman obtidos sobre os pontos rosados P25, P80 e P81, caracterizados por sua fluorescência rosa salmão na imagem de UV-Vis (figura

5.2). No espectro do ponto mais claro, P25, nota-se nitidamente que a banda do pigmento branco de chumbo (localizada em 1045cm^{-1}) sugerindo que o artista misturou vermelhão com branco e chumbo. Para os pontos P80 e P81, essa banda do pigmento branco é consideravelmente menor sugerindo uma menor quantidade de branco de chumbo misturado com o pigmento vermelho. Assim, a fluorescência rosada observadas em algumas regiões pode ser devido à presença do pigmento vermelhão na composição, e a sua tonalidade clara se deve ao uso de um pigmento branqueador, atenuando a fluorescência originalmente vermelha.

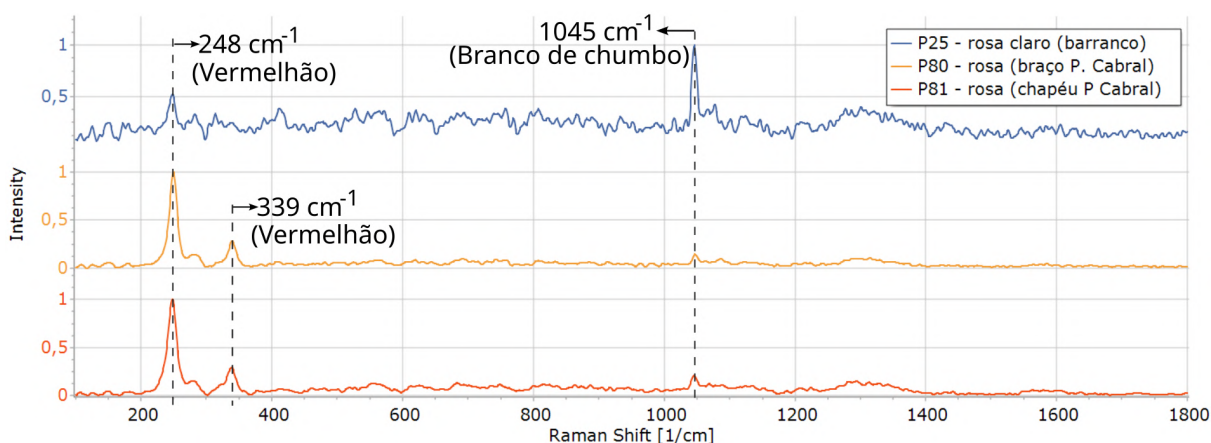


Figura 5.27 - Espectros Raman dos pontos rosa claro (P25) e rosas escuros (P80 e P81) apresentam as bandas características do pigmento vermelhão em 248 e 339cm^{-1} . Medições feitas sobre a obra “Desembarque de Pedro Álvares Cabral em Porto Seguro em 1500”, pintada por Oscar Pereira da Silva em 1900. Acervo do Museu Paulista.

5.1.3.4. Pigmentos marrons

Entre os pigmentos marrons, é indicado o pigmento ocre mencionado anteriormente, e de siena queimada (ou natural) ($\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, Al_2O_3). Estes dois pigmentos são baseados em Fe, sendo indistinguíveis por FRX-DE, e não possuem um espectro Raman discriminante. Além desses, é indicado também a possibilidade de uso de óxido de manganês (MnO , Mn_2O_3) e umbra natural ou queimada ($\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{H}_2\text{O})$, $\text{MnO}_2(n\text{H}_2\text{O})$, Al_2O_3). Estes dois últimos, que consistem em uma combinação de entre cerca de 20% de óxido de manganês e 80% de óxido de ferro, são sugeridos devido às contagens de Mn (figura 5.28) que aparecem correlacionadas às de Fe em pontos amarelos (P27 e P52), azul (P35), marrons (P32 e P51), pretos (P16 e P53), verde (P74) e vermelho (P29).

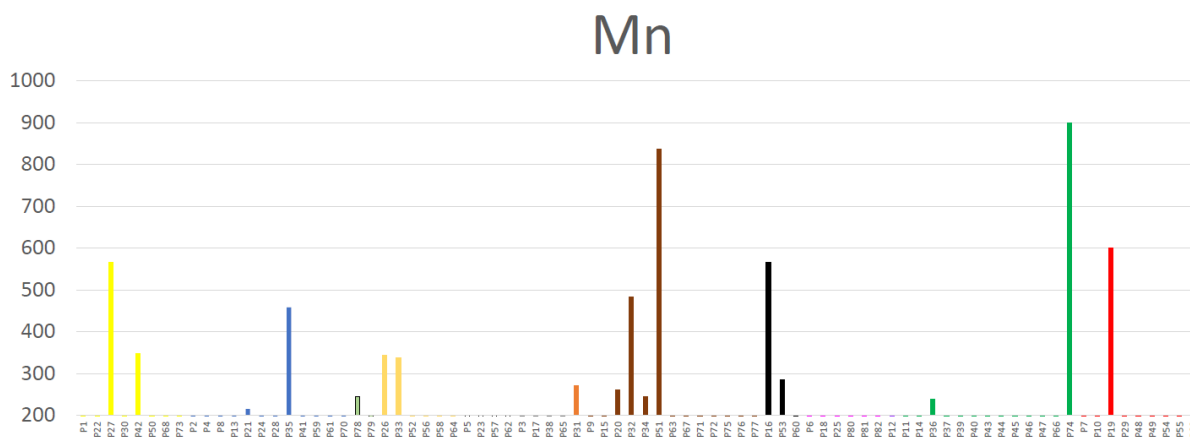


Figura 5.28 - Gráfico de barras de contagens de raios X do elemento Mn para todos os pontos medidos pela técnica FRX-DE sobre a obra “Desembarque de Pedro Álvares Cabral em Porto Seguro em 1500”, pintada por Oscar Pereira da Silva em 1900. Acervo do Museu Paulista.

5.1.3.5. Pigmentos azuis

As contagens altas de Fe sobre os pontos azuis podem indicar a presença do pigmento azul da Prússia ($Fe_4(Fe[CN]_6)_3$), um pigmento sintético de tonalidade escura criado em 1704 que rapidamente se tornou popular entre os artistas da época. Isso porque sua sintetização e distribuição era bem menos custosa do que o pigmento azul ultramarino natural, que até então era uma das únicas opções disponíveis no mercado e que possuía um valor muito elevado (BARNETT *et al.*, 2006).

Avaliando espectros Raman dos pontos azuis, foi encontrado um conjunto de bandas que, de acordo com Moretti (MORETTI *et al.*, 2018), estariam na faixa de bandas características de azul da Prússia (entre 2100 e 2155cm^{-1}), identificados na figura 5.29. Porém, a baixa intensidade das bandas detectadas não permite confirmar efetivamente a presença do pigmento. Ainda assim, é sugerida a presença de azul da Prússia na paleta desta obra.

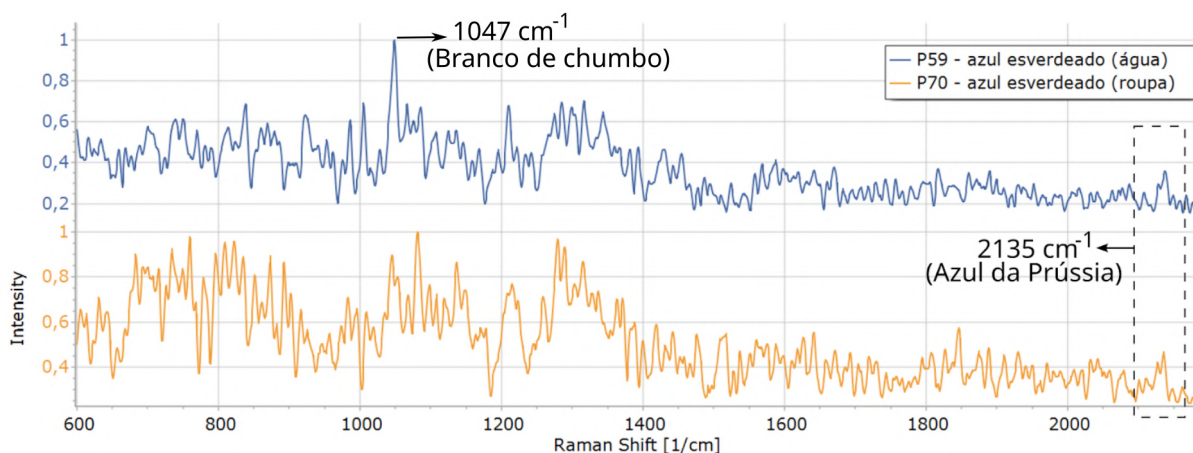


Figura 5.29 - Espectros Raman de pontos azuis que apresentam bandas que se assemelham as bandas características do pigmento azul da Prússia, em 2135cm^{-1} . Medições feitas sobre a obra “Desembarque de Pedro Álvares Cabral em Porto Seguro em 1500”, pintada por Oscar Pereira da Silva em 1900. Acervo do Museu Paulista.

Outro pigmento que levanta questionamentos se realmente estaria presente na paleta é o azul ultramarino sintético ($\text{Na}_{8-10}\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}\text{S}_{2-4}$), um pigmento de coloração azul pura e vívida que passou a ser comercializado após 1828. Sua produção foi amplamente incentivada pela Sociedade de Desenvolvimento da Indústria Nacional (Société d'encouragement pour l'industrie nationale), que ofereceu uma premiação de 6000 francos franceses para o produtor que conseguisse sintetizar o pigmento de forma que um quilo custasse menos que 300 francos. Após sua produção, o pigmento artificial, que ficou conhecido como ultramarino francês, rapidamente substituiu o ultramarino natural, que podia atingir valores até dez vezes maior do que a própria pedra preciosa do qual era extraído, lápis lazuli (BARNETT *et al.*, 2006).

Esse pigmento pode ser difícil de ser detectado pela técnica FRX-DE, porque a janela de Be do detector (Si-SDD fast) dificulta a passagem de fótons com energias menores a $1,5\text{keV}$ e apresenta uma baixa eficiência de detecção para elementos que tenham linhas espectrais com energias próximas a esse limite, como é o caso do Al e Si.

Analisando os espectros Raman dos pontos azuis (por exemplo, P21), e de alguns pontos verdes com uma tonalidade escura (por exemplo, P44), acredita-se ter sido encontrado a banda larga característica do pigmento ultramarino sintético, identificada pela banda em 545cm^{-1} (figura 5.30). Apesar de seu sinal apresentar baixa intensidade, é sugerida a presença desse pigmento na paleta, pois a banda identificada nestes espectros Raman não se assemelha aos ruídos verificados nos demais espectros medidos.

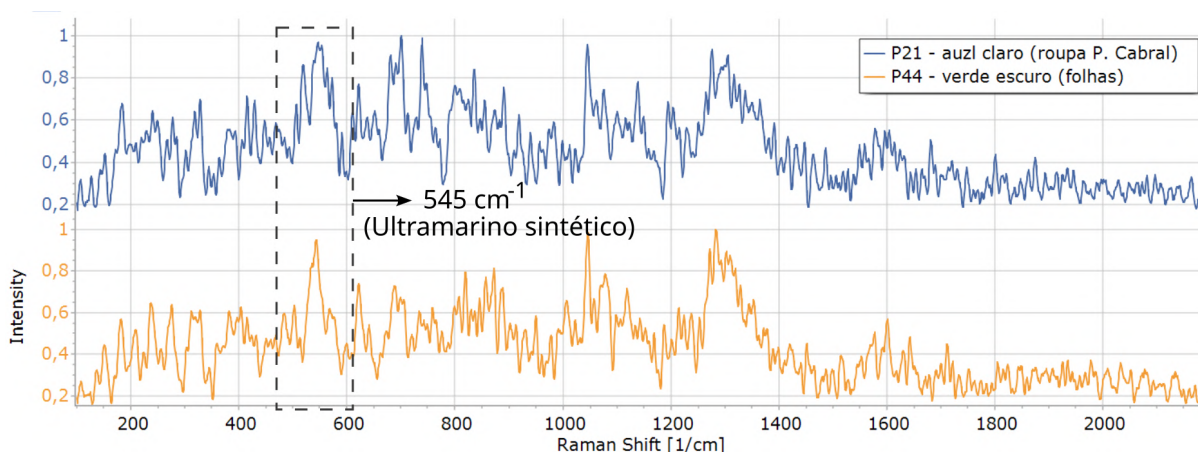


Figura 5.30 - Espectros Raman de pontos azul (P21) e verde escuro (P44) que apresentam uma banda característica de azul ultramarino sintético, em torno de 545cm^{-1} . Medições feitas sobre a obra “Desembarque de Pedro Álvares Cabral em Porto Seguro em 1500”, pintada por Oscar Pereira da Silva em 1900. Acervo do Museu Paulista.

5.1.3.6. Pigmentos verdes

O gráfico de barras das contagens de Cr é apresentado na figura 5.31 e revela altos valores para os pontos verdes da obra. Particularmente, apenas os pontos verdes P45 e P66 apresentaram bandas Raman características do pigmento amarelo de estrôncio (SrCrO_4), mencionado na discussão anterior dos pigmentos amarelos. A ausência das bandas Raman do pigmento amarelo de estrôncio nos pontos verdes pode indicar a presença de outro pigmento a base desse Cr, como os verdes óxido de cromo (Cr_2O_3) ou verde Viridian ($\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$). Estes pigmentos, à base de Cr, são indistinguíveis pela técnica FRX-DE e não possuem espectros fáceis de serem identificados por Raman, portanto sugere-se a presença de um ou ambos na paleta da obra.

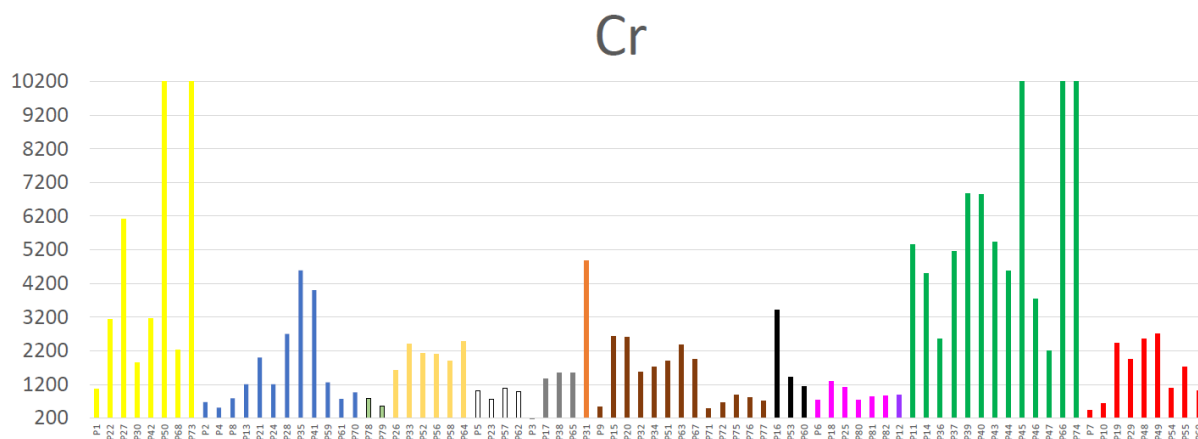


Figura 5.31 - Gráfico de barras de contagens de raios X do elemento Cr para todos os pontos medidos pela técnica FRX-DE sobre a obra “Desembarque de Pedro Álvares Cabral em Porto Seguro em 1500”, pintada por Oscar Pereira da Silva em 1900. Acervo do Museu Paulista.

Foi detectado também a presença correlacionada entre os elementos Cu e As sobre pontos P14 e P66 (verdes), P15 (marrom) e P16 (preto), como é possível ver nos gráficos de barras desses elementos nas figuras 5.32. Esses elementos em conjunto indicam a presença de um ou mais entre os pigmentos sintéticos verde esmeralda ($Cu(CH_3COO)_2 \cdot 3Cu(AsO_2)_2$), verde veronese ($Cu_3(AsO_4)_2 \cdot 4H_2O$) e/ou verde de Scheele ($Cu(AsO_2)_2$).

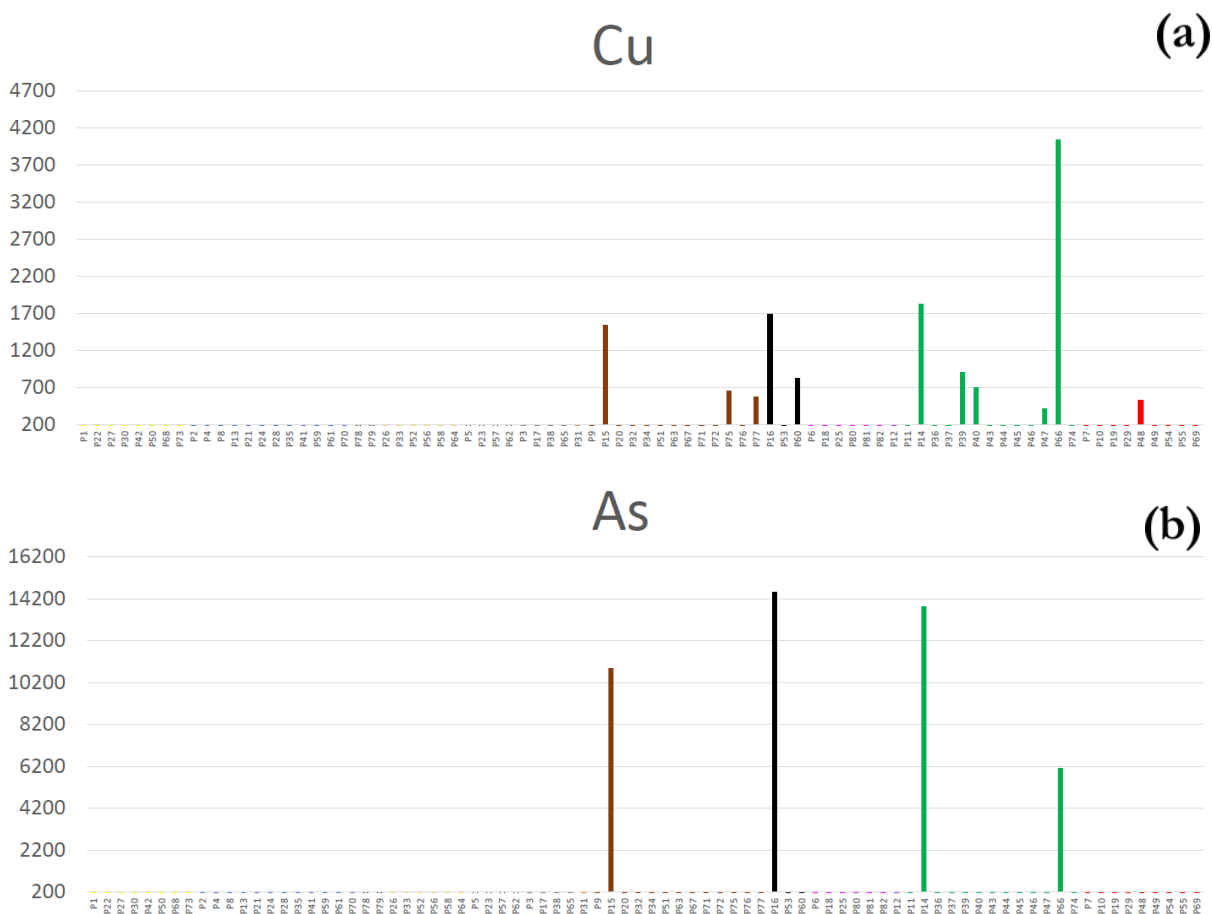


Figura 5.32 - Gráfico de barras de contagens de raios X dos elementos (a) Cu e (b) As para todos os pontos medidos pela técnica FRX-DE sobre a obra “Desembarque de Pedro Álvares Cabral em Porto Seguro em 1500”, pintada por Oscar Pereira da Silva em 1900. Acervo do Museu Paulista.

É notado que as contagens de Cu e As sobre os pontos P14 e P66 aparecem inversamente proporcionais uma à outra e que outros pontos que apresentam contagens baixas de Cu, não apresentam contagens de As. A justificativa mais provável para essa correlação inversamente proporcional (e para a não detecção de As em pontos com baixo Cu) é que o pico da área de $K\alpha$ do As é sobreposto pelo $L\alpha$ de Pb e pode ter sido subestimado pela alta presença de Pb.

Por fim, foi identificada uma contagem alta de cobalto (Co) sobre um único ponto verde, P74, e contagens muito baixas sobre alguns poucos pontos (P63 marrom e P64 bege), que

poderiam indicar o uso do pigmento verde de cobalto ($CoO.5H_2O$) ou azul de cobalto ($CoO.Al_2O_3$). Porém, dada a escassez de sua presença, esse elemento é tido como proveniente de um pigmento de restauro e não é considerada a sua participação na paleta da obra.

5.1.3.7. Pigmentos pretos

O pigmento preto de carvão (C) está entre os pigmentos mais acessíveis e mais comuns na paleta dos pintores desta época, pois sua produção é barata e possui uma ampla possibilidade de matérias prima. Este pigmento é obtido através da combustão incompleta e com uma quantidade baixa de ar de materiais como carvão, materiais vegetais, produtos de petróleo, entre outros. Apesar de não poder ser detectado pela técnica FRX-DE, o espectro Raman do preto de carvão produz duas bandas largas características em aproximadamente 1325 e 1580cm^{-1} , que podem ser vistas na figura 5.33 para os pontos P53 (preto), P63 (marrom escuro) e P65 (cinza). Essas mesmas bandas aparecem no espectro característico do pigmento preto de osso ($C, Ca_3(PO_4)_2$), devido ao resíduo de combustão que compõe esse pigmento, junto com uma terceira banda mais estreita em aproximadamente 961cm^{-1} (UCL CHEM, 2023). Essa última banda, no entanto, dificilmente aparece por ser menos intensa.

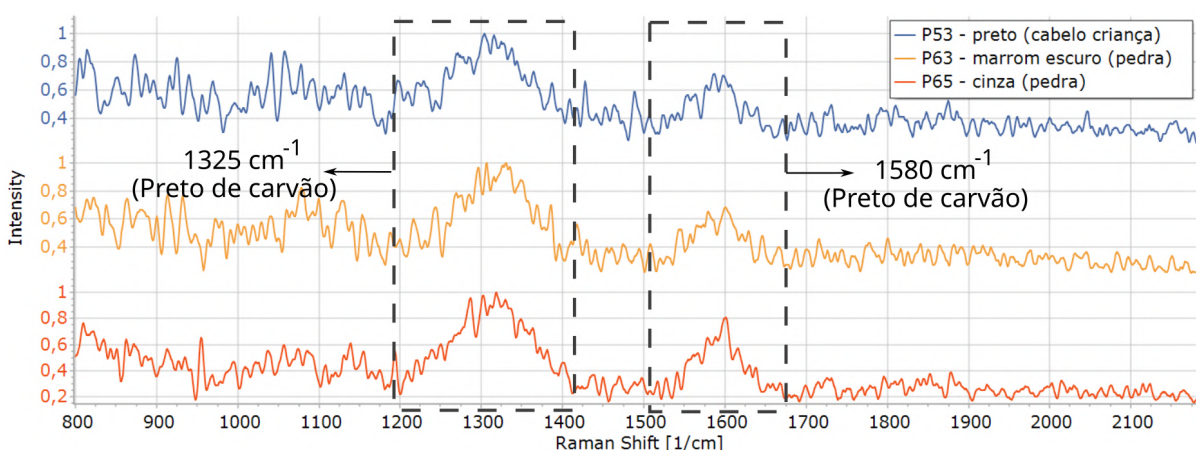


Figura 5.33 - Espectro Raman dos pontos P53 (preto), P63 (marrom) e P65 (cinza) apresentam bandas características de preto de carvão em 1325 e 1580cm^{-1} . Medições feitas sobre a obra “Desembarque de Pedro Álvares Cabral em Porto Seguro em 1500”, pintada por Oscar Pereira da Silva em 1900. Acervo do Museu Paulista.

Foi verificado por FRX-DE a presença de Ca sobre pontos pretos, marrons, cinzas, verdes e azuis e, em menor quantidade, sobre as demais colorações. No entanto, não foram contabilizadas contagens altas para P e para as regiões pretas, foi detectado apenas sobre o

ponto P53 com pouco mais de 400 contagens (figura 5.34). Como o elemento P pode estar em menor quantidade devido a proporção Ca e P no osso, suas contribuições para o espectro podem ser escondidas pela fluorescência de fundo dos espectros de FRX-DE.

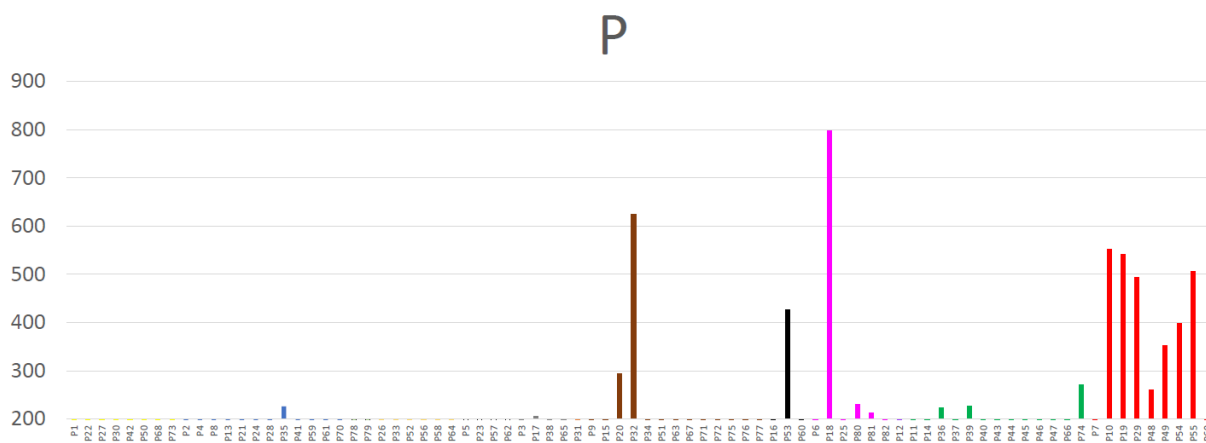


Figura 5.34 - Gráfico de barras de contagens de raios X do elemento P para todos os pontos medidos pela técnica FRX-DE sobre a obra “Desembarque de Pedro Álvares Cabral em Porto Seguro em 1500”, pintada por Oscar Pereira da Silva em 1900. Acervo do Museu Paulista.

No entanto, observando as contagens de Ca na figura 5.17, é possível notar que os pontos pretos possuem contagens consideravelmente menores do que as detectadas sobre os pontos de base de preparação. Isso pode indicar que as contagens de Ca sobre os pontos pretos sejam provenientes do pigmento calcita, sugerido como um dos pigmentos brancos constituinte da base de preparação. Somado ao fato de que as bandas Raman detectadas podem corresponder ao pigmento preto de carvão, não é sugerida o uso do pigmento preto de osso pelo artista.

5.2. Fundação de São Paulo

5.2.1. Análises de imageamento: RIV

Para o mapeamento completo com RIV da obra Fundação com uma nitidez dos detalhes estilísticos envolvidos no processo de construção da cena, foi dividida a tela em 28 quadrantes de aproximadamente 70 x 70 cm. A câmera digital Osiris foi posicionada a aproximadamente 145 cm de distância da tela. A imagem final foi montada com uma combinação entre os softwares ICE, GIMP e Inkscape e está apresentada na figura 5.35.



Figura 5.35 - Imagem de Reflectografia de Infravermelho (RIV) da obra “Fundação de São Paulo”, pintada por Oscar Pereira da Silva em 1907. Acervo do Museu Paulista. Identificações em vermelho indicam regiões com indícios de repintura.

A investigação da pintura por RIV revelou os mesmos traços criativos que foram observados na obra Desembarque, discutida anteriormente. É possível visualizar em algumas poucas regiões os quadriculamentos a grafite que OPS desenhava para auxiliar na construção do cenário (figura 5.36). O motivo para esse quadriculado aparecer com baixo contraste pode ser porque a tela apresenta uma camada espessa de tinta.

Muitos dos elementos e personagens presentes na obra apresentam esboços com grafites, principalmente na região central e mais próximo ao olhar do observador. Assim como no caso anterior, muitos personagens possuem apenas o contorno leve, porém há alguns que passaram por diversas correções durante o processo de esboço, como é o caso do exemplo apresentado

na figura 5.37. Neste personagem, podemos ver que diversas tentativas de desenhar suas pernas foram feitas até que o artista encontrasse a posição desejada.



Figura 5.36 - Seleção da imagem de RIV onde é possível ver traços do quadriculamento feito pelo artista, anterior à pintura da obra “Fundação de São Paulo”, pintada por Oscar Pereira da Silva em 1907. Acervo do Museu Paulista.



Figura 5.37 - Seleção da imagem de RIV evidencia diversas correções de esboço sobre a posição da perna de um indígena sentado na cena. Obra “Fundação de São Paulo”, pintada por Oscar Pereira da Silva em 1907. Acervo do Museu Paulista.

É possível observar também, e em grandes quantidades, regiões da tela que apresentam indícios de repintura similares às encontradas em Desembarque, circuladas em vermelho na figura 5.35. Além de personagens que aparentam ter sido adicionados ao cenários após a pintura do fundo e outros que tiveram seus membros corporais alterados (redução de ombros, mudança de posição de braços, etc), alguns elementos do cenário também foram removidos, como a copa da árvore à direita e folhagens rasteiras, ao chão.

Foi encontrado na região central da obra uma modificação ampla do cenário, onde podemos ver camadas de personagens sobrepostos uns aos outros em toda a faixa central da obra, com proporções corporais distintas. A semelhança entre os personagens vistos sob luz visível e alguns personagens escondidos identificados pelo RIV, identificados nas figuras 5.38, sugerem que o artista optou por repintar a obra durante o seu processo de confecção, e não que se trata de uma reutilização de tela.



Figura 5.38 - Seleção da imagem (a) VIS e de (b) RIV da cena central revela personagens similares nas versões antiga e final da cena, identificados por círculos de cores iguais. Obra “Fundação de São Paulo”, pintada por Oscar Pereira da Silva em 1907. Acervo do Museu Paulista.

Vemos que além de os personagens possuírem diferentes proporções, sendo os da versão final um pouco menores do que os anteriores, também é identificado uma mudança da posição do horizonte do cenário, colocado mais para baixo (figura 5.39). É possível que Oscar Pereira tenha decidido “baixar” a imagem e diminuir o tamanho dos personagens para que a pintura final apresentasse uma harmonia maior entre as parcelas de luz e sombra dispostas na obra. Essa decisão pode ser derivada da *Regra dos terços*, primeira vez estabelecida em 1797 por John Thomas Smith e disseminada entre os artistas acadêmicos, que sugere que a forma mais harmoniosa de se criar um cenário rural é estabelecendo que dois terços da obra devem

apresentar elementos de luz, enquanto um terço deve apresentar elementos de sombra (SMITH, 1797). Dessa forma, com uma parcela maior de céu (luz) e menor de terra e personagens (sombra), o olhar do observador seria mais facilmente puxado para a cena central da pintura.

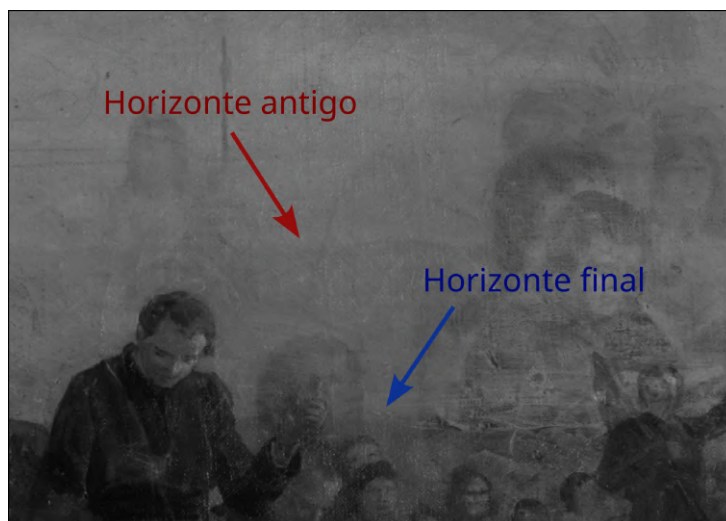


Figura 5.39 - Cena central da imagem por RIV onde é possível ver a redução do nível do horizonte, indicado com as flechas vermelha, horizonte antigo, e azul, horizonte final. Obra “Fundação de São Paulo”, pintada por Oscar Pereira da Silva em 1907. Acervo do Museu Paulista.

5.2.2. Análises espectroscópicas

As medições espectroscópicas foram feitas em 62 pontos dispostos sobre a camada pictórica seguindo os mesmos parâmetros de escolha já apresentados: variabilidade e aparente pureza da cor, pelo menos dois pontos de mesma coloração e procurando evitar regiões que tenham sofrido restauração.

Um exemplo de espectro FRX-DE é apresentado na figura 5.40, do ponto P60 marrom medido sobre a assinatura presente na obra, com a devida identificação dos elementos químicos detectados sobre o ponto. Os 62 pontos de medições espectroscópicas estão indicados na imagem VIS, na figura 5.41, e na imagem de RIV, na figura 5.42.

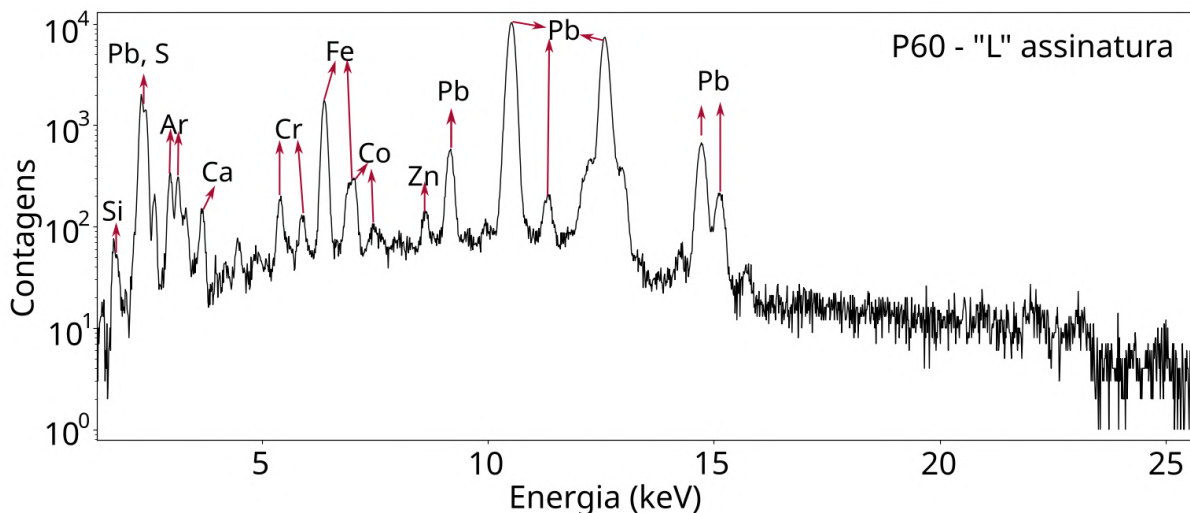


Figura 5.40 - Espectro FRX-DE medido no ponto P60 (marrom) medido na assinatura presente na obra “Fundação de São Paulo”, pintado por Oscar Pereira da Silva em 1907. Acervo do Museu Paulista.

Além dos elementos de argônio (Ar) e prata (Ag), que pertencem ao arranjo do experimento, foram identificados outros dezenove (19) elementos químicos: silício (Si), fósforo (P), enxofre (S), cloro (Cl), potássio (K), cálcio (Ca), titânio (Ti), cromo (Cr), manganês (Mn), ferro (Fe), cobalto (Co), cobre (Cu), arsênio (As), zinco (Zn), estrôncio (Sr), cádmio (Cd), bário (Ba), mercúrio (Hg) e chumbo (Pb). As contagens de Ti foram detectadas apenas nos pontos P42 (azul), P44 (cinza) e P49 (verde) e muito provavelmente estão vinculadas às regiões de restauro.

A sistematização da contagem desses elementos foi feita a partir do gráfico de barras, agrupando os pontos de acordo com as cores identificadas durante as medições (amarelo, azul, base de preparação, bege, branco, cinza, laranja, marrom, preto, rosa, roxo, verde e vermelho), indicadas na figura 5.43. A descrição de cada um dos pontos, escrito no caderno ata durante as medições, está apresentada no Apêndice B. A discussão sobre os pigmentos é feita na mesma sequência já mencionada (brancos, amarelos, vermelhos, laranja/marrons, azuis, verdes e pretos). Os gráficos de barras dos elementos que não estiverem presentes na discussão a seguir estão dispostos no Apêndice B.



Figura 5.41 - Imagem VIS com a identificação dos pontos selecionados para medições espectroscópicas FRX e Raman sobre a obra “Fundação de São Paulo”, pintada por Oscar Pereira da Silva em 1907. Acervo do Museu Paulista.



Figura 5.42 - Imagem de RIV com a identificação dos pontos selecionados para medições espectroscópicas FRX e Raman sobre a obra “Fundação de São Paulo”, pintada por Oscar Pereira da Silva em 1907. Acervo do Museu Paulista.

5.2.2.1. Pigmentos brancos

O gráfico de barras de chumbo (Pb), apresentado na figura 5.43, revelou contagens altas sobre todos os pontos medidos na obra. Os espectros Raman medidos apresentaram a banda característica do pigmento branco de chumbo, em aproximadamente 1050cm^{-1} , em quase

todos os pontos. Portanto, assim como no caso da obra discutida anteriormente, essa presença abundante e constante do elemento Pb e a detecção de branco de chumbo indica que OPS tenha utilizado este pigmento como base de preparação.

Conforme apresentado na discussão de RIV, foram identificadas características de uma ampla repintura da obra. Como as contagens de Pb visto no gráfico de barras apresentam valores próximos para todos os pontos, é possível que OPS tenha utilizado esse pigmento para depositar a nova base de preparação em cima do cenário que foi escondido, para então recomeçar a obra.

Particularmente, o ponto P62 foi medido em uma região sem pintura e descrito como base de preparação. Este apresenta altas contagens de Pb (cerca de 80000 contagens), enquanto todos os outros pontos apresentam uma quantidade maior. Isto reforça, novamente, que o pigmento de branco de chumbo também está presente na paleta como pigmento clareador.

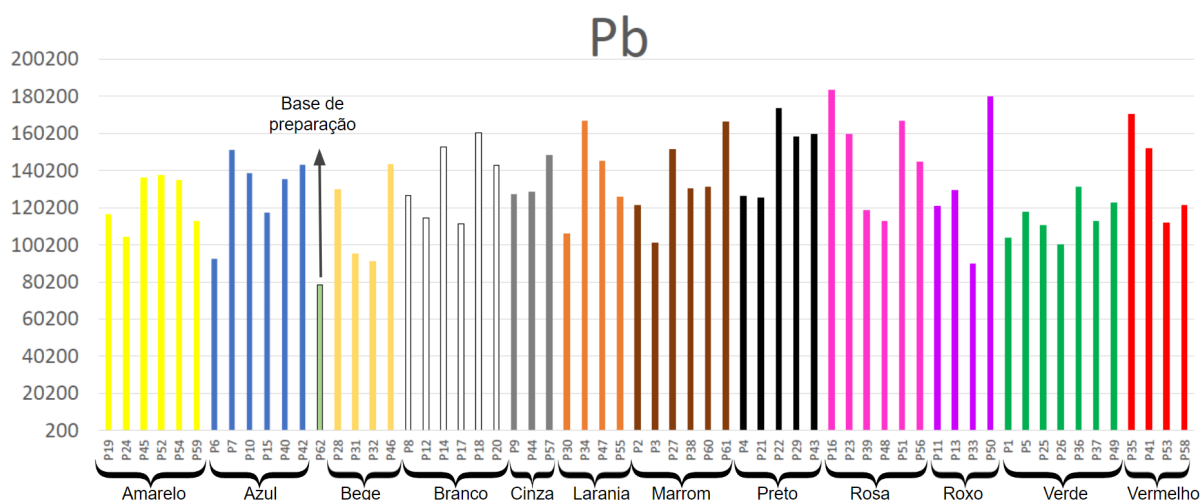


Figura 5.43 - Gráfico de barras de contagens de raios X do elemento Pb para todos os pontos medidos pela técnica FRX-DE sobre a obra “Fundação de São Paulo”, pintada por Oscar Pereira da Silva em 1907. Acervo do Museu Paulista.

Contagens de Ca em todos os pontos medidos, em especial sobre pontos claros, poderia ser indicativo da presença do pigmento branco calcita. O gráfico de barras de Ca é apresentado na figura 5.44. Os poucos espectros Raman que apresentaram uma banda que se assemelha a banda de calcita (em aproximadamente 1086 cm^{-1}), possuem esta com uma intensidade muito baixa. Uma possibilidade para isso é que este pigmento esteja na base de preparação inicial da tela, a primeira a ser depositada, uma vez que a técnica FRX-DE revela a presença do elemento sobre todos os pontos da obra, com uma certa atenuação de contagens devido às camadas de tinta.

Como nesse período de sua profissão, OPS possuía o hábito de pintar a base de preparação com branco de chumbo, é possível que a base de ambas as pinturas, tanto da anterior quanto da aparente sob luz visível, seja composta por esse pigmento, com o diferencial de que o pigmento calcita esteja também presente na primeira base de preparação.

Além disso, a presença de Ca em outros pontos com contagens acima da contagens detectadas sobre o ponto P62 (base de preparação, com cerca de 6000 contagens) pode estar relacionado ao uso do pigmento calcita como pigmento branqueador ou ser proveniente do meio utilizado como carga de pigmento.

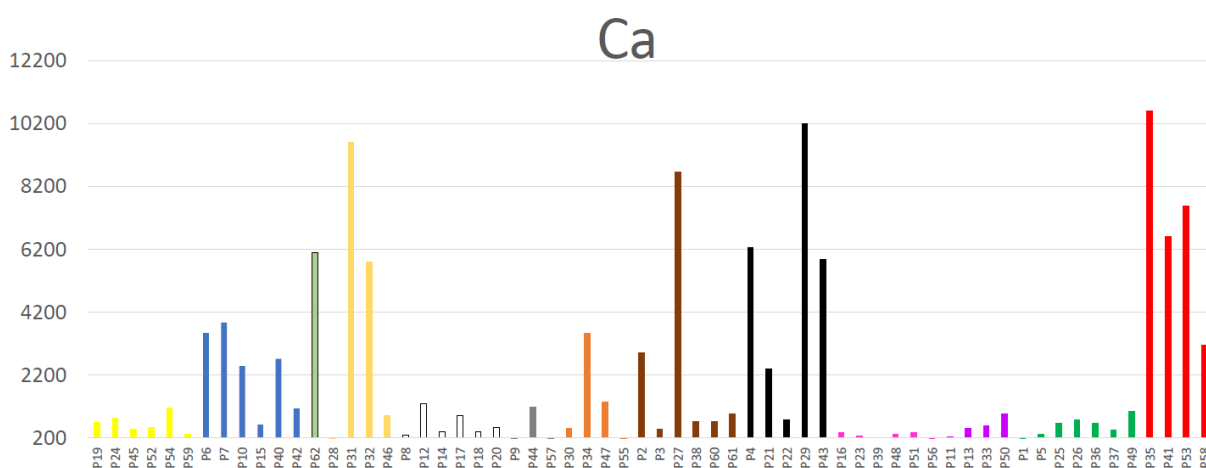


Figura 5.44 - Gráfico de barras de contagens de raios X do elemento Ca para todos os pontos medidos pela técnica FRX-DE sobre a obra “Fundação de São Paulo”, pintada por Oscar Pereira da Silva em 1907. Acervo do Museu Paulista.

