

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS**

**Instituto de Ciências Exatas**

**Programa de Pós-Graduação em Química**

Mônica Grôppo Parma

**SÍNTESE, IDENTIFICAÇÃO DOS PRODUTOS DE DEGRADAÇÃO E  
IMPORTÂNCIA DO PIGMENTO AZUL DA PRÚSSIA PARA O PATRIMÔNIO  
CULTURAL NO BRASIL**

Belo Horizonte

2025

UFMG/ICEX/DQ. 1.649<sup>a</sup>  
T. 747<sup>a</sup>

MÔNICA GRÔPPO PARMA

**SÍNTESE, IDENTIFICAÇÃO DOS PRODUTOS DE DEGRADAÇÃO E  
IMPORTÂNCIA DO PIGMENTO AZUL DA PRÚSSIA PARA O PATRIMÔNIO  
CULTURAL NO BRASIL**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal de Minas Gerais, como requisito parcial à obtenção do título de Doutora em Ciências – Química.

Orientadora: Dra. Isolda Maria de Castro Mendes

Coorientadora: Dra. Heloisa de Oliveira Beraldo

Belo Horizonte

2025

Ficha Catalográfica

P253s Parma, Mônica Grôppo.  
2025 Síntese, identificação dos produtos de degradação e importância do pigmento azul  
T da Prússia para o patrimônio cultural no Brasil [manuscrito] / Mônica Grôppo Parma.  
2025.

173 f. : il., gráfs., tabs.

Orientadora: Isolda Maria de Castro Mendes.

Coorientadora: Heloisa de Oliveira Beraldo.

Tese (doutorado) – Universidade Federal de Minas Gerais – Departamento de Química.

Bibliografia: f. 137-155.

Apêndices: f. 156-173.

1. Química inorgânica – Teses. 2. Pigmentos – Teses. 3. Patrimônio cultural – Brasil – Teses. 4. Calcinação (Metalurgia) – Teses. 5. Raman, Espectroscopia de – Teses. 6. Tintas – Teses. 7. Aquarela – Teses. 8. Colorimetria – Teses. 9. Raios X – Difração – Teses. 10. Espectroscopia de infravermelho – Teses. 11. Fluorescência de raio X – Teses. I. Mendes, Isolda Maria de Castro, Orientadora. II. Beraldo, Heloisa de Oliveira, Coorientadora. III. Título.

CDU 043



UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS

UFMG

Programa de Pós-Graduação em Química  
Departamento de Química - ICEx



## **"Síntese, Identificação dos Produtos de Degradação e Importância do Pigmento Azul da Prússia Para O Patrimônio Cultural No Brasil"**

**Mônica Grôppo Parma**

Tese aprovada pela banca examinadora constituída pelos Professores:

Profa. Isolda Maria de Castro Mendes - Orientadora  
UFMG

Profa. Heloisa de Oliveira Beraldo - Coorientadora  
UFMG

Prof. Carlos Alberto Lombardi Filgueiras  
UFMG

Profa. Renata Diniz  
UFMG

Profa. Marina Furtado Gonçalves  
UFBA

Prof. Luiz Fernando Cappa de Oliveira  
UFJF

Belo Horizonte, 25 de abril de 2025.



Documento assinado eletronicamente por **Marina Furtado Gonçalves, Usuária Externa**, em 26/04/2025, às 08:02, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Heloisa de Oliveira Beraldo, Professora do Magistério Superior**, em 26/04/2025, às 11:49, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Isolda Maria de Castro Mendes, Professora do Magistério Superior**, em 26/04/2025, às 16:46, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Carlos Alberto Lombardi Filgueiras, Professor Magistério Superior - Voluntário**, em 28/04/2025, às 11:29, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Luiz Fernando Cappa de Oliveira, Usuário Externo**, em 28/04/2025, às 17:06, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Renata Diniz, Professora do Magistério Superior**, em 05/05/2025, às 11:12, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site [https://sei.ufmg.br/sei/controlador\\_externo.php?acao=documento\\_conferir&id\\_orgao\\_acesso\\_externo=0](https://sei.ufmg.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0), informando o código verificador **4153469** e o código CRC **877BEEE5**.

## AGRADECIMENTOS

Agradeço aos meus pais, Ivanete e Elio, por terem aberto para mim as portas da educação e por terem acreditado e me apoiado desde sempre. Agraço à minha irmã, Mariana, e à vó Celma, pelo amor que ultrapassa a distância. Agradeço ao Danilo e ao Raj por darem significado à frase “estar perto não é físico”. Obrigada por tudo e por tanto. Agradeço ao Ricardo (cherim) por ser um grande amigo desde a minha primeira semana de UFMG. Agradeço aos amigos Mirelle, Vinícius, Pepê, Diogo, Samuel, Misael, Júlio e Fabiano por deixarem meus dias mais leves; e à Giulia por todo amor, cuidado e paciência. Em especial agradeço aos meus alunos do curso Técnico em Química (turma 2024) pela confiança, amizade, brincadeiras e apoio.

Agradeço à Prof. Isolda pela orientação, ensinamentos e companheirismo. Agradeço imensamente à Prof. Heloisa Beraldo pelos ensinamentos e pela confiança. Agradeço ao Departamento de Química da UFMG, aos professores e aos membros da banca por fazerem parte e contribuírem para a minha formação. Agradeço aos colegas de laboratório prof. João Cura, Natália, Amábile, Bianca, Laura, Lucas, Henrique e Débora pela companhia ao longo desses anos. Agradeço à universidade pública, aos técnicos e aos funcionários da UFMG.

Agradeço aos Profs. Renato, André e Valter do IFRJ – campus Paracambi por me receberem no período de doutorado sanduíche, pela confiança depositada em mim. Agradeço também ao Matheus, ao Miguel, à Ana Letícia e aos demais funcionários do IFRJ que me receberam com muito carinho. Agradeço aos peritos Nilton, Cláudia, Rafael e Aline do Instituto de Criminalística Carlos Éboli, RJ, pela parceria junto aos Profs. do IFRJ. Agradeço às conservadoras-restauradoras Ozana (MAST) e Jandira (MHN) pela confiança e ajuda.

Agradeço a todas as instituições de guarda por permitirem o acesso às obras analisadas neste trabalho. Agradeço ao GruTAm, ao Centro de Microscopia da UFMG, ao Laboratório de Cristalografia da UFMG (LabCri) e ao Laboratório de Caracterização e Processamento de Nanopartículas da UFMG (LCPnano) pelos equipamentos disponibilizados. Agradeço especialmente à Gabriela e à Ana Paula por toda ajuda e contribuição para as análises realizadas. Agradeço aos Profs. José Danilo Ayala e Luiz Otávio pelas longas discussões e contribuições para este trabalho. Agradeço ao João Henrique Totaro pela tradução do artigo em latim.

Agradeço às agências de fomento, CAPES, CNPq e FAPEMIG, que possibilitaram a realização desta pesquisa.