As contagens correlacionadas de Zn e Ba aparecem apenas em alguns pontos azuis (P6, P7 e P10), dois pontos beges (P31 e P32) e em pontos brancos (P8, P12, P14, P17 e P18), podendo ser um indicativo do uso do pigmento litopone para compor a tonalidade em algumas regiões da tela. Seus gráficos de barras são apresentados na figura 5.45(a) e 5.45(b), respectivamente. O elemento de Ba sozinho foi identificado em alguns pontos vermelhos e em um ponto laranja (P34) com contagens muito menores e que não apresentam correlação com Zn, o que poderia indicar a presença do pigmento barita ($BaSO_4$) ou ser proveniente do meio usado como carga de pigmento. A presença de Zn, sem correlação com Ba, nos pontos P19, P24 (amarelo), P21 (preto) e P33 (roxo) pode indicar também o uso de branco de zinco.

Observando as contagens de Zn e Ba para o ponto P62 (base de preparação), é notada a presença em baixas quantidades destes elementos, que possivelmente está relacionada à alguma contaminação entre pigmentos e não ao uso do pigmento litopone.

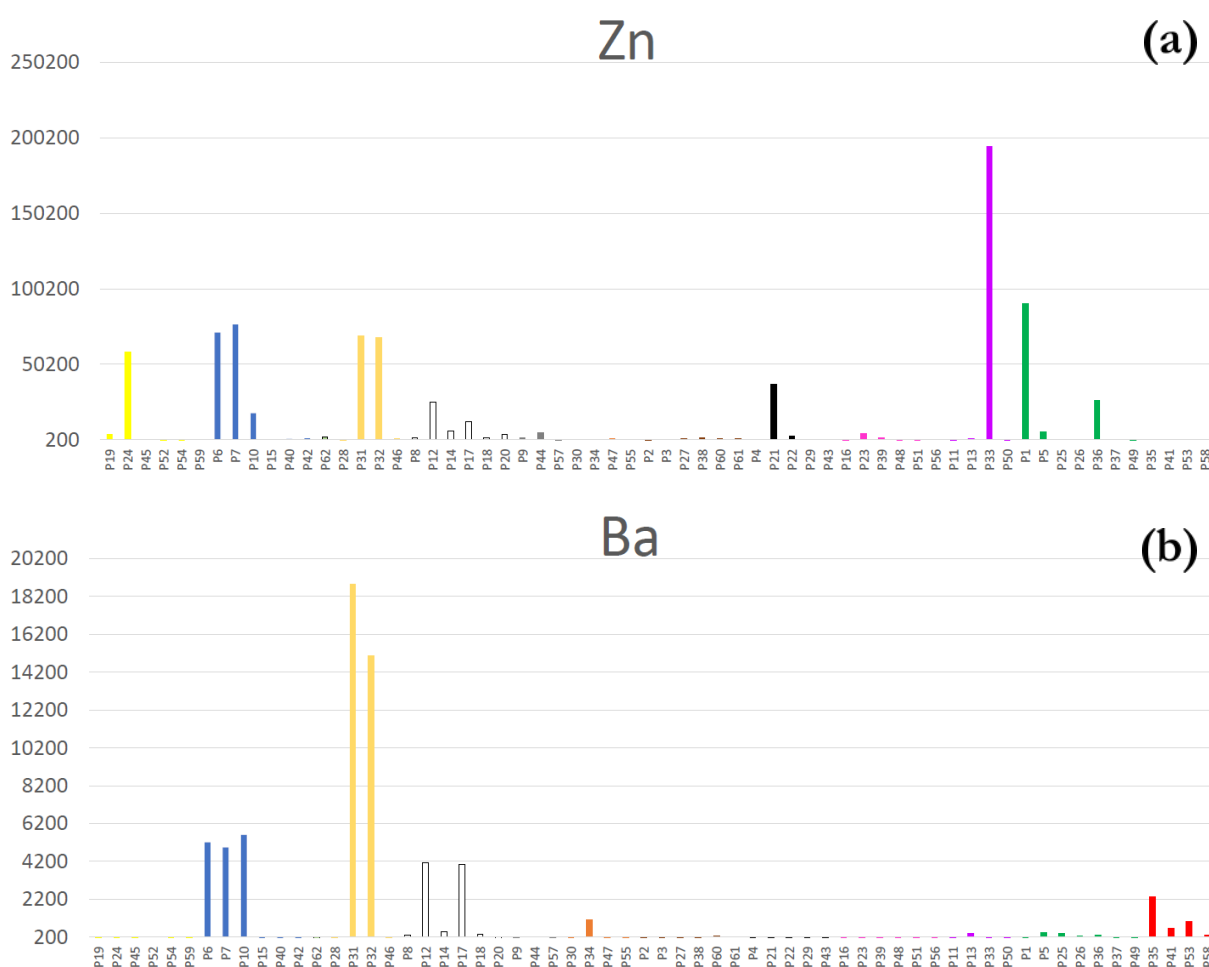


Figura 5.45 - Gráfico de barras de contagens de raios X dos elementos (a) Zn e (b) Ba para todos os pontos medidos pela técnica FRX-DE sobre a obra “Fundação de São Paulo”, pintada por Oscar Pereira da Silva em 1907. Acervo do Museu Paulista.

5.2.2.2. Pigmentos amarelos

Os espectros Raman detectados sobre pontos amarelos, laranjas, marrons e o ponto vermelho P58 apresentaram bandas características do pigmento sintético criado no começo do século 19, amarelo de cromo, que pode aparecer como cromato de chumbo ($PbCrO_4$) ou como uma composição entre cromato de chumbo e sulfato de chumbo ($2PbSO_4 \cdot PbCrO_4$). Na figura 5.46 são apresentados espectros medidos sobre os pontos P3 (marrom), P34 (laranja) e P59 (amarelo), com a identificação dos principais picos característicos deste pigmento, $338, 360, 372, 403$ e $841cm^{-1}$. Com exceção do ponto amarelo P19, todos os pontos amarelos apresentam os sinais de amarelo de cromo em seus espectros Raman.

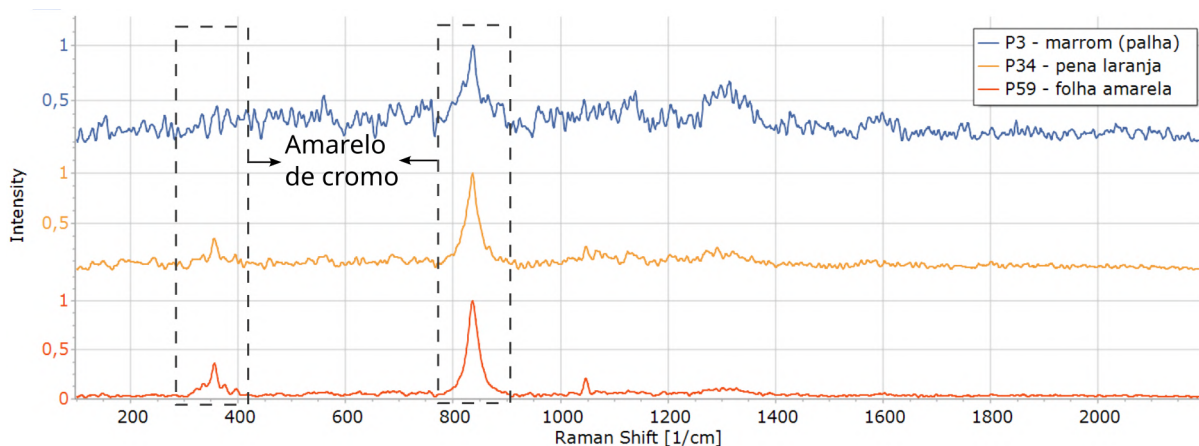


Figura 5.46 - Espectros Raman dos pontos P3 (marrom), P34 (laranja) e P59 (amarelo) apresentam as bandas características do pigmento amarelo de cromo. Medições feitas sobre a obra “Fundação de São Paulo”, pintada por Oscar Pereira da Silva em 1907. Acervo do Museu Paulista.

Outro pigmento amarelo identificado por espectroscopia Raman foi o amarelo de zinco, um complexo de cromato de zinco e potássio ($K_2O \cdot 4ZnCrO_4 \cdot 3H_2O$) que passou a ser comercializado a partir de 1850, apesar de ter sido descoberto no começo do século 19. As bandas características mais fortes desse pigmento ($343, 872, 892$ e 941cm^{-1}) foram detectadas apenas sobre os pontos P1, P5 e P36, todos da coloração verde, apresentados na figura 5.47. Estes pontos, em particular, apresentaram contagens correlacionadas da FRX de K, Zn e Cr, servindo de confirmação da presença deste pigmento. (Gráficos de barras de K e Cr estão presentes no Apêndice B). O fato de estar presente apenas sobre os pontos verdes mostra que OPS utilizou este pigmento com muita moderação e apenas para compor tonalidade verde clara em algumas folhagens na pintura.

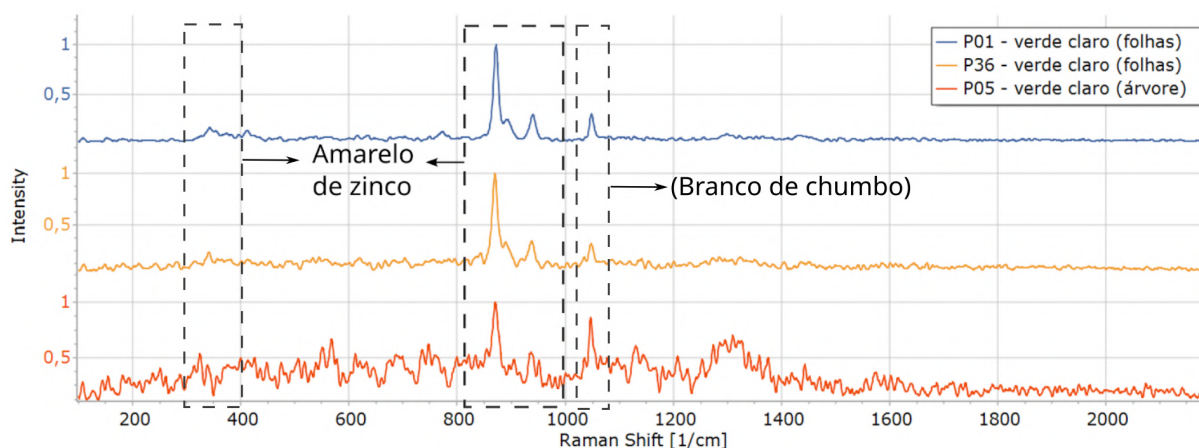


Figura 5.47 - Espectros Raman de pontos verdes claros, P1, P5 e P36, apresentam as bandas características de amarelo de zinco em $872, 892$ e 941cm^{-1} . Medições feitas sobre a obra “Fundação de São Paulo”, pintada por Oscar Pereira da Silva em 1907. Acervo do Museu Paulista.

Por fim, foi identificado também a presença de Cd em pontos amarelos e, em menores quantidades, em pontos laranjas, marrons, verdes, pretos e no ponto vermelho P41. Pelas contagens de Cd terem sido baixas na maior parte dos pontos, a detecção desse elemento sugere que OPS tenha usado amarelo de cádmio apenas para ajudar a atingir a tonalidade em algumas regiões mais seletas, como foi no caso da obra Desembarque.

5.2.2.3. Pigmentos vermelhos

O único pigmento vermelho verificado pelas duas técnicas espectroscópicas foi o vermelhão (HgS), presente sobre alguns pontos vermelhos e, em menor quantidade, em pontos amarelos, laranjas, marrons e rosas, conforme é possível ver no gráfico de barras na figura 5.48. Essa presença em baixas quantidades pode ser devido à mistura de vermelhão com outros pigmentos para atingir a tonalidade desejada ou pode se tratar de contaminação, tanto pelos resquícios presentes nos pincéis quanto por regiões próximas aos pontos de medida que possuíam Hg.

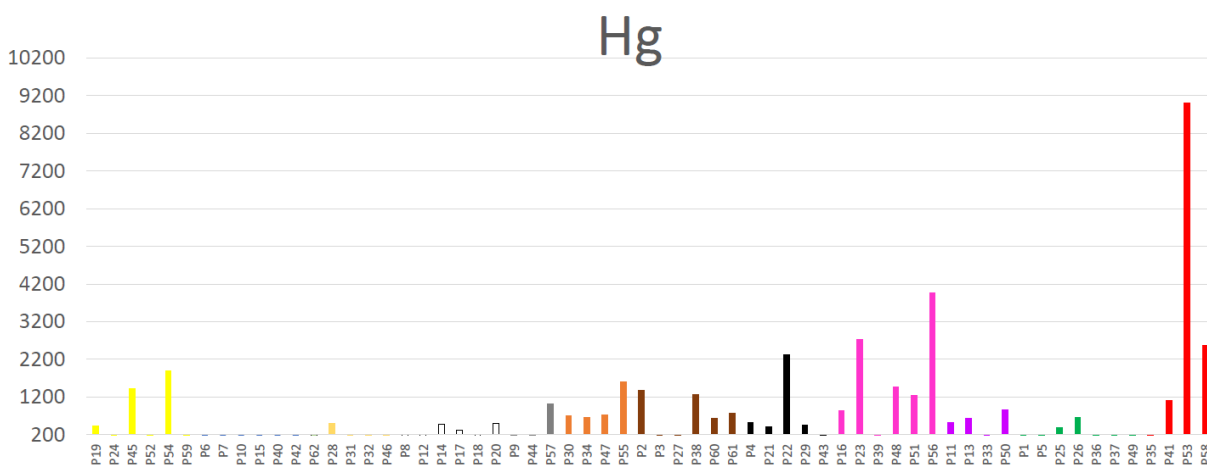


Figura 5.48 - Gráfico de barras de contagens de raios X do elemento Hg para todos os pontos medidos pela técnica FRX-DE sobre a obra "Fundação de São Paulo", pintada por Oscar Pereira da Silva em 1907. Acervo do Museu Paulista.

As altas quantidades de Fe sobre os pontos vermelhos P35 e P41, verificadas no gráfico de barras da figura 5.49, indicam que Oscar Pereira tenha utilizado um pigmento vermelho à base de Fe, como vermelho ocre, para compor a coloração destes pontos.

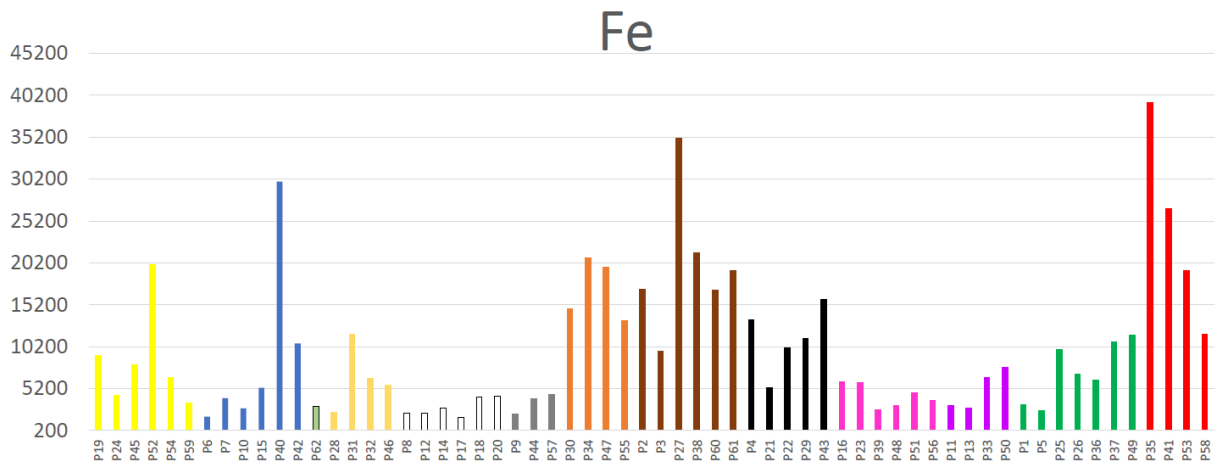


Figura 5.49 - Gráfico de barras de contagens de raios X do elemento Fe para todos os pontos medidos pela técnica FRX-DE sobre a obra “Fundação de São Paulo”, pintada por Oscar Pereira da Silva em 1907. Acervo do Museu Paulista.

5.2.2.4. Pigmentos marrons

A presença em grandes quantidades de Fe sobre todos os pontos medidos, apresentando concentrações maiores em pontos amarelos, laranjas, marrons e vermelhos sugere, novamente, a presença dos pigmentos ocres e/ou siena queimada (ou natural). Devido aos pontos laranjas e marrons possuírem contagens maiores de Fe do que os pontos amarelos, é possível que Oscar tenha misturado os pigmentos marrons com pigmentos claros para compor os pontos amarelos. Estes pigmentos, ocres e sienas, apresentam espectros Raman ruidosos e difíceis de serem interpretados, de forma que não é possível confirmar sua presença através dessa técnica. Porém, como são pigmentos de fácil acesso e amplamente utilizados, é seguro supor que estes fazem parte da paleta do artista.

Alguns pontos azuis, laranjas e marrons aparentam possuir contagens correlacionadas de Mn e Fe, indicando a presença dos pigmentos umbra natural ou queimada, ou da mistura direta entre os pigmentos de óxido de manganês e ocre (ou siena) para algumas regiões seletas. Nenhuma destas possibilidades pode ser verificada pela técnica Raman. O gráfico de barras de Mn é apresentado na figura 5.50.

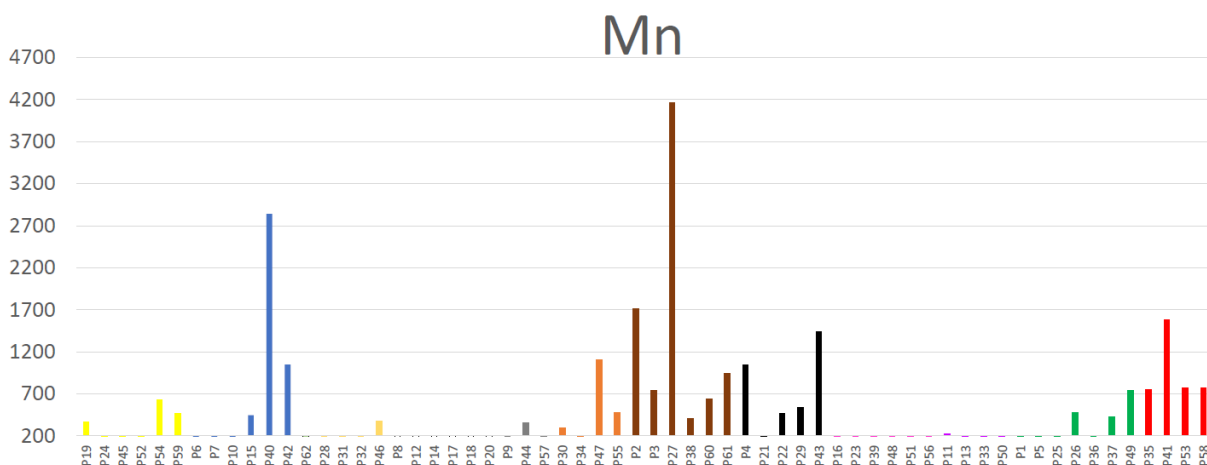


Figura 5.50 - Gráfico de barras de contagens de raios X do elemento Mn para todos os pontos medidos pela técnica FRX-DE sobre a obra “Fundação de São Paulo”, pintada por Oscar Pereira da Silva em 1907. Acervo do Museu Paulista.

5.2.2.5. Pigmentos azuis

Foi detectada por FRX a presença de Co em todos os pontos azuis e roxos, além da presença em menores quantidades sobre pontos cinzas, marrons, pretos, verdes e vermelhos (figura 5.51). Pontos azuis que apresentaram menores quantidades de Co apresentam altas contagens de Zn e Ba e são caracterizados pela coloração azul clara do céu, indicando que a presença de Co é devido ao pigmento sintético azul de cobalto (CoO , Al_2O_3). As contagens baixas nesses pontos claros são, portanto, resultado da mistura do pigmento azul com o pigmento branqueador, litopone.

Além disso, observando em conjunto com os gráficos de barras de Fe e Mn, é possível identificar uma correlação entre as contagens de alguns pontos azuis, marrons e pretos. Conforme discutido na seção de pigmentos laranja/marrons, a presença conjunta de Fe e Mn pode indicar o uso de pigmentos marrons a base desses elementos. Portanto, sugere-se que OPS tenha misturado estes pigmentos marrons ao pigmento azul de cobalto para atingir a tonalidade desejada. Outra possibilidade é que esses pigmentos estejam próximos uns dos outros, como é o caso para os pontos azuis P40 e P42, medidos sobre penas azuis pintadas ao lado ou sobrepostas a penas marrons.

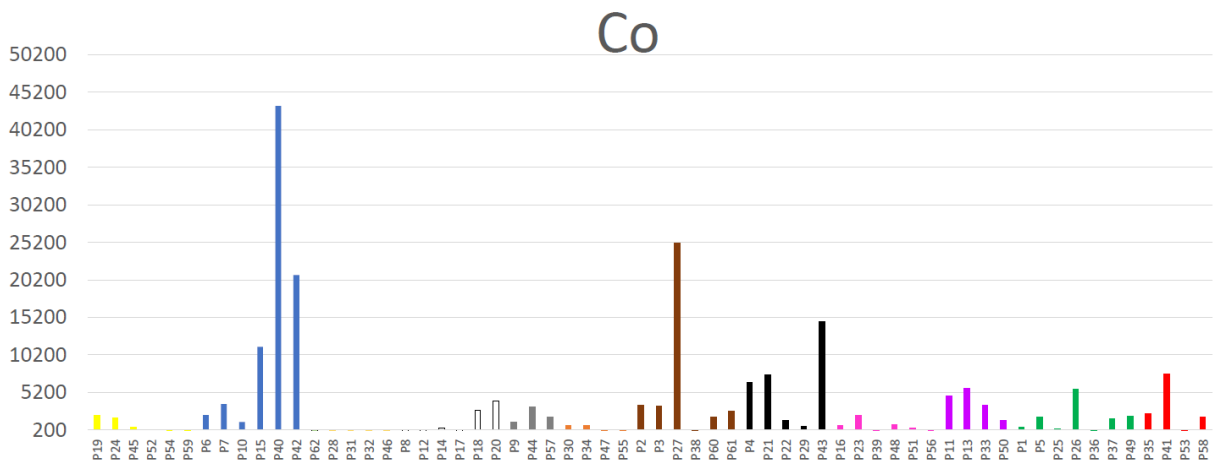


Figura 5.51 - Gráfico de barras de contagens de raios X do elemento Co para todos os pontos medidos pela técnica FRX-DE sobre a obra “Fundação de São Paulo”, pintada por Oscar Pereira da Silva em 1907. Acervo do Museu Paulista.

O pigmento azul da Prússia ($Fe_4(Fe[CN]_6)_3$) não foi considerado como constituinte da paleta desta obra, apesar de haver contagens de Fe sobre os pontos azuis. Conforme mencionado, os pontos azuis que possuem maiores contagens de Fe (P15, P40 e P42) têm contagens correlacionadas de Mn, indicando o uso de pigmentos marrons. Além disso, demais pontos azuis apresentam contagens baixas de Fe, próximos aos valores que, por exemplo, os pontos brancos possuem. Dessa forma, sugere-se que a presença de Fe seja causada pelo vasto uso de pigmentos marrons sobre a obra e não devido ao pigmento azul da Prússia.

5.2.2.6. Pigmentos verdes

Pontos verdes que apresentaram contagens de Cr, mas não apresentaram espectros Raman de um entre os pigmentos amarelos discutidos anteriormente, podem estar relacionados ao pigmento verde de cromo (Cr_2O_3) ou viridian ($Cr_2O_3 \cdot 2H_2O$), que são indistinguíveis através da técnica FRX-DE e dificilmente detectados pela espectroscopia Raman.

Foi verificada a presença correlacionada dos elementos de Cu e As sobre essa obra, apresentando maiores concentrações em pontos verdes, azuis e sobre o ponto laranja P30, como mostram as figuras 5.52(a) e 5.52(b). Essa correlação também aparece em menor quantidade sobre pontos amarelos, cinza, marrons, pretos, rosas e vermelhos. Estes elementos são um indicativo de um ou mais entre os pigmentos verde esmeralda ($Cu(CH_3COO) \cdot 3Cu(AsO_2)_2$), verde veronese ($Cu_3(AsO_4)_2 \cdot 4H_2O$) e verde de Scheele ($Cu(AsO_2)_2$), que são indistinguíveis perante FRX-DE. Similar ao caso da obra

Desembarque, alguns dos pontos que apresentam Cu não apresentam As, possivelmente por causa da sobreposição entre linhas espectrais de $As_{K\alpha}$ e $Pb_{L\alpha}$.

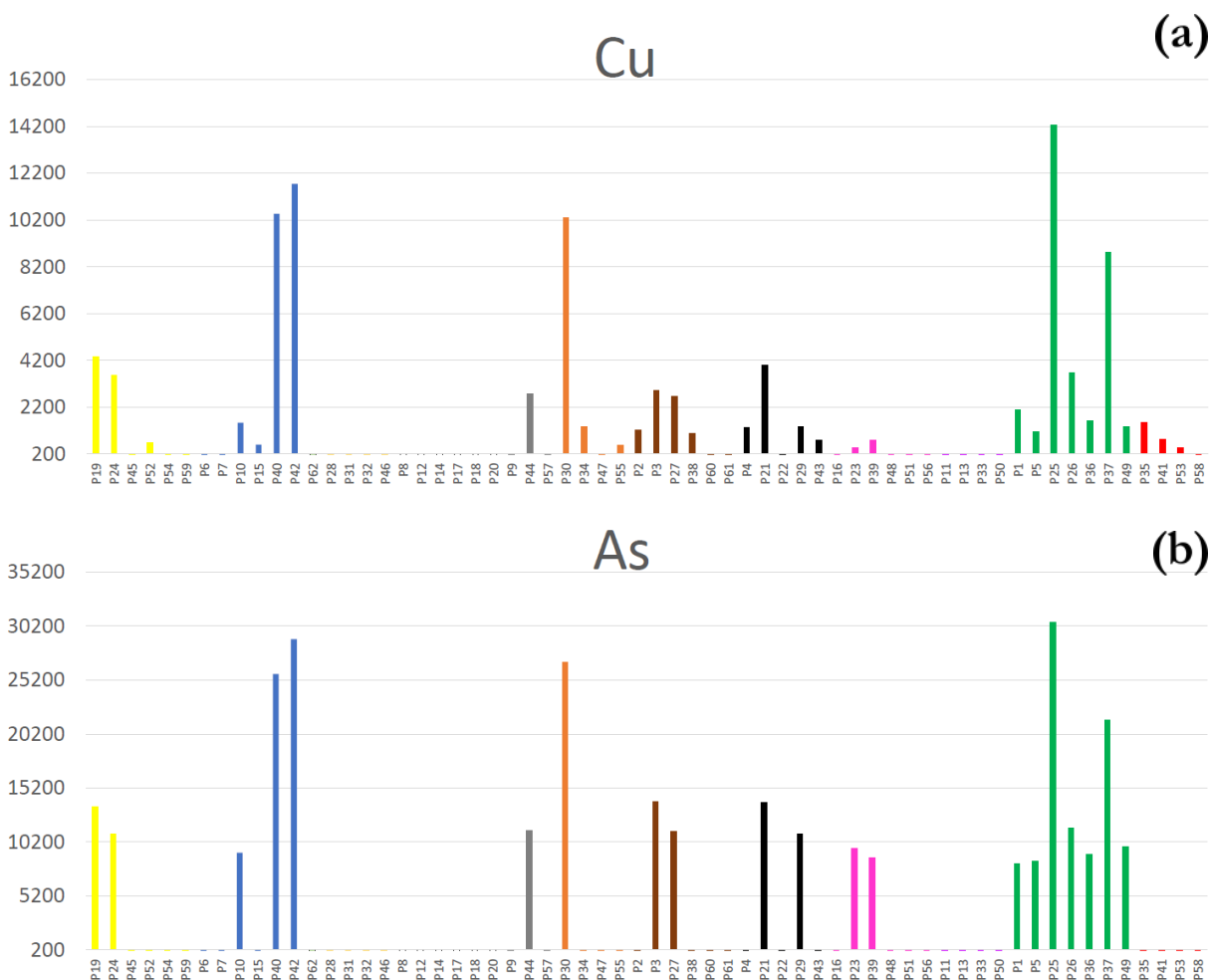


Figura 5.52 - Gráfico de barras de contagens de raios X dos elementos (a) Cu e (b) As para todos os pontos medidos pela técnica FRX-DE sobre a obra “Fundação de São Paulo”, pintada por Oscar Pereira da Silva em 1907. Acervo do Museu Paulista.

5.2.2.7. Pigmentos pretos

Além do pigmento preto de carvão (C), detectável apenas pela técnica Raman e caracterizado pelas bandas vibracionais 1325 e 1580cm^{-1} , foi também verificada a presença do pigmento preto de osso ($C, Ca_3(PO_4)_2$). A técnica FRX-DE revelou contagens de Ca e P correlacionadas sobre pontos marrons, pretos e vermelhos. Seus respectivos gráficos de barras estão apresentados na figura 5.44 e 5.53.

Por fim, não é considerado o uso do pigmento preto de ferro. A correlação entre Fe e Mn e o fato de que as contagens de Fe sobre os pontos pretos são menores do que as contagens sobre

os pontos marrons pode indicar que a presença desse elemento sobre as regiões pretas é causada pelo uso pigmentos marrons a base de Fe, presentes na paleta desta obra.

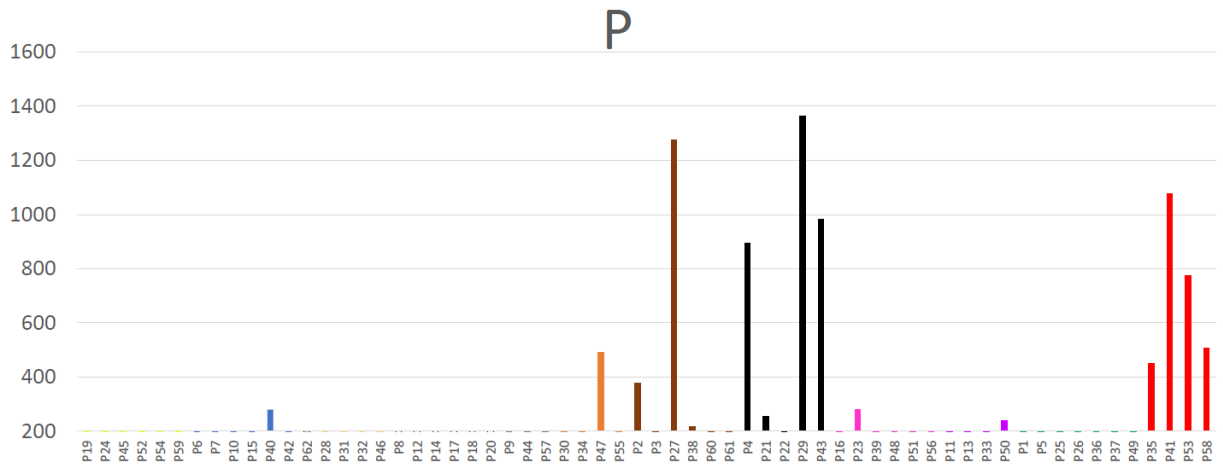


Figura 5.53 - Gráfico de barras de contagens de raios X do elemento P para todos os pontos medidos pela técnica FRX-DE sobre a obra "Fundação de São Paulo", pintada por Oscar Pereira da Silva em 1907. Acervo do Museu Paulista.

5.3. Príncipe regente Dom Pedro e Jorge de Avilez a bordo da fragata União, 1922

5.3.1. Análises de imageamento: RIV

Devido ao tamanho da obra, esse escaneamento de RIV foi dividido em 24 quadrantes de aproximadamente 65 x 65cm, posicionando a câmera Osiris a 130cm de distância da tela. Esses quadrantes foram então unidos pela combinação dos softwares ICE, GIMP e Inkscape e a imagem final é apresentada na figura 5.54. Nesta são demarcadas as seleções que serão discutidas com mais detalhes ao longo da seção.

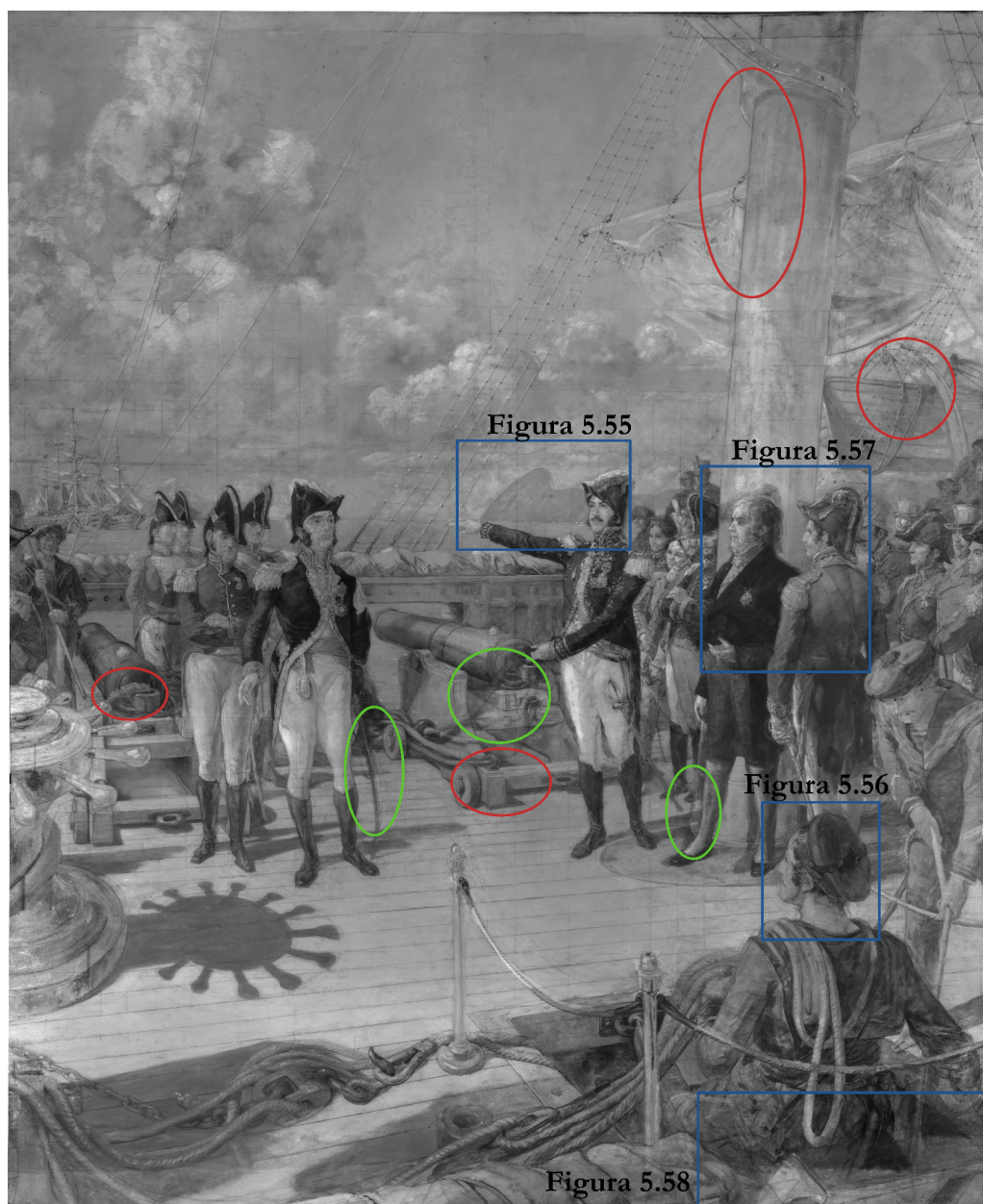


Figura 5.54 - Imagem de Reflectografia de Infravermelho (RIV) da obra “Príncipe regente Dom Pedro e Jorge de Avilez a bordo da fragata União”, pintada por Oscar Pereira da Silva em 1922. Acervo do Museu Paulista. Regiões indicadas em vermelho identificam esboços preparatórios feitos a grafite/carvão. Regiões circuladas em verde apresentam indícios de repintura.

A investigação da obra com a técnica RIV revelou os mesmos detalhes estilísticos observados nas obras anteriores. OPS desenhou um quadriculamento sobre a tela inteira, o qual está facilmente visível em praticamente todas as regiões da imagem de RIV. Na figura 5.55 é apresentado um corte do centro da imagem para exemplificar.



Figura 5.55 - Seleção da imagem de RIV onde é possível ver o quadriculamento feito pelo artista. Obra “Príncipe regente Dom Pedro e Jorge de Avilez a bordo da fragata União”, pintada por Oscar Pereira da Silva em 1922. Acervo do Museu Paulista.

Esboços preparatórios com grafite foram encontrados em quase todos os componentes da cena, principalmente dos elementos que compõem a fragata, como o deque, o mastro, as redes, o leme, as cordas e os canhões, circulado em vermelho na figura 5.54. Os personagens centrais e mais próximos ao olhar do observador também apresentam traços de esboço, enquanto personagens mais externos não apresentam nenhuma linha de grafite. Muitos dos desenhos preparatórios apresentam pequenas correções de esboço, como mostra a figura 5.56, onde é possível ver o delineado do perfil do marinheiro, com algumas correções mais evidentes na região do queixo e do pescoço.



Figura 5.56 - Seleção da imagem de RIV revelou esboços preparatórios e correções desses desenhos feitos pelo artista, como no contorno do rosto do marinheiro. Obra “Príncipe regente Dom Pedro e Jorge de Avilez a bordo da fragata União”, pintada por Oscar Pereira da Silva em 1922. Acervo do Museu Paulista.

Em algumas regiões da tela é possível identificar correções que foram feitas durante a pintura, como a adição e remoção de cordas, mudança da posição das pernas do José Bonifácio (ao lado de Dom Pedro), alteração da espada de Jorge de Avilez (de frente com Dom Pedro) e aumento do diâmetro na parte inferior do mastro, circuladas em verde na figura 5.54.

Outros exemplos que sugerem a repintura são apresentados na figura 5.57, onde vê-se que o chapéu que José Bonifácio usava e uma faixa que cruzava as costas do homem ao seu lado foram encobridas, não aparecendo na versão final da obra. Na figura 5.58 é apresentado o corte da imagem de RIV da extremidade inferior direita da tela, onde é possível ver que OPS evidenciou a extremidade do barco pintando uma parte do casco e do parapeito por cima da figura do marinheiro. Por fim, o imageamento por RIV também mostra nitidamente a assinatura do artista e a data de finalização da obra, circulado em vermelho.



Figura 5.57 - Seleção das imagens (a) VIS e de (b) RIV revelam indícios de repinturas feita pelo artista (remoção do chapéu e a cobertura de uma faixa cruzando as costas). Obra “Príncipe regente Dom Pedro e Jorge de Avilez a bordo da fragata União”, pintada por Oscar Pereira da Silva em 1922. Acervo do Museu Paulista.



Figura 5.58 - Seleção da imagem de RIV revela adição do parapeito da fragata após a pintura da cena. A técnica RIV também mostra a assinatura do artista e a data de finalização de forma nítida. Obra “Príncipe regente Dom Pedro e Jorge de Avilez a bordo da fragata União”, pintada por Oscar Pereira da Silva em 1922. Acervo do Museu Paulista.

5.3.2. Análises espectroscópicas

As medições com ambas as técnicas foram realizadas em 85 pontos dispostos sobre a camada pictórica da obra, seguindo os mesmo parâmetros de escolha. Um exemplo de espectro de FRX-DE é apresentado na figura 5.59 abaixo, medido no ponto P1, marrom, sobre a assinatura presente na pintura. As localizações dos 85 pontos são apresentadas na figura 5.60, na fotografia sob luz visível, e na figura 5.61, na imagem de RIV.

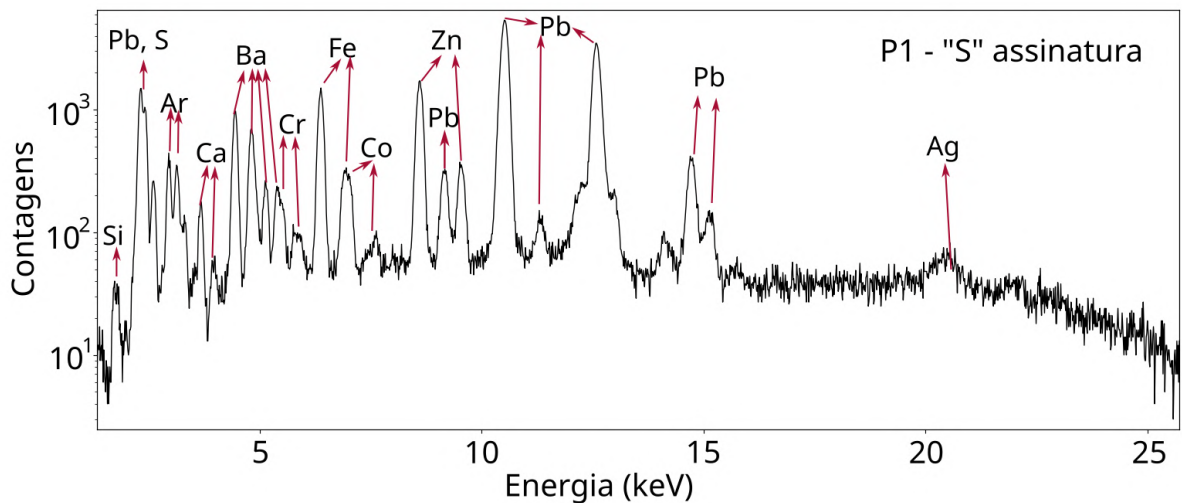


Figura 5.59 - Espectro FRX-DE medido no ponto P1 (marrom) medido na assinatura presente na obra “Príncipe regente Dom Pedro e Jorge de Avilez a bordo da fragata União”, pintado por Oscar Pereira da Silva em 1922. Acervo do Museu Paulista.

Além dos elementos de argônio (Ar) e prata (Ag), presentes devido ao arranjo experimental, foram identificados dezesseis (16) elementos químicos: silício (Si), fósforo (P), enxofre (S), cloro (Cl), potássio (K), cálcio (Ca), titânio (Ti), cromo (Cr), manganês (Mn), ferro (Fe), cobalto (Co), zinco (Zn), estrôncio (Sr), bário (Ba), mercúrio (Hg) e chumbo (Pb). O elemento Ti foi detectado apenas sobre o ponto P45 (branco) e possivelmente está relacionado a algum pigmento de restauro.

A apresentação dos pigmentos segue a mesma sequência definida anteriormente (branco, amarelo, vermelho, laranja/marrom, azul, verde e preto) e os pontos foram sistematizados de acordo com as cores identificadas durante as medições (amarelo, azul, base de preparação, bege, branco, cinza, laranja, marrom, preto, rosa, verde e vermelho). A descrição de cada ponto estabelecida durante as medições e eventuais gráficos de barra que não aparecem na discussão abaixo estão dispostos no Apêndice C.



Figura 5.60 - Imagem VIS com a identificação dos pontos selecionados para medições espectroscópicas FRX e Raman sobre a obra “Príncipe regente Dom Pedro e Jorge de Avilez a bordo da fragata União”, pintada por Oscar Pereira da Silva em 1922. Acervo do Museu Paulista.