## RESUMO

Neste trabalho foi realizada uma ampla pesquisa bibliográfica em fontes do século XVIII até os dias atuais a respeito do pigmento azul da Prússia. Esse pigmento foi sintetizado a partir das metodologias descritas no tratado inglês *The Handmaid to the Arts Teaching*, v.1 e 2 (1758) e de métodos atuais. As primeiras sínteses do azul da Prússia publicadas no início do séc. XVIII se baseavam em cinco reagentes principais: matéria animal, álcali, alúmen, vitríolo de Marte e espírito de sal. Para uma reprodução mais próxima à que era realizada nessa época, utilizou-se sangue de boi *in natura*, *pearl-ashes*, álcali obtido neste trabalho a partir da lixívia de cinzas de candeia (*Eremanthus erythropappus*), e recipiente de ferro durante a calcinação, o que não foi relatado em nenhum outro trabalho consultado na literatura. Nas amostras de *pearl-ashes* sintetizadas foram caracterizados os compostos  $K_2CO_3$ ,  $KHCO_3$ ,  $K_2SO_4$ ,  $K_2O$ ,  $KCl$  e  $SiO_2$  pelas técnicas de espectroscopia na região do infravermelho (IR), microscopia eletrônica de varredura acoplada com espectroscopia de raios X por dispersão de energia (MEV-EDS), difração de raios X (DRX) e fluorescência de raios X por dispersão de energia (EDXRF). Nas sínteses realizadas seguindo metodologia do séc. XVIII foi obtido o pigmento azul da Prússia com maior rendimento utilizando recipiente de ferro na etapa de calcinação. O rendimento também está relacionado com a proporção  $HCl$ :alúmen empregada na última etapa da síntese, no entanto, os rendimentos obtidos foram menores do que os descritos na literatura do século XVIII. Pela técnica de espectroscopia Raman foi observada a presença de carbono amorfo junto ao azul da Prússia, e pelas técnicas de MEV-EDS, DRX, termogravimetria (TG) e IR foram identificados  $KCl$ , alúmen, compostos de sulfato/sulfeto e hidróxido de alumínio como impurezas. Nas sínteses atuais o  $KCl$  também foi um subproduto de síntese, sendo obtido o azul da Prússia insolúvel e solúvel apenas variando a proporção entre os reagentes. Desse modo, apenas alúmen, carbono amorfo e hidróxidos de alumínio podem ser indicativos de um pigmento produzido a partir de uma metodologia do séc. XVIII. Protótipos de aquarela sobre papel (séc. XIX e aquarela comercial) e de óleo sobre madeira utilizando azul da Prússia foram preparados e submetidos a teste de atmosfera anóxica por 45 dias e a teste de envelhecimento acelerado. Após teste de envelhecimento acelerado, os protótipos apresentaram mudanças irreversíveis das tintas e dos suportes, enquanto medidas colorimétricas dos protótipos submetidos a atmosfera anóxica indicaram mudanças reversíveis. No entanto, os espectros do azul da Prússia obtidos por espectroscopia Raman indicaram possível degradação do pigmento. Por ser sensível à radiação, potências de laser abaixo de 0,067 mW devem ser empregadas para análise do azul da Prússia por espectroscopia Raman. Um estudo bibliográfico em registros de comércio do séc. XVIII e

análises físico-químicas em diversas obras do patrimônio cultural brasileiro foram realizados. Nesse contexto, equipamentos portáteis para realização de análises *in situ* foram essenciais, como a EDXRF, macro mapeamento por fluorescência de raios X (MA-XRF) e FTIR. A fonte mais antiga e que pode ser associada ao comércio do Azul da Prússia é o livro “Pauta e Alvará: de sua confirmação do Consulado Geral, da saída, e entrada na Casa da Índia. Lisboa, do ano de 1744” e as obras mais antigas contendo azul da Prússia no Brasil identificadas neste trabalho são o Compromisso da Irmandade de N.S. do Pilar do Mosteiro de São Bento do Rio de Janeiro (1740), e o Compromisso da Irmandade de São Miguel e Almas de Prados da Comarca do Rio das Mortes (1722-1746). A presença do azul da Prússia em obras que compõem o patrimônio apresenta particularidades quanto aos procedimentos de conservação que podem causar modificações na cor nas tintas, como o tratamento anóxia. Além disso, a identificação de elementos como K, S e Al em obras datadas do séc. XVIII podem ajudar na datação de obras que compõem o patrimônio cultural e estar associados a impurezas do azul da Prússia, afetando o processo de degradação do pigmento e o esmaecimento da cor.

**Palavras-chave:** azul da Prússia; patrimônio cultural; conservação preventiva; espectroscopia; livro de compromisso.

## ABSTRACT

This work carried out extensive bibliographic research in sources from the 18th century to the present day regarding the pigment Prussian blue. This pigment was synthesized using the methodology described in the English treatise *The Handmaid to the Arts Teaching*, v.1 and 2 (1758) and modern methods. The first syntheses of Prussian blue published at the beginning of the 18th century were based on five main reagents: animal matter, alkali, alum, Mars vitriol, and spirit of salt. To achieve reproduction closer to that which was carried out at that time, natural ox blood, pearl ashes, alkali obtained in this work from wood ash lye, and an iron vessel during the calcination step were used, which was not reported in any other work consulted in the literature. In the synthesized pearl-ash samples, the compounds  $K_2CO_3$ ,  $KHCO_3$ ,  $K_2SO_4$ ,  $K_2O$ ,  $KCl$ , and  $SiO_2$  were characterized by infrared spectroscopy (IR), scanning electron microscopy coupled with energy-dispersive X-ray spectroscopy (SEM-EDS), X-ray diffraction (XRD) and energy-dispersive X-ray fluorescence (EDXRF). In the syntheses carried out following 18th-century methodology, the Prussian blue pigment was obtained with the highest yield using an iron vessel in the calcination step. The yield is also related to the  $HCl$ :alum ratio used in the last step of the synthesis; however, the yields obtained were lower than those described in the 18th-century literature. The presence of amorphous carbon in Prussian blue was observed using Raman spectroscopy, and  $KCl$ , alum, sulfate/sulfide compounds, and aluminum hydroxide were identified as impurities using SEM-EDS, XRD, thermogravimetric analysis (TGA), and IR. In modern syntheses,  $KCl$  was also a synthesis byproduct, with insoluble and soluble Prussian blue were obtained by simply varying the proportions of the reagents. Thus, alum, amorphous carbon, and aluminum hydroxides may be indicative of a pigment produced by 18th-century methodology. Watercolor on paper (19th century and commercial watercolor) and oil on wood prototypes using Prussian blue were prepared and subjected to anoxic atmosphere testing for 45 days and accelerated aging testing. After accelerated aging tests, the prototypes showed irreversible changes in the inks and supports, while colorimetric measurements of the prototypes subjected to an anoxic atmosphere indicated reversible changes. However, the spectra of Prussian blue obtained by Raman spectroscopy indicated possible degradation of the pigment. Since it is sensitive to radiation, laser powers below 0.067 mW should be used to analyze Prussian blue by Raman spectroscopy. A bibliographic study of trade records from the 18th century and physical-chemical analyses of several works of Brazilian cultural heritage were carried out. In this context, portable equipment

for performing analyses *in situ*, such as EDXRF, macro mapping by X-ray fluorescence (MAXRF), and FTIR were essential. The oldest source that can be associated with the trade of Prussian blue is the book “*Pauta e Alvará: de sua confirmação do Consulado Geral, da Saída, e Entrada na Casa da Índia. Lisboa, do ano de 1744*” and the oldest works containing Prussian blue in Brazil identified in this work are the *Compromisso da Irmandade de N.S. do Pilar do Mosteiro de São Bento do Rio de Janeiro* (1740), and the *Compromisso da Irmandade de São Miguel e Almas de Prados da Comarca do Rio das Mortes* (1722-1746). The presence of Prussian blue in cultural heritage presents particularities regarding conservation procedures that can cause color changes in the paints, such as anóxia treatment. In addition, the identification of elements such as K, S, and Al in works dating from the 18th century can help in dating works of cultural heritage and be associated with impurities in Prussian blue, affecting the pigment degradation process and color fading.

**Keywords:** Prussian blue; cultural heritage; preventive conservation; spectroscopy; commitment book.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Esquema da primeira obtenção do azul da Prússia de acordo com Dippel. ....	31
Figura 2. Cientistas importantes para a História da Química e para a história do azul da Prússia. ....	34
Figura 3. Prussiatos descritos no livro <i>Nomenclatura Química Portuguesa, Francesa e Latina</i> . ....	35
Figura 4. <i>A Chemist and an Assistant in a Laboratory</i> – L.R., 1827. Óleo sobre tela. 45 x 61 cm. <i>History of Science Museum</i> , Universidade de Oxford, Inv 56577. ....	36
Figura 5. Estrutura cristalina das formas de azul da Prússia a) insolúvel, $\text{Fe}^{\text{III}}_4[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ , e b) solúvel, $\text{KFe}^{\text{III}}[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]$ . ....	37
Figura 6. Fluxograma de obtenção do azul da Prússia através de métodos de síntese do séc. XVIII. ....	40
Figura 7. Fluxograma de obtenção das formas solúvel e insolúvel do azul da Prússia através dos métodos atuais de síntese. ....	41
Figura 8. Esquema de obtenção das <i>pearl-ashes</i> (PA09). ....	45
Figura 9. Esquema de montagem da primeira lixívia de PA10. ....	46
Figura 10. Espectros de EDS de áreas mapeadas nas amostras PA09 e PA10. ....	57
Figura 11. Mapas elementares de PA10 obtidos por MEV-EDS. ....	57
Figura 12. Espectro de espalhamento de luz Raman do $\text{K}_2\text{SO}_4$ na amostra PA09. ....	58
Figura 13. Espectros no infravermelho (ATR) das amostras PA09 e PA10. ....	59
Figura 14. Difratoograma da amostra PA09. ....	59
Figura 15. Difratoograma da amostra PA10. ....	60
Figura 16. Imagens de elétrons retro espalhados (BSE-MEV) e espectro de EDS das regiões indicadas nas imagens de amostras comerciais e sintetizados (PB1 e PB2) de azul da Prússia. ....	63
Figura 17. Imagens de elétrons secundários (SE-MEV), 1000×, de amostras comerciais e sintetizados (PB1 e PB2) de azul da Prússia. ....	64
Figura 18. Espectros no infravermelho (pastilhas de KBr) com correção de linha base dos padrões de azul da Prússia. ....	65
Figura 19. Espectros no infravermelho (pastilhas de KBr) com correção de linha base das sínteses atuais. ....	66
Figura 20. Difratoogramas das amostras comerciais de azul da Prússia. ....	67
Figura 21. Difratoogramas das amostras PB1 e PB2. ....	68
Figura 22. Curvas de análise termogravimétrica das amostras padrão e de PB1. ....	69
Figura 23. Etapas de síntese de S11. ....	69
Figura 24. Etapas de síntese de S20. ....	70
Figura 25. Etapa de mistura das soluções de sulfato de ferro e alúmen na síntese S18. ....	70
Figura 26. Difratoogramas dos produtos sintetizados em recipiente de alumina e Sigma-Aldrich (referência). ....	73

Figura 27. Difractogramas dos produtos sintetizados em recipiente de ferro e Sigma-Aldrich (referência). .....	73
Figura 28. Espectros no infravermelho (pastilhas de KBr) com correção de linha base das amostras S5, S11, S15, S18, S20 e Sigma-Aldrich (referência).....	75
Figura 29. Imagens de BSE e SE, aumento 500x, obtidas por MEV das amostras S6, S11 e S20.....	76
Figura 30. Curvas de análise termogravimétrica de amostras do pigmento azul da Prússia.....	77
Figura 31. Espectros Raman dos resíduos obtidos por TG. Laser 532 nm e potência de 0,023 mW.....	80
Figura 32. Espectros de degradação induzida por laser (532 nm) por espectroscopia Raman da amostra S5. ....	81
Figura 33. Espectro Raman de S6. Laser 532 nm, potência 0,023 mW.....	82
Figura 34. Sobrenadante oxidado da mistura entre a lixívia da calcinação e a solução de sulfatos.....	84
Figura 35. Composição de um filme de barreira laminado. ....	88
Figura 36. Preparo e homogeneização das tintas.....	69
Figura 37. Marca d'água no papel de trapo de 1846.....	91
Figura 38. Protótipos de tinta aquarela sobre suporte de papel.....	91
Figura 39. Protótipos de tinta óleo sobre suporte de madeira. ....	92
Figura 40. Experimento de anóxia dos protótipos de aquarela sobre papel e de óleo sobre madeira. ....	93
Figura 41. Câmara montada para teste de envelhecimento acelerado.....	94
Figura 42. Espectros da lâmpada <i>Neporal Full Spectrum</i> e de uma lâmpada fluorescente. ....	96
Figura 43. Gráfico de $a^* \times b^*$ dos protótipos de aquarela sobre papel antes ( $\Delta$ ) e logo após ( $\circ$ ) teste de anóxia. ....	97
Figura 44. Gráfico de $a^* \times b^*$ dos protótipos de aquarela sobre papel antes ( $\Delta$ ) e após 7 dias da abertura da bolsa de anóxia ( $\circ$ ).....	98
Figura 45. Espectros Raman das amostras de aquarela (Kremer) sobre papel submetidas a anóxia. ....	101
Figura 46. Espectros Raman das amostras de aquarela (S20) sobre papel submetidas a anóxia. ....	102
Figura 47. Espectros Raman das amostras de aquarela (AP + Ind) sobre papel submetidas a anóxia. ....	102
Figura 48. Gráfico de $a^* \times b^*$ dos protótipos de óleo sobre madeira antes ( $\Delta$ ) e logo após ( $\circ$ ) teste de anóxia. ....	103
Figura 49. Espectros Raman das amostras de óleo (Kremer) sobre madeira submetidas a anóxia. ....	105
Figura 50. Espectros Raman das amostras de óleo (S20) sobre madeira submetidas a anóxia.....	105
Figura 51. Gráfico de $a^* \times b^*$ dos protótipos de aquarela sobre papel antes ( $\Delta$ ) e logo após ( $\circ$ ) teste de envelhecimento acelerado. ....	106
Figura 52. Espectros Raman das amostras de aquarela sobre papel submetidas a envelhecimento acelerado.....	108

Figura 53. Protótipos de óleo sobre madeira com adição de $\text{CaCO}_3$ antes e depois do teste de envelhecimento acelerado.....	109
Figura 54. Gráfico de $a^* \times b^*$ dos protótipos de madeira antes ( $\Delta$ ) e logo após ( $\circ$ ) o teste de envelhecimento.....	110
Figura 55. Espectros Raman das amostras de óleo sobre madeira submetidas a envelhecimento acelerado.....	111
Figura 56. Pedido de vermelhão e tinta azul feito por Maria Ribeira de Almeida em 1765 na comarca de Sabará.....	115
Figura 57. Imagem de luz visível (esquerda) e mapa elementar do Fe-K (direita) do frontispício do Compromisso da Irmandade de N. S. do Pilar do Mosteiro de S. Bento do Rio de Janeiro (1740).....	127
Figura 58. Espectros de FTIR de refletância externa de regiões em azul (M_01, M_07, M_09 e M_10) e roxo (M_08) do frontispício do Compromisso da Irmandade de N. S. do Pilar do Mosteiro de S. Bento do Rio de Janeiro (1740).....	127
Figura 59. Espectro Raman do azul da Prússia e grafite em uma amostra azul retirada do frontispício do Compromisso da Irmandade de N. S. do Pilar do Mosteiro de S. Bento do Rio de Janeiro (1740).....	128
Figura 60. Compromisso da Irmandade de São Miguel e Almas de Prados da Comarca do Rio das Mortes 1722-1746. ....	128
Figura 61. Espectros Raman do Compromisso da Irmandade de São Miguel e Almas de Prados da Comarca do Rio das Mortes 1722-1746. ....	129
Figura 62. Comparação dos espectros EDXRF da obra 3. ....	129
Figura 63. Espectros de FTIR de refletância externa da obra “Da série bichos” – Ivan Serpa (1963). ....	130
Figura 64. Município de Bento Rodrigues após rompimento da barragem do Fundão. Capela de Nossa Senhora das Mercês circulada na imagem. ....	131
Figura 65. Fotografias da Plana ON.PI.0052, pl.1 e espectro Raman do azul da Prússia identificado na obra. ....	132
Figura 66. Espectro Raman do azul da Prússia identificado na obra “Painel Djanira” (1953). ....	133
Figura B1. Espectro de EDXRF em escala linear do “Livro de Compromisso da Irmandade de Nossa Senhora do Rosário dos Pretos da Matriz de Nossa Senhora do Pilar de Vila Rica” (1750).....	163
Figura B2. Mapas elementares da obra “Autorretrato ( <i>Manteau Rouge</i> )”, de Tarsila do Amaral (1923).....	164
Figura B3. Espectro soma em escala logarítmica de um cubo de dados de MA-XRF da obra “Autorretrato ( <i>Manteau Rouge</i> )”, de Tarsila do Amaral (1923).....	165
Figura B4. Imagens de falsa cor, gráficos de correlação e imagem de sobreposição da obra “Autorretrato ( <i>Manteau Rouge</i> )”.....	166
Figura B5. (a) Fotografia com microscópio de luz visível e (b) imagem de elétrons retro espalhados (MEV).....	167
Figura B6. Espectro no infravermelho nos modos de ATR (linha pontilhada) e RE (linha contínua).....	171