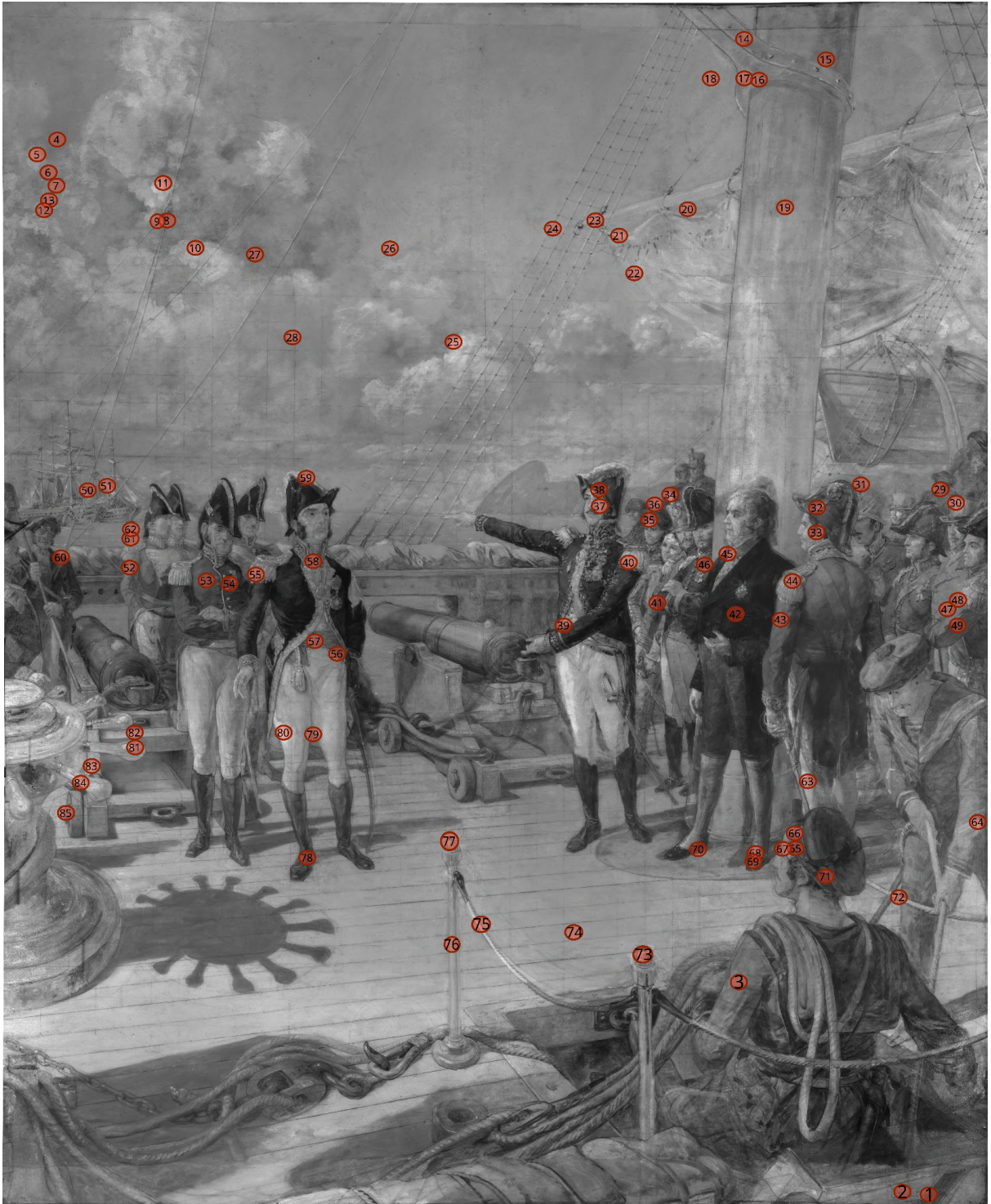


Figura 5.61 - Imagem de RIV com a identificação dos pontos selecionados para medições espectroscópicas FRX e Raman sobre a obra “Príncipe regente Dom Pedro e Jorge de Avilez a bordo da fragata União”, pintada por Oscar Pereira da Silva em 1922. Acervo do Museu Paulista.

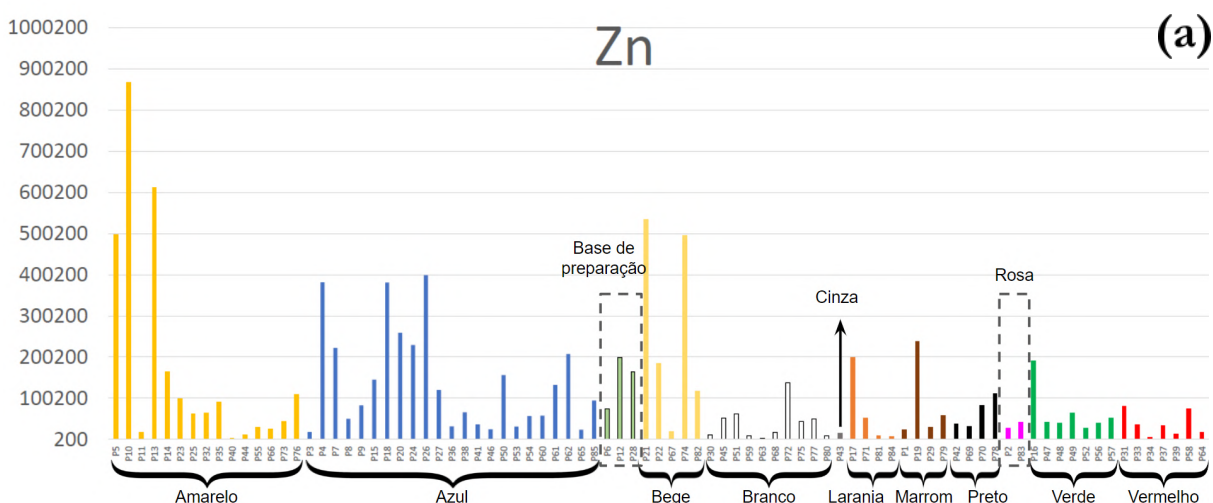
5.3.2.1. Pigmentos brancos

A obra *Fragata* apresenta contagens altas e correlacionadas de Zn e Ba sobre os pontos identificados como base de preparação, P6, P12 e P28, além de apresentar correlação para outros pontos medidos. Seus gráficos de barras são apresentados na figura 5.62.

Outro resultado obtido são as contagens altas de Pb sobre todos os pontos medidos, com exceção dos pontos identificados como base de preparação e de alguns pontos que apresentavam uma camada muito rasa de tinta, ou que estavam próximos de regiões com base de preparação exposta (P10, P13, P21, P22 e P74). O gráfico de barras de Pb é apresentado na figura 5.63.

Espectros Raman dos pontos identificados de base de preparação (figura 5.64) apresentam apenas a banda característica mais forte de sulfato de bário ($BaSO_4$) em cerca de 1886cm^{-1} , molécula presente na composição química do branco de litopone ($ZnS, BaSO_4$). Sugere-se, portanto, que OPS tenha utilizado litopone como base de preparação, possivelmente depositando sobre esta uma segunda base de branco de chumbo ($2PbCO_3 \cdot Pb(OH)_2$).

Além do uso desses pigmentos como base de preparação, contagens mais altas de Zn, sem correlação com Ba, e contagens mais altas de Pb sobre pontos claros indicam também que os pigmentos brancos de zinco e de chumbo foram usados como pigmentos branqueadores. O branco de chumbo aparenta ter sido utilizado também como pigmento branco.



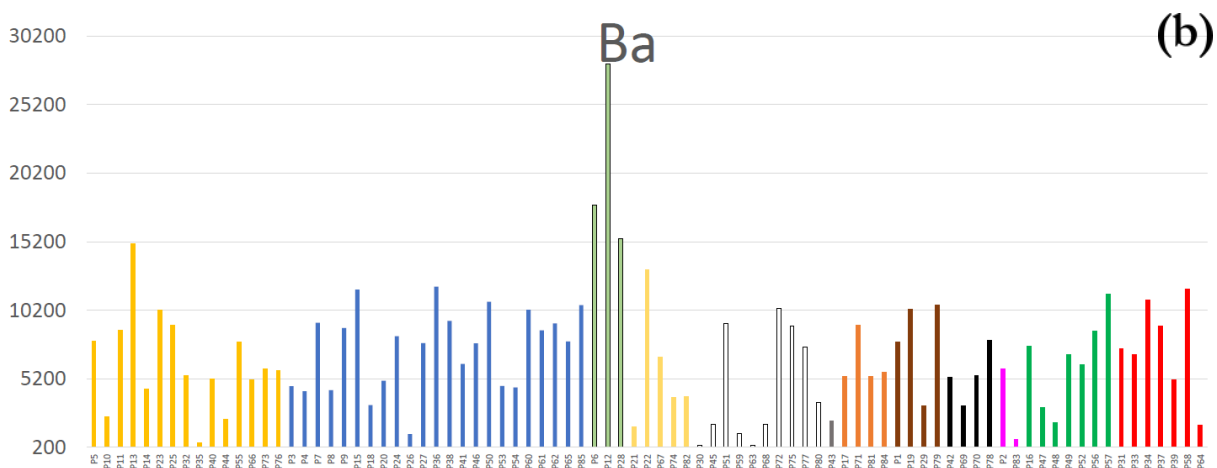


Figura 5.62 - Gráfico de barras de contagens de raios X dos elementos (a) Zn e (b) Ba para todos os pontos medidos pela técnica FRX-DE sobre a obra “Príncipe regente Dom Pedro e Jorge de Avilez a bordo da fragata União”, pintada por Oscar Pereira da Silva em 1922. Acervo do Museu Paulista.

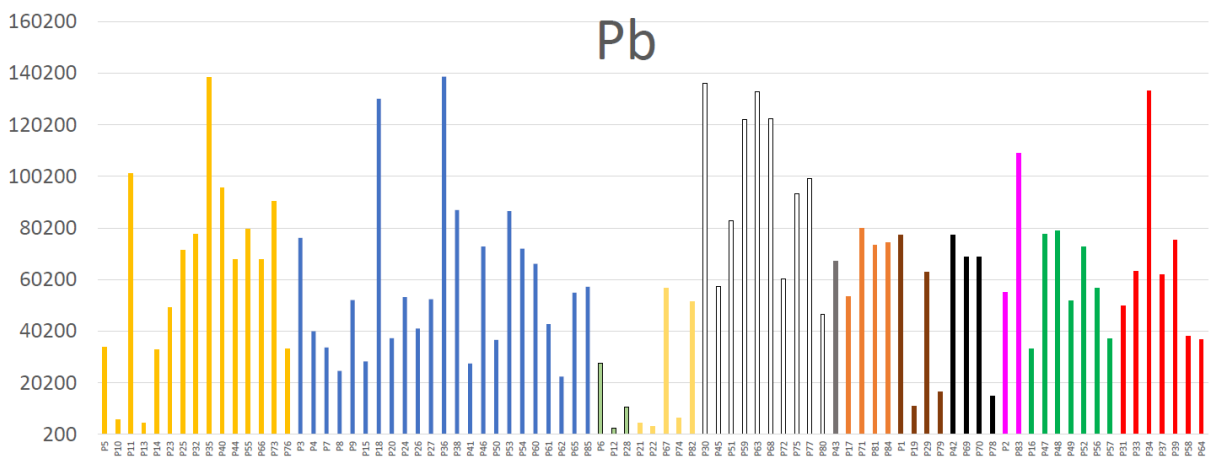


Figura 5.63 - Gráfico de barras de contagens de raios X do elemento Pb para todos os pontos medidos pela técnica FRX-DE sobre a obra “Príncipe regente Dom Pedro e Jorge de Avilez a bordo da fragata União”, pintada por Oscar Pereira da Silva em 1922. Acervo do Museu Paulista.

Apesar de existirem contagens significativas de Ca sobre alguns pontos amarelos e beges, de tonalidades claras, não foram identificados indícios do pigmento branco calcita nos espectros Raman. Foram, na verdade, identificadas bandas de baixa intensidade de gesso (em cerca de 1005cm^{-1}), possivelmente proveniente de carga em pigmentos, assim como apresentado nas discussões anteriores.

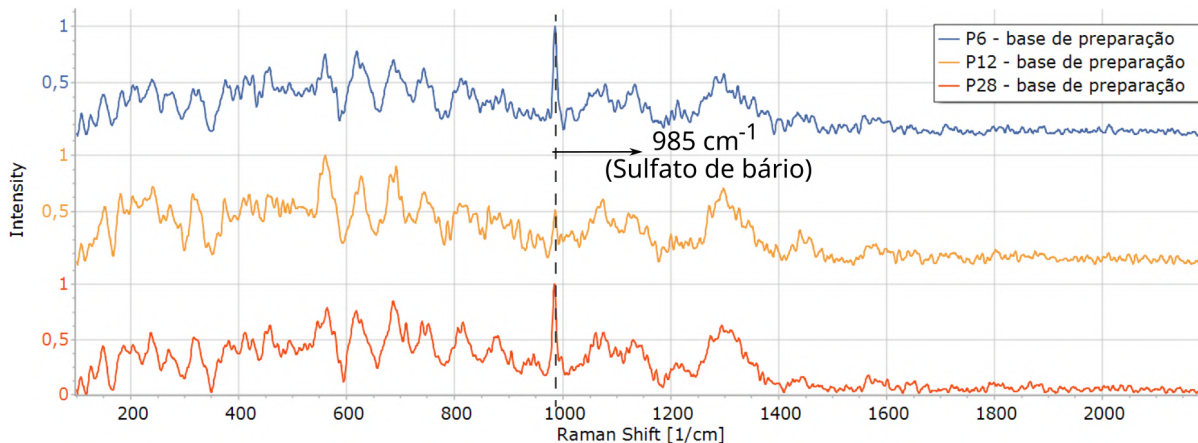


Figura 5.64 - Espectro Raman dos pontos de base de preparação P6, P12 e P28. Medições feitas sobre a obra “Príncipe regente Dom Pedro e Jorge de Avilez a bordo da fragata União”, pintada por Oscar Pereira da Silva em 1922. Acervo do Museu Paulista.

5.3.2.2. Pigmentos amarelos

Bandas de Raman características do pigmento amarelo de cromo ($PbCrO_4$), em cerca de $338, 360, 372, 403$ e 841cm^{-1} , foram detectadas sobre a maior parte dos pontos amarelos, pontos laranjas (P81 e P84) e sobre o ponto verde P47. Exemplos de espectros Raman de amarelo de cromo são apresentados na figura 5.65.

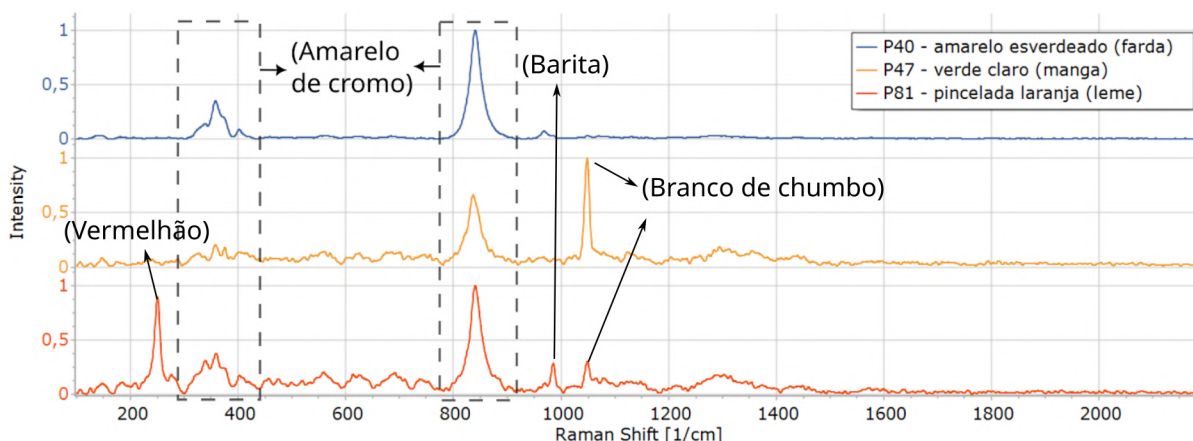


Figura 5.65 - Espectros Raman dos pontos P40 (amarelo), P47 (verde) e P81 (laranja) apresentam as bandas características do pigmento amarelo de cromo em $338, 360, 372, 403$ e 841cm^{-1} . Medições feitas sobre a obra “Príncipe regente Dom Pedro e Jorge de Avilez a bordo da fragata União”, pintada por Oscar Pereira da Silva em 1922. Acervo do Museu Paulista.

Além dos pontos citados, é possível ver na figura 5.66 contagens altas de Cr sobre os pontos P17 (laranja), P16 e P56 (verdes). Estes dois últimos não apresentam nenhum espectro Raman que indique a presença de um pigmento amarelo à base de Cr, o que sugere que se trate de verde de cromo (Cr_2O_3) ou Viridian ($Cr_2O_3 \cdot 2H_2O$). Já o ponto P17 apresenta um espectro

Raman distinto, com bandas fortes em torno de 820cm^{-1} e médias em torno de 330cm^{-1} , faixas características do composto cromato $(\text{CrO}_4)^{-2}$. Este espectro Raman apresenta uma estrutura de bandas diferente das bandas conhecidas para os pigmentos amarelos a base de Cr, conforme é possível ver na figura 5.67.

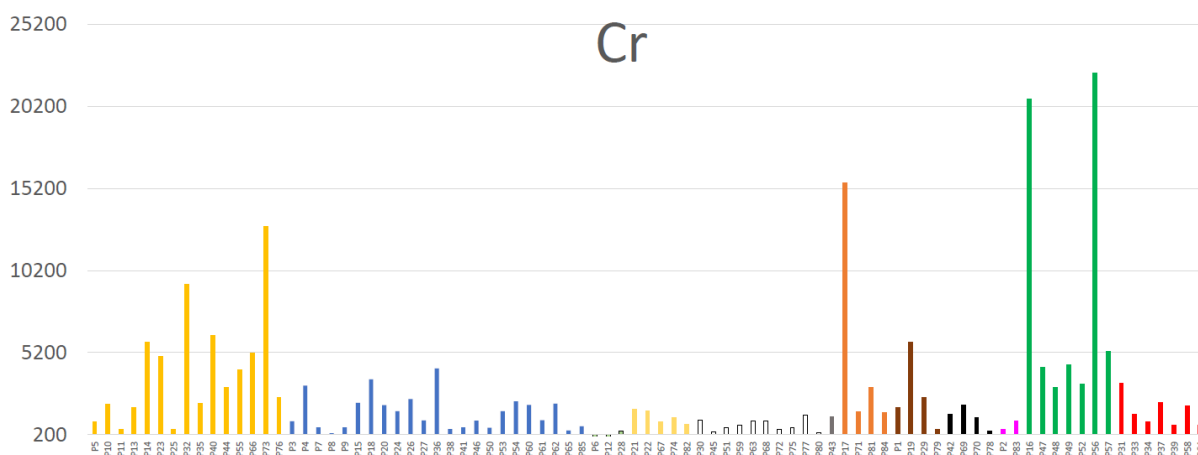


Figura 5.66 - Gráfico de barras de contagens de raios X do elemento Cr para todos os pontos medidos pela técnica FRX-DE sobre a obra “Príncipe regente Dom Pedro e Jorge de Avilez a bordo da fragata União”, pintada por Oscar Pereira da Silva em 1922. Acervo do Museu Paulista.

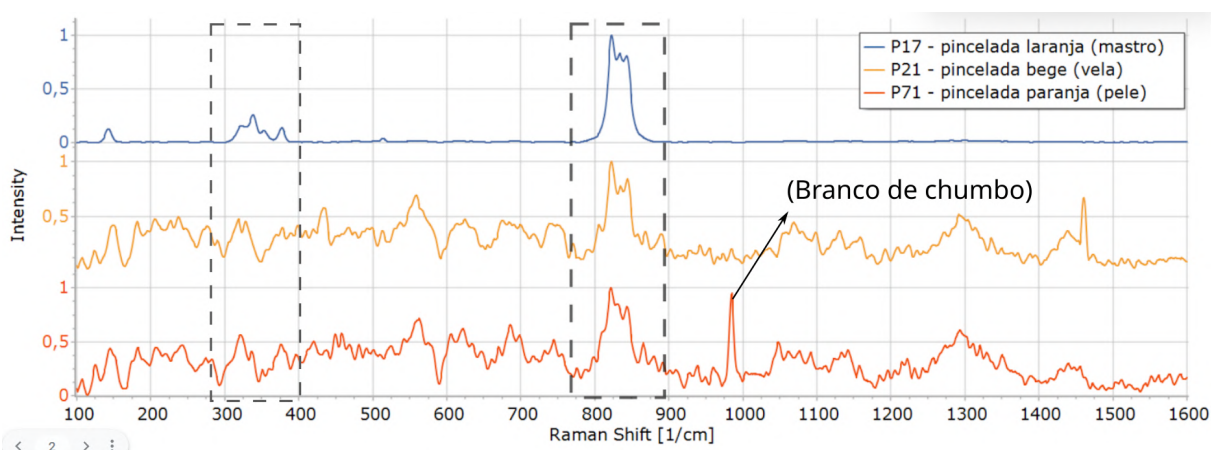


Figura 5.67 - Espectros Raman dos pontos P21 (bege), P17 e P71 (laranjas) apresentam bandas vibracionais desconhecidas. Medições feitas sobre a obra “Príncipe regente Dom Pedro e Jorge de Avilez a bordo da fragata União”, pintada por Oscar Pereira da Silva em 1922. Acervo do Museu Paulista.

Esse espectro do ponto P17, detectado também sobre os pontos P21 (bege) e P71 (laranja), aparentam estar associados com contagens altas de Zn e Cr e, com exceção do ponto P21, possuem contagens altas de Pb. No entanto, a correlação entre esses três elementos não é fácil de interpretar, porque Zn e Pb estão também associados a pigmentos brancos na paleta e podem estar em concentrações maiores, e descorrelacionadas com Cr, dado os seus usos como

pigmentos branqueadores. Portanto, é levantado o questionamento se esse espectro poderia ser resultado da combinação dos pigmentos amarelo de zinco ($K_2O \cdot 4ZnCrO_4 \cdot 3H_2O$), que possui as bandas mais intensas em $872, 892$ e 941cm^{-1} , e amarelo de cromo ($PbCrO_4$), em 841cm^{-1} , passado por uma degradação dos pigmentos, ou se se trataria apenas de amarelo de cromo, com sua respectiva degradação. Para ajudar a responder essa pergunta, testes laboratoriais de degradação desses pigmentos, separados e combinados, podem ser feitos. A presença de contagens de Fe sobre os pontos amarelos, beges e laranjas possivelmente está relacionada ao uso do pigmento amarelo ocre, ou de pigmentos marrons a base de Fe compostos com pigmentos branqueadores. Seu gráfico de barras pode ser visto na figura 5.68.

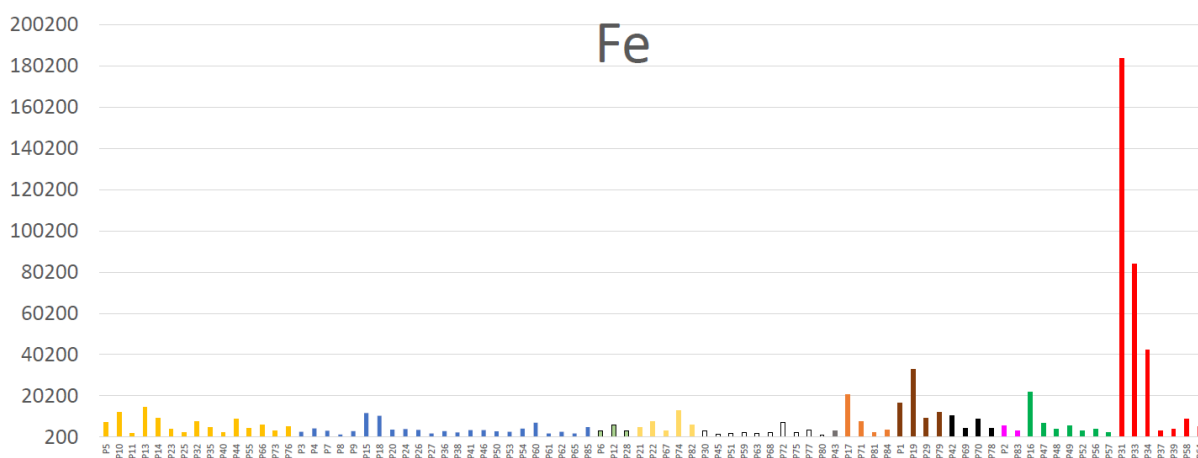


Figura 5.68 - Gráfico de barras de contagens de raios X do elemento Fe para todos os pontos medidos pela técnica FRX-DE sobre a obra “Príncipe regente Dom Pedro e Jorge de Avilez a bordo da fragata União”, pintada por Oscar Pereira da Silva em 1922. Acervo do Museu Paulista.

5.3.2.3. Pigmentos vermelhos

Foram detectadas altas contagens de Fe por FRX-DE sobre os pontos vermelhos P31, P33 e P34, conforme pode-se observar no gráfico de barras na figura 5.68. Através da técnica Raman, foram identificadas as bandas características mais fortes do pigmento sintético vermelho de Marte (Fe_2O_3), em aproximadamente $224, 291, 407$ e 610cm^{-1} , sobre o ponto P31, apresentadas na figura 5.69. Esse pigmento, que não havia sido identificado nas últimas duas obras discutidas, foi sintetizado pela primeira vez no século 18 através do pigmento amarelo de Marte, ganhando sua popularidade entre os artistas apenas no século 20 (EASTAUGH *et al.*, 2008).

Apesar das contagens altas de Fe nos pontos P33 e P34, não foi observado o espectro Raman do pigmento vermelho de Marte, possivelmente porque o sinal do pigmento vermelhão (que

responde muito bem à técnica) interferiu no sinal do vermelho de Marte. Outra possibilidade é que os pontos P33 e P34 apresentem, na verdade, o pigmento mineral vermelho ocre ($Fe_2O_3 \cdot nH_2O$, argila, sílica) que, por não responder bem a técnica Raman, não pode ser diferenciado do pigmento vermelho de Marte utilizando apenas a técnica FRX-DE.

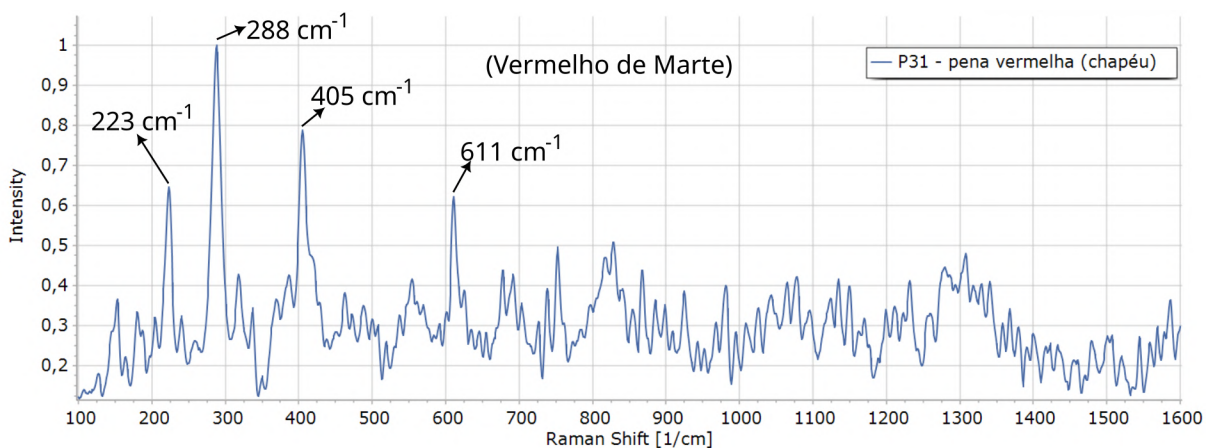


Figura 5.69 - Espectro Raman do ponto vermelho P31, que apresenta as bandas características de vermelho de Marte em 223, 288, 405 e 611cm⁻¹. Medição feita sobre a obra “Príncipe regente Dom Pedro e Jorge de Avilez a bordo da fragata União”, pintada por Oscar Pereira da Silva em 1922. Acervo do Museu Paulista.

As contagens altas de Hg sobre pontos vermelhos (com exceção dos pontos P31 e P37) e em menor quantidade sobre os pontos laranjas P81 e P84 podem ser vistas na figura 5.70 e confirmam a presença do pigmento vermelhão na obra. Sua concentração sobre apenas algumas regiões seletas da obra evidencia que OPS utilizou esse pigmento com propósitos bem determinados, sem combinar tanto com outros pigmentos.

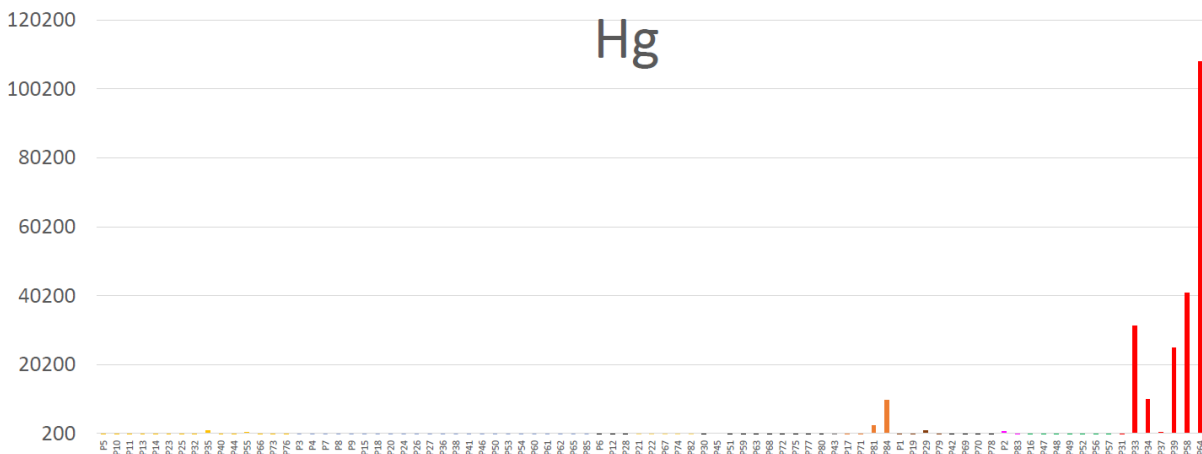


Figura 5.70 - Gráfico de barras de contagens de raios X do elemento Hg para todos os pontos medidos pela técnica FRX-DE sobre a obra “Príncipe regente Dom Pedro e Jorge de Avilez a bordo da fragata União”, pintada por Oscar Pereira da Silva em 1922. Acervo do Museu Paulista.

5.3.2.4. Pigmentos laranja/marrons

Conforme apresentado na figura 5.68, a presença de Fe foi detectada sobre toda a obra, e assim como nas obras anteriores, em grandes quantidades sobre os pontos marrons, indicando o uso de pigmentos marrons ocre e/ou siena queimada (ou natural).

O elemento Mn foi detectado apenas nos pontos P79 (marrom) e, com consideravelmente menor quantidade, P2 (rosa). Como são casos muito singulares, a maior possibilidade é que se tratem de pontos em que um pigmento à base de Mn (como óxido de manganês ou umbra) tenha sido utilizado para um trabalho de restauro. Dessa forma, diferentemente das obras anteriores que apresentaram uma distribuição desse elemento em pontos marrons e pretos, esses pigmentos não parecem compor a paleta desta obra.

5.3.2.5. Pigmentos azuis

As contagens de Co majoritariamente sobre os pontos azuis da obra indicam a presença do pigmento azul de cobalto, como mostra a figura 5.71. A presença desse elemento sobre demais pontos medidos em menores quantidades, como em regiões pretas, verdes e vermelhas, pode se dar pela mistura do pigmento com outros para atingir a tonalidade desejada, ou pelo fato do pincel ter ficado sujo com o pigmento, deixando rastros de Co sobre a obra.

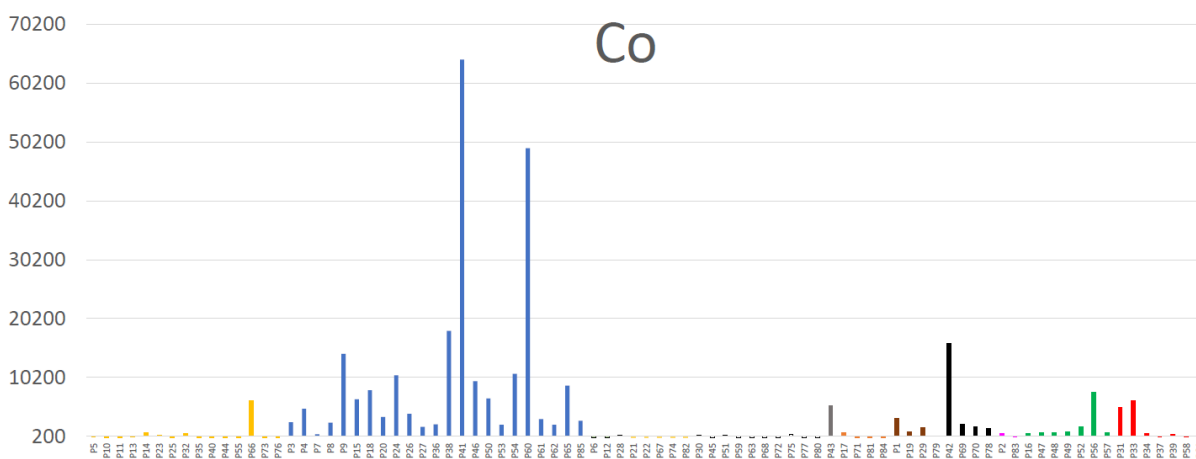


Figura 5.71 - Gráfico de barras de contagens de raios X do elemento Co para todos os pontos medidos pela técnica FRX-DE sobre a obra “Príncipe regente Dom Pedro e Jorge de Avilez a bordo da fragata União”, pintada por Oscar Pereira da Silva em 1922. Acervo do Museu Paulista.

Por fim, assim como nas discussões anteriores, apesar de haver contagens de Fe sobre os pontos azuis, não existem indicações suficientes que confirmem a presença do pigmento azul da Prússia. O ponto azul com a maior contagem de Fe, P15, apresenta concentrações elevadas

do elemento pois se trata de uma pincelada azul sobre uma base de pigmento marrom, o mastro do barco. O segundo ponto azul com maior concentração P18, localizado no céu, foi medido ao lado do mastro e possivelmente apresenta contagens altas de Fe devido à contaminação por proximidade com o pigmento marrom. Dessa forma, não é indicada a presença de azul da Prússia na paleta desta pintura.

5.3.2.6. Pigmentos verdes

Com exceção do ponto P47, os demais pontos verdes medidos não apresentaram bandas de Raman de amarelo de cromo ou qualquer outro pigmento amarelo à base de Cr. Portanto, assim como nas obras anteriores, a presença de Cr sobre os pontos verdes pode ser um indicativo da presença dos pigmentos verdes óxido de cromo e/ou Viridian, em especial sobre os pontos P16 e P56 que apresentam as maiores contagens de Cr nas medidas de FRX e nenhum sinal Raman distinguível.

5.3.2.7. Pigmentos pretos

Com a técnica Raman foram identificadas bandas fortes em 1325 e 1580cm^{-1} , que podem ser provenientes tanto do pigmento preto de carvão quanto de preto de osso. Não foram identificadas contagens significativas de P sobre os pontos pretos e marrons das obras, enquanto as contagens de Ca mostram uma concentração significativa nestas cores. É possível, portanto, que as contagens de P tenham sido mascaradas ou que o pigmento preto de osso não esteja presente sobre a obra *Fragata*.

As contagens de Fe sobre os pontos pretos são consideravelmente menores do que sobre os pontos marrons, laranjas e vermelhos, indicando que a presença deste elemento seja proveniente dos pigmentos marrons e não do preto de ferro.

5.4. Sessão das cortes de Lisboa

5.4.1. Análises de imageamento: RIV

O escaneamento completo da obra Corte por imageamento RIV foi feito dividindo a tela em 20 quadrantes de aproximadamente 70cm x 70cm, posicionando a câmera Osiris a aproximadamente 143,5 cm de distância. A imagem final foi montada com a combinação entre os mesmos softwares, ICE, GIMP e Inkscape e está apresentada na figura 5.72, com a indicação das seleções discutidas com mais detalhes.

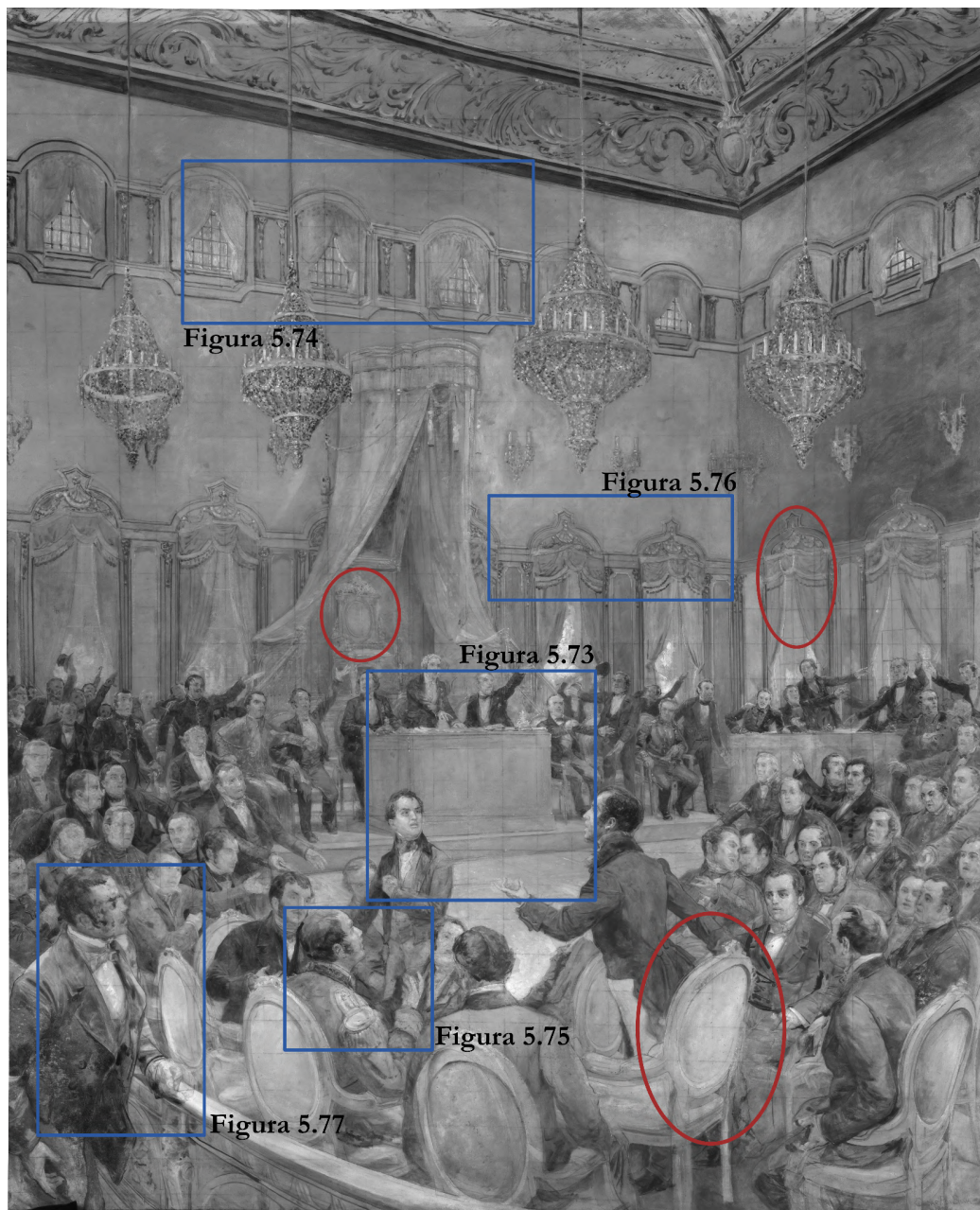


Figura 5.72 - Imagem de Reflectografia de Infravermelho (RIV) da obra “Sessão das cortes de Lisboa”, pintada por Oscar Pereira da Silva em 1922. Acervo do Museu Paulista. Regiões circuladas em vermelho apresentam esboços preparatórios feitos a grafite/carvão.

Foi verificado novamente a técnica de quadriculamento da tela, reforçando que OPS tinha essa etapa como uma das principais do seu processo criativo. Na figura 5.73 é apresentada uma seleção da cena central da obra, onde é possível ver com clareza as linhas verticais e horizontais. Além disso, foram também identificadas linhas guias de perspectiva conectando as janelas do fundo, mostradas na figura 5.74, contribuindo para a noção de profundidade do cenário. Nessas figuras, além das linhas de proporção e perspectiva, é possível ver também linhas de esboço do cenário, como o contorno do altar, dos degraus, das cortinas e das janelas.

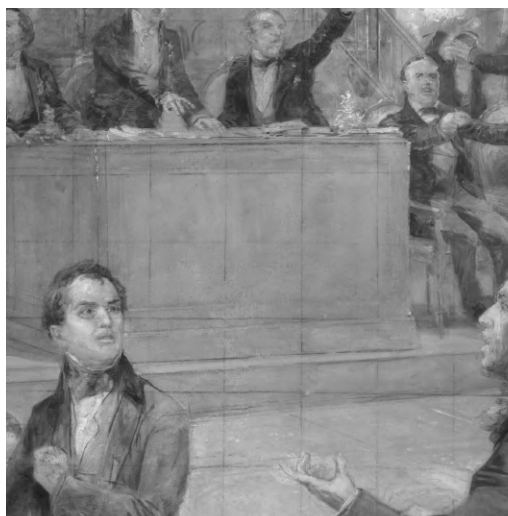


Figura 5.73 - Seleção da imagem de RIV revela os traços de quadriculamento da tela, anterior à pintura do cenário. Obra “Sessão das cortes de Lisboa”, pintada por Oscar Pereira da Silva em 1922. Acervo do Museu Paulista.

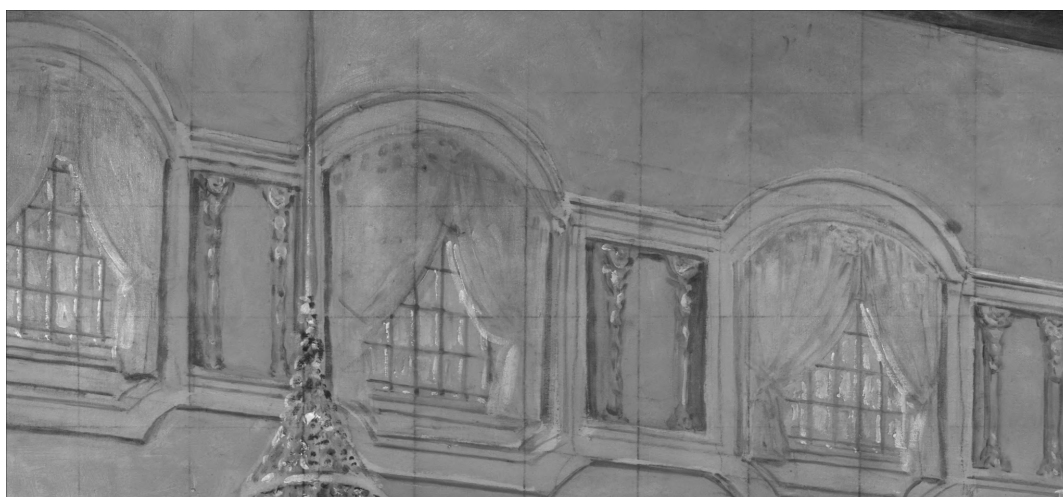


Figura 5.74 - Seleção da imagem de RIV evidenciando as linhas de perspectiva de fundo (conectando os arcos das janelas). Obra “Sessão das cortes de Lisboa”, pintada por Oscar Pereira da Silva em 1922. Acervo do Museu Paulista.

Também foram identificados desenhos preparatórios de outros elementos do cenário, como as cadeiras, o trono do rei, as janelas mais baixas e suas cortinas, circulado em vermelho na figura 5.72. Alguns personagens mais próximos à visão do observador apresentam esboços finos de seus membros, contornos de rosto e vestimentas (figura 5.75), enquanto personagens mais ao fundo ou presentes no meio de um grupo grande não apresentaram esses traços.

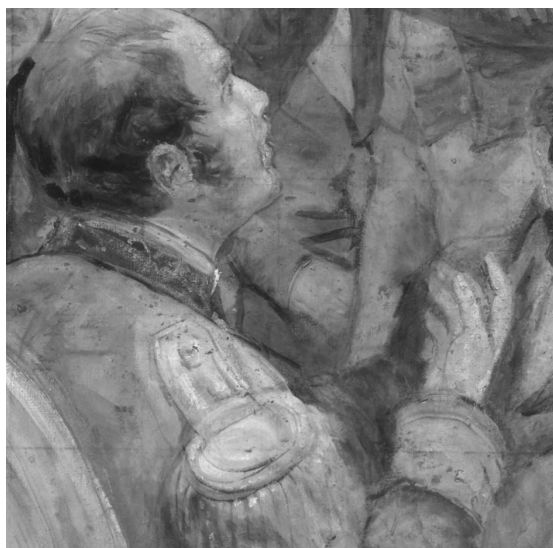


Figura 5.75 - Seleção da imagem RIV revela traços de esboços preparatórios sobre os personagens mais próximos ao observador. Obra “Sessão das cortes de Lisboa”, pintada por Oscar Pereira da Silva em 1922. Acervo do Museu Paulista.

Foram verificadas também correções desses esboços preparatórios, como a mudança da posição de algumas cadeiras, nos arcos das janelas grandes e em suas cortinas, conforme apresentadas na figura 5.76.



Figura 5.76 - Seleção da imagem RIV revela correções de esboços preparatórios em elementos da cena. Obra “Sessão das cortes de Lisboa”, pintada por Oscar Pereira da Silva em 1922. Acervo do Museu Paulista.

Por fim, foi identificado o que se acredita ser indícios de repintura sobre a obra. A região que apresenta isso com maior destaque é sobre o homem no canto inferior direito, saindo da tela, apresentado na figura 5.77. Neste é possível ver com clareza que OPS alterou a posição da mão e do ombro do homem, que estavam mais pra frente e eram desproporcionais com o restante de seu corpo.

Assim como nas discussões das obras anteriores, sugere-se que se trate de um *pentimenti* do artista. Entende-se que pode se tratar de um repintura devido à diferença de tonalidade que a região alterada apresenta comparada a outras regiões que passam por apenas correção de esboço preparatório. Porém, para confirmar se é ou não uma repintura, seria necessário investigar a região com a técnica de radiografia.



Figura 5.77- Imageamento de RIV revela alguns indícios de repintura da obra feita pelo artista. Obra “Sessão das cortes de Lisboa”, pintada por Oscar Pereira da Silva em 1922. Acervo do Museu Paulista.

5.4.2. Análises espectroscópicas

As medições espectroscópicas de FRX e Raman foram feitas em 88 pontos dispostos sobre a camada pictórica seguindo os mesmos parâmetros de escolha já apresentados. Na figura 5.78 é apresentado o espectro de FRX-DE do ponto P1 marrom medido sobre a assinatura presente na pintura. As localizações dos 88 pontos são apresentadas na figura 5.79, na fotografia sob luz visível, e na figura 5.80, na imagem de RIV.

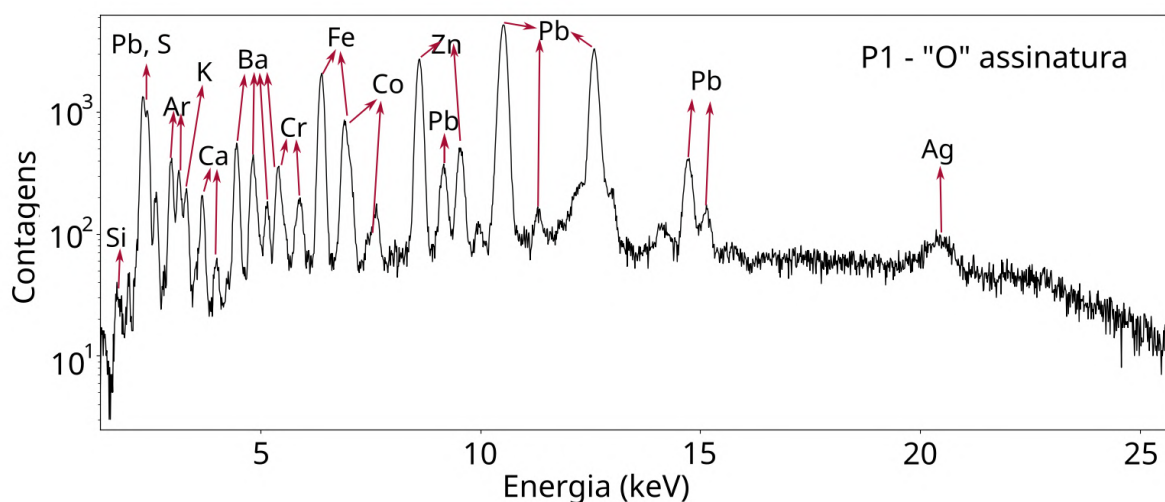


Figura 5.78 - Espectro FRX-DE medido no ponto P1 (marrom) medido na assinatura presente na obra “Sessão das cortes de Lisboa”, pintado por Oscar Pereira da Silva em 1922. Acervo do Museu Paulista.

Além dos elementos de argônio (Ar) e prata (Ag), presentes devido ao arranjo experimental, foram identificados dezessete (17) elementos químicos: silício (Si), fósforo (P), enxofre (S), cloro (Cl), potássio (K), cálcio (Ca), titânio (Ti), cromo (Cr), manganês (Mn), ferro (Fe), cobalto (Co), zinco (Zn), bromo (Br), estrôncio (Sr), bário (Ba), mercúrio (Hg) e chumbo (Pb). Novamente, o Ti foi detectado em poucos pontos e possivelmente está relacionado com pigmentos de restauração. Os gráficos de barras que não estão presentes na discussão estão dispostos no Apêndice D.

A apresentação dos pigmentos segue a mesma sequência (branco, amarelo, vermelho, laranja/marrom, azul, verde e preto) e os pontos foram sistematizados de acordo com as cores identificadas durante as medições (amarelo, azul, base de preparação, bege, branco, laranja, marrom, preto, rosa, roxo, verde e vermelho). A descrição de cada ponto está presente no Apêndice D.



Figura 5.79 - Imagem VIS com a identificação dos pontos selecionados para medições espectroscópicas FRX e Raman sobre a obra “Sessão das cortes de Lisboa”, pintada por Oscar Pereira da Silva em 1922. Acervo do Museu Paulista.

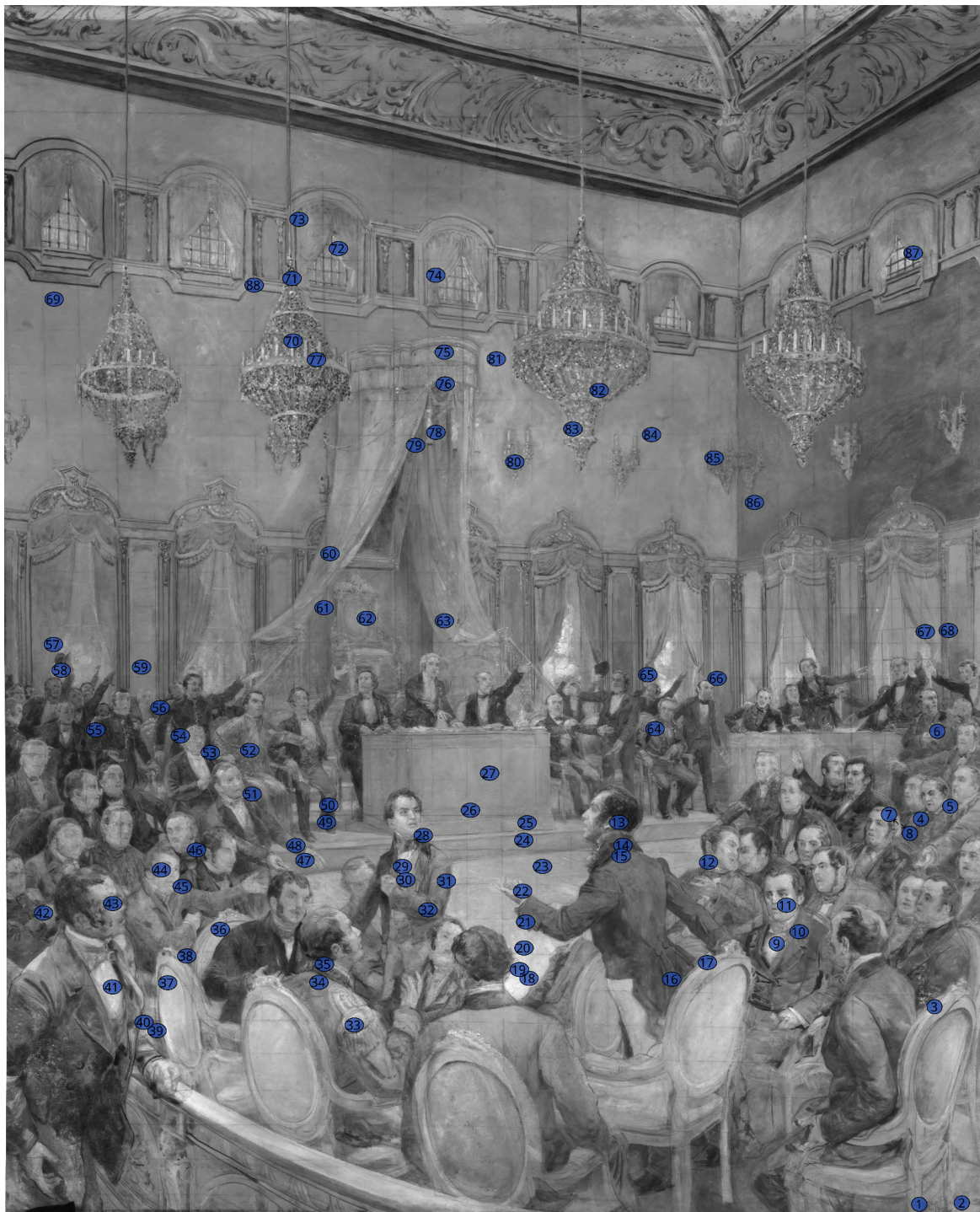


Figura 5.80 - Imagem de RIV com a identificação dos pontos seleccionados para medições espectroscópicas FRX e Raman sobre a obra “Sessão das cortes de Lisboa”, pintada por Oscar Pereira da Silva em 1922. Acervo do Museu Paulista.

5.4.2.1. Pigmentos brancos

Assim como para a obra *Fragata*, os gráficos de barras de Zn e Ba da obra *Corte*, apresentados na figura 5.81, evidenciaram contagens altas correlacionadas destes elementos sobre os pontos com base de preparação exposta (P7, P77 e P88). Essa correlação também foi observada em

outros pontos da obra e pode indicar o uso do litopone. De fato, esses dois elementos aparecem sobre praticamente todos os pontos, fortalecendo a interpretação de que esse material foi usado para compor a base de preparação da obra.

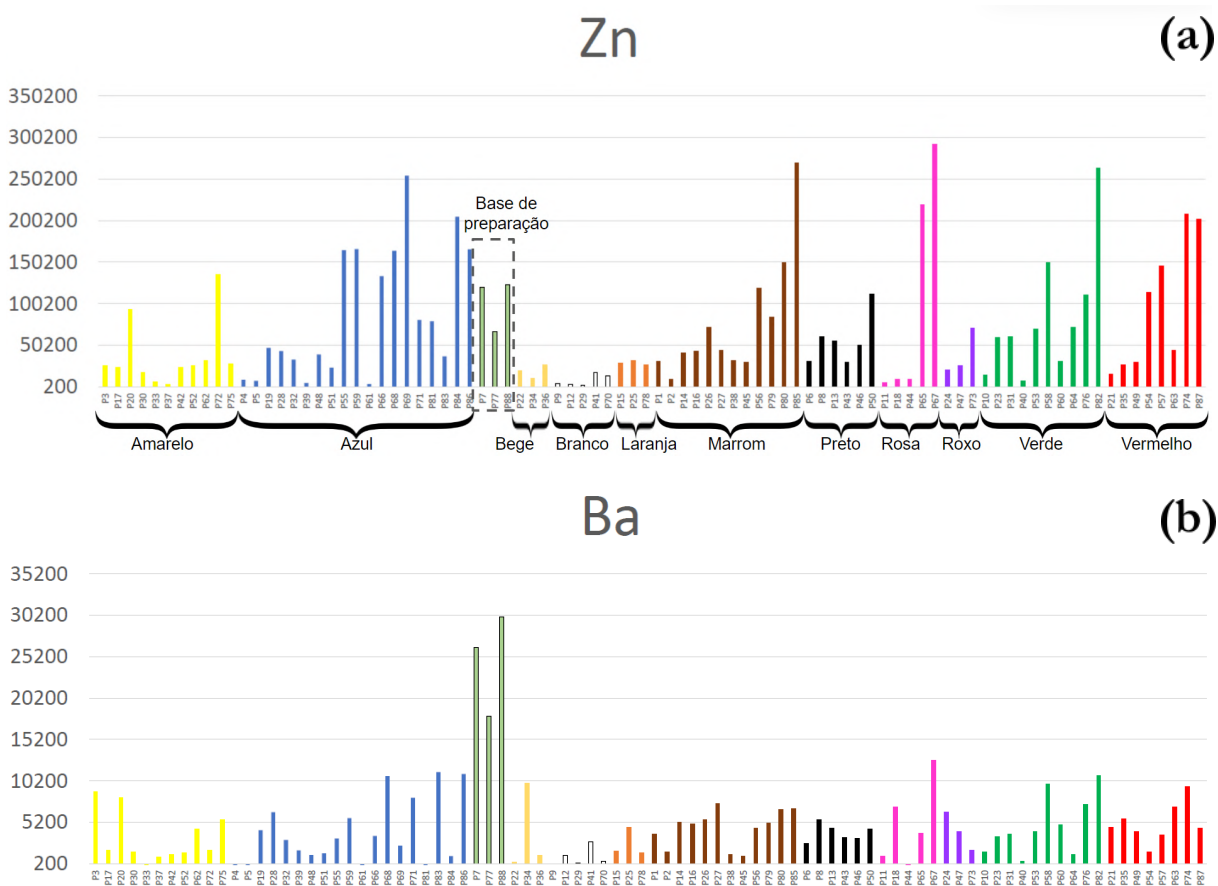


Figura 5.81 - Gráfico de barras de contagens de raios X dos elementos (a) Zn e (b) Ba para todos os pontos medidos pela técnica FRX-DE sobre a obra “Sessão das cortes de Lisboa”, pintada por Oscar Pereira da Silva em 1922. Acervo do Museu Paulista.

Também foram identificadas grandes contagens de Pb sobre quase todos os pontos, com exceção daqueles medidos sobre a base de preparação, e dos pontos P74, P82 e P87, caracterizados por uma camada pictórica rasa. O gráfico de barras deste elemento é apresentado na figura 5.82. Além disso, a banda característica do pigmento branco de chumbo foi verificada na maior parte dos espectros Raman, com exceção dos pontos de base de preparação. Portanto, sugere-se que OPS depositou uma segunda base de preparação, de branco de chumbo, por cima da camada de litopone, assim como foi observado para a obra *Fragata*. Essa similaridade entre as bases de preparação das obras *Corte* e *Fragata* faz sentido, uma vez que as duas pinturas foram finalizadas em conjunto, em 1922.

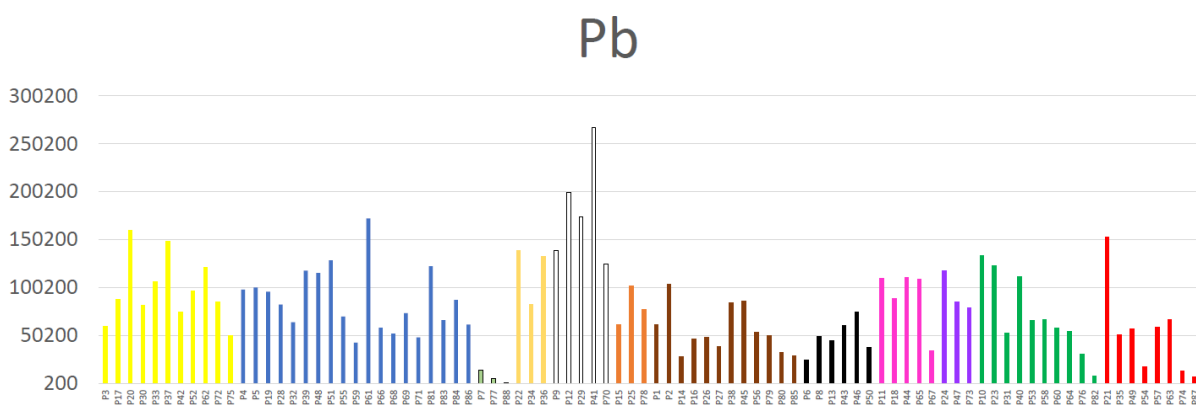


Figura 5.82 - Gráfico de barras de contagens de raios X do elemento Pb para todos os pontos medidos pela técnica FRX-DE sobre a obra “Sessão das cortes de Lisboa”, pintada por Oscar Pereira da Silva em 1922. Acervo do Museu Paulista.

Acerca dos pigmentos presentes na paleta cromática, é indicado o uso branco de zinco, pois o elemento Zn foi detectado em grandes quantidades sobre pontos azuis, marrons, rosas, verdes e vermelhos com contagens superiores às detectadas sobre os pontos de base de preparação. As contagens de Ba, por outro lado, apresentaram seus maiores valores para os pontos de base e aparentam estar sempre correlacionadas com as contagens de Zn.

Por fim, é sugerido também a presença de branco de chumbo como um pigmento branco e como branqueador, uma vez que pontos mais claros medidos sobre a obra apresentam a banda vibracional de Raman deste pigmento em aproximadamente 1050cm^{-1} , conforme exemplificado na figura 5.83, com os espectros dos pontos P23 (verde), P41 (branco) e P61 (azul).

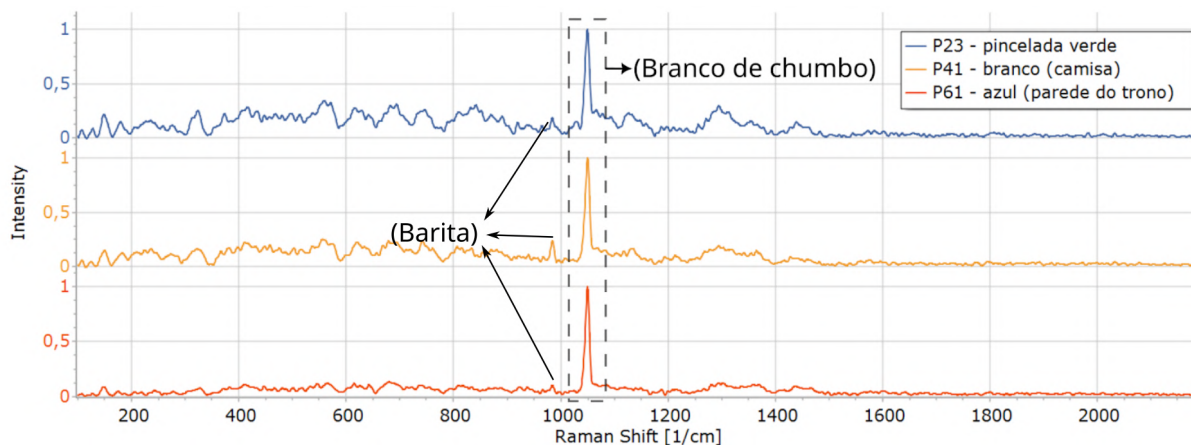


Figura 5.83 - Espectros Raman dos pontos P23 (verde), P41 (branco) e P61 (azul) apresentam a banda característica de branco de chumbo em aproximadamente 1050cm^{-1} . Medições feitas sobre a obra “Sessão das cortes de Lisboa”, pintada por Oscar Pereira da Silva em 1922. Acervo do Museu Paulista.

Apesar das contagens de FRX de Ca altas sobre pontos claros (figura 5.84), não foram identificadas bandas Raman características do pigmento calcita, sugerido como constituinte das paletas das obras Desembarque e Fundação. Por outro lado, alguns pontos apresentaram a banda característica de gesso, em 1005 cm^{-1} , que pode ser proveniente de carga de pigmento.

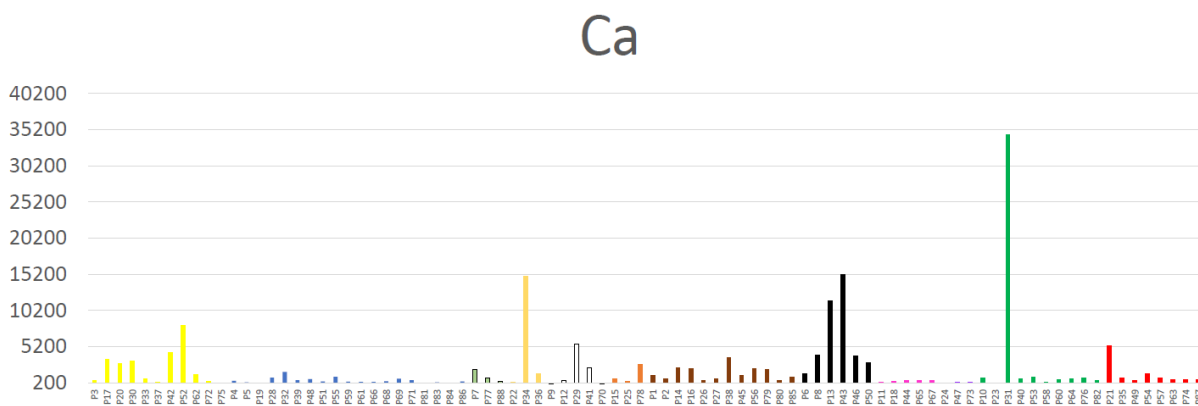


Figura 5.84 - Gráfico de barras de contagens de raios X do elemento Ca para todos os pontos medidos pela técnica FRX-DE sobre a obra “Sessão das cortes de Lisboa”, pintada por Oscar Pereira da Silva em 1922. Acervo do Museu Paulista.

5.4.2.2. Pigmentos amarelos

Todos os pontos amarelos, alguns pontos verdes (P10, P40, P60 e P64), marrons (P2, P26, P80 e P85), um ponto azul (P39) e um ponto laranja (P78) apresentam o conjunto de bandas características do pigmento amarelo de cromo ($PbCrO_4$) em seus espectros Raman, $338, 360, 372, 403$ e 841 cm^{-1} . Alguns espectros de diferentes cores são apresentados na figura 5.85.

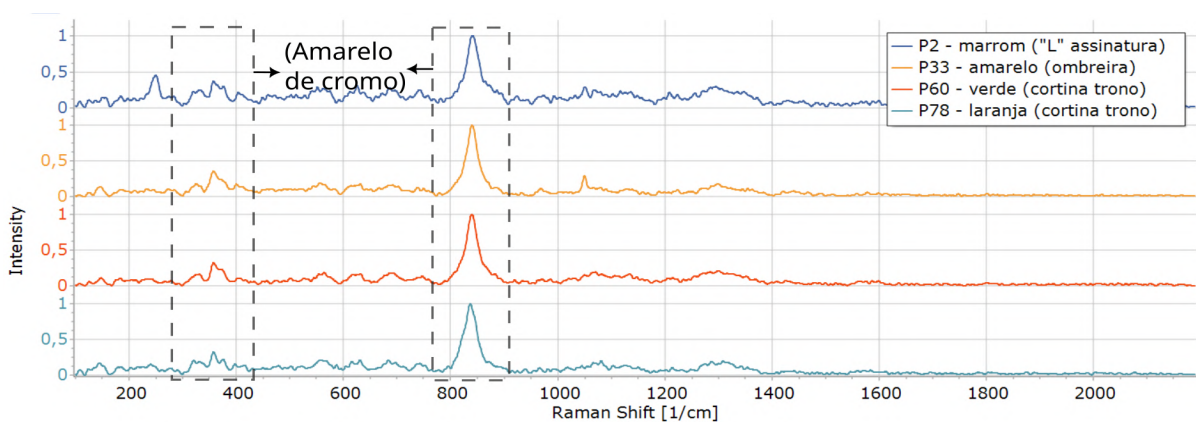


Figura 5.85 - Espectros Raman dos pontos P2 (marrom), P33 (amarelo), P60 (verde) e P78 (laranja) apresentam as bandas características de amarelo de cromo. Medições feitas sobre a obra “Sessão das cortes de Lisboa”, pintada por Oscar Pereira da Silva em 1922. Acervo do Museu Paulista.

A presença de altas contagens de Fe sobre os pontos amarelos pode sugerir o uso do pigmento amarelo ocre ($Fe_2O_3 \cdot nH_2O$, argila, sílica), sobretudo sobre o ponto P52, que possui a maior contagem entre os pontos amarelos. Outra possibilidade, mais plausível, é que se trate do pigmento marrom ocre ou siena queimada (ou natural), composto com outros pigmentos para clarear, uma vez que os pontos marrons apresentam contagens consideravelmente maiores do que os pontos amarelos, como podemos ver na figura 5.86.

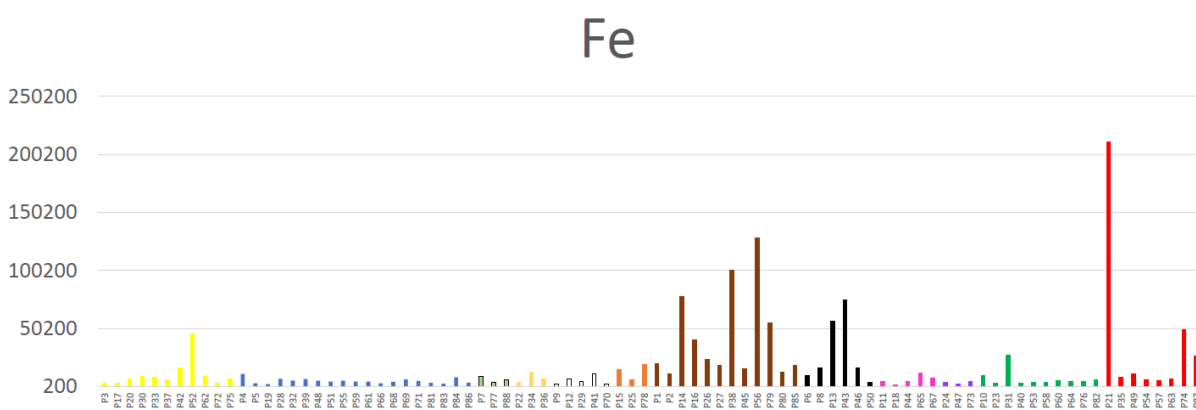


Figura 5.86 - Gráfico de barras de contagens de raios X do elemento Fe para todos os pontos medidos pela técnica FRX-DE sobre a obra “Sessão das cortes de Lisboa”, pintada por Oscar Pereira da Silva em 1922. Acervo do Museu Paulista.

5.4.2.3. Pigmentos vermelhos

Avaliando os pontos vermelhos no gráfico de barras de Fe, vemos que os pontos P21 e P74 possuem as maiores contagens. Com a técnica Raman, foram identificadas as bandas vibracionais de vermelho de Marte sobre estes pontos (figura 5.87). Este pigmento também foi detectado na obra Corte.

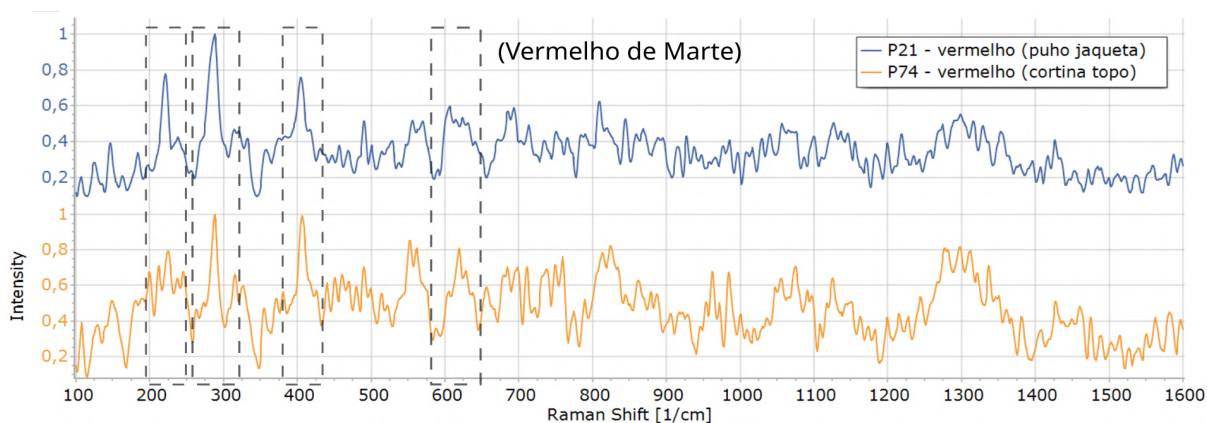


Figura 5.87 - Espectros Raman dos pontos vermelhos P21 e P74 que apresentaram bandas vibracionais características do pigmento sintético vermelho de Marte. Medições feitas sobre a obra “Sessão das cortes de Lisboa”, pintada por Oscar Pereira da Silva em 1922. Acervo do Museu Paulista.

Demais pontos vermelhos apresentam contagens altas de Fe, porém não apresentam espectros do pigmento vermelho de Marte. Isso pode indicar o uso do pigmento vermelho ocre ou, da mesma forma que discutido para os pontos amarelos, estas contagens de Fe podem ser provenientes de pigmentos marrons misturados com pigmentos clareadores.

Contagens altas de Hg foram identificadas com FRX-DE sobre a maior parte dos pontos vermelhos e, com menores contagens, sobre pontos de demais tonalidades. Através das medições Raman, verificou-se que os pontos que apresentam esse elemento necessariamente apresentam as bandas características do pigmento sintético vermelhão, que já havia sido detectado nas obras anteriores. Na figura 5.88 são apresentados alguns exemplos de medições Raman.

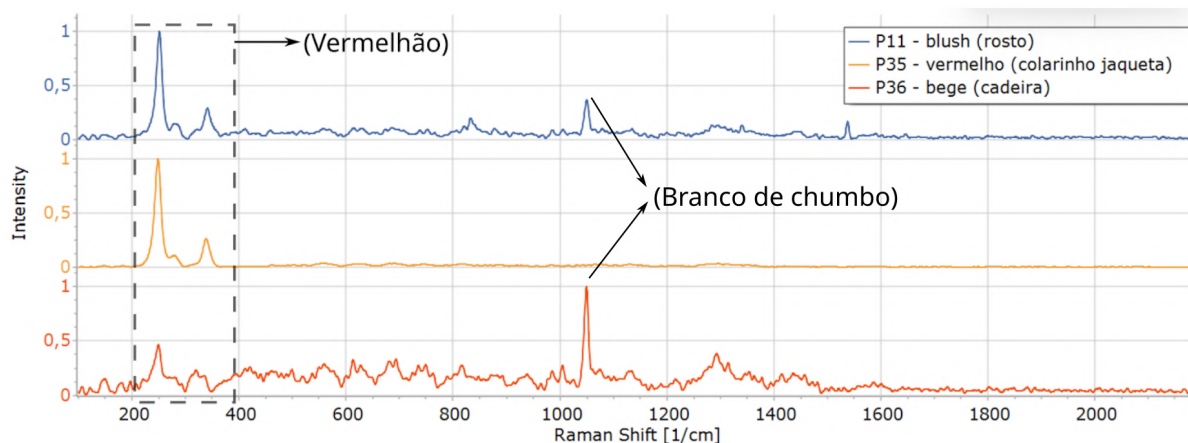


Figura 5.88 - Espectros Raman dos pontos P11 (rosa), P35 (vermelho) e P36 (bege) apresentam as bandas características do pigmento vermelhão. Medições feitas sobre a obra “Sessão das cortes de Lisboa”, pintada por Oscar Pereira da Silva em 1922. Acervo do Museu Paulista.

5.4.2.4. Pigmentos laranjas/marrons

Conforme discutido, a presença de Fe em maior quantidade sobre pontos marrons, quando comparado com os demais pontos da obra, indica o uso do pigmento natural ocre e/ou siena queimada (ou natural). Além desses, é sugerida também a presença do pigmento umbra queimada (ou natural), dada a correlação observada entre as contagens de Mn e Fe sobre os pontos marrons P38, P45, P56 e P79 e os pontos pretos P13, P43 e P46. Outra possibilidade é que o pigmento óxido de manganês tenha sido utilizado, misturando ou compondo camadas de tinta com os pigmentos marrons a base de Fe. O gráfico de barras de Mn é apresentado na figura 5.89.

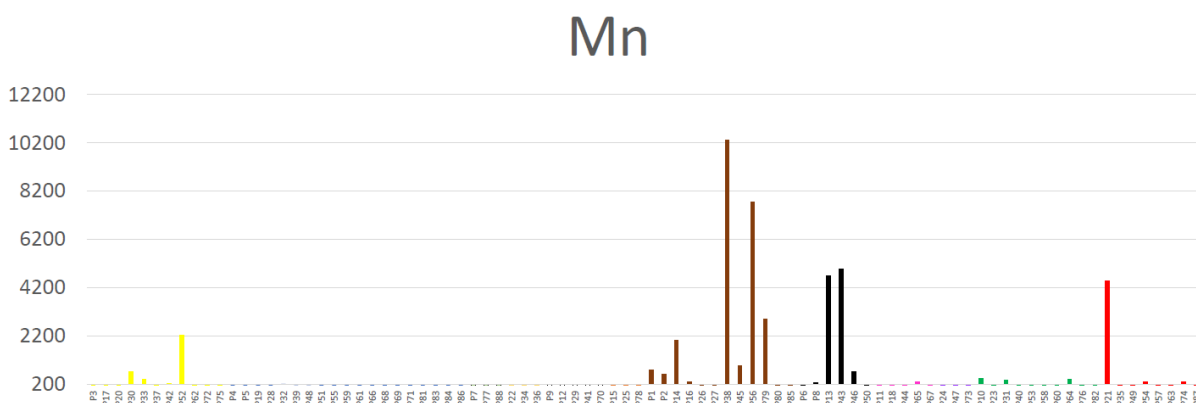


Figura 5.89 - Gráfico de barras de contagens de raios X do elemento Mn para todos os pontos medidos pela técnica FRX-DE sobre a obra “Sessão das cortes de Lisboa”, pintada por Oscar Pereira da Silva em 1922. Acervo do Museu Paulista.

5.4.2.5. Pigmentos azuis

Foram detectadas contagens altas de Co, concentradas em sua maior parte sobre os pontos azuis e distribuídas em baixas quantidades sobre demais pontos da obra, indicando novamente o uso de azul de cobalto. A presença deste elemento em regiões além das caracterizadas como azuis pode ser causada tanto pela mistura do pigmento azul de cobalto com outros pigmentos para compor a tonalidade desejada, quanto ser proveniente de uma contaminação entre pigmentos próximos, como o caso do ponto amarelo P52, medido sobre a cruz do padre, que está vestido com uma bata azul. Em particular, no ponto P73, é possível que as contagens altas de Co sejam provenientes do pigmento roxo de cobalto ($Co_3(PO_4)_2$). O gráfico de barras de Co é apresentado na figura 5.90.

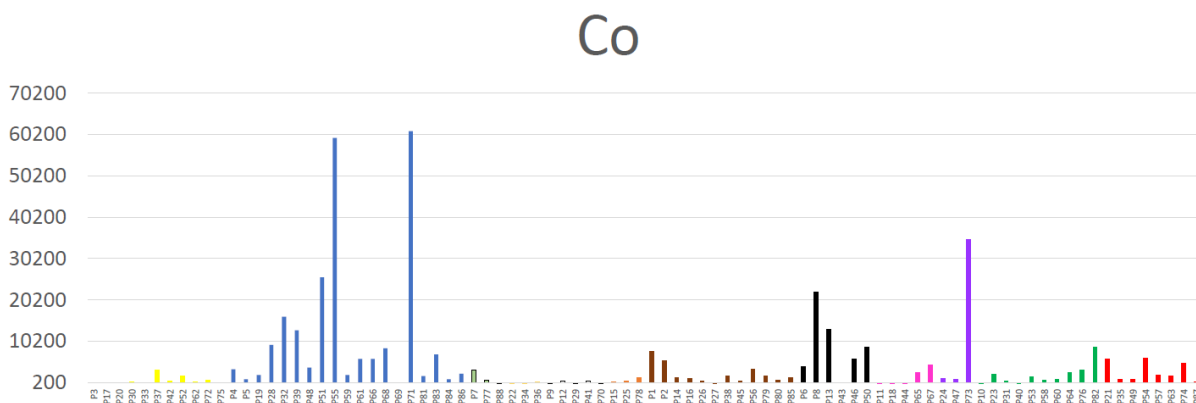


Figura 5.90 - Gráfico de barras de contagens de raios X do elemento Co para todos os pontos medidos pela técnica FRX-DE sobre a obra “Sessão das cortes de Lisboa”, pintada por Oscar Pereira da Silva em 1922. Acervo do Museu Paulista.

O pigmento azul ultramarino sintético também foi identificado na paleta desta obra. Sua banda característica, valorada em torno de 545cm^{-1} , foi identificada em alguns pontos azuis e verdes, com diferentes intensidades. Na figura 5.91 são apresentados espectros dos pontos azuis P4 e P5, com a devida identificação da banda do azul ultramarino sintético. Estes pontos, que apresentaram as bandas mais fortes do pigmento, foram medidas sobre vestimentas religiosas. Sendo o ultramarino um pigmento que já foi associado a símbolos religiosos, é possível que OPS tenha utilizado deste pigmento com este propósito.

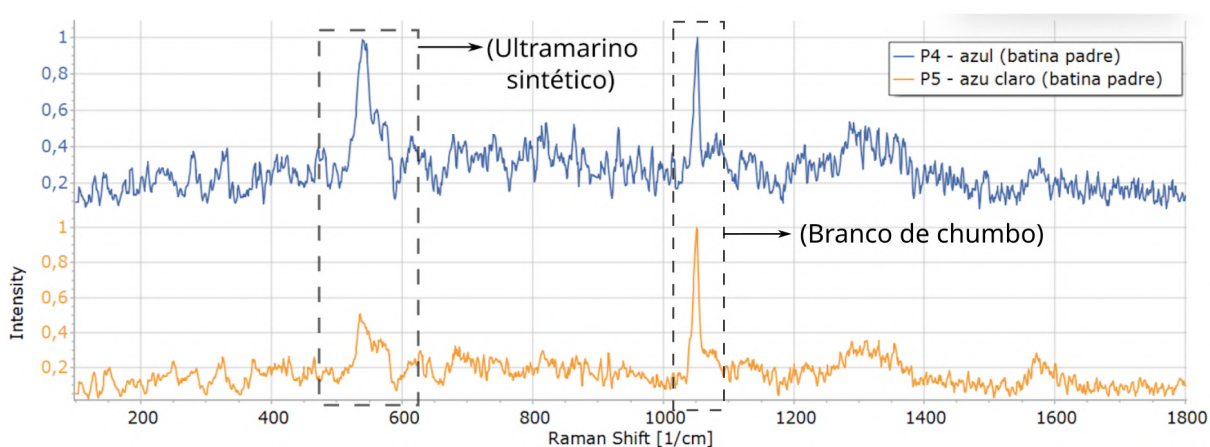


Figura 5.91 - Espectros Raman dos pontos azuis P4 e P5 apresentam a banda vibracional característica de azul ultramarino sintético em 545cm^{-1} . Medições feitas sobre a obra “Sessão das cortes de Lisboa”, pintada por Oscar Pereira da Silva em 1922. Acervo do Museu Paulista.

Foi identificado o elemento Br sobre os pontos azuis P4, P5 e P51, medidos sobre as vestimentas religiosas de dois padres presentes na cena, e sobre o ponto laranja P78, medido na corda ornamental da cortina posicionada sobre o trono. A presença de Br poderia estar associada ao pigmento roxo de Tyrian ($C_{16}H_8Br_2N_2O_2$), um pigmento natural do mundo antigo obtido através da extração e tratamento químico da mucosa de moluscos da família *Muricidae*. Esse pigmento extremamente incomum e de origem muito custosa, que demandava de toneladas de moluscos para a produção de apenas algumas gramas do pigmento particulado, passou a ser associado a símbolos de riqueza em produções artísticas, sendo conhecido como o pigmento mais caro da história (BEYER, 2023).

A composição química deste pigmento, 6,6' – *Dibromoindigo*, foi identificada em 1909, embora em 1903 tenha-se ocorrido a primeira sintetização dessa molécula, de forma paralela ao interesse na produção do pigmento. Desde o descobrimento da composição molecular do roxo de Tyrian, técnicas de sintetização do pigmento foram desenvolvidas, muitas ainda possuindo as características de serem demoradas, custosas e, em alguns casos, oferecendo

riscos à saúde (WOLK, *et al.*, 2010a). Desenvolvimento mais recentes sugerem formas de produzir o pigmento com técnicas mais práticas e seguras de sintetização (WOLK, *et al.*, 2010b) e por extração através da biodegradação de clusters genéticos de um grupo de bactérias (FEIFEI, *et al.*, 2023).

Como os pontos nos quais foram identificadas maiores contagens de Br foram medidos em vestimentas de figuras religiosas e em um elemento da região do trono, é plausível a sugestão de que o roxo de Tyrian poderia ter sido usado por OPS com um propósito simbólico, assim como foi sugerido para o pigmento ultramarino. Pontos com contagens mais baixas, como P49 vermelho e P53 verde, podem apresentar Br por uma contaminação entre pigmentos. O gráfico de barras de Br é apresentado na figura 5.92.

Investigações sobre pinturas de OPS finalizadas em épocas próximas à Corte podem ser efetuadas, a fim de verificar se haveria indícios da presença deste mesmo pigmento nas demais obras.

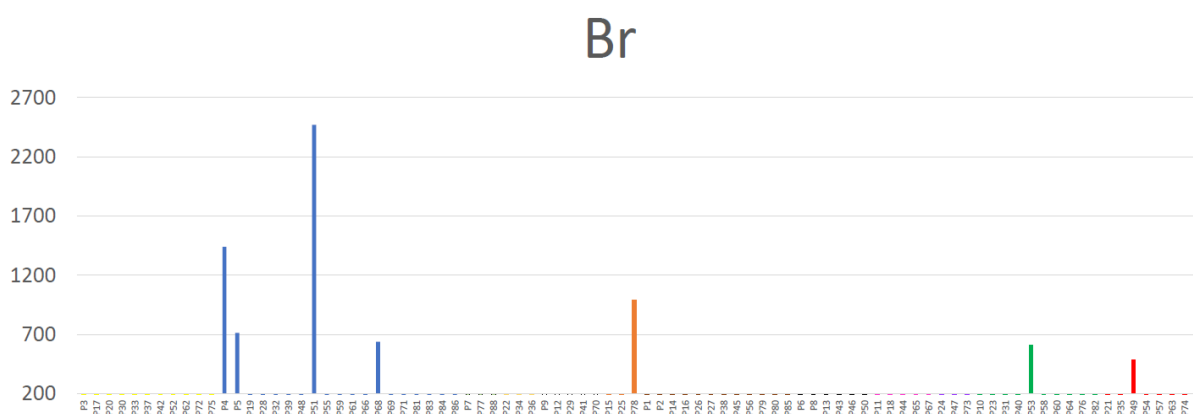


Figura 5.92 - Gráfico de barras de contagens de raios X do elemento Br para todos os pontos medidos pela técnica FRX-DE sobre a obra “Sessão das cortes de Lisboa”, pintada por Oscar Pereira da Silva em 1922. Acervo do Museu Paulista.

Ressalta-se novamente que, apesar de haver contagens de Fe sobre os pontos azuis medidos (figura 5.86), podendo indicar o uso de azul da Prússia ($Fe_4(Fe[CN]_6)_3$), as contagens muito baixas comparadas com as regiões de tonalidades terrosas (amarelo, vermelho, marrom e preto) sugere que a presença de Fe seja proveniente desses pigmentos terrosos. Além disso, nenhum espectro Raman apresentou bandas que se assemelham às bandas características desse pigmento azul, portanto, não é sugerida a sua presença na paleta desta obra.

Por fim, foi detectada a banda de Raman característica do pigmento azul indigo ($C_{16}H_{10}N_2O_2$), em aproximadamente $1575cm^{-1}$, sobre pontos categorizados como pretos

como, por exemplo, P6, P8 e P46. Os espectros Raman destes pontos são apresentados na figura 5.93. Este pigmento em questão, que pode ser de origem natural ou sintética, não havia sido identificado nas obras anteriormente discutidas neste trabalho e levanta questionamentos sobre o motivo de ser utilizado.