Figura B7. Sistema de coordenadas do espaço de cor  $L^*a^*b^*$  .....173

## LISTA DE QUADROS

Quadro 1. Incêndios em instituições/acervos culturais no Brasil.....	23
Quadro 2. Pessoas envolvidas na descoberta e na primeira publicação da receita do azul da Prússia. ....	33
Quadro 3. Nomenclaturas de alguns prussiatos e suas fórmulas químicas. ....	39
Quadro 4. Padrões de azul da Prússia. ....	43
Quadro 5. Reagentes utilizados para as sínteses do azul da Prússia. ....	44
Quadro 6. Tipos de sistemas para tratamento anóxia. ....	87
Quadro 7. Obras analisadas neste trabalho.....	118
Quadro 8. Obras em que foi encontrado azul da Prússia.....	126

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Sínteses do azul da Prússia baseadas em (DOSSIE, 1758) v.1 e v.2 (S23).....	47
Tabela 2. Resumo das sínteses atuais do azul da Prússia.....	49
Tabela 3. Receitas do azul da Prússia em fontes bibliográficas do séc. XVIII e XIX. ....	52
Tabela 4. Proporção em massa dos reagentes para síntese do azul da Prússia.....	55
Tabela 5. Análise semiquantitativa dos elementos identificados por EDXRF nas amostras. ....	56
Tabela 6. Quantidades dos reagentes para as sínteses do azul da Prússia. ....	61
Tabela 7. Resumo das técnicas de análises realizadas nas amostras.....	61
Tabela 8. Elementos identificados por EDXRF nas sínteses atuais e em padrões comerciais.....	62
Tabela 9. Resultados obtidos pelas técnicas de EDS, DXR, IR, Raman e TG dos produtos de síntese. ....	72
Tabela 10. Dados de DRX dos compostos identificados na amostra S5. Intensidades dos picos dos padrões de referência apenas para comparação. ....	74
Tabela 11. Resultados TGA e fórmulas sugeridas. Abaixo, porcentagens teóricas das perdas de massa e dos resíduos do azul da Prússia. ....	78
Tabela 12. Quantidade em massa dos componentes usados na preparação da tinta a óleo.....	92
Tabela 13. Valores de $\Delta E_1^*$ e $\Delta E_2^*$ calculados para os protótipos de aquarela sobre papel submetidos a teste de anóxia. ....	99
Tabela 14. Valores de $\Delta E_1^*$ e $\Delta E_2^*$ calculados para os protótipos de óleo submetidos a teste de anóxia.....	104
Tabela 15. Valores de $\Delta E_1^*$ e $\Delta E_2^*$ calculados para os protótipos de aquarela sobre papel submetidos a teste de envelhecimento.....	107
Tabela 16. Valores de $\Delta E_1^*$ e $\Delta E_2^*$ calculados para os protótipos de óleo sobre madeira submetidos a teste de envelhecimento.....	110
Tabela 17. Condições de medidas para análise de MA-XRF.....	120
Tabela 18. Nomes, unidades de medida e preço dos pigmentos e corantes azuis nos livros de Pauta e Alvará, 1756.....	123
Tabela 19. Nomes, unidades de medida e preço dos pigmentos e corantes azuis nas referências estudadas. ....	124

## LISTA DE ABREVIATURAS

<b>Å</b>	Ångström
<b>AHC</b>	Arquivo de História da Ciência
<b>ATR</b>	<i>Attenuated total reflectance</i>
<b>AP</b>	Azul da Prússia
<b>BSE</b>	<i>Backscattered electrons</i>
<b>°C</b>	Grau Celsius
<b>CIE</b>	<i>Commission Internationale de l'Éclairage</i>
<b>CCD</b>	<i>Charge-coupled device</i>
<b>COD</b>	<i>Crystallography Open Database</i>
<b>cm</b>	Centímetros
<b>cps</b>	Contagem por segundo
<b>CRR</b>	<i>Cosmic ray removal</i>
<b>DRX</b>	Difração de raios X
<b>DTGS</b>	<i>Deuterated triglycine sulfate</i>
<b>EDS</b>	<i>Energy-dispersive spectroscopy</i>
<b>EDXRF</b>	<i>Energy dispersive X-ray fluorescence</i>
<b>ES</b>	Espírito Santo
<b>eV</b>	Elétron-volt
<b>FAOP</b>	Fundação de Arte de Ouro Preto
<b>FEG</b>	<i>Field emission gun</i>
<b>FTIR</b>	<i>Fourier-transform infrared spectroscopy</i>
<b>g</b>	Grama
<b>GruTAm</b>	Grupo de Tecnologias Ambientais
<b>h</b>	Hora
<b>ICOM</b>	<i>International Council of Museums</i>
<b>IFRJ</b>	Instituto Federal do Rio de Janeiro
<b>Int.</b>	Intensidade
<b>Ind.</b>	Índigo
<b>IR</b>	<i>Infrared</i>
<b>keV</b>	Kilo elétron-volt
<b>kg</b>	Kilograma

<b>kV</b>	Kilovolt
<b>L</b>	Litro
<b>LACA</b>	Laboratório de Análises Científicas de Arte
<b>LabCri</b>	Laboratório de Cristalografia
<b>LCPnano</b>	Laboratório de Caracterização e Processamento da Nanomateriais
<b>LED</b>	<i>Light Emitting Diode</i>
<b>LISCOMP</b>	Laboratório de Instrumentação e Simulação Computacional
<b>mA</b>	Miliampère
<b>MAM-RJ</b>	Museu de Arte Moderna do Rio de Janeiro
<b>MASP</b>	Museu de Arte de São Paulo Assis Chateaubriand
<b>MAST</b>	Museu de Astronomia e Ciências Afins
<b>MA-XRF</b>	Macro mapeamento por fluorescência de raios X
<b>MEV-EDS</b>	Microscopia eletrônica de varredura acoplada com espectroscopia de raios X por dispersão de energia
<b>MG</b>	Minas Gerais
<b>MHN</b>	Museu Histórico Nacional
<b>mL</b>	Mililitro
<b>mm</b>	Milímetro
<b>MNBA-RJ</b>	Museu Nacional de Belas Artes do Rio de Janeiro
<b>ms</b>	Milisegundo
<b>mW</b>	Miliwatt
<b>nm</b>	Nanômetro
<b>PA</b>	<i>Pearl-ashes</i>
<b>PB</b>	<i>Prussian blue</i>
<b>PBA<sub>s</sub></b>	<i>Prussian blue analogues</i>
<b>PBS</b>	<i>Poly (butylene succinate)</i>
<b>PE</b>	Pernambuco
<b>PEAD</b>	Polietileno de alta densidade
<b>PEBD</b>	Polietileno de baixa densidade
<b>PET</b>	<i>Polyethylene terephthalate</i>
<b>PGA</b>	<i>Poly (glycolic acid)</i>
<b>pH</b>	Potencial hidrogeniônico