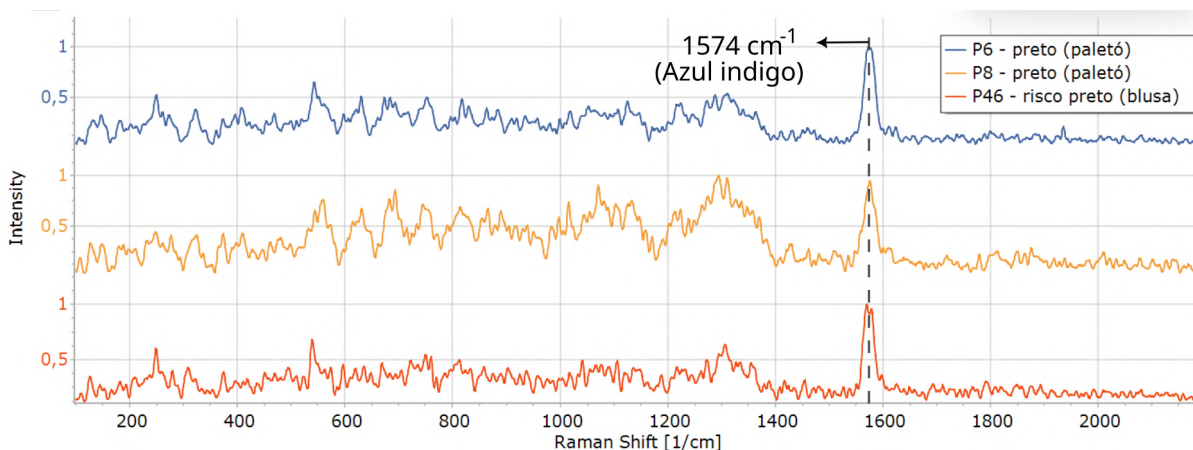


Figura 5.93 - Espectros Raman dos pontos pretos P6, P8 e P46 apresentam a banda vibracional característica do pigmento azul índigo, em 1574 cm^{-1} . Medições feitas sobre a obra “Sessão das cortes de Lisboa”, pintada por Oscar Pereira da Silva em 1922. Acervo do Museu Paulista.

Este pigmento, com produção natural que data desde cerca de 4000 AC, é caracterizado por uma coloração azul escura e era, em sua maior parte, usado como corante de roupas. O uso deste corante natural em um meio oleoso, como tinta a óleo, era algo incomum, tendo poucos indícios de uso anterior ao século 15 e após o século 17, tanto por uma questão de valor, quanto pelo fato de que este pigmento degradava e escurecia com facilidade. Com a criação do pigmento sintético azul da Prússia em 1704, também característico por uma coloração escura, o pigmento índigo natural como tinta a óleo deixou de ser usado (HOAKLEY, 2023). Como o corante índigo ainda era de grande importância para tingimento de tecidos, havia um interesse em desenvolver uma composição sintética que reproduzisse a molécula do corante natural. Em 1890, Heumann conseguiu desenvolver uma técnica prática e barata para a sintetização do índigo artificial (EASTAUGH *et al.*, 2008). Porém, apesar disso, o uso do pigmento índigo em meio oleoso permaneceu sendo uma prática incomum, sendo dificilmente encontrado após o século 19.

A identificação deste pigmento na paleta do OPS nos mostra, portanto, que o artista dispunha de pigmentos caros e incomuns, e fazia uso deles para regiões mais seletas de suas pinturas, utilizando do pigmento índigo apenas em regiões de coloração escura.

5.4.2.6. Pigmentos verdes

A presença de Cr sobre os pontos de medição verdes (que não apresentaram as bandas Raman de amarelo de cromo) indicam novamente o uso de pigmentos verdes a base de Cr, como óxido de cromo (Cr_2O_3) e/ou Viridian ($Cr_2O_3 \cdot 2H_2O$). Como exemplo, são apresentados na figura 5.94 os espectros Raman dos pontos verdes com as maiores contagens de FRX de Cr, P76 e P82, os quais não possuem sinal do pigmento amarelo de cromo ou qualquer outro pigmento amarelo baseado em Cr (como amarelo de zinco ou de estrôncio).

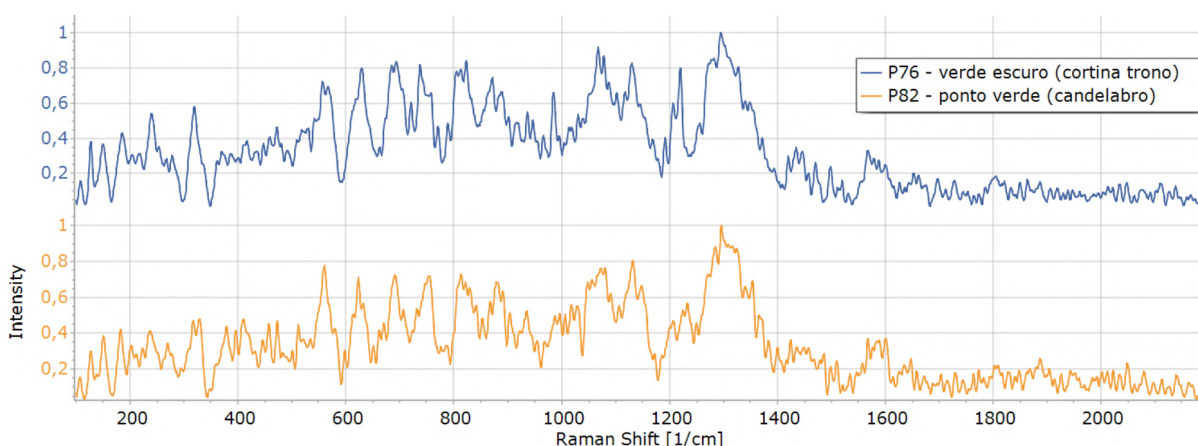


Figura 5.94 - Espectros Raman dos pontos verdes P76 e P82 não apresentam bandas características de nenhum pigmento amarelo a base de Cr. Medições feitas sobre a obra “Sessão das cortes de Lisboa”, pintada por Oscar Pereira da Silva em 1922. Acervo do Museu Paulista.

5.4.2.7. Pigmentos pretos

O pigmento preto de carvão é indicado como constituinte da paleta desta obra, assim como nas anteriores, pois as bandas Raman características deste pigmento foram encontradas em grande parte dos pontos pretos, marrons, azuis e verdes. Novamente, as contagens de FRX de P detectadas foram muito baixas, podendo ter sido mascaradas pelo fundo de fluorescência dos espectros de FRX-DE (figura 5.95). Apesar disso, foi identificada uma certa correlação entre os elementos P e Ca (figura 5.84), sugerindo o uso do pigmento preto de osso por OPS. Por fim, as contagens altas de Fe sobre os pontos pretos (figura 5.86), que são quase tão altas quanto as contagens nos pontos marrons, sugerem que o pigmento preto de ferro, ou óxido de ferro (Fe_3O_4), foi utilizado por OPS.

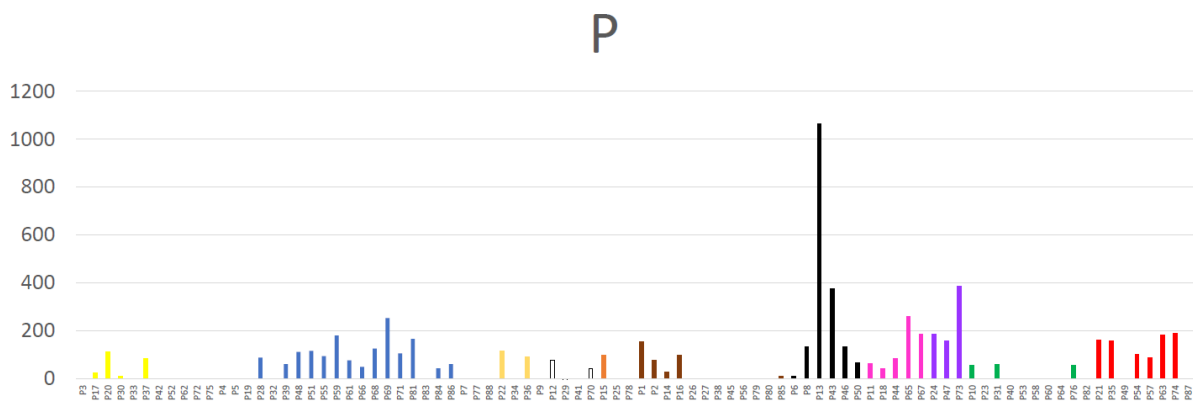


Figura 5.95 - Gráfico de barras de contagens de raios X do elemento P para todos os pontos medidos pela técnica FRX-DE sobre a obra “Sessão das cortes de Lisboa”, pintada por Oscar Pereira da Silva em 1922. Acervo do Museu Paulista.

5.5. Análises estatística multivariada das quatro obras

Devido à grande quantia de pontos medidos nas quatro obras e por haver uma correlação forte entre essas medições causada pela ampla mistura de pigmentos presente nas obras, foram considerados para as ACP apenas os pontos classificados como amarelos, azuis e vermelhos de cada obra. Como essas três cores principais foram as que mais apresentaram possibilidades de pigmentos nas análises espectrais, com exceção dos pigmentos brancos, desenvolveu-se a ACP sobre essas cores procurando identificar os pigmentos anteriormente citados, a fim de confirmar as semelhanças e diferenças de paleta entre as pinturas. As contagens foram, então, padronizadas para a contagem média de Ar entre todas as medições das quatro obras. Para identificar os pontos de cada obra nos gráficos foram definidas as iniciais D para a obra Desembarque, F para Fundação, C para Corte e P para Fragata (P vindo de Príncipe).

Para cada uma das colorações abaixo, foram removidas contagens de elementos químicos que sabidamente não contribuem para as respectivas discussões. Essa ação é baseada no conhecimento dos pigmentos de origem destes elementos.

5.5.1. Pontos amarelos

Para a análise dos pontos amarelos, foram reunidos um total de 40 pontos e destes, foram removidas as contagens dos elementos Si, P, Ar, Ti, Co, Cu, As, Br e Hg. Os elementos Cu e As foram retirados por serem provenientes de um ou mais entre os pigmentos verdes veronese, esmeralda e de Scheele. Co e Hg foram retirados por estarem relacionados ao pigmento azul de cobalto e ao pigmento vermelhão, respectivamente. Ar não é levado em consideração pois é um elemento externo ao pigmento e está presente na camada de ar entre o detector e as obras analisadas, aparecendo assim em todos os espectros medidos. Si e P foram removidos por possuírem contagens muito baixas e por estarem relacionados a outros pigmentos, como é o caso do P, que é proveniente do preto de osso. Por fim, Ti e Br foram desconsiderados pois apareceram em pontos seletos e escassos, podendo ser indicações de pigmentos de restauro. Para o caso em que Br poderia estar relacionado ao uso do pigmento raro roxo de Tyrian pelo artista, ele ainda assim seria desconsiderado, já que Br não é um elemento base para pigmentos amarelos.

Os elementos químicos levados em consideração para essa análise são, portanto, S, Cl, K, Ca, Cr, Mn, Fe, Zn, Sr, Cd, Ba e Pb. A partir dessa redução da matriz original, foi obtida a matriz de correlação entre os elementos químicos, apresentada na tabela 5.1.

Tabela 5.1 - Matriz de correlação entre os elementos químicos considerados para a ACP dos pontos amarelos das quatro obras.

	S	Cl	K	Ca	Cr	Mn	Fe	Zn	Sr	Cd	Ba	Pb
S	1.00000000	-0.33688727	-0.17760752	-0.05540278	-0.15479540	0.19124674	0.10647165	-0.39285392	-0.19517960	0.43848633	-0.3694171	0.90765918
Cl	-0.33688727	1.00000000	-0.10962776	-0.14382553	-0.11480408	-0.10577021	0.03293567	0.88321605	-0.04934039	-0.10233036	0.1221274	-0.43757045
K	-0.17760752	-0.10962776	1.00000000	0.53577788	0.52591733	0.30884657	0.30928494	-0.16249940	0.46075961	-0.16146637	-0.1100961	-0.08832443
Ca	-0.05540278	-0.14382553	0.53577788	1.00000000	0.30639471	0.68060558	0.57223796	-0.18272190	0.12840583	-0.15361478	-0.1241826	0.02748867
Cr	-0.15479540	-0.11480408	0.52591733	0.30639471	1.00000000	0.14663051	0.09199605	-0.16949728	0.94460664	0.01025472	-0.2465944	0.01774115
Mn	0.19124674	-0.10577021	0.30884657	0.68060558	0.14663051	1.00000000	0.63692359	-0.17469006	-0.06878879	0.04119666	-0.2888480	0.26571218
Fe	0.10647165	0.03293567	0.30928494	0.57223796	0.09199605	0.63692359	1.00000000	-0.02168128	-0.09839324	0.38543713	-0.2538031	0.20757890
Zn	-0.39285392	0.88321605	-0.16249940	-0.18272190	-0.16949728	-0.17469006	-0.02168128	1.00000000	-0.07332045	-0.18415709	0.3100213	-0.56632446
Sr	-0.19517960	-0.04934039	0.46075961	0.12840583	0.94460664	-0.06878879	-0.09839324	-0.07332045	1.00000000	-0.06386516	-0.1438419	-0.07746752
Cd	0.43848633	-0.10233036	-0.16146637	-0.15361478	0.01025472	0.04119666	0.38543713	-0.18415709	-0.06386516	1.00000000	-0.3520472	0.54610493
Ba	-0.36941712	0.12212739	-0.11009612	-0.12418259	-0.24659439	-0.28884796	-0.25380310	0.31002128	-0.14384186	-0.35204723	1.00000000	-0.55665376
Pb	0.90765918	-0.43757045	-0.08832443	0.02748867	0.01774115	0.26571218	0.20757890	-0.56632446	-0.07746752	0.54610493	-0.5566538	1.00000000

A transformação para componentes principais explica 80,9% da informação original dentro das quatro primeiras CPs. Porém, conforme podemos ver na representação gráfica da contribuição de cada elemento químico para as cinco primeiras CPs, apresentado na figura 5.96, temos que as três primeiras já carregam boa parte da informação sobre a correlação entre os elementos. Nesta representação, quanto mais azul, mais positivamente correlacionado à CP, e quanto mais vermelho, mais negativamente correlacionado.

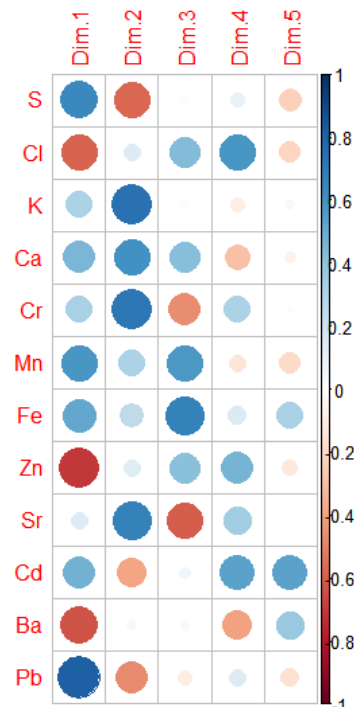


Figura 5.96 - Representação gráfica da correlação entre as variáveis originais (elementos químicos) e as componentes principais para a análise de pontos amarelos nas quatro obras de OPS.

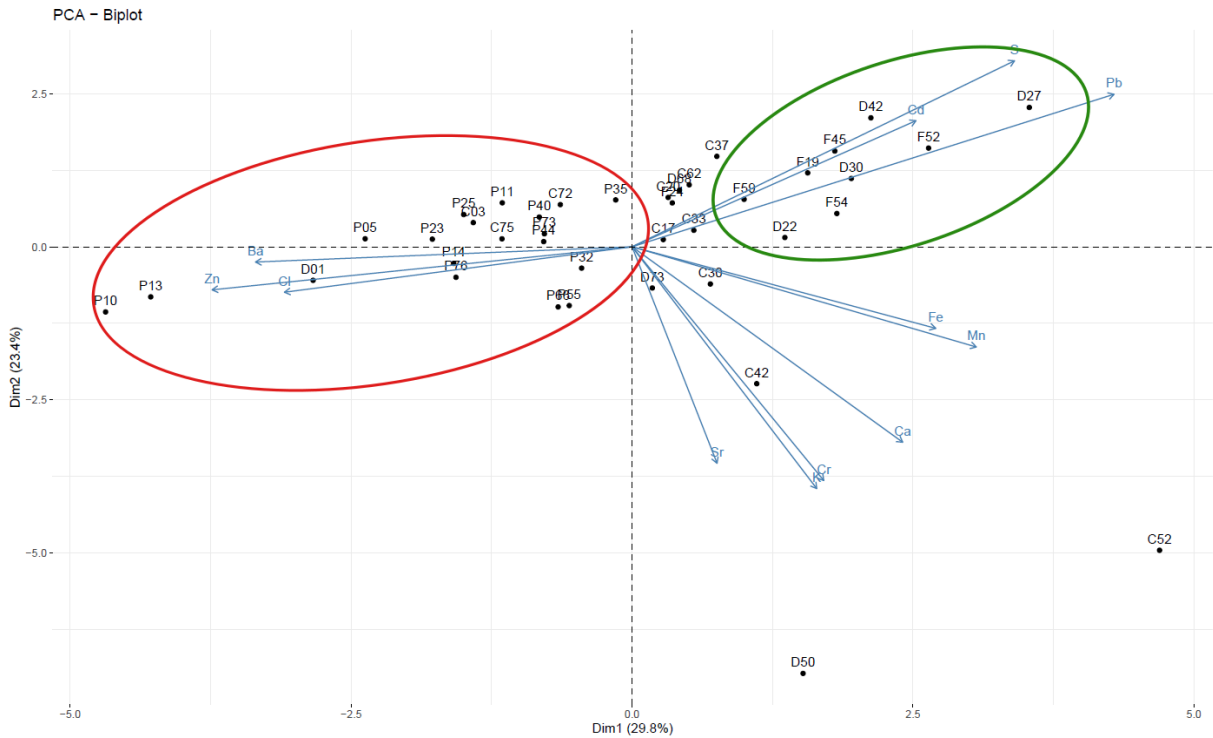


Figura 5.97 - Representação gráfica da posição das variáveis (loadings) e das medições (escores) em relação as duas primeiras componentes principais para a análise das medições sobre pontos amarelos nas quatro obras de OPS, explicando 53,2% da informação original. A inicial nos pontos nomeia cada uma das obras: D (Desembarque), F (Fundação), C (Corte) e P (Fragata, ou Príncipe) de Oscar Pereira da Silva. Acervo do Museu Paulista.

A primeira representação gráfica CP1xCP2, que explica 53,2% da informação original, está apresentado na figura 5.97 e evidencia o que parece ser uma correlação negativa entre pigmentos brancos. Observa-se uma concentração maior dos pontos das obras finalizadas em 1922 (C e P) ao redor das linhas de tendência de Zn e Ba (círculo vermelho), que apresentam uma correlação de 31% e indicam a presença de litopone. Essa separação é coerente com a interpretação dos dados feita por FRX-DE, que indicou a presença de uma base de preparação de litopone subjacente à camada de branco de chumbo, enquanto nas outras obras não há a presença de litopone na base de preparação.

Em contrapartida, há uma concentração maior dos pontos das obras finalizadas em 1900 (D) e 1907 (F) ao redor das linhas de tendência de Pb e S (círculo verde), que apresentam uma correlação forte de cerca de 90% e indicam a presença de branco de chumbo. Alguns pontos da obra Corte (C17, C20, C30, C33, C42, C52 e C62) aparecem ao lado direito do plot, com concentrações maiores de Pb, devido à presença do pigmento amarelo de cromo (a base de Cr e Pb), que foi confirmada pela técnica Raman. O ponto D01, da obra Desembarque, aparece entre os pontos das obras de 1922 do lado esquerdo do plot devido a presença confirmada do pigmento branco de zinco.

Na obra Desembarque foi encontrado o pigmento amarelo de estrôncio, que apresenta suas bandas características de Raman com maior intensidade sobre os pontos amarelos D22, D27, D50 e D73. Observando a representação gráfica de PC, vê-se que os pontos D50 e D73 estão alinhados de acordo com as linhas de tendência de Sr e Cr, que possuem uma correlação forte de cerca de 94%, evidenciando presença do pigmento amarelo de estrôncio (a base de Cr e Sr). O ponto C42 (Corte) possui proximidade com a linha de Cr devido ao pigmento amarelo de cromo e não ao amarelo de estrôncio, uma vez que quase não possui contagens de Sr e não apresentou bandas desse último pigmento. O ponto C52, além de apresentar sinais de amarelo de cromo, também apresentou altas concentrações de Cr e Fe.

Os pontos D27, D30, D42, F19, F44 e F52 são os únicos pontos amarelos nos quais foi identificada a presença do pigmento amarelo de cádmio. De fato, todos esses pontos estão presentes ao redor da linha de tendência de Cd e S, que apresentam correlação de cerca de 44%.

Os pontos amarelos que apresentaram as maiores contagens de Fe, D27, D30, D68, F19, F52, C42 e C52, apesar de não estarem próximas a linha de tendência de Fe (com exceção dos pontos C42 e C52), indicam a presença do pigmento amarelo ocre. Possivelmente, esses pontos estão mais próximos das linhas de de Pb, S, e Cd dada as altas contagens desses elementos.

Com exceção do pigmento amarelo de zinco, encontrado sobre os pontos verdes na obra Fundação e confirmado pela técnica Raman, os demais pigmentos amarelos (amarelo ocre, amarelo de cromo, amarelo de cádmio e amarelo de estrôncio) foram devidamente identificados com a análise do plot entre as componentes principais PC1 e PC2. Como a discussão acima contempla muito bem a discussão apresentada nas análises espectroscópicas, não será aprofundada a análise das representações gráficas com as demais CPs. Porém, é importante ressaltar que informações complementares podem ser expressas dos demais plots, que poderão ser encontrados no Apêndice E deste trabalho.

5.5.2. Pontos vermelhos

Para a análise dos 29 pontos vermelhos, foram considerados para a análise PCA os elementos químicos P, S, K, Ca, Cr, Mn, Fe, Zn, Ba, Hg e Pb, que estão comprovadamente relacionados às regiões vermelhas da obra. Na tabela 5.2 é apresentada a matriz de correlação entre estes elementos e, na figura 5.98, a representação gráfica da contribuição dos elementos químicos para as componentes principais. A transformação por CP reúne 70,2% da informação original dentro das três primeiras CP.

Tabela 5.2 - Matriz de correlação entre os elementos químicos considerados para a ACP dos pontos vermelhos das quatro obras.

	P	S	K	Ca	Cr	Mn	Fe	Zn	Ba	Hg	Pb
P	1.00000000	0.21187696	-0.4620167	0.5899114	0.34428845	0.28267206	-0.09377141	-0.36620313	-0.5456952	-0.14762478	0.6995429
S	0.21187696	1.00000000	-0.1305505	0.0246839	0.08814602	-0.01953387	-0.21101043	-0.38552437	-0.2944694	0.49423685	0.4207946
K	-0.46201667	-0.13055051	1.00000000	-0.1452964	-0.14129250	0.10927313	0.20769100	0.39403163	0.2606469	0.36424193	-0.5182721
Ca	0.58991136	0.02468390	-0.1452964	1.00000000	0.58344004	0.46704262	0.22827097	-0.25356586	-0.3580702	-0.15450696	0.6815215
Cr	0.34428845	0.08814602	-0.1412925	0.5834400	1.00000000	0.52661292	0.32371954	-0.23924081	-0.3944916	-0.11637770	0.5056859
Mn	0.28267206	-0.01953387	0.1092731	0.4670426	0.52661292	1.00000000	0.67435557	-0.22531004	-0.1791624	-0.26081986	0.5135521
Fe	-0.09377141	-0.21101043	0.2076910	0.2282710	0.32371954	0.67435557	1.00000000	0.01638654	0.0989243	-0.25710150	0.1340542
Zn	-0.36620313	-0.38552437	0.3940316	-0.2535659	-0.23924081	-0.22531004	0.01638654	1.00000000	0.2092130	-0.06600781	-0.6300563
Ba	-0.54569521	-0.29446939	0.2606469	-0.3580702	-0.39449161	-0.17916242	0.09892430	0.20921300	1.00000000	-0.22961793	-0.4559845
Hg	-0.14762478	0.49423685	0.3642419	-0.1545070	-0.11637770	-0.26081986	-0.25710150	-0.06600781	-0.2296179	1.00000000	-0.2655302
Pb	0.69954287	0.42079460	-0.5182721	0.6815215	0.50568593	0.51355213	0.13405417	-0.63005633	-0.4559845	-0.26553025	1.0000000

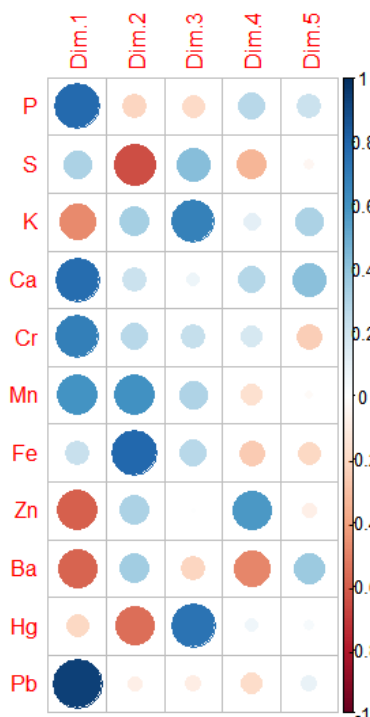


Figura 5.98 - Representação gráfica da correlação entre as variáveis originais (elementos químicos) e as componentes principais para a análise de pontos vermelhos nas quatro obras de OPS.

A representação química que melhor expressa as informações acerca dos pigmentos vermelhos presentes nas quatro obras é o CP2xCP3 que, apesar de explicitar apenas 33,7% da informação original, são CP com correlações altas com os elementos Fe, Hg e S, que são a base dos pigmentos vermelhos identificados pelas análises espectroscópicas. Este plot está apresentado na figura 5.99.

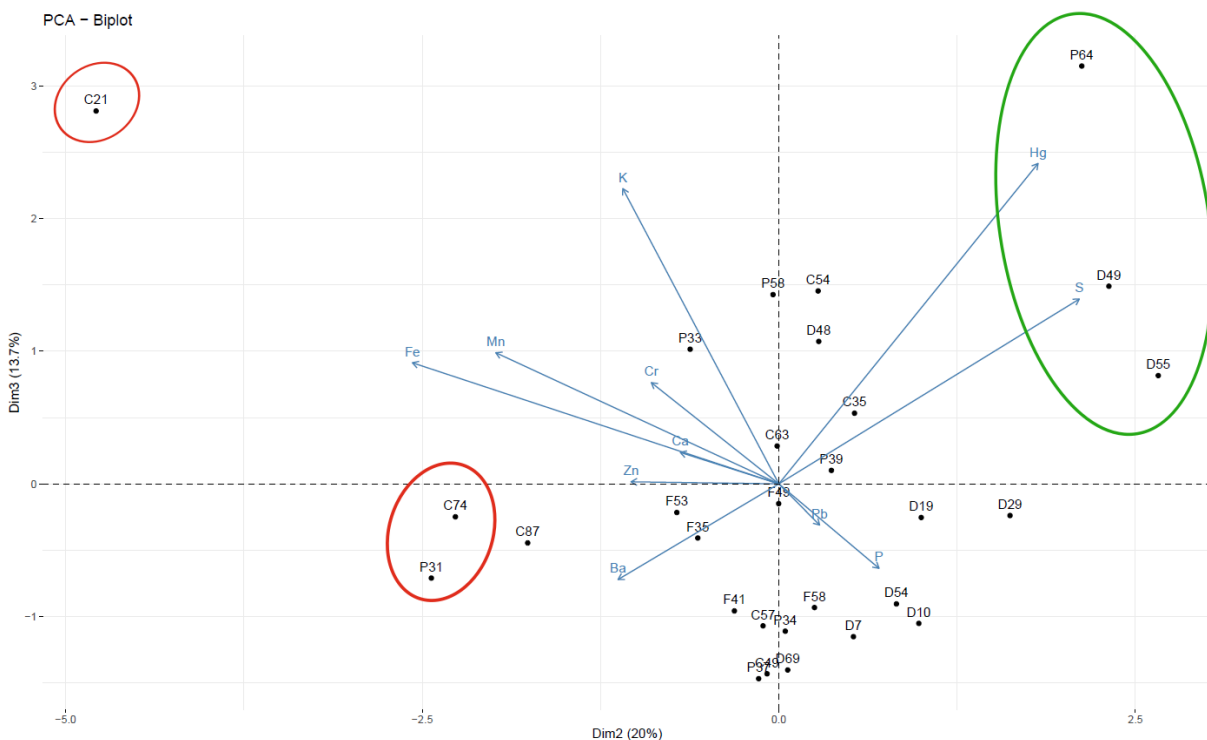


Figura 5.99 - Representação gráfica da posição das variáveis (loadings) e das medições (escores) em relação à segunda e terceira componentes principais para a análise das medições sobre pontos vermelhos nas quatro obras de OPS, explicando 33,7% da informação original. A inicial nos pontos nomeia cada uma das obras: D (Desembarque), F (Fundação), C (Corte) e P (Fragata, ou Príncipe) de Oscar Pereira da Silva. Acervo do Museu Paulista.

Os pontos C21, C74 e P31 são pontos das obras de 1922 (Corte e Príncipe) que apresentam bandas características de vermelho de Marte e que estão localizados próximos à linha de tendência de Fe (círculo vermelho). Esses pontos apresentaram altas contagens de Fe com a técnica de FRX. A maior parte dos demais pontos apresentam bandas fortes do pigmento vermelhão, como é o caso do ponto P64, D49 e D55 (círculo verde). Esse pigmento faz parte da paleta das quatro obras, porém aparece em menores quantidades na obra Fundação, apresentando suas bandas de Raman apenas nos pontos vermelhos F53 e F58, que aparecem longe das linhas de Hg e S. Vale ressaltar que foi encontrado vermelhão em pontos rosas da obra Fundação, mas esses não foram adicionados à análise de ACP, que procurou manter apenas o aspecto “puro” das colorações.

Avaliando o plot de CP1xCP2, que explica 56,8% da informação, vemos que os pontos da obra Fundação tendem a se acumular entre as linhas de tendência de Pb e Cr (círculo azul, figura 5.100). Levantou-se o questionamento se isso indicaria a presença do pigmento sintético laranja/vermelho de cromo ($PbO.PbCrO_4$), porém como não foram encontradas bandas características de Raman desse pigmento (que se assemelham as bandas de amarelo de cromo ($PbCrO_4$)), essa hipótese é descartada. Isso porque se nos pontos F35, F41 e F53

houvesse de fato um pigmento vermelho de cromo, sendo esses pontos de coloração “pura”, esperaríamos encontrar bandas fortes em torno de 350cm^{-1} e 830cm^{-1} nos espectros Raman (bandas do cromato hexavalente $(\text{CrO}_4)^{-2}$), assim como foram encontradas para os pontos amarelos.

Como esses pontos citados não apresentaram nenhuma banda que se assemelhe às do cromato, compreende-se que a presença de Pb é proveniente do branco de chumbo (com sua banda Raman aparecendo em todos os espectros) e que a presença de Cr pode ser de resquícios de amarelo de cromo, ou ser proveniente de algum pigmento verde a base de Cr que possa ter contaminado o local de medição.

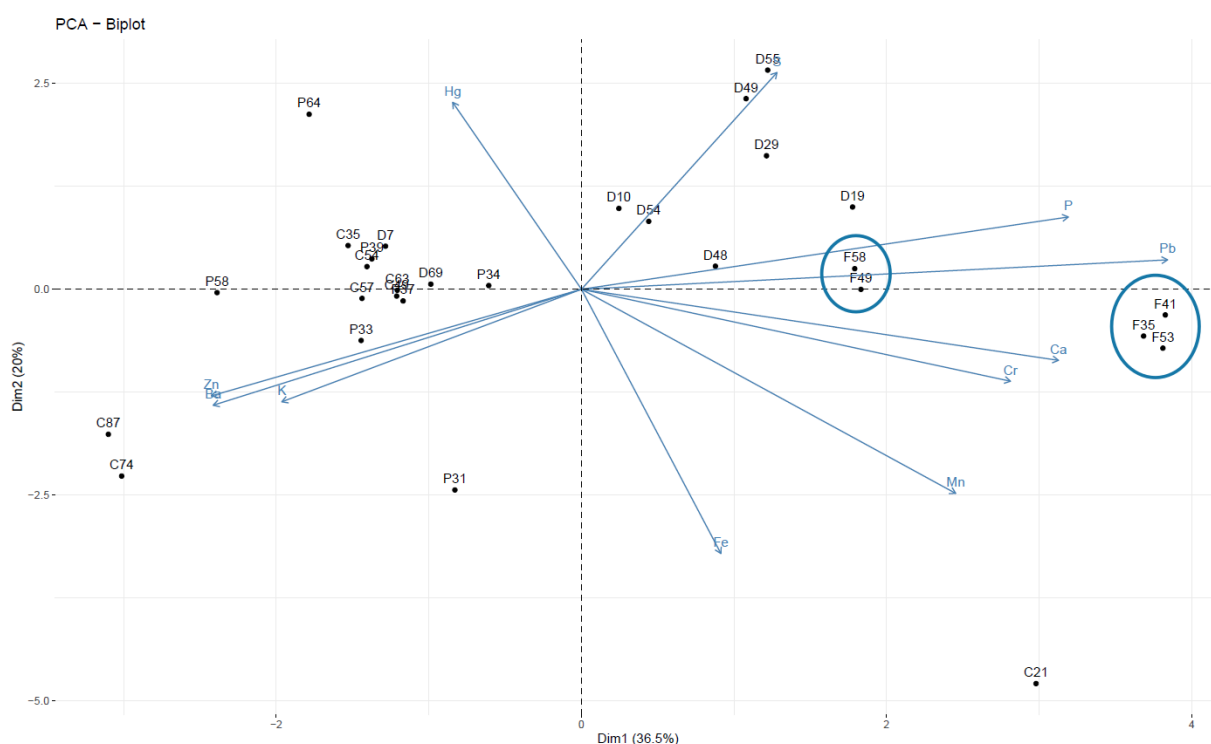


Figura 5.100 - Representação gráfica da posição das variáveis (loadings) e das medições (escores) em relação às duas primeiras componentes principais para a análise das medições sobre pontos vermelhos nas quatro obras de OPS, explicando 56,8% da informação original. A inicial nos pontos nomeia cada uma das obras: D (Desembarque), F (Fundação), C (Corte) e P (Fragata, ou Príncipe) de Oscar Pereira da Silva. Acervo do Museu Paulista.

5.5.3. Pontos azuis

Para a análise dos 60 pontos azuis, os elementos químicos levados em consideração foram S, Ca, Cr, Mn, Fe, Co, Zn, Br, Ba e Pb. O elemento Br foi considerado como um possível sinal de pigmento devido à sua maior concentração sobre pontos azuis. A tabela 5.3 apresenta a

matriz de correlação entre os elementos citados e a figura 5.101, abaixo, apresenta a representação gráfica da correlação entre os elementos e as componentes principais.

Tabela 5.3 - Matriz de correlação entre os elementos químicos considerados para a ACP dos pontos azuis das quatro obras.

	S	Ca	Cr	Mn	Fe	Co	Zn	Br	Ba	Pb
S	1.000000000	0.05575705	0.46070898	-0.007425978	0.24149854	-0.31130633	-0.07082604	0.04679193	-0.37721509	0.70262891
Ca	0.055757046	1.00000000	-0.04049853	0.026210943	0.01790039	-0.09197674	0.16189615	-0.06361982	-0.20328556	0.04733356
Cr	0.460708979	-0.04049853	1.00000000	0.111431348	0.35794298	-0.10642671	0.21009035	-0.11131087	-0.25666873	0.39267251
Mn	-0.007425978	0.02621094	0.11143135	1.00000000	0.84757295	0.39356401	-0.22154847	-0.05365259	-0.28772968	0.37829194
Fe	0.241498543	0.01790039	0.35794298	0.847572947	1.00000000	0.31621316	-0.10861336	0.03266505	-0.37621083	0.52152945
Co	-0.311306334	-0.09197674	-0.10642671	0.393564014	0.31621316	1.00000000	-0.14685818	0.08283682	0.05771508	-0.05191127
Zn	-0.070826041	0.16189615	0.21009035	-0.221548469	-0.10861336	-0.14685818	1.00000000	-0.14931991	0.09154330	-0.39590801
Br	0.046791929	-0.06361982	-0.11131087	-0.053652585	0.03266505	0.08283682	-0.14931991	1.00000000	-0.16732029	0.10945707
Ba	-0.377215089	-0.20328556	-0.25666873	-0.287729678	-0.37621083	0.05771508	0.09154330	-0.16732029	1.00000000	-0.53640576
Pb	0.702628914	0.04733356	0.39267251	0.378291936	0.52152945	-0.05191127	-0.39590801	0.10945707	-0.53640576	1.00000000

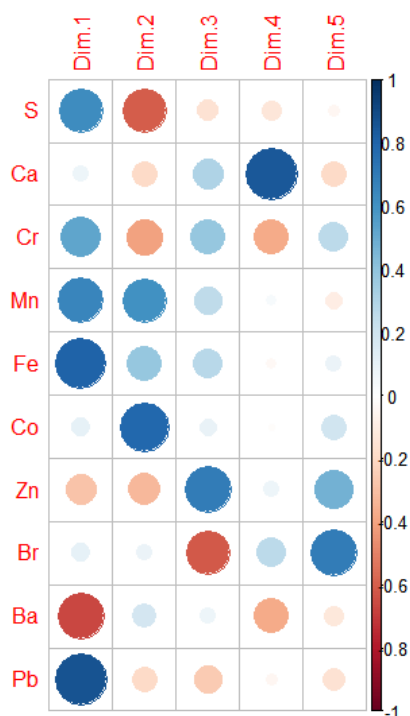


Figura 5.101 - Representação gráfica da correlação entre as variáveis originais (elementos químicos) e as componentes principais para a análise de pontos azuis nas quatro obras de OPS.

A transformação para componentes principais reúne cerca de 74% da informação original dentro dos primeiros quatro CP e o plot que melhor representa a separação de alguns pigmentos azuis é o PC2xPC3, que explica 32,1% da informação e está apresentado na figura 5.102. Demais gráficos de CP estão presentes no Apêndice E.

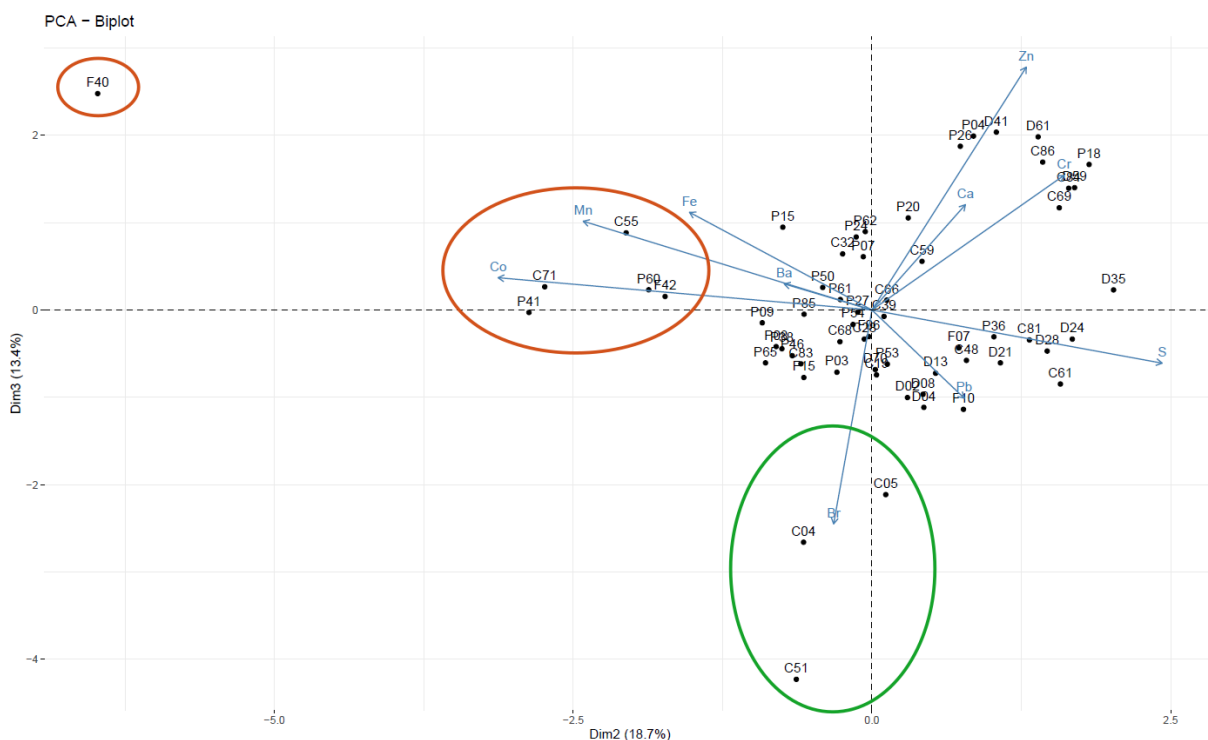


Figura 5.102 - Representação gráfica da posição das variáveis (loadings) e das medições (escores) em relação à segunda e terceira componentes principais para a análise das medições sobre pontos azuis nas quatro obras de OPS, explicando 32,1% da informação original. A inicial nos pontos nomeia cada uma das obras: D (Desembarque), F (Fundação), C (Corte) e P (Fragata, ou Príncipe) de Oscar Pereira da Silva. Acervo do Museu Paulista.

Em geral, os pontos das obras aparecem muito misturados em todos os quadrantes desses plots de CP. O que melhor explica a separação de pigmentos azuis é o PC2xPC3, onde podemos separar de forma apropriada os pontos que apresentam maiores concentrações de Co, como os pontos F40, F42, P41, P60, C55 e C71 (círculo vermelho). Importante notar que nenhum ponto da obra Desembarque está presente ao longo ou próximo da linha de tendência de Co, o que nos mostra que essa obra não apresenta azul de cobalto.

Nesse plot também é possível ver que os pontos azuis C04, C05 e C51 estão próximos da linha de tendência de Br (círculo verde), que de acordo com as contagens de FRX, são baixas, mas não insignificantes. Esse elemento, detectado apenas sobre os pontos azuis localizados nas vestimentas clericais, pode indicar o uso do pigmento roxo de Tyrian, que pode apresentar tonalidades mais azuladas. Esse pigmento é de origem muito custosa e extremamente incomum de se encontrar, sendo associado a um simbolismo real e sagrado, podendo indicar o seu uso com o propósito simbólico pelo artista.

Para a obra Desembarque, avaliando os demais plots, não houve uma análise decisiva sobre o pigmento azul utilizado, mas acredita-se que tenha sido usado o azul da Prússia, dada as contagens altas de Fe sobre os pontos azuis e a ausência de sinais de outros pigmentos, como

azul de cobalto, índigo e ultramarino, que apareceram nas demais obras. Como a paleta cromática da obra não apresenta cores azuis intensas, aparecendo com tonalidades claras (céu e mar, principalmente), muito provavelmente o pigmento azul foi diluído em pigmento branco de chumbo.

Por fim, a combinação entre as discussões espectroscópicas apresentadas ao longo das análises das obras individuais junto da discussão sobre os componentes principais possibilitou sistematizar os pigmentos utilizados por OPS em uma tabela, a fim de facilitar a comparação entre essas pinturas.

A tabela 5.4 apresenta a organização dos pigmentos sugeridos e confirmados, identificados pela sua coloração, composição química, período de uso, principais elementos detectados pela técnica de FRX-DE e bandas vibracionais características verificadas pela espectroscopia Raman. No lado direito da tabela são assinalados os pigmentos encontrados em cada uma das quatro obras, ressaltando as semelhanças e diferenças entre as paletas de diferentes épocas de OPS.

Tabela 5.4 - Tabela sistematizando os pigmentos sugeridos como constituintes da paleta das quatro obras de OPS. Na sequência, principais elementos detectados por FRX-DE, principais bandas Raman identificadas, a composição química do pigmento, período de utilização e presença nas obras.