<b>PHAs</b>	<i>Poly (hydroxyalkanoic acid)</i>
<b>PLA</b>	<i>Poly lactide ou Poly (lactic acid)</i>
<b>PP</b>	Polipropileno
<b>PPC</b>	<i>Poly (propylene carbonate)</i>
<b>PVDC</b>	<i>Polyvinylidene dichloride</i>
<b>RE</b>	Refletância externa
<b>RJ</b>	Rio de Janeiro
<b>s</b>	Segundos
<b>SDD</b>	<i>Silicon drift detector</i>
<b>SE</b>	<i>Secondary electrons</i>
<b>Séc.</b>	Século
<b>SP</b>	São Paulo
<b>T</b>	Temperatura
<b>TG</b>	Termogravimetria
<b>TGA</b>	<i>Thermogravimetric analysis</i>
<b>TPO<sub>2</sub></b>	Taxa de permeabilidade ao oxigênio
<b>UFMG</b>	Universidade Federal de Minas Gerais
<b>U.R.</b>	Umidade relativa
<b>UV-Vis</b>	Ultravioleta-Visível
<b>XRF</b>	<i>X-ray fluorescence</i>
<b>Z</b>	Número atômico
<b>μA</b>	Microampère
<b>μW</b>	Microwatt

## SUMÁRIO

<b>INTRODUÇÃO GERAL .....</b>	<b>22</b>
<b>OBJETIVOS GERAIS .....</b>	<b>27</b>
<b>CAPÍTULO 1 – CONCEITOS GERAIS E REVISÃO DA LITERATURA .....</b>	<b>28</b>
<b>1.1 ATIVIDADES CIENTÍFICAS E ROTAS DE COMÉRCIO NO BRASIL COLÔNIA .....</b>	<b>28</b>
<b>1.2 O PIGMENTO AZUL DA PRÚSSIA .....</b>	<b>30</b>
1.2.1 Uma descoberta fruto da alquimia .....	30
1.2.2 Azul da Prússia e o desenvolvimento das Ciências.....	34
1.2.3 A química do azul da Prússia .....	37
<b>CAPÍTULO 2 – SÍNTESE E ANÁLISE DO AZUL DA PRÚSSIA A PARTIR DE MÉTODOS ANTIGOS E ATUAIS .....</b>	<b>40</b>
<b>2.1 INTRODUÇÃO.....</b>	<b>40</b>
<b>2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....</b>	<b>43</b>
<b>2.3 METODOLOGIA.....</b>	<b>43</b>
2.3.1 Reagentes .....	43
2.3.2 <i>Pearl-ashes</i> .....	44
2.3.3 Azul da Prússia.....	46
2.3.4 Técnicas de caracterização .....	49
<b>2.4 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....</b>	<b>51</b>
2.4.1 Análise histórica documental .....	51
2.4.2 <i>Pearl-ashes</i> .....	55
2.4.3 Azul da Prússia.....	60
<b>2.5 CONCLUSÕES.....</b>	<b>84</b>
<b>CAPÍTULO 3 – TESTES DE ATMOSFERA ANÓXIA E ENVELHECIMENTO ACELERADO .....</b>	<b>87</b>
<b>3.1 INTRODUÇÃO.....</b>	<b>87</b>
3.1.1 Metodologia de desinfecção anóxica .....	87
3.1.2 Envelhecimento e degradação de pigmentos .....	89
<b>3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....</b>	<b>90</b>
<b>3.3 METODOLOGIA.....</b>	<b>90</b>
3.3.1 Protótipos de aquarela sobre papel .....	90
3.3.2 Protótipos de óleo sobre madeira .....	92
3.3.3 Teste de anóxia .....	93
3.3.4 Teste de envelhecimento .....	94
3.3.5 Técnicas de caracterização .....	95

<b>3.4</b>	<b>RÉSTULTADOS E DISCUSSÃO.....</b>	<b>96</b>
3.4.1	Teste de atmosfera anóxica .....	96
3.4.2	Teste de envelhecimento .....	105
<b>3.5</b>	<b>CONCLUSÕES.....</b>	<b>112</b>
<b>CAPÍTULO 4 – AZUL DA PRÚSSIA NO BRASIL NOS SÉCULOS XVIII–XX .....</b>		<b>114</b>
<b>4.1</b>	<b>INTRODUÇÃO .....</b>	<b>114</b>
<b>4.2</b>	<b>OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....</b>	<b>116</b>
<b>4.3</b>	<b>METODOLOGIA.....</b>	<b>117</b>
4.3.1	Pesquisa bibliográfica.....	117
4.3.2	Obras analisadas .....	118
4.3.3	Técnicas de caracterização .....	120
<b>4.4</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO.....</b>	<b>122</b>
4.4.1	Comércio e circulação do azul da Prússia .....	122
4.4.2	Identificação do azul da Prússia em obras do patrimônio cultural .....	125
<b>4.5</b>	<b>CONCLUSÕES.....</b>	<b>133</b>
<b>CONCLUSÕES GERAIS .....</b>		<b>135</b>
<b>REFERÊNCIAS .....</b>		<b>137</b>
<b>APÊNDICES .....</b>		<b>156</b>
<b>APÊNDICE A – SÍNTESES DO AZUL DA PRÚSSIA NO SÉCULO XVIII .....</b>		<b>156</b>
	<i>Præparatio cærulei prussiaci ex germaniâ missa</i> – Johannem Woodward (1724) .....	156
	<i>The Handmaid to the Arts Teaching</i> – Robert Dossie (1758), v.1 .....	158
	<i>The Handmaid to the Arts Teaching</i> – Robert Dossie (1758), v.2 .....	159
<b>APÊNDICE B – TÉCNICAS DE ANÁLISES FÍSICO-QUÍMICAS:</b>		
<b>REFERENCIAL TEÓRICO .....</b>		<b>162</b>
	Fluorescência de raios X por dispersão de energia (EDXRF).....	162
	Macro mapeamento por fluorescência de raios X (MA-XRF).....	164
	Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	166
	Difração de raios X (DRX).....	168
	Espectroscopia Raman.....	169
	Espectroscopia no infravermelho .....	170
	Análise termogravimétrica (TGA) .....	172
	Colorimetria: espaço de cor CIE L*a*b* .....	172

## INTRODUÇÃO GERAL

Segundo a Constituição Federal brasileira, o patrimônio cultural nacional é constituído por “bens de natureza material e imaterial, tomados individualmente ou em conjunto, portadores de referência à identidade, à ação e à memória dos diferentes grupos formadores da sociedade brasileira” (BRASIL, 1988). Os bens de natureza imaterial incluem expressões artísticas como a música, a escrita, festas típicas, saberes populares, entre outras. Já os bens materiais compreendem obras como quadros, esculturas, livros etc. – bens materiais móveis; obras arquitetônicas e sítios arqueológicos – bens materiais imóveis; e elementos que fazem parte da composições desses imóveis, como mosaicos – bens materiais integrados (COSTA, 2000; VIANNA, 2016).

Por apresentarem alto valor agregado, os bens culturais comumente são alvos de roubos e falsificações. Casos recentes e com grande repercussão na mídia ocorreram na cidade do Rio de Janeiro envolvendo obras de grandes artistas brasileiros, a exemplo de Tarsila do Amaral, Alberto Guignard e Emiliano Di Cavalcanti (RIO, 2023; THAUMATURGO et al., 2024). Em relação à autenticidade das obras de arte, estudos indicam que de 20 a 40% das obras que circulam no mercado nacional não são autênticas (FARIA; PUGLIERI, 2011; PERINO, 2020). Um outro cenário é o uso de obras para acúmulo de grandes fortunas e lavagem de dinheiro, como exposto pela Operação Lava-Jato entre os anos de 2014 a 2021 (DANTAS, 2021).

Os bens materiais podem sofrer danos intencionais e degradações inerentes ao ambiente e ao tempo. Nesses casos, a História, a memória e a identidade das sociedades podem ser comprometidas de forma irreversível, de modo que se fazem necessários estudos e projetos para suas conservação e preservação. Um exemplo de dano intencional foi o ataque político à praça dos Três Poderes em Brasília (Brasil), amplamente noticiado no começo de 2023, onde houve a depredação do patrimônio arquitetônico nacional e de obras com importante valor histórico e cultural, como quadros, relógio e painéis (SENADO, 2023). Já no ano de 2022, obras icônicas de artistas como van Gogh, Monet, Munch, Goya e Picasso foram alvos de ataques de grupos ativistas (LUSA, 2022; YOUNGS, 2022).