Cor	Elementos principais (ED-XRF)	Bandas principais (Raman) ($\pm 6 \text{ cm}^{-1}$)	Composição química	Pigmento	Origem	Obras			
						Desembarque	Fundação	Fragata (Príncipe)	Corte
Branco	Ca	1086	CaCO ₃	Calcita	Mineral	x	x		
	S, Pb	1045	2PbCO ₃ .Pb(OH) ₂	Branco de chumbo	Sintético, antiguidade	x	x	x	x
	S, Zn, Ba	986	ZnS, BaSO ₄	Litopone	Sintético, séc. 19		x	x	x
	Zn	-	ZnO	Branco de zinco	Sintético, séc. 19	x	x	x	x
	S, Ba	986	BaSO ₄	Barita	Mineral / Sintético, séc. 19	x	x		
Amarelo	Fe	-	Fe ₂ O ₃ . nH ₂ O, argila, sílica	Amarelo ocre	Mineral	x	x	x	x
	Cr, Pb	338, 360, 372, 403 e 841	2PbSO ₄ .PbCrO ₄ ou PbCrO ₄	Amarelo de cromo	Sintético, séc. 19		x	x	x
	Cr, Zn	343, 357, 370, 872, 892 e 941	K ₂ O.4ZnCrO ₄ .3H ₂ O	Amarelo de zinco	Sintético, séc. 19		x	?	
	Cr, Sr	339, 348, 374, 431, 865, 893, 916 e 930	SrCrO ₄	Amarelo de estrôncio	Sintético, séc. 19	x			
	S, Cd	-	CdS	Amarelo de cádmio	Sintético, séc. 19	x	x		
Vermelho	Fe	-	Fe ₂ O ₃ . nH ₂ O, argila, sílica	Vermelho ocre	Mineral	x	x	x	x
	Fe	224, 291, 407 e 610	Fe ₂ O ₃	Vermelho Marte	Sintético, séc. 19			x	x
	S, Hg	252, 282 e 343	HgS	Vermelho	Sintético, séc. 13	x	x	x	x

¹ Pode haver o pigmento amarelo de zinco misturado ao amarelo de cromo nos pontos P17, P21 e P71, que apresentaram bandas Raman desconhecidas. Para confirmar ou descartar essa suposição, estudos posteriores sobre degradação de pigmentos poderão ser feitos.

Cor	Elementos principais (ED-XRF)	Bandas principais (Raman) ($\pm 6 \text{ cm}^{-1}$)	Composição química	Pigmento	Origem	Obras			
						Desembarque	Fundação	Fragata (Príncipe)	Corte
Laranja/Marrom	Fe	-	$\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, argila	Ocre	Mineral	X	X	X	X
	Fe	-	$\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, Al_2O_3	Siena queimada	Mineral	X	X	X	X
	Mn	-	MnO , Mn_2O_3	Óxido de manganês	Mineral	X	X	X	X
	Mn, Fe	-	$\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{H}_2\text{O})$, $\text{MnO}_2(n\text{H}_2\text{O})$, Al_2O_3	Umbra queimada	Antiguidade	X	X	X	X
Azul	Fe	2135	$\text{Fe}_4(\text{Fe}[\text{CN}]_6)_3$	Azul da Prússia ²	Sintético, séc. 18	X			
	Co	-	$\text{CoO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$	Azul de cobalto	Sintético, séc. 18		X	X	X ⁴
	-	545	$\text{Na}_8-10\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}\text{S}_2-4$	Azul ultramarino sintético	Sintético, séc. 19	X			X
	-	-	$\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_2$	Azul indigo	Antiguidade/sintético, séc. 20				X
Roxo	Br	-	$\text{C}_{16}\text{H}_8\text{Br}_2\text{N}_2\text{O}_2$	Roxo de Tyrian	Antiguidade/sintético, séc. 20				X
Verde	Cr	-	Cr_2O_3	Óxido de cromo ou Viridian	Sintético, séc. 19	X	X	X	X
	Cu, As	-	$\text{Cu}_3(\text{AsO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Verde veronese ³	Sintético, séc. 19	X	X		
Preto	-	1325 e 1580	C	Carvão	Antiguidade	X	X	X	X
	P, Ca	1325 e 1580	C , $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	Preto de osso	Antiguidade			X	X
	Fe	-	Fe_3O_4	Óxido de ferro	Mineral/sintético, séc. 19				X

² Bandas de Raman próximas a faixa do pigmento azul da Prússia podem indicar a presença desse pigmento, porém não são dados suficientes para confirmar efetivamente o seu uso.

³ Outras possibilidades de pigmentos a base de Cu e As são o verde esmeralda ($\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) e o verde de Scheele ($\text{Cu}(\text{AsO}_2)_2$).

⁴ Contagens altas de Co sobre o ponto roxo P73 na obra Corte pode ser indicativo do uso de roxo de cobalto ($\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$).

6. Conclusão

A utilização de técnicas de análises espectroscópicas e de imageamento portáteis e com metodologias não invasivas, que não apresentem a necessidade de remover amostras, representam uma possibilidade ampla de estudos para os museus e acervos privados. A capacidade de levar os equipamentos de análise até o local onde as obras se encontram e, no mesmo lugar, efetuar medições espectroscópicas e fotografias para as suas caracterizações serve como garantia da integridade desses objetos durante as análises e, conseqüentemente, abrem cada vez mais espaço para novos estudos destes e outros objetos de patrimônio cultural.

É de grande importância a combinação entre diferentes métodos de análise para uma investigação mais completa das obras. Técnicas tidas como complementares, como é o caso das metodologias espectroscópicas empregadas (FRX e Raman), possibilitam determinar com maior credibilidade a composição química do objeto estudado. Técnicas de imageamento, que poderiam ser utilizadas independentemente das técnicas espectroscópicas, neste trabalho contribuem para a identificação dos lugares mais apropriados para as medições de FRX-DE e Raman, servindo como guias para evitar regiões que passaram por restauro e contribuindo para a discussão da extensão de alguns pigmentos originais do artista.

Pela técnica de RIV foi verificada a presença dos mesmos traços de processo criativo de Oscar Pereira da Silva nas quatro obras. Todas apresentaram um quadriculamento inicial da tela para auxiliar na construção da proporção correta, já que as pinturas apresentam dimensões muito grandes. Foram identificados também esboços preparatórios de diversos elementos da cena, de personagens principais e personagens mais próximos ao olhar do observador. Alguns desses desenhos apresentaram correções feitas no estágio de esboço, porém também foram visualizados indícios de repinturas feitas pelo artista.

No período em que as análises ocorreram, as obras estavam passando pelo processo de restauração e tiveram seu verniz parcialmente removido. Graças a isso, a aplicação da técnica de imageamento UV-Vis e da espectroscopia Raman apresentaram melhores resultados, uma vez que as radiações ultravioleta e visível puderam interagir diretamente com a camada pictórica. Com a qualidade de resposta, estas duas técnicas contribuíram muito para a identificação dos pigmentos presentes nas obras. Em particular, a técnica de imageamento UV-Vis, aplicada apenas sobre a obra Desembarque, revelou a distribuição de dois pigmentos com fluorescências muito intensas, o branco à base de zinco e o vermelhão.

As técnicas espectroscópicas possibilitaram determinar os pigmentos presentes nas obras e revelaram que as quatro pinturas apresentam paletas similares. Sobre as quatro obras foram encontradas uma variedade de pigmentos brancos a base de chumbo, zinco e bário, pigmentos terrosos (diferentes tonalidade de ocre), vermelhão, verde a base de cromo, os pigmentos pretos de carvão e de osso e azul de cobalto, esse último só não aparecendo na obra Desembarque. Em todas as obras foram encontrados sinais claros de que OPS depositou uma base de preparação anterior à pintura, porém com composições distintas de acordo com o período da tela. Desembarque aparenta apresentar uma base de preparação feita com branco de zinco e branco de chumbo, enquanto a obra Fundação aparenta possuir uma base de branco de cálcio e branco de chumbo. As obras de 1922, Fragata e Corte, possuem a mesma estrutura de base de preparação, constituída por uma camada de litopone seguida de uma de branco de chumbo.

As duas primeiras obras, Desembarque e Fundação, foram as únicas a apresentarem sinais de branco de cálcio, amarelo de cádmio e verde a base de cobre e arsênio. Já as duas últimas, Fragata e Corte, foram as únicas que possuem confirmadamente o pigmento sintético vermelho de Marte. Foram encontrados também pigmentos usados de forma particular nas obras, como o amarelo de estrôncio (Desembarque), amarelo de zinco (Fundação), azul ultramarino sintético (Desembarque e Corte), azul índigo e roxo de Tyrian (Corte). Em particular, esses dois últimos pigmentos citados são incomuns de serem encontrados em pinturas à óleo, por serem pigmentos custosos, e merecem uma investigação mais aprofundada. Com exceções dos azuis ultramarino e índigo e do roxo de Tyrian, os demais pigmentos citados estão de acordo com pesquisas anteriores feitas sobre pinturas do OPS, assim como as técnicas criativas de depositar uma base de preparação, quadricular a tela e esboçar elementos com grafite (CAMPOS *et al.*, 2014).

As análises por componentes principais (PCA) corroboram com os resultados espectroscópicos e ressaltam a distribuição de alguns pigmentos sobre as obras. Porém, como o volume de dados coletados para este trabalho foi muito grande, foi necessário selecionar apenas algumas cores para investigar por PCA, o que possivelmente resultou na perda de alguma informação. Outras dificuldades encontradas no decorrer do trabalho foi não ser possível fazer o imageamento de VIS e UV-Vis sobre as outras obras, o curto tempo disponibilizado para as análises, e não haver informações suficientes para confirmar ou descartar a presença do pigmento azul da Prússia.

Apesar das medidas terem sido realizadas durante o período de restauro, com pouco tempo para as análises devido à abertura do Museu Paulista em setembro de 2022, pode-se agregar

um volume grande de informações às obras, como a compreensão sobre a paleta do artista, suas decisões estilísticas e seu processo de pintura. Com isso, contribui-se para uma base de dados mais robusta sobre as etapas criativas do artista Oscar Pereira da Silva.

Referências

- ANDERSON, J.G. William Morgan and X-rays. *Transactions of the Faculty of Actuaries*, v. 17, p. 219-221, 1945.
- ANNUNZIATA, M.F. *Radioactivity, Introduction and History*. Elsevier, The Netherlands, Linacre House, Jordan Hill, Oxford, 2007.
- APPOLONI, C.R.; PARREIRA, P.S.; TABACNICKS, M.H.; RIZZUTTO, M.A.; ADDED, N.; LIMA, S.C.; MELO, H.G.; NEIVA, A.C.; HERNADÉZ, R.P.B. Caracterização espectroscópica de produtos de corrosão de duas peças metálicas do MAE-USP. *Anais do XII Congresso da Sociedade de Arqueologia Brasileira - SAB 2003*, v. único. p. 92, 2003.
- APPOLONI, C.R.; BLONSKI, M.S.; PARREIRA, P.S.; SOUZA, L.A.C. Pigments elementary chemical composition study of Gainsborough attributed painting employing a portable X-ray fluorescence system.. Em *VI Latin American Symposium on Nuclear Physics and Applications*, 2005, Iguazú, Argentina. VI LASNPA Abstracts, p. 51, 2005;
- APPOLONI, C.R.; PARREIRA, P.S.; RIZZO, M. Aplicação de um equipamento portátil de EDXRF no acompanhamento dos trabalhos de restauro de pinturas murais na igreja da paróquia imaculada Conceição (São Paulo, SP). *Revista brasileira de arqueometria, restauração e conservação*, v. 01, p. 161-164, 2007.
- APPOLONI, C. R.; PARREIRA, P. S. Doze anos de atividades em arte e arqueometria no Laboratório de Física Nuclear Aplicada da Universidade Estadual de Londrina. *Revista Brasileira de Arqueometria, Restauração e Conservação*, v. 1, n. 6, p. 301 - 304, 2007.
- APPOLONI, C.R. LOPES, F.; BRUNO, M. A. Analysis of the painting 'Moema' by PXRF, TXRF and Raman Spectroscopy. Em Karen Barbosa. (Org.). *Moema - restauração/restoration*, 1ed. São Paulo: Comuniqué Editorial, v. único, p. 59-78. 2013.
- ARTIOLI, A. G. et al. *Scientific methods and cultural heritage: an introduction to the application of materials science to archaeometry and conservation science*. Oxford, 2010.
- ATKINS, P.; PAULA, J. *Physical Chemistry for the Life Sciences*. W. H. Freeman and Company New York, 2006.
- BARNETT, J.R.; MILLER, S.; PEARCE, E. Colour and art: A brief history of pigments. *Optics & Laser Technology*, v. 38, p. 445–453, 2006.
- BARTHÉS-LABROUSSE, M.G. The Auger Effect. *Microsc. Microanal. Microstruct.* v. 6, p. 253-262, 1995.
- BARYSHNIKOV, G.; MINAEV, B.; ÅGREN, H. Theory and Calculation of the Phosphorescence Phenomenon. *Chemical Reviews*, v. 117, p. 6500–6537, 2017.
- BELÉNDEZ, A. Faraday and the Electromagnetic Theory of Light. Disponível em: Acesso em: <https://www.bbvaopenmind.com/en/>. Acessado em abril de 2023.

BERG, H. Johann Wilhelm Ritter – The Founder of Scientific Electrochemistry. *Review of Polarography*, v. 54, n. 2, 2008.

BERGMANN, U.; GLATZEL, P.; CRAMER, S.P. Bulk-sensitive XAS characterization of light elements: from X-ray Raman scattering to X-ray Raman spectroscopy. *Microchemical Journal*, v. 71, p.221–230, 2002.

BEYER, G. A Dye for Kings: What Is Tyrian Purple? Disponível em www.thecollector.com. Acessado em agosto de 2023.

BOJER, T.S. The History of Indigo Dyeing and How It Changed the World. Disponível em: medium.com. Acessado em agosto de 2023.

BOLTZMANN, L. Studien über das Gleichgewicht der lebendigen Kraft zwischen bewegten materiellen Punkten [Studies on the balance of living force between moving material points]. *Wiener Berichte*. v. 58, p. 517–560, 1868.

BOWMAN, H. R.; FRIERMAN, J. D.; PERLMAN, I.; YORK, C. M. X-ray Fluorescence Spectrography: Use in Field Archeology. *Science*, v. 164, n. 3879, 1969.

CALBICK, C.J. The discovery of electron diffraction by Davidsson and Germer. *Bell Telephone Laboratories*, Inc, Murray Hill, New Jersey, 1963.

CALLIGARO, T.; DRAN, J.C.; SALOMON, J. Ion beam microanalysis. Em *Comprehensive Analytical Chemistry*, v. 42, p 227-276, 2004.

CALZA, C. F. *Desenvolvimento de sistema portátil de fluorescência de raios x com aplicações em arqueometria*. Tese de Doutorado. COPPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2007.

CALZA, C.; ANJOS, M. J.; PEDREIRA, A.; LOPES, R.T. Analysis of the painting “The first mass in Brazil” (Vitor Meireles) using a portable XRF system. *International Nuclear Atlantic Conference - INAC 2007 Santos*, SP, Brazil, 2007.

CALZA, C.; OLIVEIRA, D. F.; ROCHA, H. S.; PEDREIRA, A.; LOPES, R. T. Analysis of the painting “Gioventú” (Eliseu Visconti) using EDXRF and computed radiography. *Applied Radiation and Isotopes*, v. 68, n. 4–5, p. 861-865, 2010

CALZA, C.; PEREIRA, M. O.; PEDREIRA, A.; LOPES, R. T. Characterization of Brazilian artists’ palette from the XIX century using EDXRF portable system. *Applied Radiation and Isotopes*, v. 68, n. 4–5, p. 866-870, 2010.

CAMPOS, P. H. O. V. *Caracterização de pinturas da artista Anita Malfatti por meio de técnicas não destrutivas*. Tese de doutorado. Instituto de Física da Universidade de São Paulo, 2015.

CAMPOS, P.H.O.V.; KAJIYA, E.A.M.; RIZZUTTO, M.A.; NEIVA, A.C.; PINTO, H.P.F.; ALMEIDA, P.A.D. X-ray fluorescence and imaging analyses of paintings by the Brazilian artist Oscar Pereira Da Silva. *Radiation Physics and Chemistry*, n. 95, 362–367, 2014.

CAMPOS, P.H.O.V.; RIZZUTTO, M.A. Estudo da obra “Independência ou Morte!” de Pedro Américo. A ser publicado em 2023.

CARDEN, M.L. Use of ultraviolet light as an aid to pigment identification. *APT Bulletin: The Journal of Preservation Technology*, v. 23, n. 3, p. 26-37, 1991.

CESAREO, R. *X ray physics: Interaction with matter, production, detection*. Editora Compositore, Bologna, 2000.

CESAREO, R.; GIGANTE, G.; CASTELLANO, A.; RIDOLFI, S.; BUCCOLIERI, G.; LINS, S.A.; BRANCHINI, P. Evolution of Portable Devices: Using EDXRF to Study Works of Art. Em *Advances in Portable X-ray Fluorescence Spectrometry*, 2022.

CHEN H.; LIU, L.; QIAN, K.; LIU, H.; WANG, Z.; QU, F.G.C, DAI, W.; LIN, D.; CHEN, K.; LIU, H.; CHENG, Z. Bioinspired large Stokes shift small molecular dyes for biomedical fluorescence imaging. *Science advances*, v. 8, n. 32, 2022.

CHMYROV, A. *Photo-induced dark states in fluorescence spectroscopy – investigations & applications*. Tese de doutorado, Royal Institute of Technology Stockholm, Sweden, 2010.

CHSOS. Database Raman disponível em: <https://chsopensource.org>

COSENTINO, A. Effects of different binders on technical photography and infrared reflectography of 54 historical pigments. *International Journal of Conservation Science*, v. 6, n. 3, p. 287-298, 2015.

COSENTINO, A. Identification of pigments by multispectral imaging: A flowchart method. *Heritage Science*, v. 2, n. 8, 2014.

COSTA, E.C.S; APPOLONI, C.R.; PARREIRA, P.S.; LIMA, S.C.. Medidas semi-quantitativas e quantitativas de pigmentos em uma escultura de madeira policromada brasileira do acervo do MAE/USP por EDXRF. *Anais do 1.o Fórum Brasileiro do Patrimônio Cultural*, 2004, v. único, p. 156-157, 2004.

DENT, G.; SMITH, E. *Modern Raman Spectroscopy – A Practical Approach*. John Wiley & Sons Ltd, West Sussex, England, 2005

EASTAUGH, N.; WALSH, V.; CHAPLIN, T.; SIDDALL, R. *Pigment Compendium: A Dictionary and Optical Microscopy of Historical Pigments*. Elsevier, Burlington, EUA, 2008

EDINBURGH INSTRUMENTS. <https://www.edinst.com/> Acessado em agosto de 2023.

EDWARDS, G. A brief history of elemental analysis. Education, 2020. Disponível em: <https://www.artemis-analytical.com/>. Acessado em agosto de 2023.

EDWARDS, H.G.M.; FARIA, D.L.A. Infrared, Raman microscopy and fibre-optic Raman spectroscopy (FORS). *Comprehensive Analytical Chemistry*, v. 42, p. 359-395, 2004.

EISBERG, R.M.; RESNICK, R. *Física Quântica - Átomos, Moléculas, Sólidos, Núcleos e Partículas*. Editora Campus, ed 27, 1979.

EVA, P. *A scanning device for wide band infrared reflectography*. Tese de Doutorado, Università degli Studi di Ferrara, 2011.

FARIA, D. L. A.; AFONSO, M. C.; EDWARDS, H. G. M. Espectroscopia raman: uma nova luz no estudo de bens culturais. *Revista do Museu de Arqueologia e Etnologia*, São Paulo, n. 12, 249-267, 2002.

FARIA, D. L. A.; PETRELLA, Y. L. M. M.; MONZEGLIO, E. A paleta de Benedito Calixto estudada por microscopia Raman. *Livro de resumos*, São Paulo, SBQ, 1999.

FAZZIO, A.; WATARI, K. *Introdução À Teoria De Grupos: Com Aplicações Em Moléculas E Sólidos*. Editora UFSM, 1998

FEIFEI, L.; HUAXIANG, D.; BIMING, Z.; BANLAI, R.; XIXI, Z.; XIAOZHOU, L. Identification of an indole biodegradation gene cluster from *Providencia rettgeri* and its contribution in selectively biosynthesizing Tyrian purple. *Frontiers in Bioengineering and Biotechnology*, v. 10, 2023.

FELIX, V.S ; PEREIRA, M. O. ; OLIVEIRA, A. L. C. ; Pimenta, A. R. ; SILVA, M. C. ; SILVA, M. L. ; GONCALVES, B. L. O. ; PEREIRA, L. O. ; GONCALVES, E. A. S. ; FREITAS, R.P. . Analysis of Victor Meirelles' painting "Passagem de Humaitá" by XRF. *Brazilian Journal Of Radiation Sciences* , v. 1, p. 01, 2021.

FELLER, R.A. *Color Science in the Examination of Museum Objects: Nondestructive Procedures*. The Getty Conservation Institute, Los Angeles, 2001.

FERREIRA, M.M.C. *Quimiometria: conceitos, métodos e aplicações*. Editora da Unicamp, 2015.

FORMICO, M.R. *A "Escrava Romana" de Oscar Pereira da Silva: Sobre a circulação e transformação de modelos europeus na arte acadêmica do século XIX no Brasil*. Dissertação de mestrado, Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Artes, Campinas, 2012.

FREITAS, R.P. Observar uma obra de arte a partir do ponto de vista científico: esta é a proposta do Laboratório Móvel do Instituto Federal do Rio de Janeiro (IFRJ), que esteve entre os dias 12 a 16 de dezembro no Museu Victor Meirelles. 2022. (Programa de rádio ou TV/Entrevista).

GERWARD, L.; RASSAT, A. Paul Villard's discovery of gamma rays – A centenary. *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences - Series IV - Physics*, v. 1, n. 7, p. 965–973, 2000.

Gewers, F.L.; Ferreira, G.R.; Arruda, H.F.; Silva, F.N.; Comin, C.H.; Amancio, D.R.; Costa, L.F. Principal Component Analysis: A Natural Approach to Data Exploration. *ACM Computing Surveys*, v. 54, n. 4, 2018.

GIANONCELLI, A.; BUFON, J.; AHANGARIANABHARI, M.; ALTISSIMO, M.; BELLUTTI, P.; BERTUCCIO, G.; BORGHES, R.; CARRATO, S.; CAUTERO, G.; FABIANI, S.; GIACOMINI, G.; GIURESSI, D.; KOUROUSIAS, G.; MENK, R.H.; PICCIOTTO, A.; PIEMONTE, C.; RACHEVSKI, A.; RASHEVSKAYA, I.; STOLFA, A.; VACCHI, A.; ZAMPA, G.; ZAMPA, N.; ZORZI, N. A new detector system for low energy X-ray fluorescence coupled with soft X-ray microscopy: First tests and characterization, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*, v. 816, p. 113-118, 2016.

GLASCOCK, M. D. Archaeometry. *Encyclopedia of Archaeology*, p. 489-494, 2008.

GOODMAN, P.C. The New Light: Discovery and Introduction of the X-Ray. *American Journal of Roentgenology*, v.165, n. 5, p. 1041-10455, 1995.

HARLEY, R.D. *Artists's pigments: c. 1600-1835*. Archetype Books, 2007.

HAYNES, C.L.; YONZON, C.R.; ZHANG, X.; DUYNE, R.P.V. Surface-enhanced Raman sensors: early history and the development of sensors for quantitative biowarfare agent and glucose detection. *Journal Of Raman Spectroscopy*, v. 36, 2005.

HOAKLEY. Pigment: Indigo the unreliable. Disponível em: ecleticlight.co. Acessado em agosto de 2023.

HOTELLING, H. Analysis of a complex of statistical variables into principal components. *Journal of Educational Psychology*, v. 24, p. 417-441, 1933.

JENKINS, R. *X-Ray Fluorescence Spectrometry*, ed 2. John Wiley & Sons, Inc, 1999.

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.

KASHA, M. Characterization of electronic transitions in complex molecules. *Discussions of the Faraday Society*, v. 9, p. 14-19, 1950.

LACAPC. Site do laboratório LACAPC disponível em portal.if.usp.br/arqueometria/pt-br. Acesso em agosto de 2023.

LIMA JR, C.R. *Um artista às margens do Ipiranga: Oscar Pereira da Silva, o Museu Paulista e a reelaboração do passado nacional*. Dissertação de mestrado, Universidade de São Paulo, Instituto de Estudos Brasileiros, São Paulo, 2015.

LOPES, F. N.; FARIA D.L.A.; SOUZA, L. A. C.; CASTELLO BRANCO, H.D.O. Identificação por Microscopia Raman de Pigmentos de Pinturas Rupestres no Abrigo do Janelão, MG. In: ENQA - Encontro Nacional de Química Analítica, 2001, Campinas. 11o. Encontro Nacional de Química Analítica, 2001.

LYNCH, B. D.; LYNCH, T. F. The Beginnings of a Scientific Approach to Prehistoric Archaeology in 17th and 18th Century Britain. *Southwestern Journal of Anthropology*, v. 24, n. 1, p. 33-65, 1968.

MAIRINGER, F. UV-, IR- and X-ray imaging. *Comprehensive Analytical Chemistry*, v. 42, p. 15-71, 2004.

MARUCCI, G.; BEEBY, A.; PARKER, A.W.; NICHOLSON, C.E. Raman spectroscopic library of medieval pigments collected with five different wavelengths for investigation of illuminated manuscripts. *Analytical Methods*, v. 10, p. 1219–1236, 2018.

MASONER, L. A brief history of photography. The Spruce Crafts, 2023.

MEASDAY, D.; WALKER, C.; PEMBERTON, B. A Summary of Ultra-Violet Fluorescent Materials Relevant to Conservation. *AICCM National Newsletter*, n. 137, 2017.

MINI-X. Manual disponível em: <https://11nq.com/UWivD>

MONTEIRO, M.C.S. *Fundação de São Paulo, de Oscar Pereira da Silva: trajetórias de uma imagem urbana*. Dissertação de Mestrado, História e Fundamentos da Arquitetura e do Urbanismo, Faculdade de Arquitetura e Urbanismo, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2012.

MORETTI, G.; GERVAIS, C. Raman spectroscopy of the photosensitive pigment Prussian blue. *Journal of Raman Spectroscopy*, v. 48, p. 1198-1204, 2018.

MUSEU PAULISTA. Acervo disponível em: <https://acervoonline.mp.usp.br/iconografia/>. Acessado em junho de 2023

NARDELLI, V.C. *Melhoria do desempenho metrológico da tomografia computadorizada por raios X por meio da seleção sistemática dos parâmetros de configuração*. Tese de doutorado, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica da Universidade Federal de Santa Catarina, 2012.

NASCIMENTO FILHO, V.F. Técnicas analíticas nucleares de Fluorescência de Raios X por Dispersão de Energia (ED-XRF) e por Reflexão Total (TXRF). Lab. de Instrumentação Nuclear/CENA, 1999.

NAVE, C.R. Compton scattering data, Department of Physics and Astronomy, Georgia State University. Disponível em: hyperphysics.phy-astr.gsu.edu/hbase/quantum/compdat.html. Acesso em agosto de 2023.

NDT. Components and Properties of an X-Ray Tube. *Non Destructive Test Articles*, 2009. Disponível em: <https://ndtfolks.wordpress.com/>. Acessado em março de 2023

NEWTON, I. Opticks: or, A Treatise of the Reflexions, Refractions, Inflexions and Colours of Light. *Journal of Royal Naval Scientific Service*, Londres, 1704.

OBANDO, M.P.R. *Estudo da interação de fotossensibilizantes derivados de ftalocianinas com sistemas de distribuição de fármacos para terapia fotodinâmica*. Tese de Doutorado, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, 2012.

OLIVEIRA, R.A.; SILVA, A.P.B. William Herschel, os raios invisíveis e as primeiras ideias sobre radiação infravermelha. *Revista Brasileira de Ensino de Física*, v. 36, n. 4, 2014.

OSIRIS. <https://www.opusinstruments.com/cameras/osiris-camera/>. Acessado em agosto de 2023.

PEARSON, K. On Lines and Planes of Closest Fit to Systems of Points in Space. *Philosophical Magazine*. v. 2, n. 6, p. 559–572, 1901.

PIMENTA, A.; FELIX, V.; OLIVEIRA, M.; ANDRADE, M.; OLIVEIRA, M.; FREITAS, R. Investigating Brazilian Paintings from the 19th Century by MA-XRF. *Quantum Beam Science*, v. 7, p. 9, 2023.

PINACOTECA. Site do acervo: <https://acervo.pinacoteca.org.br>. Acessado em setembro de 2023.

POTTS, P.T. *A handbook of silicate rocks analysis*. Blackie & Son Ltd, New York, 1992.

PUGLISI, A. *Ab-initio study of X-Ray spectroscopy of molecular ions*. Tese de doutorado, Chemical Physics, Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 2007.

PX5. Manual disponível em: <https://ury1.com/8fqLJ>

RIZZUTTO, M. A.; TABACNIKS, M.; ADDED, N.; BARBOSA, M.; CURADO, J.; SANTOS JR, W.; LIMA, S.; MELO, H.; NEIVA, A. The external beam facility used to characterize corrosion products in metallic statuettes. *Nuclear Instruments & Methods in Physics Research. Section B. Beam Interactions with Materials and Atoms*, v. 240, n.240, p. 549-553, 2005.

RIZZUTTO, M. A.; Tabacniks, M.H.; ADDED, N.; BARBOSA, M. D. L.; CURADO, J.; PASCHOLATI, P. R.; NEVES, G.; LIMA, S. C.; MELO, H. G.; NEIVA, A. C. Pixe externo para análises de objetos de arte e arqueologia. *Revista Brasileira de Arqueometria, Restauração e Conservação*, v. 1, p. 309, 2007.

ROCCO, R. D. F. M.; RIZZUTTO, M.A.; SCHENATTO, J.; BOVOLENTA, J. B. Três mulheres de Massimo Campigli do acervo MAC USP e análises não invasivas: entre figuras femininas e um retrato oculto. *Revista de História da Arte e da Cultura*, Campinas, SP, v. 4, n. 1, p. 4–21, 2023

RODRIGUES, J. C. *Estudos e caracterizações de pinturas de Di Cavalcanti pertencentes a coleções de museus paulistas*. Dissertação de mestrado. Interunidades em Museologia, USP 2022.

RODRIGUEZ, S.H; APPOLONI, C.R.; CAMPOS, P.H.O.V.; GONÇALVES, B.; KAJIYA, E.A.M.; MOLARI, R.; RIZZUTTO, M.A.; WINTER C. Non-Destructive and portable

analyses helping the study and conservation of a Saraceni copper plate painting in the São Paulo museum of art. *Microchemical Journal*, v. 155, 2020.

ROGALSKI, A. History of infrared detectors, *Opto-Electronics Review*, v. 20, n. 3, 2012.

ROHLEDER, J. The history of the chalk. Em *Calcium carbonate, From the Cretaceous Period into the 21 st Century*. Springer, Basel, 2001.

ROSADO, A. História da Arte Técnica e Arqueometria: uma contribuição no processo de autenticação de obras de arte. *19&20*, Rio de Janeiro, v. 3, n. 2, 2008.

ROSADO, A. *História da Arte Técnica: um olhar contemporâneo sobre a práxis das Ciências Humanas e Naturais no estudo de pinturas sobre tela e madeira*. Tese de Doutorado. Escola de Belas Artes da Faculdade Federal de Minas Gerais, 2011.

RSTUDIO. Programa de código livre disponível em: www.rstudio.com/tags/homepage/. Acessado em agosto de 2023.

SHAOWEI, L.; YANPING, L.; RONGXING, Y.; LIWEI, L.; JUNLE, Q. Coherent Anti-Stokes Raman Scattering Microscopy and Its Applications. *Frontiers in Physics*, v. 8, 2020.

SMITH, J. T. Remarks on Rural Scenery. Nathaniel Smith, London, UK, 1797.

STOLS-WITLOX, M. Ground, 1400-1900. Em *Conservation of Easel Paintings*, 2 ed, Routledge, p.162-188, 2020.

STUART, B.H. *Analytical Techniques in Materials Conservation*. John Wiley & Sons Ltd, West Sussex, England, 2007.

TIRELLO, R.A. O caso da destruição das pinturas murais da sede da Fazenda Rialto, Bananal. *Anais do Museu Paulista: História e Cultura Material* v 13 n 2, 2005.

TOLBIN, A.Y.; PUSHKAREV, V.E.; TOMILOVA, L.G.; ZEFIROV, N.S. Threshold concentration in the nonlinear absorbance law. *Physical Chemistry Chemical Physics*, n. :20, 2017.

UCL CHEM. Database de Raman disponível em: <http://www.chem.ucl.ac.uk/resources/raman/>.

VALEUR, B. *Molecular Fluorescence: Principles and Applications*. Weinheim (Federal Republic of Germany), Wiley, 2002.

VALLENCE, C. Symmetry. Open Education Resource (OER) LibreTexts Project, Department of Chemistry, University of Oxford. Disponível em: [LibreTexts.org](https://libretexts.org/).

VAN DRIEL, B.A.; VAN DEN BERG, K.J.; GERRETZEN, J. *et al*. The white of the 20th century: an explorative survey into Dutch modern art collections. *Heritage Science*, v. 6, n. 16, 2018.

- VICINI, L. *Análise multivariada da teoria à prática*. Monografia, Universidade Federal de Santa Maria, 2005.
- VIEIRA, F.; COELHO, L. J. D. Arqueometria: Mirada histórica de una ciencia en desarrollo. *Revista CPC*, São Paulo, n.13, p. 107-133, 2012.
- WEINBERGER, P. Revisiting Louis de Broglie's famous 1924 paper in the Philosophical Magazine. *Philosophical Magazine Letters*, v. 86, n. 7, p. 405–410, 2006.
- WEINER, C. Improved Acquisition of Underdrawings in Oil-Paintings Using IR-Reflectography. Tese, Rochester Institute of Technology, 1998.
- WENZEL, T. Molecular and Atomic Spectroscopy. Open Education Resource (OER) LibreTexts Project, Bates College. Disponível em: LibreTexts.org. Acessado em maio de 2023.
- WHITAKER, M.A.B. The Bohr–Moseley synthesis and a simple model for atomic x-ray energies. *European Journal of Physics*, v. 20, p. 213-220, 1999.
- WOLK, J.L.; FRIMER, A.A. Preparation of Tyrian Purple (6,6'-Dibromoindigo): Past and Present. *Molecules*, v. 15, p. 5473-5508, 2010a.
- WOLK, J.L.; FRIMER, A.A. A Simple, Safe and Efficient Synthesis of Tyrian Purple (6,6'-Dibromoindigo). *Molecules*, v.15, n.8, p. 5561–5580, 2010b.
- WRIGHT, W.D. *The measurement of colour*. The MacMillan Company, New York, 1958.
- XR-100SDD. Manual disponível em: <https://11nq.com/DDPmu>. Acessado em agosto de 2023.
- XRITE. www.xrite.com/categories/calibration-profiling/colorchecker-classic. Acessado em agosto de 2023.
- YOUNG, T. On the theory of light and colours. *Philosophical Transactions, Royal Society*, Londres, 1802.
- ZAJONC, A. *Catching the Light: The Entwined History of Light and Mind*. Oxford University Press, USA, 1995.

Apêndice A - Informações complementares da obra Desembarque

A.1. Descrição dos pontos de medição espectroscópica

Ponto	Posição medida – detalhe	Ponto	Posição medida – detalhe
P1	amarelo nuvem	P42	amarelo penas cabeça
P2	azul entre nuvens	P43	verde claro árvores
P3	cinza na nuvem	P44	verde escuro folhas
P4	azul entre nuvens	P45	pinceladas verde
P5	branco bandeira	P46	verde claro entre galhos
P6	rosa vela	P47	verde escuro folhas
P7	vermelho cruz - vela	P48	folha vermelha mata
P8	ponta da âncora (azulado)	P49	pena vermelha lança
P9	marrom vela	P50	penas amarelas cabeça
P10	vermelho vinho chapéu	P51	cabelo marrom escuro
P11	verde claro camiseta	P52	bege costas
P12	roxo ombro casaco	P53	cabelo preto criança
P13	azul chapéu	P54	penas vermelhas
P14	verde ombro remador	P55	penas vermelhas lança
P15	marrom ocre toca remador	P56	pele bege/laranja
P16	preto (verde escuro) manga remador	P57	areia branca
P17	cinza armadura	P58	areia bege
P18	rosa pena capacete	P59	azul/verde água
P19	vermelho escuro blusa	P60	sombra das pedras
P20	marrom sombra pescoço	P61	azul claro mar
P21	azul roupa Pedro Álvares	P62	água espirrando (espuma mar) branco
P22	linha amarela (saco de tesouros)	P63	marrom escuro pedra
P23	branco bandeira	P64	bege areia
P24	azul claro céu	P65	cinza pedra
P25	rosa montanhas do fundo	P66	verde limo pedra
P26	bege ombro indígena	P67	marrom barco
P27	penas amarelas claras	P68	amarelo calça
P28	penas azuis	P69	vermelho vestimenta homem barco
P29	penas vermelhas	P70	azul esverdeado homem barco
P30	penas amarelas alaranjadas	P71	marrom barco (casco) embaixo
P31	pele alaranjada	P72	marrom remo
P32	marrom penas	P73	amarelo pena homem nadando
P33	bege pele	P74	pincelada verde/azul pedra
P34	marrom pele	P75	“A” de Pereira - assinatura
P35	azul esverdeado - mata	P76	ao lado de P75 - marrom
P36	verde escuro mata	P77	“A” de Oscar - assinatura
P37	verde árvore fundo	P78	base de preparação - lateral
P38	cinza pedra	P79	base de preparação - embaixo de P78
P39	verde escuro/preto pedra	P80	chapéu rosa P. Álvares Cabral
P40	verde escuro/preto pedra + raso	P81	morro rosa fundo
P41	azul pedra	P82	roupa rosa P. Álvares Cabral

A.2. Gráficos de barras de contagens de FRX adicionais

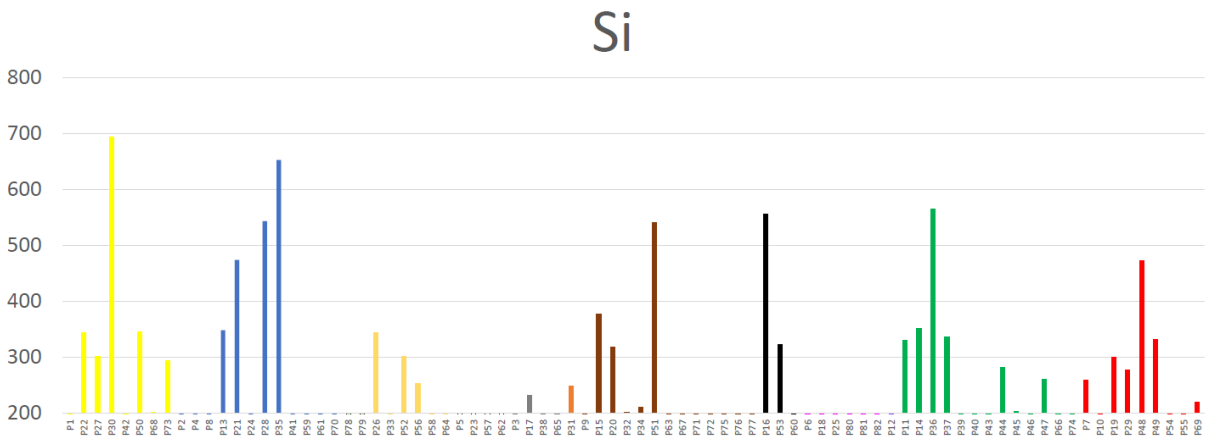


Figura A1: Gráfico de barras de contagens de FRX de Si para a obra Desembarque, de OPS.

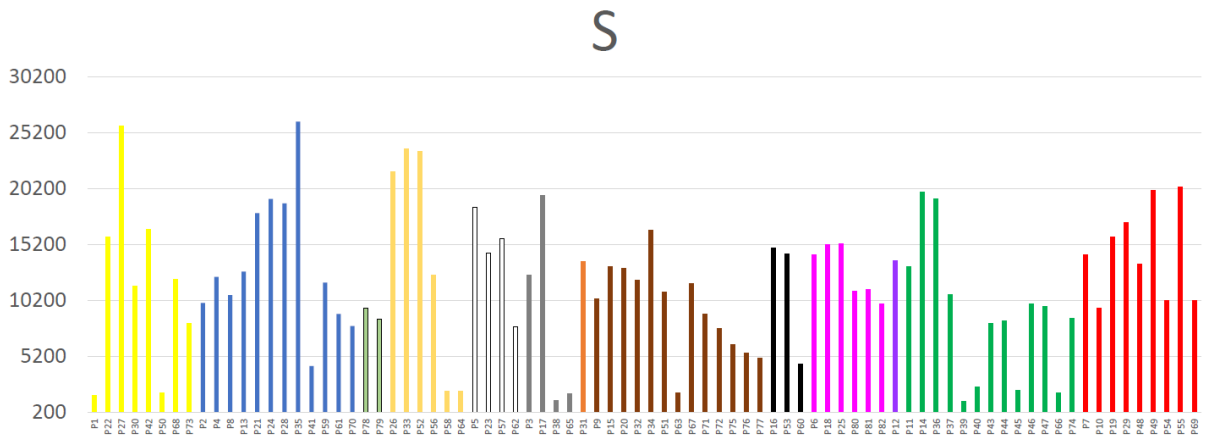


Figura A2: Gráfico de barras de contagens de FRX de S para a obra Desembarque, de OPS.

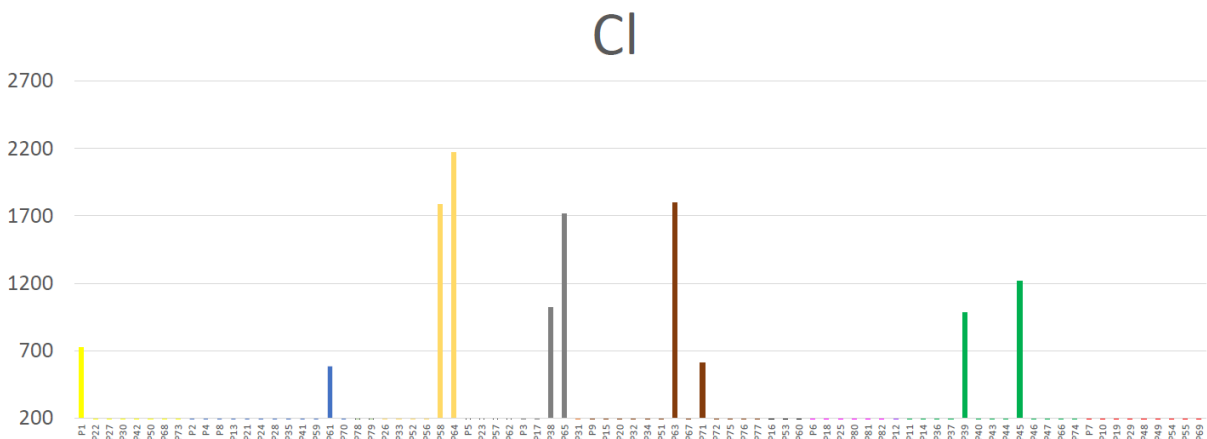


Figura A3: Gráfico de barras de contagens de FRX de Cl para a obra Desembarque, de OPS.

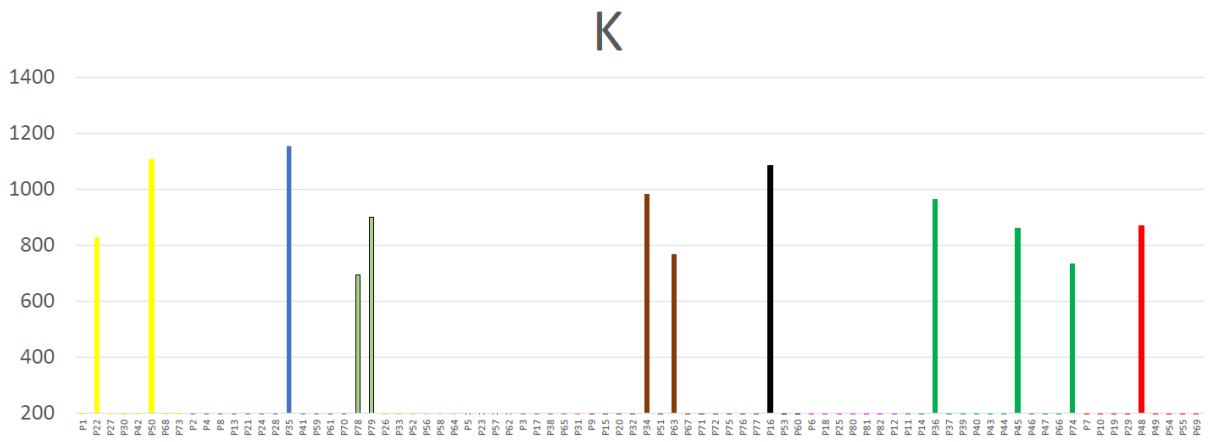


Figura A4: Gráfico de barras de contagens de FRX de K para a obra Desembarque, de OPS.

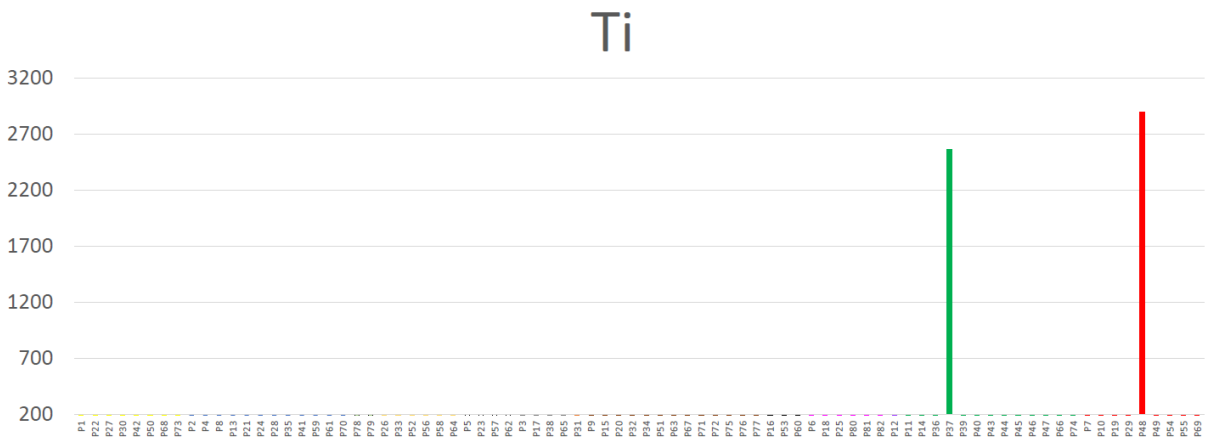


Figura A5: Gráfico de barras de contagens de FRX de Ti para a obra Desembarque, de OPS.

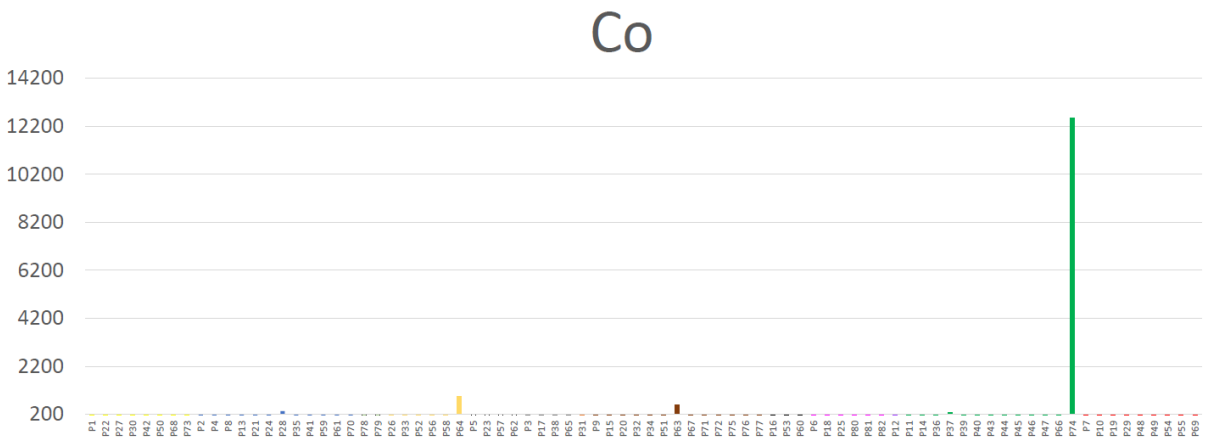


Figura A6: Gráfico de barras de contagens de FRX de Co para a obra Desembarque, de OPS.

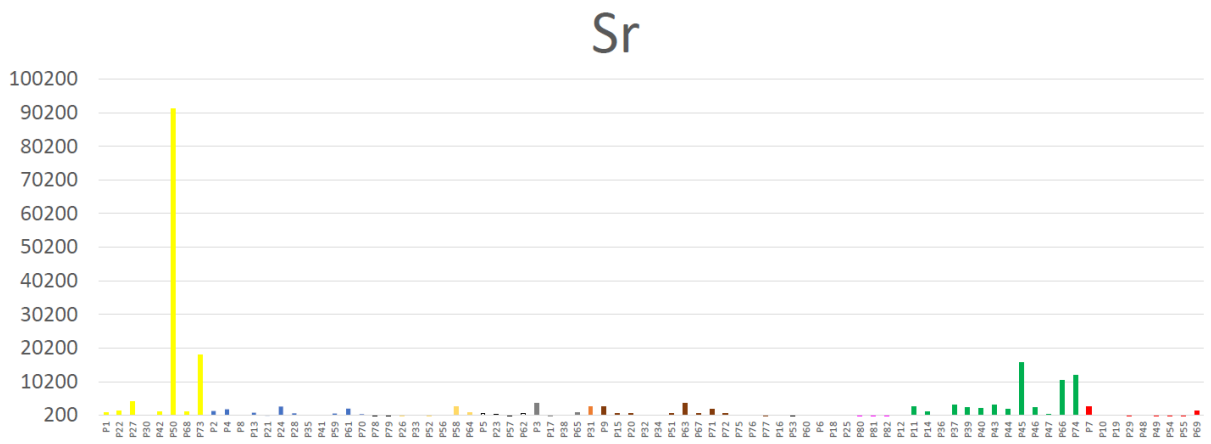


Figura A7: Gráfico de barras de contagens de FRX de Sr para a obra Desembarque, de OPS.

Apêndice B - Gráficos de barras complementares da obra Fundação

B.1. Descrição dos pontos de medição espectroscópica

Ponto	Posição medida – detalhe	Ponto	Posição medida – detalhe
P1	Verde claro folhagem Q superior	P32	Bege do chão
P2	Marrom escuro caula Q superior	P33	Roxo - sombra no chão
P3	Palha ocre limpo Q sup	P34	Pena laranja
P4	Pincelada preta Q sup	P35	Pena vermelha
P5	Verde claro folha copa árvore Q sup	P36	Verde claro folhagem
P6	Azul do céu (folhas em baixo)	P37	Verde escuro folhagem
P7	Azul do céu	P38	Marrom terracota
P8	Branco puro da nuvem	P39	Rosinha do tronco caído
P9	Cinza na nuvem	P40	Pena azul puro
P10	Azul claro céu - acima da cena central	P41	Pincelada vermelho puro
P11	Pincelada roxa - tenda	P42	Azul pena - saia
P12	Branco brilhoso no topo da tenda	P43	Preto do cabelo
P13	Roxo no altar	P44	Cinza - saia da batina
P14	Branco brilhoso - batina	P45	Pena amarela
P15	Azul da roupa - homem em pé	P46	Bege - saia
P16	Rosa da vestimenta - mulher	P47	Pele tom ocre/laranja
P17	Branco brilhoso - batina	P48	Sombra rosa no chão
P18	“Branco” na sombra - batina	P49	Folha verde pura
P19	Amarelo ocre - faixa do padre	P50	Sombra roxa no chão
P20	“Branco” na sombra - batina	P51	Pena rosa clara
P21	Preto na batina - centro	P52	Pena amarela - flecha
P22	Preto an batina - centro	P53	Flor vermelha - adorno na orelha
P23	Rosa/vinho - faixa do padre	P54	Flor amarela - adorno na orelha
P24	Folha amarelo ocre	P55	Ocre/laranja - pele do índio
P25	Verde escuro - folhas	P56	Bege/rosa - pele com luz
P26	Verde escuro - folhas	P57	Cinza - cabelo
P27	Marrom escuro - cabelo	P58	Pena vermelha - adorno da cabeça
P28	Bege - pele índio	P59	Folha amarela no chão
P29	Cabelo preto	P60	“L” de Silva - assinatura
P30	Costas índio - ocre/laranja	P61	Logo abaixo de P60
P31	Bege do chão	P62	Base de preparo? (perda de policromia)

B.2. Gráficos de barras de contagens de FRX adicionais

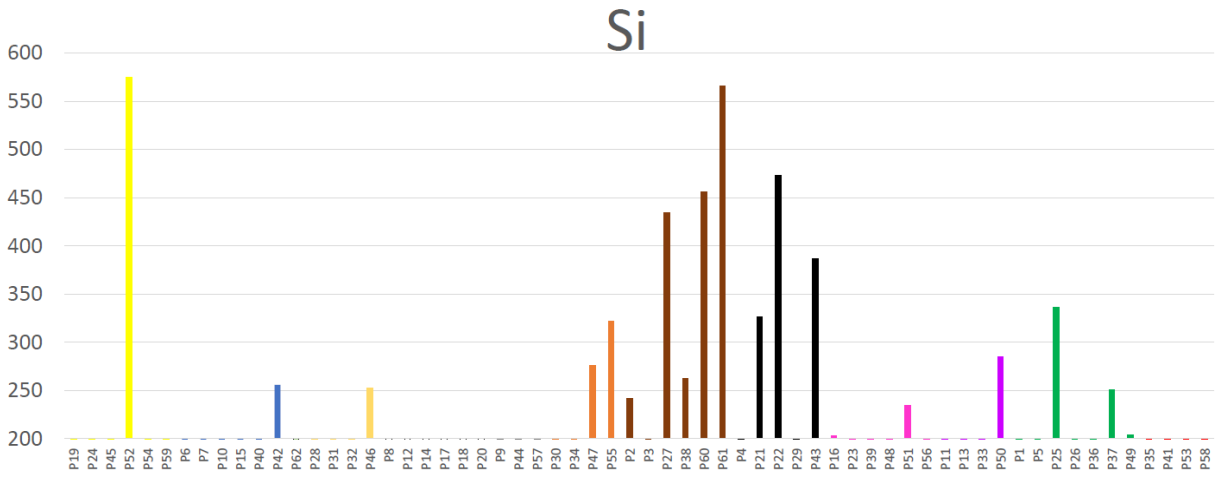


Figura B1 - Gráfico de barras de contagens de FRX de Si para a obra Fundação, de OPS.

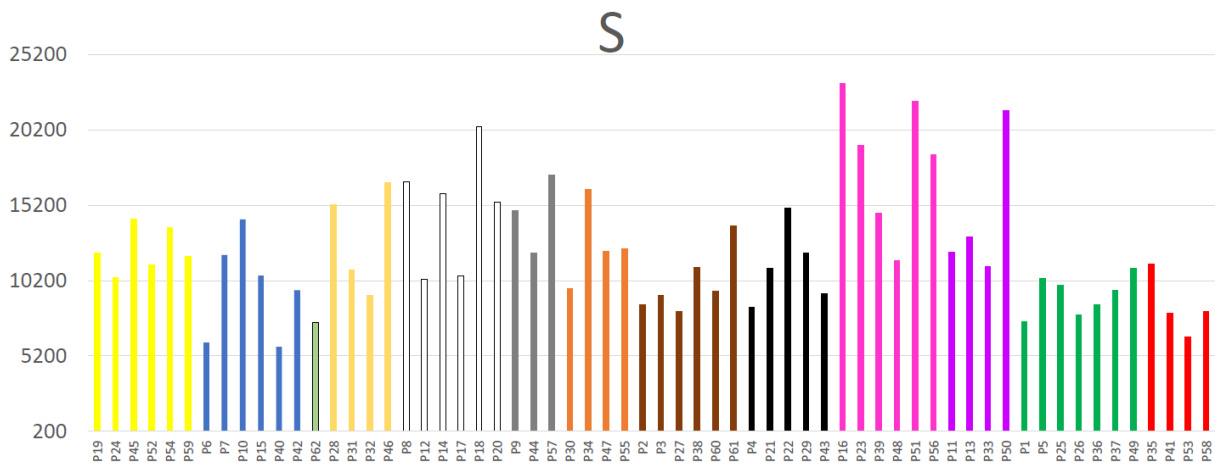


Figura B2 - Gráfico de barras de contagens de FRX de S para a obra Fundação, de OPS.

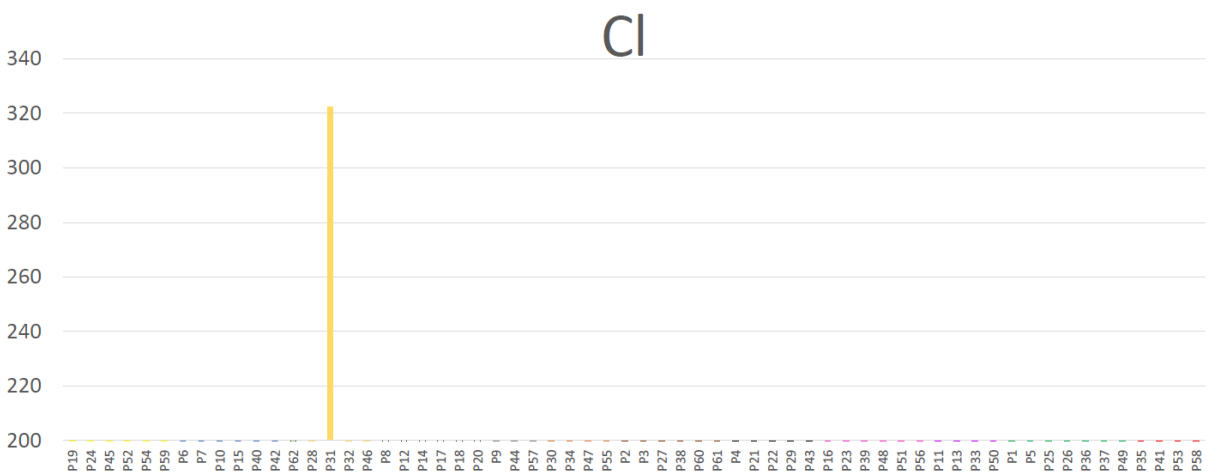


Figura B3 - Gráfico de barras de contagens de FRX de Cl para a obra Fundação, de OPS.

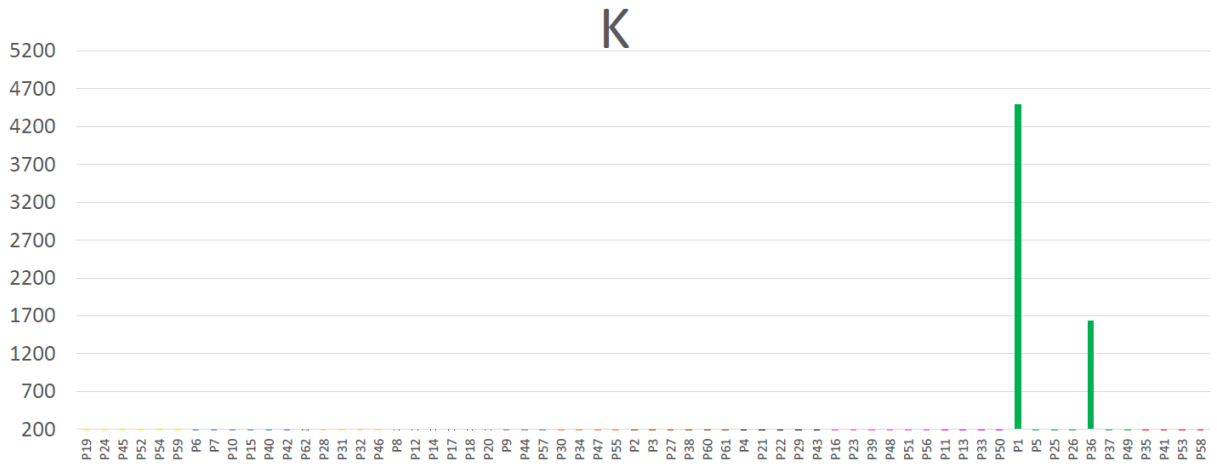


Figura B4 - Gráfico de barras de contagens de FRX de K para a obra Fundação, de OPS.

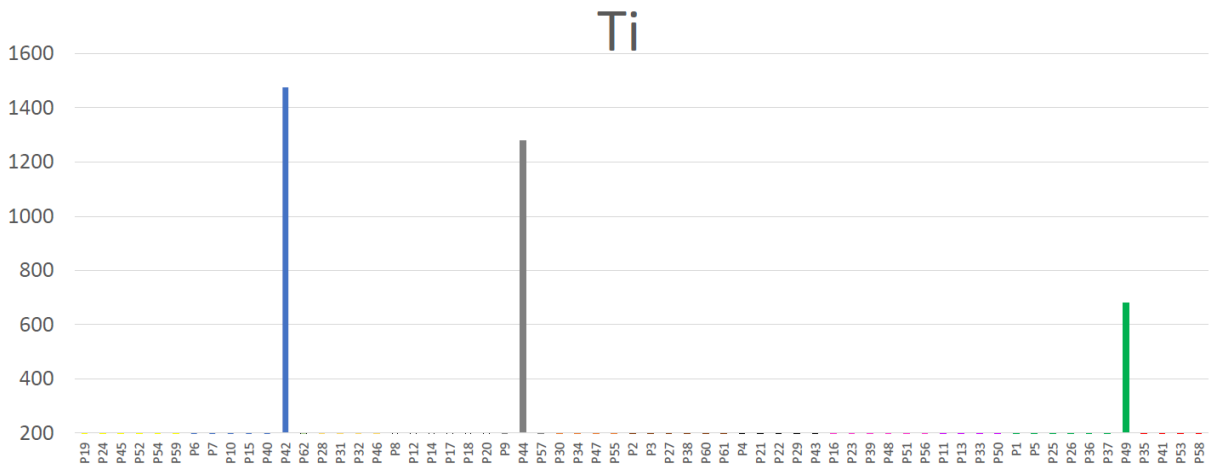


Figura B5 - Gráfico de barras de contagens de FRX de Ti para a obra Fundação, de OPS.

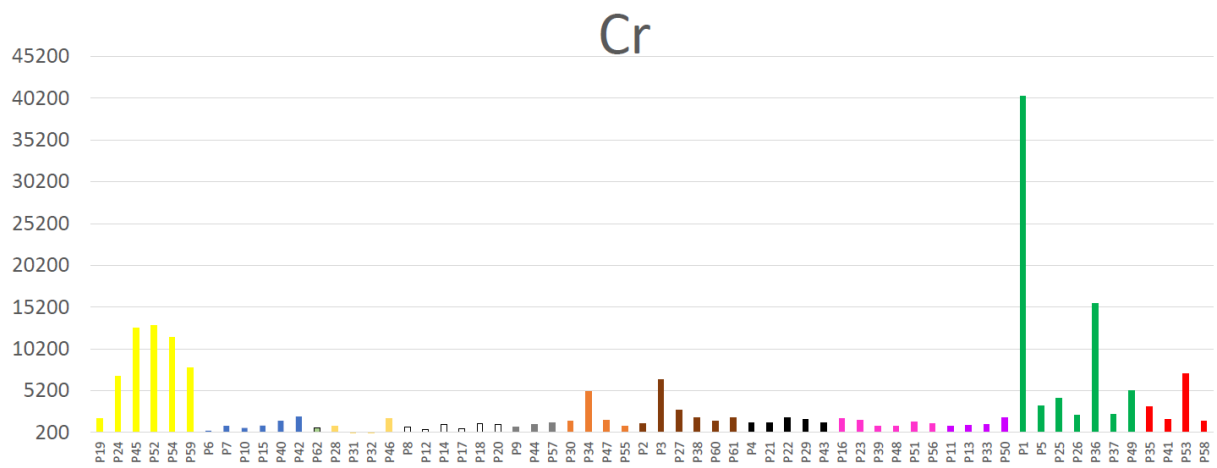


Figura B6 - Gráfico de barras de contagens de FRX de Cr para a obra Fundação, de OPS.

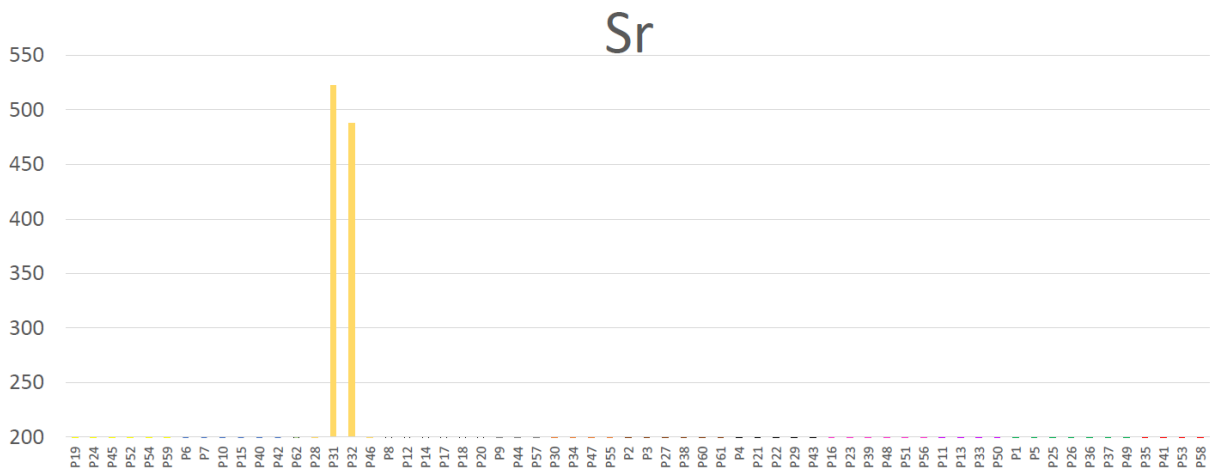


Figura B6 - Gráfico de barras de contagens de FRX de Sr para a obra Fundação, de OPS.

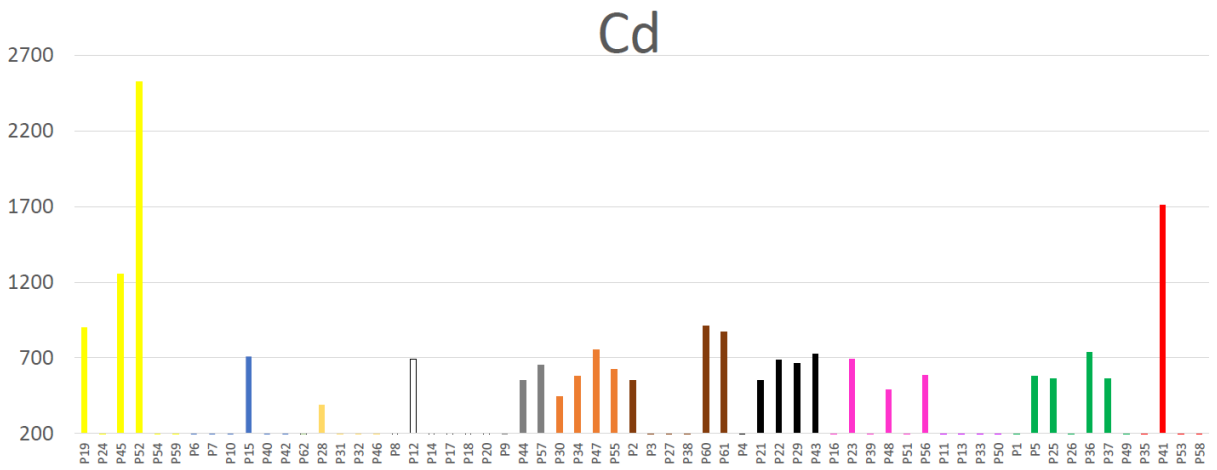


Figura B7 - Gráfico de barras de contagens de FRX de Cd para a obra Fundação, de OPS.

Apêndice C - Gráficos de barras complementares da obra Fragata

C.1. Descrição dos pontos de medição espectroscópica

Ponto	Posição medida – detalhe	Ponto	Posição medida – detalhe
P1	Ponto debaixo do “S” - assinatura	P44	Pincelada amarelo forte longa
P2	Região rosa acima do C	P45	Branco gravata/blusa
P3	Azul claro manga	P46	Azul camiseta homem escorado
P4	Azul claro céu - sup extrema esq	P47	Verde claro manga
P5	Amarelo claro nuvem - sup ext esq	P48	Verde + médio
P6	Região com base de preparação	P49	Verde escuro
P7	Azul muito claro - su’p ext esq	P50	Vela azul barco
P8	Azul da fivela dos cabos	P51	Vela branca
P9	Azul puro da fivela	P52	Verde manga
P10	Nuvem amarela	P53	Azul claro
P11	Nuvem amarela pastosa	P54	Azul escuro
P12	Região com base de preparação	P55	Amarelo franja
P13	Nuvem amarela abaixo do P12	P56	Verde azulado cinto forte
P14	Brilho amarelo - prego do mastro	P57	Verde azulado cinto claro
P15	Mancha azul no topo do mastro	P58	Vermelho, HgS
P16	Pincelada verde no topo do mastro	P59	Pena branca chapéu
P17	Pincelada laranja - topo do mastro	P60	Azul escuro marinheiro ext esq
P18	Azul claro céu - 5° linha da rede	P61	Pincelada azul diferente - mar ext esq
P19	Marrom mastro	P62	Azul claro logo abaixo P61
P20	Azul céu entre vela e haste	P63	Branco perna
P21	Pincelada bege na vela	P64	Vermelho adorno roupa marinheiro
P22	Bege amarelado na vela	P65	Azul puro cap marinheiro
P23	Amarelo na haste	P66	Amarelo da fivela do cap
P24	Ponto azul da rede - próx haste	P67	Bege da testa - ao lado de P65
P25	Nuvem amarela (alinhado c/ mão DP)	P68	Branco da meia
P26	Azul do céu	P69	Preto da fivela - abaixo de P68
P27	Azul escuro nuvem	P70	Preto do outro sapato
P28	Região com base de preparação	P71	Pincelada laranja - pescoço
P29	Rosto negro ext. direita	P72	Corda - branco puro
P30	Branco puro cartola	P73	Brilho amarelo haste metálica
P31	Pena vermelha - homem fundo	P74	Chão - bege
P32	Amarelo adorno chapéu	P75	Branco puro da corda
P33	Vermelho orelha, HgS	P76	Amarelo puro haste metálica
P34	Pena vermelha	P77	Brilho branco c/ amarelo haste metálica
P35	Amarelo testa - homem fundo	P78	Preto pé
P36	Pincelada azul clara	P79	Marrom entre as pernas
P37	Bochecha D Pedro - vermelho	P80	Branco perna - ao lado de P79
P38	Azul chapéu D Pedro	P81	Laranja do leme (?)
P39	Vermelho cinturão D Pedro	P82	Bege estrutura do canhão (rosinha)
P40	Amarelo esverdeado D Pedro farda	P83	Rosinha estrutura do canhão
P41	Azul intenso manga homem escorado mastro	P84	Pincelada laranja/vermelha - leme
P42	Preto cartola	P85	Risco azul - roda do canhão
P43	Cinza braço casaco		

C.2. Gráficos de barras de contagens de FRX adicionais

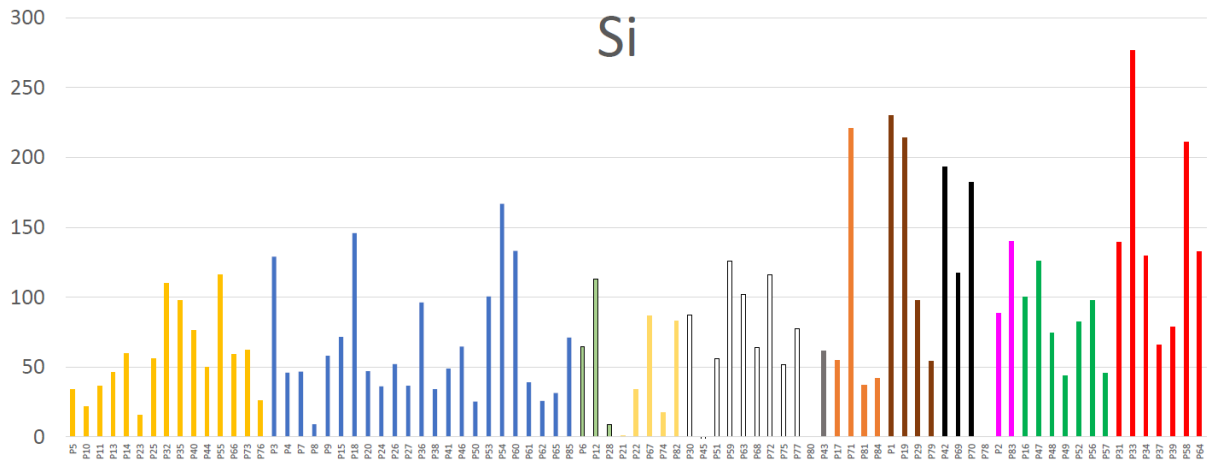


Figura C1 - Gráfico de barras de contagens de FRX de Si para a obra Fragata, de OPS.

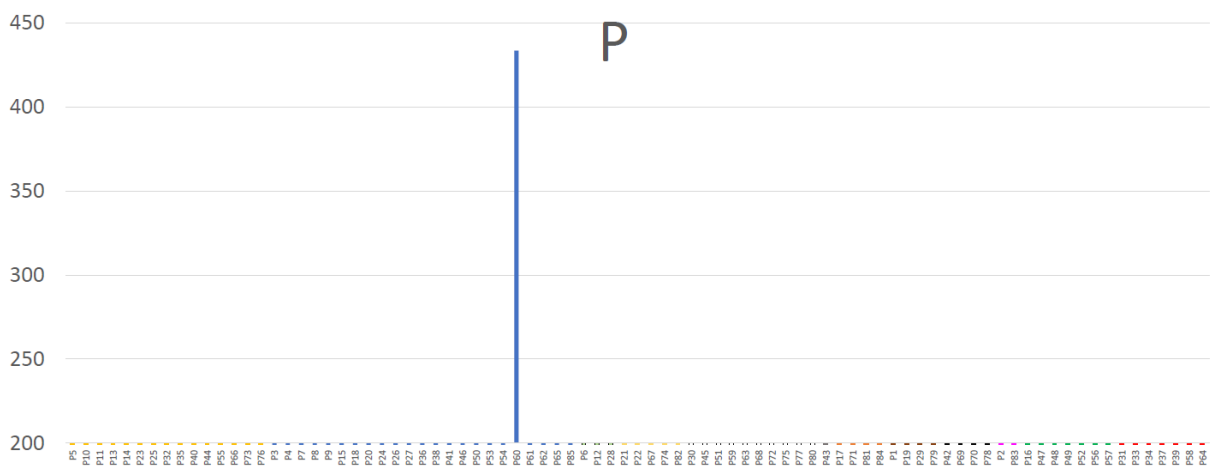


Figura C2 - Gráfico de barras de contagens de FRX de P para a obra Fragata, de OPS.

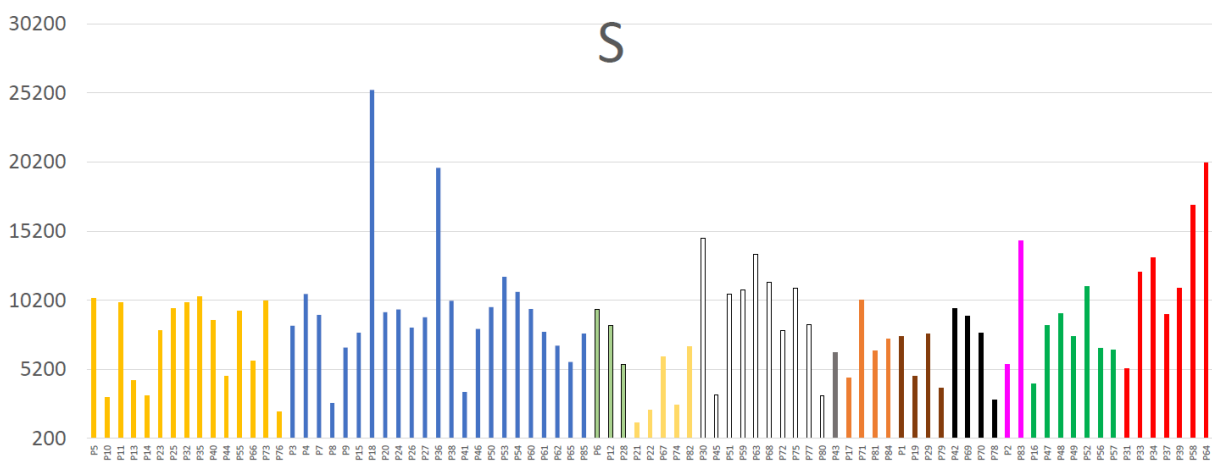


Figura C3 - Gráfico de barras de contagens de FRX de S para a obra Fragata, de OPS.

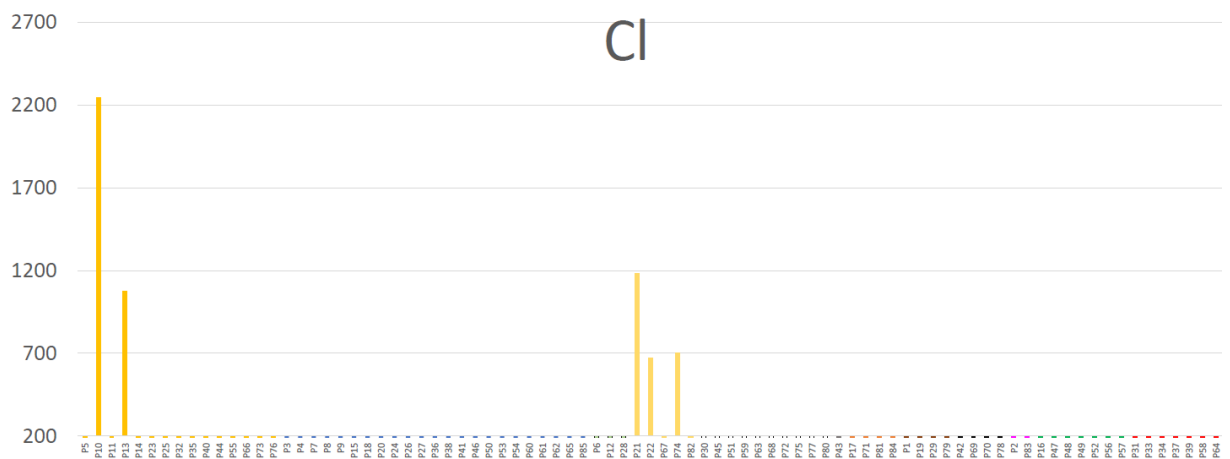


Figura C4 - Gráfico de barras de contagens de FRX de CI para a obra Fragata, de OPS.

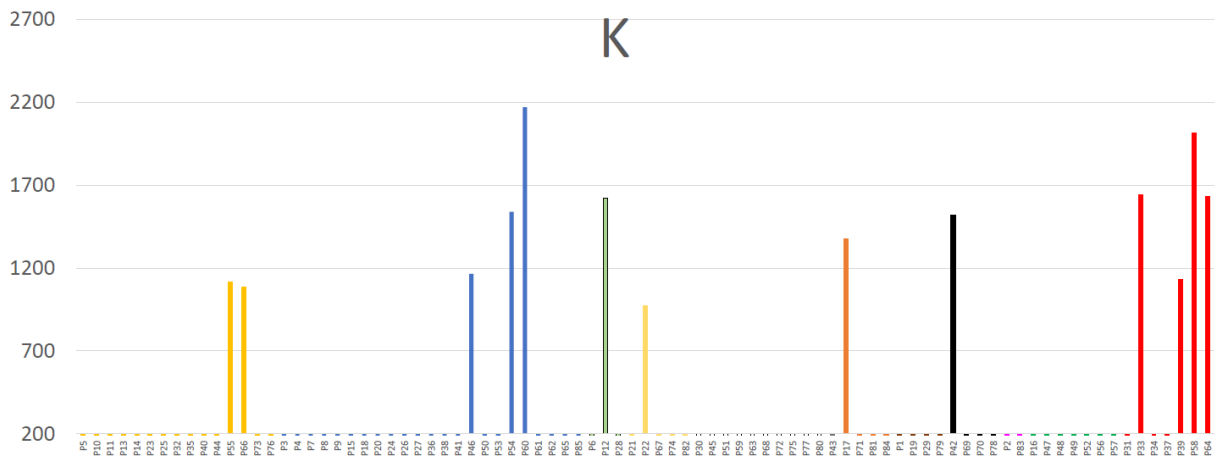


Figura C5 - Gráfico de barras de contagens de FRX de K para a obra Fragata, de OPS.

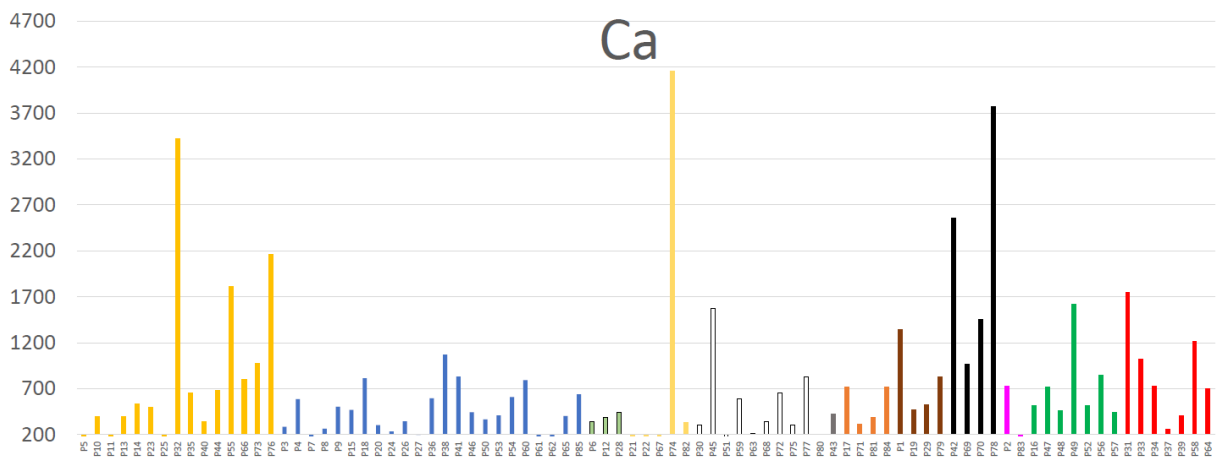


Figura C6 - Gráfico de barras de contagens de FRX de Ca para a obra Fragata, de OPS.

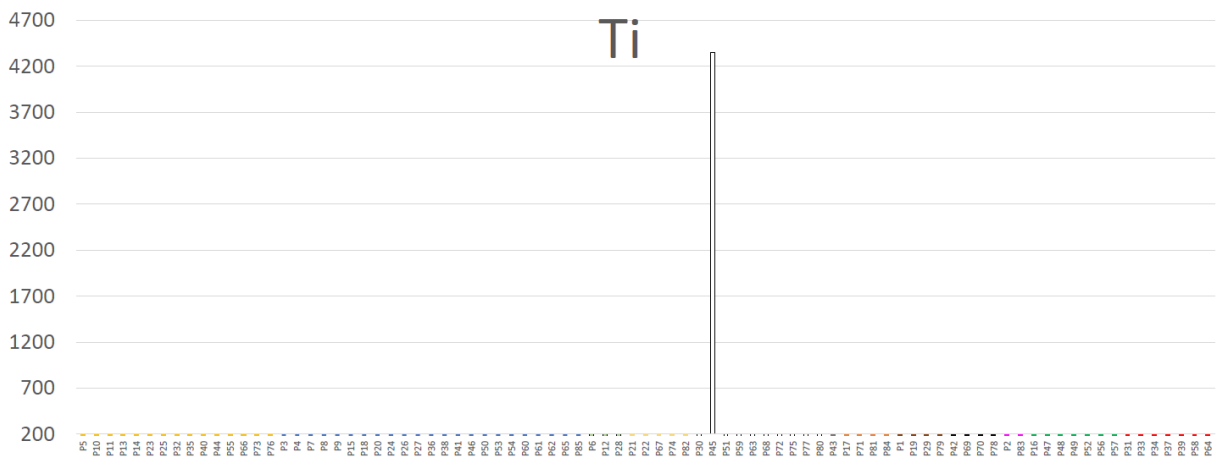


Figura C7 - Gráfico de barras de contagens de FRX de Ti para a obra Fragata, de OPS.

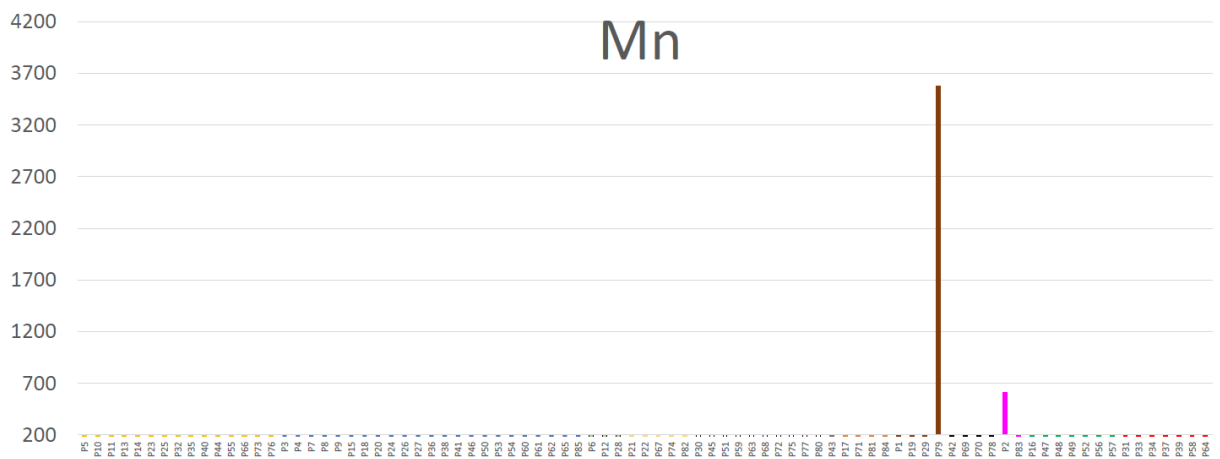


Figura C8 - Gráfico de barras de contagens de FRX de Mn para a obra Fragata, de OPS.

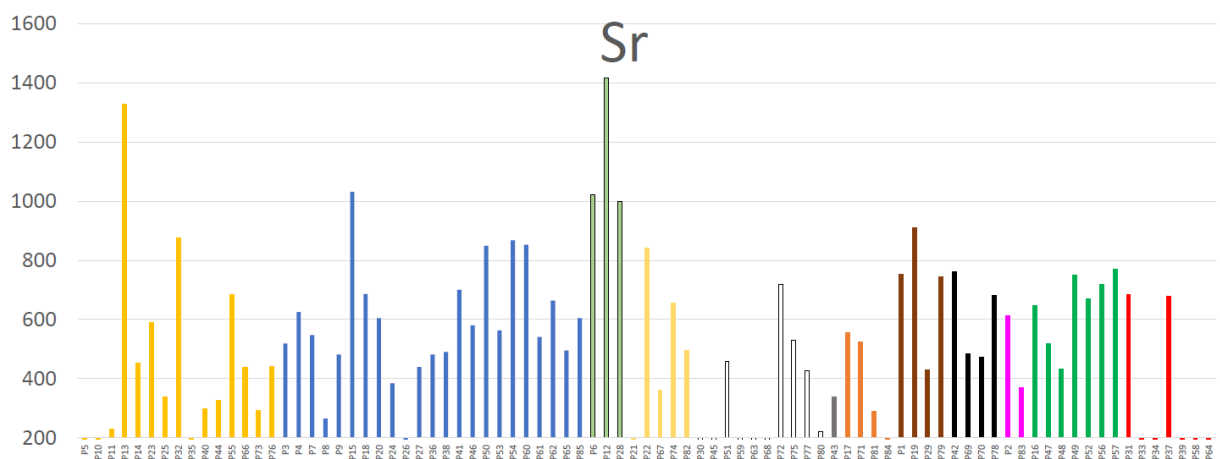


Figura C9 - Gráfico de barras de contagens de FRX de Sr para a obra Fragata, de OPS.