As obras também podem sofrer degradação e/ou deterioração. Segundo o *Guia de Gestão de Risco para o Patrimônio Museológico* (PEDERSOLI; ANATOMARCHI; MICHALSKI, 2017), existem 10 “agentes” de deterioração, sendo eles: força física, dissociação, umidade relativa, temperatura, iluminação, poluentes, pragas, água, criminosos e fogo. Destaca-se aqui a grande ocorrência de incêndios em instituições/acervos culturais no Brasil (Quadro 1).

**Quadro 1.** Incêndios em instituições/acervos culturais no Brasil.

<b>Data</b>	<b>Instituição</b>	<b>Localização</b>
<b>1957</b>	Cinemateca Brasileira	São Paulo (SP)
<b>1968</b>	Museu de História Natural	Caraça (MG)
<b>1969</b>	Cinemateca Brasileira	São Paulo (SP)
<b>1978</b>	Museu de Arte Moderna	Rio de Janeiro (RJ)
<b>1982</b>	Cinemateca Brasileira	São Paulo (SP)
<b>2008</b>	Teatro Cultura Artística	São Paulo (SP)
<b>2009</b>	Casa de Helio Oiticica	Rio de Janeiro (RJ)
<b>2010</b>	Instituto Butantan	São Paulo (SP)
<b>2012</b>	Casa de Jean Boghici	Rio de Janeiro (RJ)
<b>2013</b>	Memorial da América Latina	São Paulo (SP)
<b>2013</b>	Museu de Ciências Naturais da PUC-MG	Belo Horizonte (MG)
<b>2014</b>	Centro Cultural Liceu de Artes e Ofícios	São Paulo (SP)
<b>2015</b>	Museu da Língua Portuguesa	São Paulo (SP)
<b>2016</b>	Cinemateca Brasileira	São Paulo (SP)
<b>2017</b>	Theatro Municipal do Rio de Janeiro	Rio de Janeiro (RJ)
<b>2018</b>	Museu Nacional	Rio de Janeiro (RJ)
<b>2020</b>	Museu da História Natural e Jardim Botânico da UFMG	Belo Horizonte (MG)
<b>2021</b>	Espaço do Grupo Alke	São Paulo (SP)
<b>2021</b>	Cinemateca Brasileira	São Paulo (SP)

Fonte: a autora, 2025.

O patrimônio cultural brasileiro é composto por obras que ajudam a contar a história do nosso país, compreendendo construções arquitetônicas, manuscritos, esculturas, pinturas em tela, manufaturas, entre outras. Muitas destas obras pertencem aos períodos do Barroco e Rococó no Brasil (séculos XVII e XVIII) e foram produzidas no contexto do Brasil Colônia, onde os primeiros locais de entrada e saída de mercadorias eram portos localizados nas atuais regiões do nordeste e sudeste do país. O desenvolvimento do Brasil se deu a partir dessas regiões litorâneas, expandindo-se depois para o interior do território. Neste contexto, as regiões que hoje compreendem os estados de Minas Gerais, Goiás e Mato Grosso foram de grande importância durante o Ciclo do Ouro (PRADO JR., 2008; VIEIRA, 2010).

Em 1720 foi fundada a Capitania de Minas Gerais, cuja capital era Vila Rica, atual cidade de Ouro Preto, que no ano de 2025 celebra seu 314º aniversário. Devido à riqueza mineral, essa cidade e o estado de Minas Gerais foram a maior fonte de lucro para a Coroa portuguesa na época (VIEIRA, 2010). Suas histórias podem ser contadas a partir de diferentes perspectivas, sendo uma delas por meio da arte e dos diferentes materiais colorantes usados ao longo do tempo.

Por serem tangíveis, os bens culturais materiais podem ser estudados por técnicas de análises físico-químicas, gerando conhecimentos sobre vários aspectos de sua história e

materialidade. Neste contexto, estudos científicos do patrimônio cultural são de grande importância para auxiliar estudos históricos, de autoria, autenticidade, trabalhos de preservação, conservação e restauração. Deste modo, ressalta-se a grande importância de um diálogo multidisciplinar entre as diversas áreas do conhecimento (FARIA; PUGLIERI, 2016; GAUZZI et al., 2018; HORN et al., 2020; LIU; KRALJ CIGIĆ; STRLIČ, 2017).

Os avanços tecnológicos ocorridos especialmente nas últimas duas décadas possibilitaram o surgimento de diferentes instrumentos móveis e portáteis para investigação de obras de arte (BRUNETTI et al., 2016; MILIANI et al., 2010; ROSI et al., 2019). No Brasil, um grupo que tem ganhado destaque atualmente é o Laboratório de Instrumentação e Simulação Computacional (LISCOMP), associado ao Instituto Federal do Rio de Janeiro – campus Paracambi (PEREIRA et al., 2021; PIMENTA et al., 2021). O Laboratório Móvel, criado pelo LISCOMP, é um projeto montado com o intuito de realizar análises *in situ* de obras sem a necessidade de retirá-las de acervos e/ou museus, contando com equipamentos móveis e portáteis como espectroscopia no infravermelho (FTIR) por refletância externa, EDXRF, câmara hiperespectral e microscópio óptico. Este grupo de pesquisa possui hoje o único equipamento de macro mapeamento por fluorescência de raios X (MA-XRF) do Brasil, com o qual tive a oportunidade de trabalhar durante período de doutorado sanduíche que realizei de abril a junho de 2022. Em parceria com peritos de merceologia forense da Polícia Civil do Rio de Janeiro, o Laboratório Móvel também realiza análises para auxiliar a autenticação de obras de arte e objetos apreendidos (THAUMATURGO et al., 2022), tendo percorrido diversas regiões brasileiras.

No trabalho desenvolvido durante meu mestrado em Química, o pigmento azul da Prússia foi identificado no Livro de Compromisso da Irmandade de N. S.<sup>ra</sup> do Rosário dos Pretos, 1750, na cidade de Ouro Preto (PARMA, 2021; PARMA; BERALDO; MENDES, 2023). Neste livro também foram identificados compostos comumente relatados como produtos de degradação (GRANDJEAN; SAMAIN; LONG, 2016; SAMAIN et al., 2013a) e/ou relacionados à metodologia de síntese desse pigmento (SAMAIN et al., 2013c).

A publicação da primeira síntese do azul da Prússia, um hexacianidoferrato(II) de ferro(III) com valência mista, é contemporânea ao estabelecimento de Minas Gerais como capitania. O azul da Prússia foi o primeiro composto de coordenação a ser sintetizado no início do séc. XVIII em Berlim e há indícios de que esse pigmento já estava disponível para os pintores na Alemanha e na França desde 1709 (BARTOLL, 2008; FRISCH, 1710). No entanto, o segredo para a sua produção foi mantido em sigilo até 1724, quando uma fonte anônima revelou

sua receita para a *Royal Society* de Londres (WOODWARD, 1724). Pelas referências encontradas até o momento, não existe nenhum estudo sobre a circulação e produção do azul da Prússia no Brasil, o que pode ser um importante instrumento de datação de obras do patrimônio nacional.

Para traçar o perfil histórico do azul da Prússia, o presente estudo utilizou uma ampla pesquisa bibliográfica em periódicos, revistas, manuais enciclopédicos, tratados de pintura e registros de comércio do séc. XVIII. A partir da pesquisa sobre as metodologias de síntese do azul da Prússia ao longo da história, foram escolhidos dois procedimentos de 1758 para estudo prático (DOSSIE, 1758), discutidos no Capítulo 2. A síntese foi reproduzida de forma mais próxima possível da descrição original, pretendendo evidenciar as dificuldades relativas à obtenção do azul da Prússia, e a identificação dos produtos formados nesse processo. Métodos atuais de síntese (séc. XX) também foram estudados para comparação.

Buscando compreender um pouco mais sobre a formação dos produtos de degradação do azul da Prússia e suas consequências para a conservação de obras de arte, no Capítulo 3 é apresentada uma discussão sobre a metodologia de atmosfera anóxica. Esse método tem ganhado destaque na conservação de acervos museológicos, principalmente em acervos de papel, por ser um método atóxico de desinfestação baseado em um ambiente de atmosfera modificada. Devido à ocorrência de tipologias materiais como papel e madeira, e das técnicas de aquarela e óleo durante o século XVIII no Brasil, foram construídos protótipos de aquarela sobre papel (séc. XIX e atual) e de óleo sobre madeira, utilizando pigmentos comerciais e pigmentos sintetizados neste trabalho, que foram submetidos a testes de atmosfera anóxica. Testes de envelhecimento acelerado também foram realizados com os protótipos a fim de avaliar o comportamento dos pigmentos ao longo do tempo.

Análises físico-químicas em diversas tipologias de obras do patrimônio cultural brasileiro foram realizadas e são apresentadas no Capítulo 4. Inicialmente tínhamos em mente traçar uma cronologia de obras localizadas apenas no estado de Minas Gerais durante o séc. XVIII, pois dispomos de diversos relatórios de análises técnicas realizados anteriormente por nosso grupo de pesquisa. Entretanto, com a oportunidade de realizar doutorado sanduíche no estado do Rio de Janeiro, tivemos acesso a obras de arte de outros estados datadas do séc. XVIII ao séc. XX, o que ampliou nosso recorte de pesquisa.

A partir da pesquisa bibliográfica em registros de comércio dos séculos XVIII e XIX, buscou-se identificar possíveis circulações do azul da Prússia no Brasil por meio da comparação dos preços dos materiais colorantes azuis listados nesses registros. Em termos históricos, a

pesquisa sobre as rotas de síntese do azul da Prússia em diferentes séculos e a introdução desse pigmento no Brasil gera evidências para uma datação mais assertiva das obras do patrimônio cultural.

## **OBJETIVOS GERAIS**

- Revisar e analisar a história do pigmento azul da Prússia;
- Sintetizar o azul da Prússia seguindo metodologias dos séculos XVIII e XX;
- Comparar os produtos das sínteses antigas e das sínteses atuais;
- Avaliar o comportamento do azul da Prússia em tintas de aquarela e óleo;
- Realizar teste de envelhecimento e teste de atmosfera anóxica em protótipos de aquarela sobre papel e óleo sobre madeira;
- Discutir aspectos da degradação e estabilidade do azul da Prússia em obras do patrimônio cultural datadas dos séculos XVIII a XX no Brasil;
- Auxiliar a datação de obras do patrimônio cultural a partir da identificação do azul da Prússia no Brasil;
- Auxiliar o delineamento de processos de conservação de obras do patrimônio cultural;
- Contribuir com a História da arte técnica.

## **CAPÍTULO 1 – CONCEITOS GERAIS E REVISÃO DA LITERATURA**

### **1.1 ATIVIDADES CIENTÍFICAS E ROTAS DE COMÉRCIO NO BRASIL COLÔNIA**

No período do Brasil Colônia até o séc. XIX ocorreram diversas viagens e expedições para as terras brasileiras, percorrendo partes do território e traçando rotas capazes de interligar regiões geograficamente distantes. As rotas percorridas nesse período estavam relacionadas às missões jesuíticas, mineração, comércio de produtos nacionais, tráfico de escravizados e bandeirantismo (MARTINS, 2009; VIEIRA, 2010). Além disso, a Igreja Católica e as Irmandades Religiosas foram importantes mecenas das artes, impulsionando o comércio e o desenvolvimento de materiais artísticos no século XVIII (COSTA, 2016). Nesse sentido, entender como os territórios se interrelacionavam é de grande importância para uma análise sobre a ocorrência e proveniência de materiais encontrados em diferentes localidades.

As rotas comerciais do açúcar brasileiro, da aguardente de cana e, conseqüentemente, do tráfico de escravizados durante o período colonial tiveram grande abrangência geográfica, conectando o Brasil com regiões da África, Europa e Ásia. Outros produtos brasileiros intercambiados nessas rotas foram o pau-Brasil, especiarias, fumo, ouro, charque e os tecidos europeus e asiáticos (VIEIRA, 2010). Por outro lado, as missões jesuíticas portuguesas e espanholas tiveram relevância em termos religioso, cultural, artístico, arquitetônico etc. Dentre essas missões, destacam-se as com destino para as regiões da Bahia, e em seguida para o Estado do Maranhão e Grão-Pará (1622–1759) (MARTINS, 2009; VIEIRA, 2010).

Outras expedições relevantes que ocorreram nas terras brasileiras foram a missão artística francesa, as viagens filosóficas e as viagens científicas, realizadas principalmente por franceses, portugueses, holandeses e ingleses. Nos relatos mais antigos dessas viagens são descritos aspectos da fauna, da flora e dos povos indígenas locais. Os relatos de viagens a partir do séc. XVIII apresentam detalhes mais precisos sobre formas de preparo de alimentos, práticas medicinais, condições meteorológicas, riquezas minerais, materiais colorantes etc. (KURY, 2015; MARTINS, 2009; MAWE, 1812; NEVES, 2015; PATACA, 2006).

Como exemplo, em estudos sobre as viagens dos naturalistas luso-brasileiros Alexandre Rodrigues Ferreira (1756–1815) e Joaquim Veloso de Miranda (1746–1816) são citados alguns materiais usados por ilustradores, como o anil, goma arábica, papel e penas de lápis (PATACA, 2006; PEREIRA, 2018). Durante a pesquisa para este trabalho foi encontrada apenas uma referência ao azul da Prússia nesses relatos (VANDELLI, 1797). Nas suas pesquisas

mineralógicas, Veloso de Miranda recolheu amostras de pedra hume<sup>1</sup> e caparrosa<sup>2</sup> provenientes de regiões da Bahia, às margens do rio Jequitinhonha (PEREIRA, 2018). É interessante a ocorrência desses compostos na região, visto que ambos eram usados na preparação do azul da Prússia durante o séc. XVIII, como será discutido mais à frente. Também foram relatadas na literatura eflorações de sulfatos e do mineral melanterita<sup>2</sup> na Mina de Quebra Osso, em Catas Altas, cidade localizada no Quadrilátero Ferrífero de Minas Gerais (ATENCIO; LUCHESI; SCHORSCHER, 1994; ROSSI, 2010).

Durante o séc. XVIII as principais atividades econômicas do território brasileiro eram realizadas com o emprego de mão de obra oriunda de um intenso tráfico de escravizados (MACHADO; SILVA, 2001; NARITOMI; SOARES; ASSUNÇÃO, 2012). Essas atividades eram produções de monoculturas em propriedades latifundiárias e exploração de reservas minerais. A partir desta última, algumas práticas científicas começaram a despontar no Brasil, como a mineralogia, geologia, química, metalurgia e engenharia de minas (FILGUEIRAS, 2015).

Em paralelo à Inconfidência Mineira (1789–1792), além das reservas de ouro e de diamante, uma reserva mineral bastante explorada no final do séc. XVIII foram as salitreiras, que forneciam em abundância um dos ingredientes essenciais para o fabrico da pólvora e do azul da Prússia – o nitrato de potássio. A obtenção desse salitre ocorria a partir da lixiviação da mistura entre potassa e uma solução de nitratos previamente obtida das salitreiras (FARIA, 2019; FILGUEIRAS, 2015). Alguns relatos da época diziam que a potassa, também usada na fabricação do azul da Prússia, poderia ser obtida a partir da lixívia das cinzas de árvores do mangue, enquanto outros utilizavam cinzas de aroeira (FARIA, 2019; PEREIRA, 2018).