Apêndice D - Gráficos de barras complementares da obra Corte

D.1. Descrição dos pontos de medição espectroscópica

Ponto	Posição medida – detalhe	Ponto	Posição medida – detalhe
P1	parte de baixo “O” - assinatura	P45	marrom casaco
P2	parte de baixo “L” - assinatura	P46	preto risco na blusa
P3	pincelada amarela cadeira	P47	lilás degrau
P4	azul roupa padre	P48	azul escuro manga
P5	azul claro - roupa padre	P49	sombra do pé vermelha
P6	azul escuro/preto	P50	preto na calça
P7	branco base de preparação	P51	azul escuro túnica
P8	preto ao lado de P7	P52	amarelo cruz
P9	branco da camisa	P53	azul/verde ombro
P10	verde casaco	P54	cinta vermelha
P11	blush rosto	P55	pincelada azul puro - casaco
P12	colarinho branco	P56	marrom jaqueta fundo
P13	preto do cabelo	P57	marrom avermelhado cortina
P14	marrom casaco gola	P58	verde piscina cortina/janela
P15	pincelada laranja casaco	P59	azul acinzentado parede/janela
P16	marrom casaco capa	P60	verde cortina central
P17	brilho amarelo cadeira	P61	azul próximo trono
P18	rosa	P62	amarelo trono
P19	azul sobre rosa	P63	vermelho cortina
P20	amarelo sobre rosa	P64	verde farda
P21	vermelho manga	P65	rosa da cortina
P22	pele mão	P66	azul parede prox. canto sala
P23	pincelada verde	P67	rosa cortina final
P24	violeta degrau	P68	azul parede final
P25	laranja com violeta/rosa	P69	azul escuro acinzentado
P26	marrom claro mesa	P70	vela branca candelabro
P27	marrom mesa	P71	ponto azul - candelabro
P28	colarinho casaco azul	P72	brilho amarelo na cortina
P29	branco da camiseta	P73	pincelada lilás na cortina
P30	pincelada amarela	P74	vermelho cortina central
P31	verde manga casaco	P75	pincelada amarela - cortina trono
P32	azul puro na manga	P76	pincelada verde densa - trono
P33	amarelo adorno ombro	P77	base de preparação - candelabro
P34	bege jaqueta	P78	laranja/marrom cortina trono
P35	vermelho gola jaqueta	P79	marrom moldura quadro trono
P36	bege cadeira	P80	marrom no castiçal na parede
P37	amarelo claro cadeira	P81	parede azul clara
P38	marrom	P82	ponto verde - candelabro
P39	azul	P83	ponto azul - candelabro
P40	verde claro - ao lado de P39	P84	azul parede
P41	branco camisa	P85	marrom castiçal
P42	amarelo adornos manga	P86	azul esverdeado claro
P43	preto do olho	P87	vermelho cortina
P44	bochecha rosa	P88	branco de preparação

D.2. Gráficos de barras de contagens de FRX adicionais

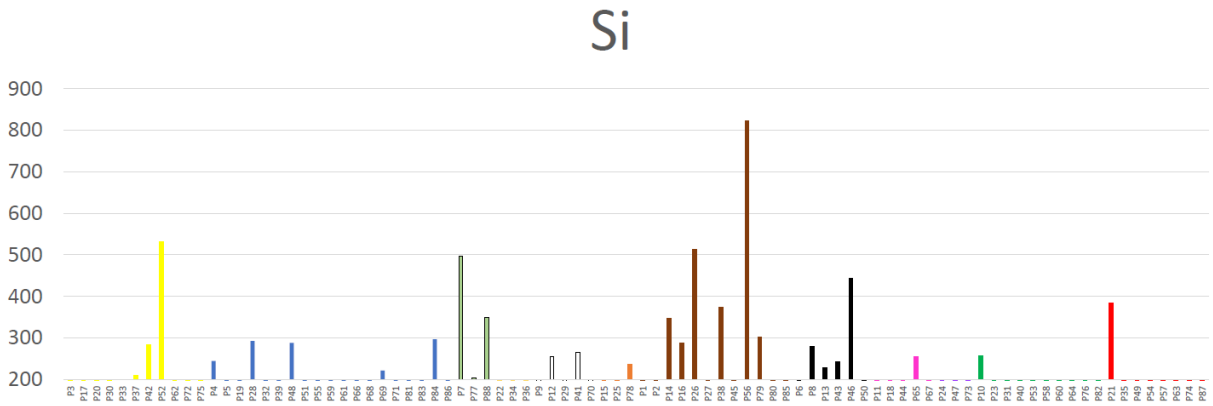


Figura D1 - Gráfico de barras de contagens de FRX de Si para a obra Corte, de OPS.

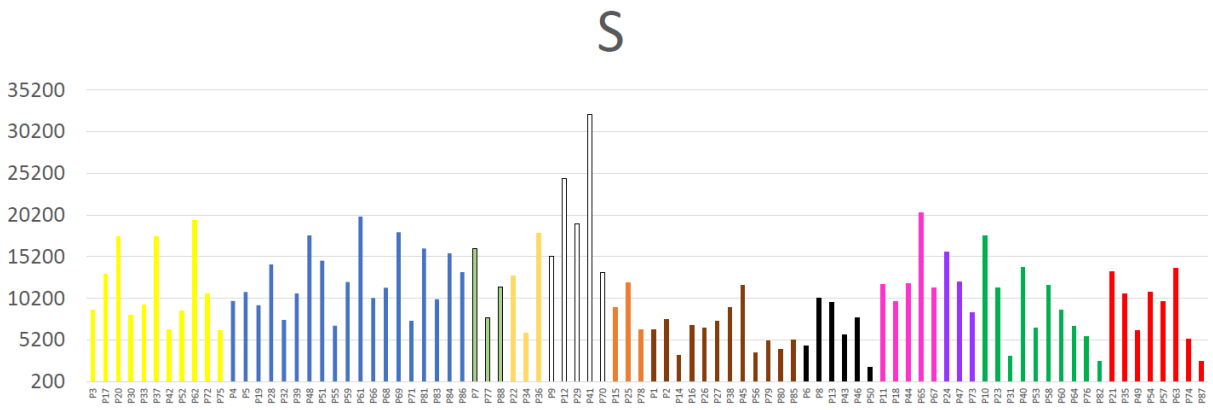


Figura D2 - Gráfico de barras de contagens de FRX de S para a obra Corte, de OPS.

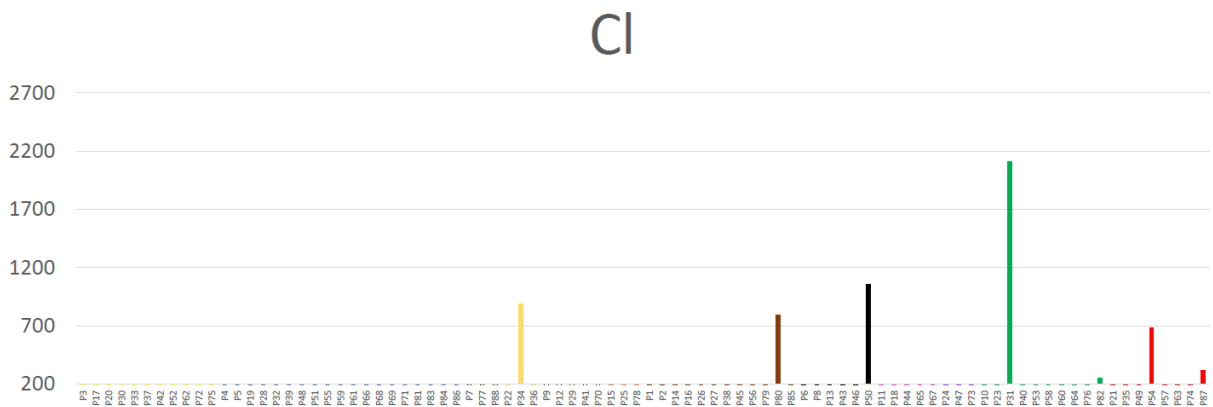


Figura D3 - Gráfico de barras de contagens de FRX de Cl para a obra Corte, de OPS.

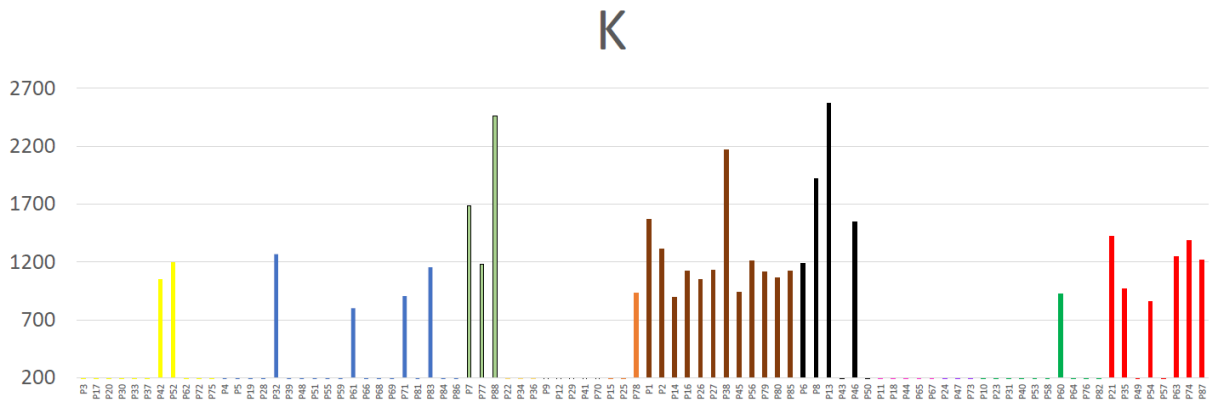


Figura D4 - Gráfico de barras de contagens de FRX de K para a obra Corte, de OPS.

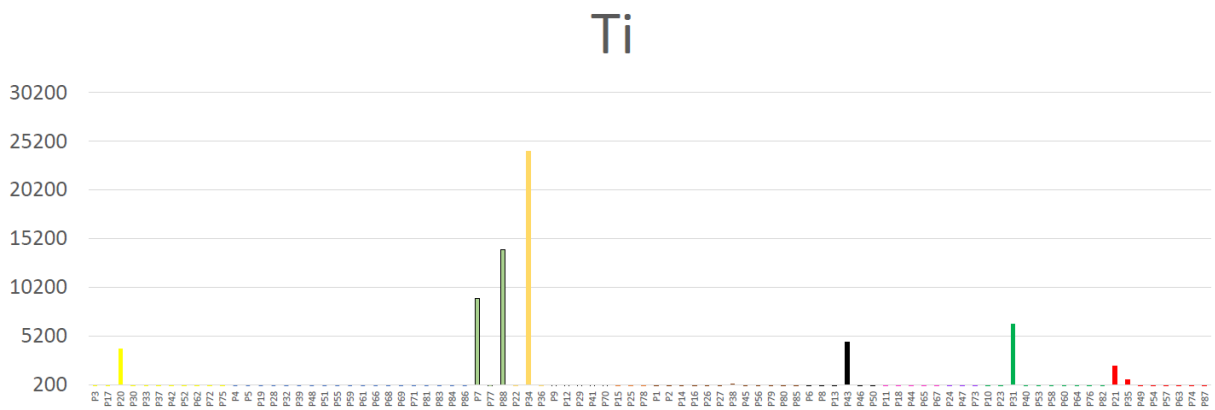


Figura D5 - Gráfico de barras de contagens de FRX de Ti para a obra Corte, de OPS.

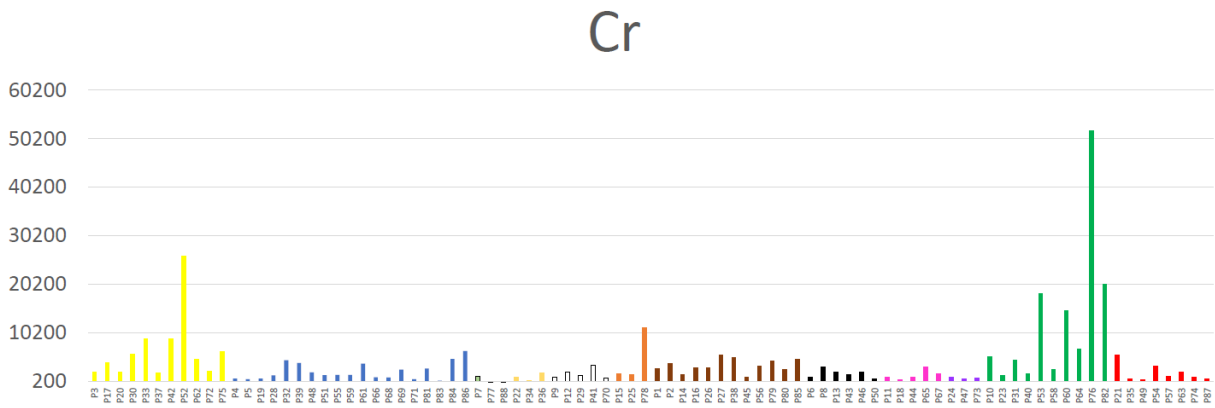


Figura D6 - Gráfico de barras de contagens de FRX de Cr para a obra Corte, de OPS.

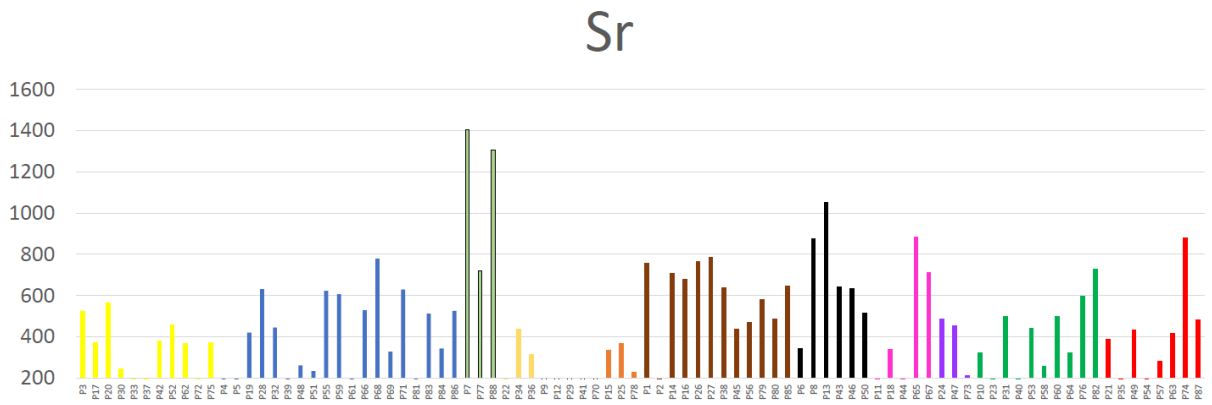


Figura D7 - Gráfico de barras de contagens de FRX de Sr para a obra Corte, de OPS.

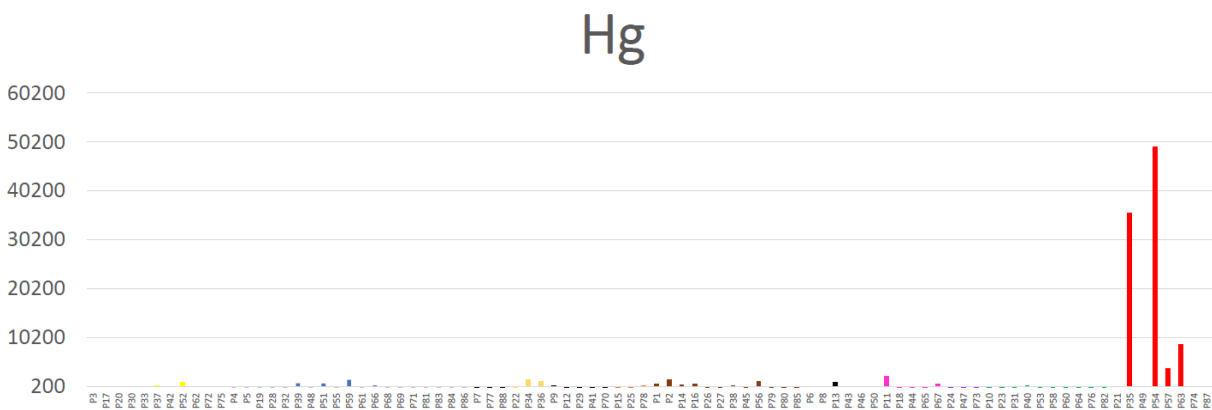


Figura D8 - Gráfico de barras de contagens de FRX de Hg para a obra Corte, de OPS.

Apêndice E - Gráficos de ACP complementares

E.1. ACP dos pontos amarelos

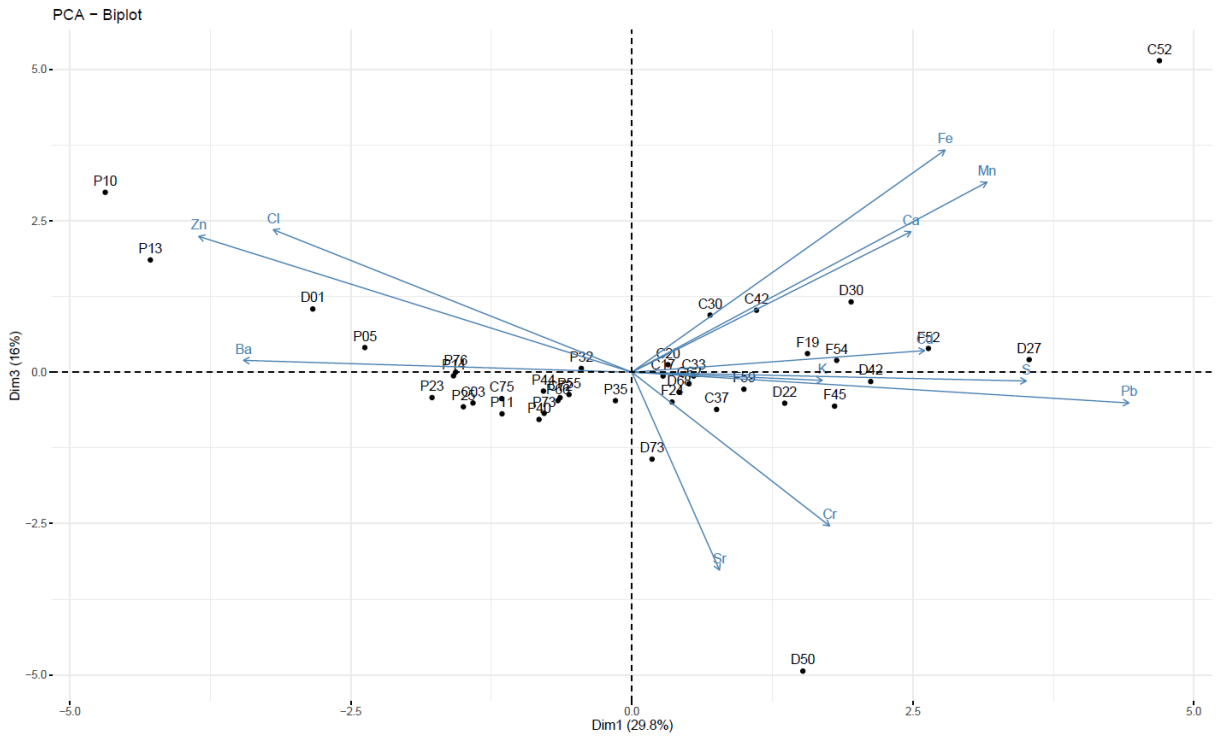


Figura E1 - Gráfico de ACP dos primeiro e terceiro CP para os pontos amarelos das obras de OPS.

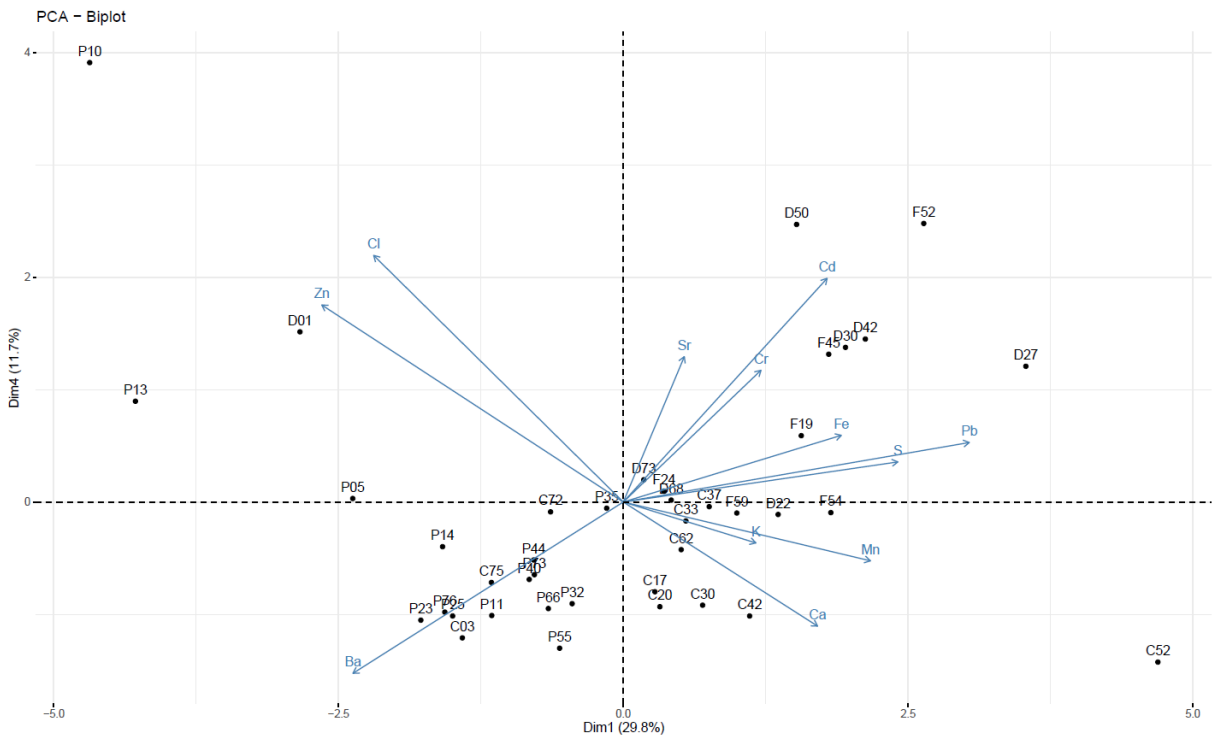


Figura E2 - Gráfico de ACP dos primeiro e quarto CP para os pontos amarelos das obras de OPS.

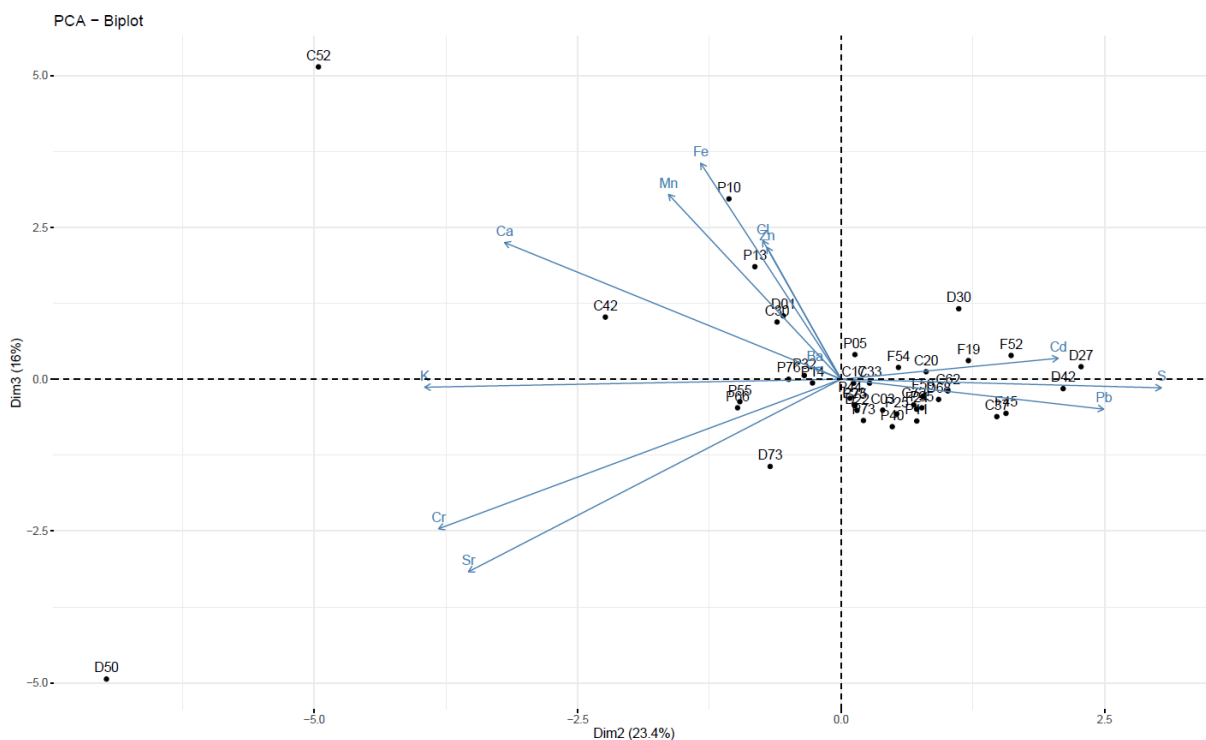


Figura E3 - Gráfico de ACP dos segundo e terceiro CP para os pontos amarelos das obras de OPS.

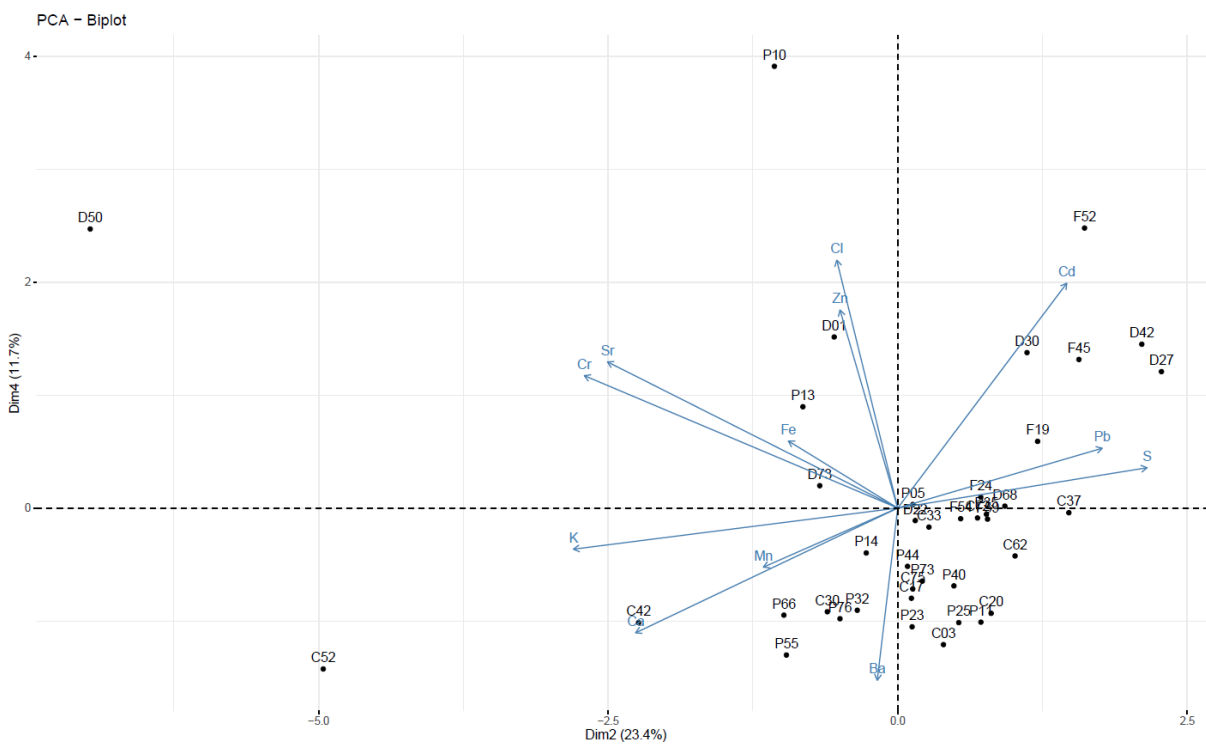


Figura E4 - Gráfico de ACP dos segundo e quarto CP para os pontos amarelos das obras de OPS.

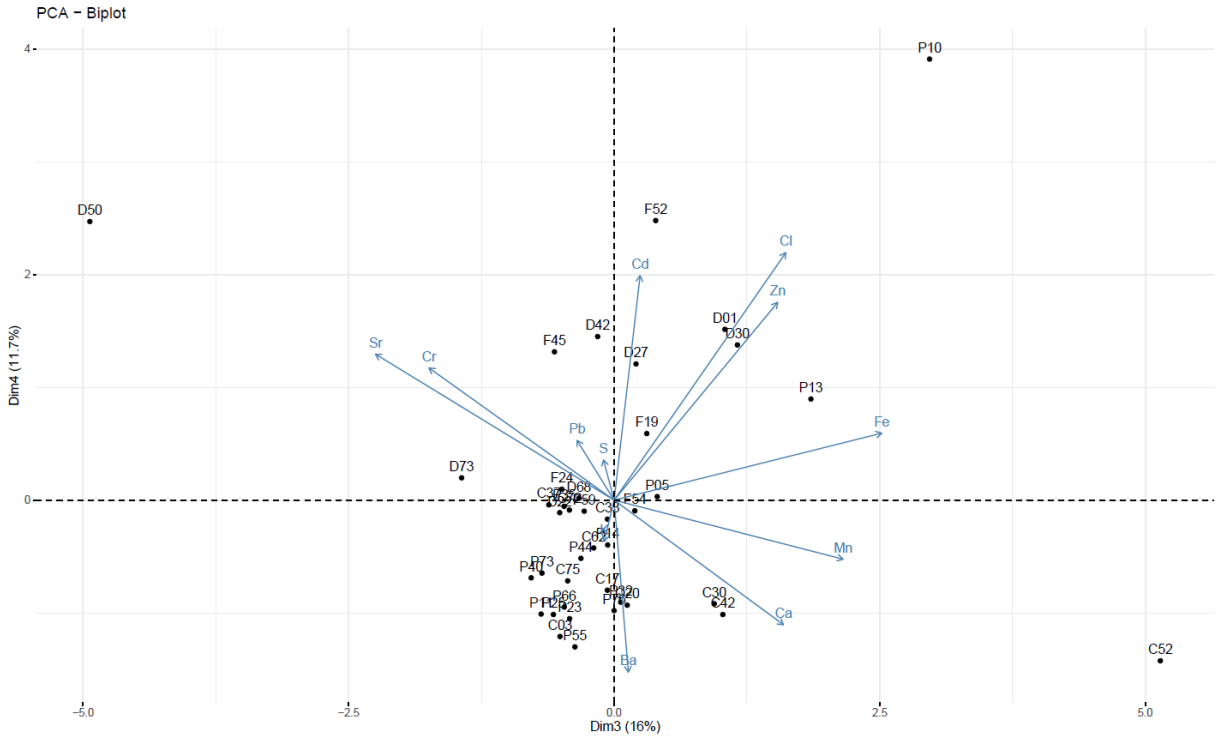


Figura E5 - Gráfico de ACP dos terceiro e quarto CP para os pontos amarelos das obras de OPS.

E.2. ACP dos pontos vermelhos

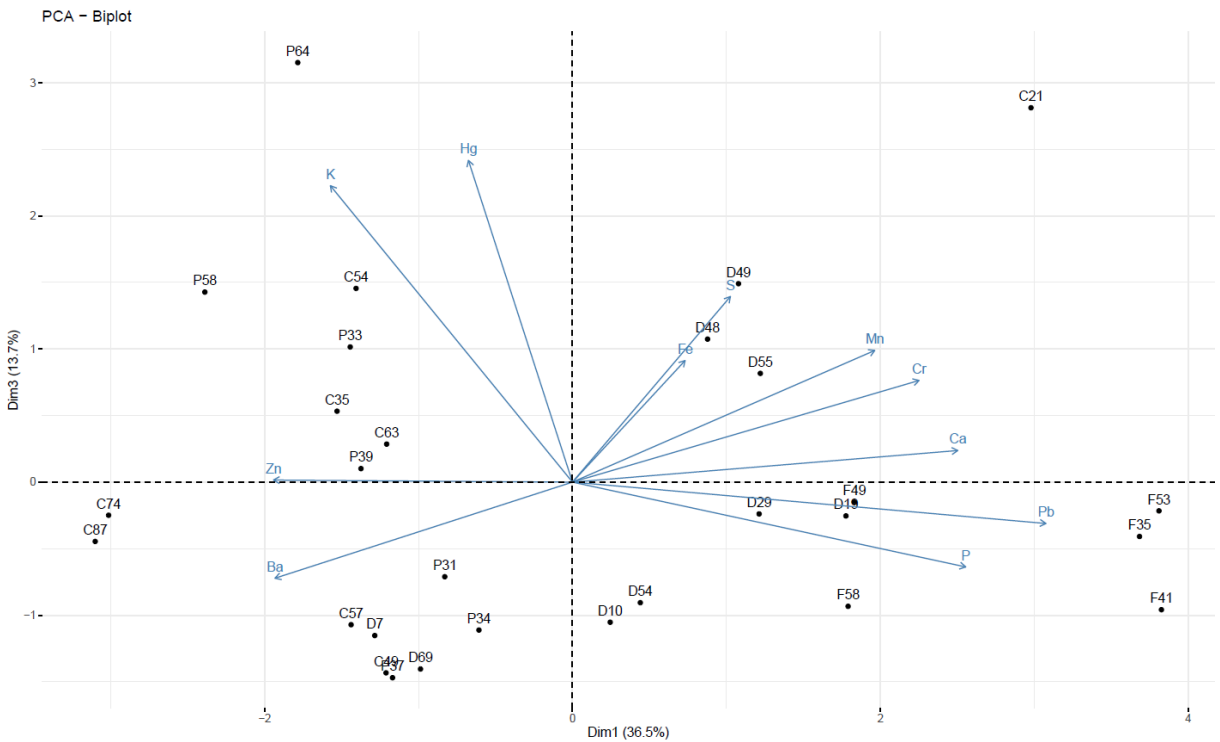


Figura E6 - Gráfico de ACP dos primeiro e terceiro CP para os pontos vermelhos das obras de OPS.

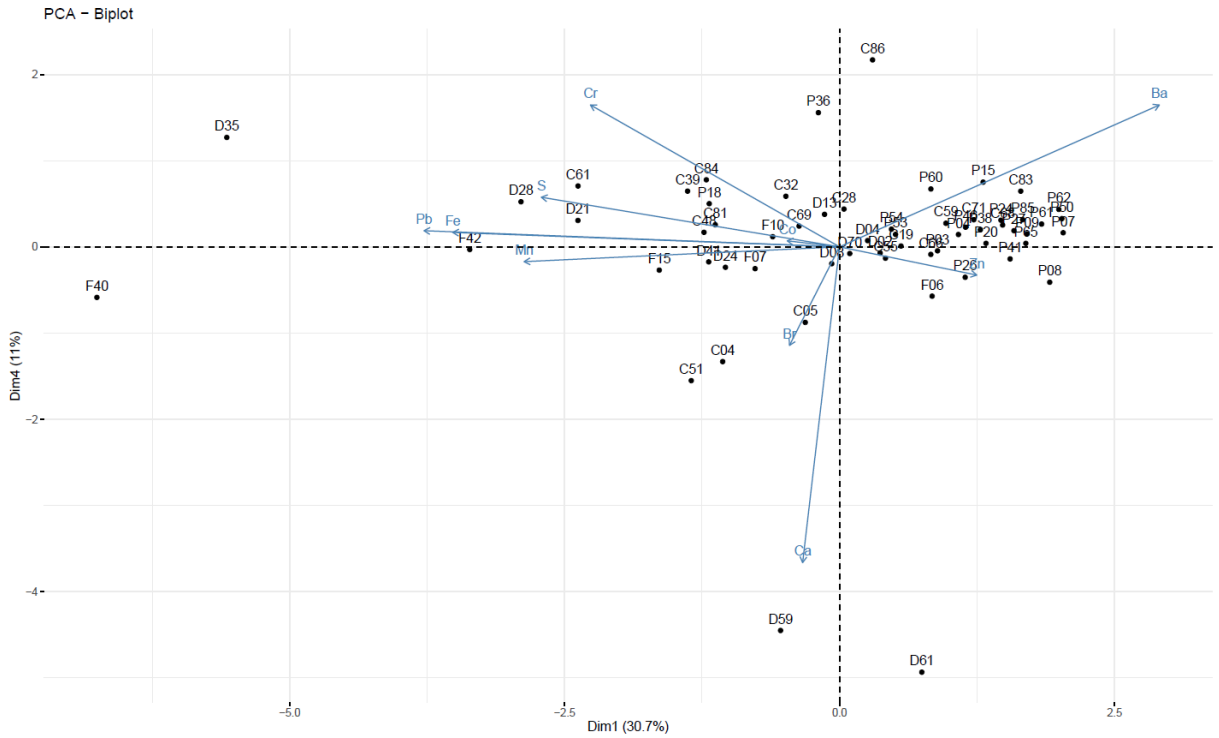


Figura E9 - Gráfico de ACP dos primeiro e quarto CP para os pontos azuis das obras de OPS.

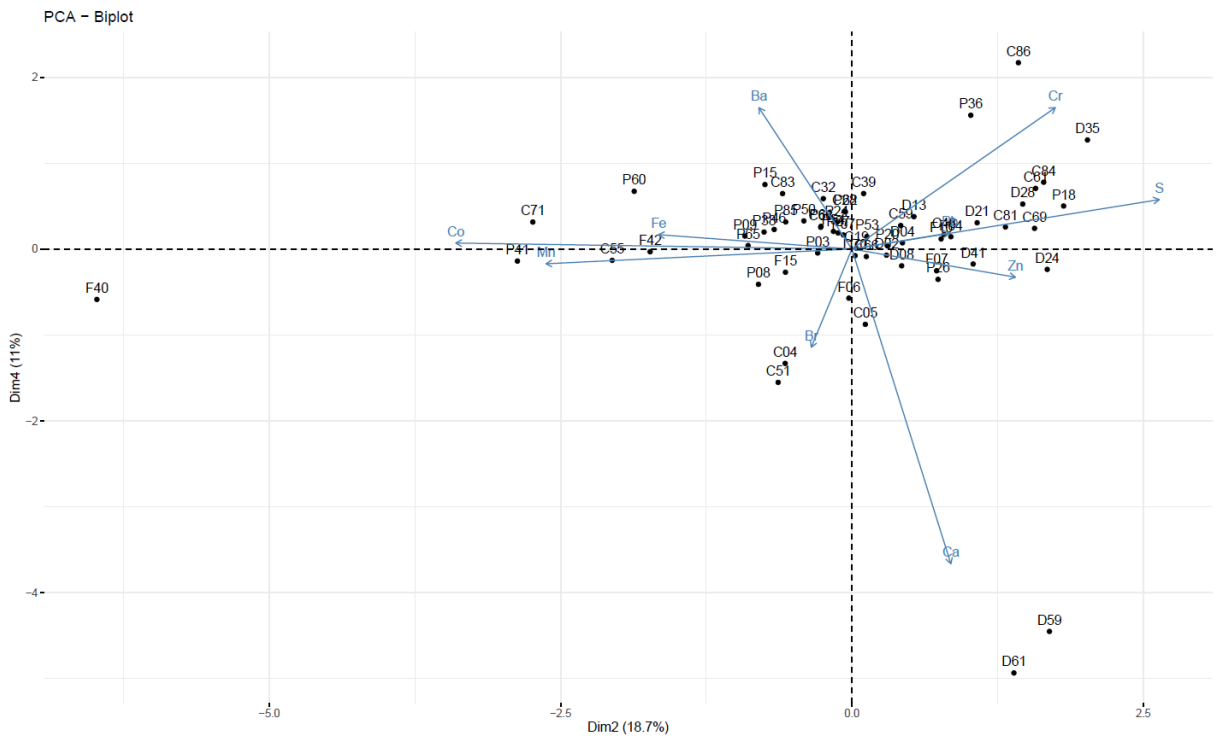


Figura E10 - Gráfico de ACP dos segundo e quarto CP para os pontos azuis das obras de OPS.

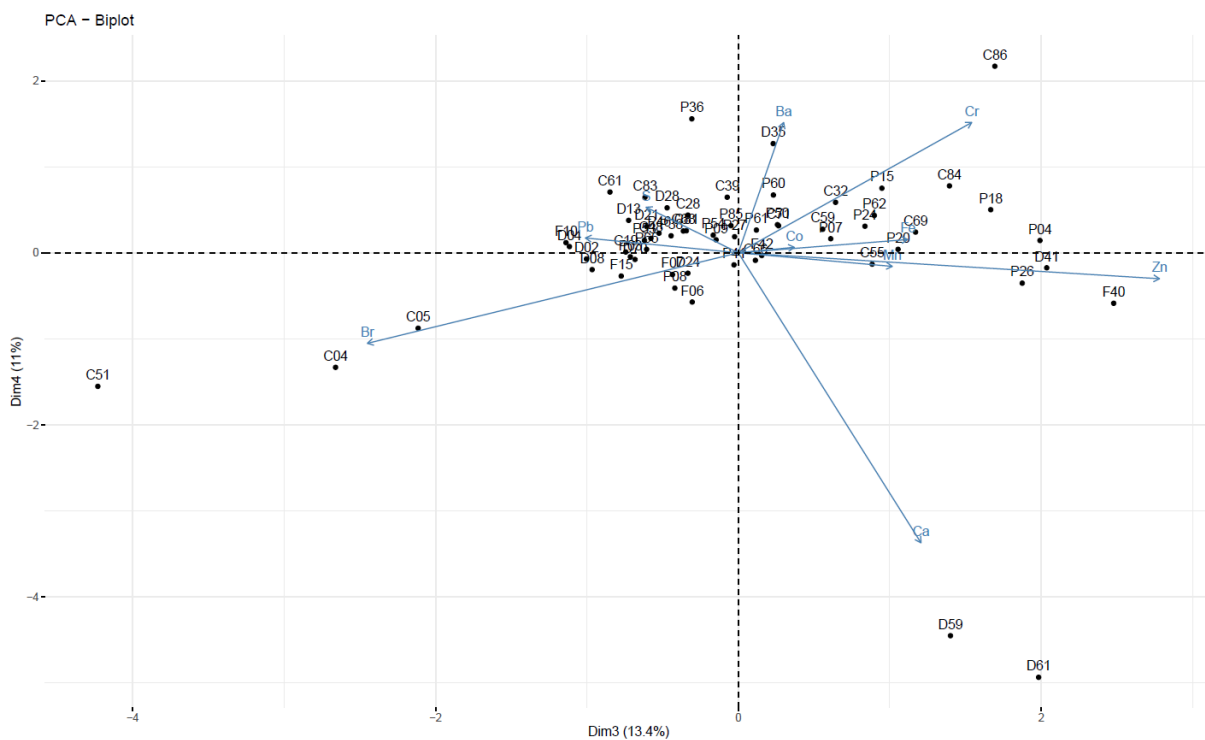


Figura E11 - Gráfico de ACP dos terceiro e quarto CP para os pontos azuis das obras de OPS.