Quando comparado com outros países, o Brasil não apresentou destaque científico considerável nos séculos XVIII e XIX conforme a literatura produzida e disponível. Apesar de existir muitos nomes que foram importantes para o desenvolvimento das atividades científicas no Brasil, esses eventualmente não são citados pelo fato de a História ser majoritariamente contada a partir de uma perspectiva europeia. Nesse sentido, evidenciam-se os brasileiros: José Mariano da Conceição Veloso (1742–1811), João Manso Pereira (1750–1820), Alvarez Maciel (1760–1804), Manuel Ferreira da Câmara (1762–1835), José Bonifácio de Andrada e Silva

---

<sup>1</sup>  $AlK(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$

<sup>2</sup>  $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ . Durante o século XVIII este mineral era comumente chamado de caparrosa. Atualmente em mineralogia esse mineral pode ser encontrado com o nome de melanterita.

(1763–1838) e Vicente Coelho de Seabra Silva Telles (1764–1804) (FILGUEIRAS, 2015). Nesse período alguns livros e mapas relacionados à medicina, botânica, química e temas militares foram escritos por esses cientistas, com destaque para o livro “Elementos de Chimica” (SEABRA, 1788), que apresenta discussões em termos da química e história da química. Nesse livro são descritos três processos para o preparo do composto “prussiato de ferro” (azul da Prússia; azul de Berlim; Flor de anil, p. 301–304).

## 1.2 O PIGMENTO AZUL DA PRÚSSIA

A descoberta do azul da Prússia,  $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ , foi de grande relevância para o meio artístico, pois esse pigmento substituiu, em grande parte, o uso do azul de ultramar (obtido a partir do mineral lápis lazúli), que apresentava um custo elevado em comparação com os demais pigmentos da época (CRUZ, 2007; KRAFT, 2018). Nos dias atuais o azul da Prússia e seus análogos continuam sendo fonte de interesse devido às suas propriedades que geram aplicações na área médica como terapia e diagnóstico por imagem (BUSQUETS; ESTELRICH, 2020; GAUTAM et al., 2018), biossensores (SHEN et al., 2014), atividades catalíticas aplicadas em processos ambientais e energéticos (LÓPEZ; ORTEGA; REGUERA, 2022; NAYEBI et al., 2021), eletroquímicos (CINTI et al., 2018; DU; PANG, 2021; IVANOV, 2020), analíticos e laboratoriais (REIKO et al., 2007), áreas artísticas (GERVAIS et al., 2013a) entre outros (CHIANG, 2019; ESTELRICH; BUSQUETS, 2021; HUANG; REN, 2021).

### 1.2.1 Uma descoberta fruto da alquimia

A verdadeira história por trás da descoberta do azul da Prússia ainda não foi completamente desvendada. Existem algumas versões sobre a primeira síntese desse pigmento que desperta nos cientistas, até os dias atuais, grande interesse (KRAFT, 2021).

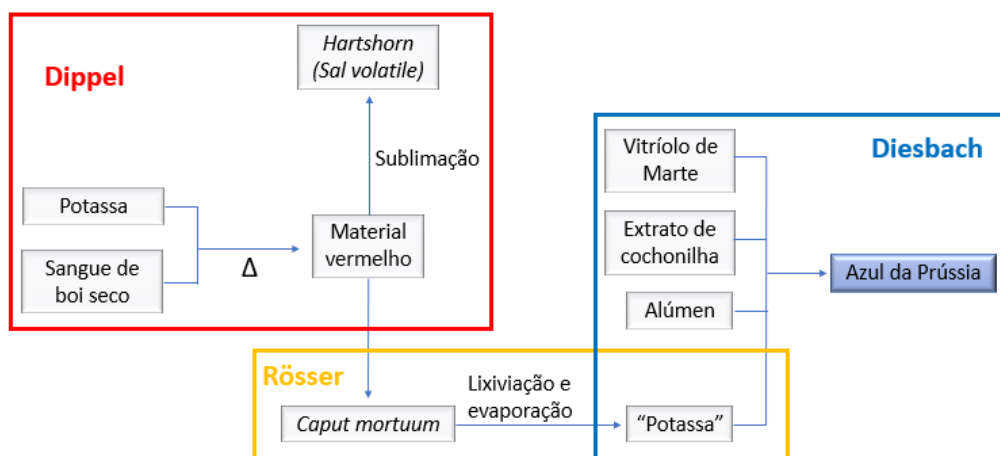
O químico alemão Georg Ernst Stahl (1659–1734), responsável pela teoria do flogisto e um importante nome na História da Química, interessou-se pelos mistérios envolvendo a obtenção do azul da Prússia. De acordo com Stahl (STAHLII, 1731), o fabricante de tintas Johann J. Diesbach (1670–1748) estava em Berlin quando foi preparar uma laca roxa à base de cochonilha, chamada de Laca Florentina. Essa laca era feita a partir da precipitação do corante orgânico extraído da cochonilha utilizando uma mistura de alúmen ( $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ), vitríolo de Marte ( $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ) e potassa ( $\text{K}_2\text{CO}_3$ ) (COLEBY, 1939; KRAFT, 2008; ROTH, 2021).

À procura de potassa para a preparação da Laca Florentina, Diesbach conseguiu uma certa quantidade com Johann C. Dippel (1673–1734), conhecido alquimista da época. No entanto, ao realizar seus procedimentos de maneira costumeira, Diesbach observou que sua laca estava com uma cor pálida por conta da precipitação de alumina junto com o corante. Ao tentar concentrar a mistura, a cor pálida foi se tornando progressivamente azul, indicando a formação de um composto que foi chamado de *Berlin blau*, ou azul da Prússia (COLEBY, 1939).

A explicação dada para esse ocorrido foi de que a potassa proveniente do laboratório de Dippel estava contaminada com resquícios de seu famoso elixir de óleo animal. Este “*oleum animale*” era um dos produtos de experimentos alquímicos realizados por Dippel, obtido a partir de múltiplas destilações de sangue animal utilizando potassa e cal. Apesar de ser a história mais difundida sobre a origem do azul da Prússia, em certo ponto a versão contada por Stahl difere do que foi relatado em 1732 por Johann Senckenberg (1707–1772), amigo de Dippel (KRAFT, 2019; ROTH, 2021).

Segundo essa nova versão, que se tornou conhecida após 2016 a partir da tradução dos diários de Senckenberg, a sequência de eventos que acarretaram a produção inesperada do azul da Prússia é mostrada na figura abaixo (Figura 1). Nessa versão da história, a potassa usada por Diesbach não estava contaminada com o “*oleum animale*”, mas sim com resíduos (*caput mortuum*) da preparação do “*sal volatile*” que foram lixiviados por Rösser, assistente de Dippel. Nesse processo teria sido obtido um sólido branco que foi armazenado em um frasco erroneamente rotulado de “potassa” (KRAFT, 2019; ROTH, 2021).

**Figura 1.** Esquema da primeira obtenção do azul da Prússia de acordo com Dippel.



Fonte: adaptado de (ROTH, 2021).

Apesar da divergência sobre a origem da contaminação da potassa, após a descoberta do azul da Prússia em meados de 1706, Dippel e Diesbach começaram a vender esse novo pigmento, mantendo em segredo a receita para a sua produção. Nesse meio tempo, Dippel foi preso por razões políticas e Diesbach precisou recorrer a Johann Frisch (1666–1743) para que o ajudasse a vender e distribuir o azul da Prússia. Segundo fontes históricas, Frisch não participava do processo de preparo do pigmento, apenas era o responsável pelo seu comércio e divulgação. O segredo de produção do azul da Prússia foi revelado em 1724 através de uma publicação anônima feita pela *Philosophical Transactions* da *Royal Society* de Londres, cujo presidente era Isaac Newton (1643–1727) (ROTH, 2021; WOODWARD, 1724).

Até 2009, não se sabia a identidade desse autor anônimo. Isso se tornou público quando foram descobertas cartas de caráter confidencial datadas de 1723 e trocadas entre John Woodward (1665–1728), membro da *Royal Society*, e seu amigo Caspar Neumann (1683–1737). Nessas cartas, Neumann conta que Frisch é o inventor do azul da Prússia e que ele é a única pessoa que pode preparar esse pigmento. Neumann diz ainda que elaborou por conta própria, a partir de vários experimentos, a receita para produção do azul da Prússia e que gostaria de revelá-la à *Royal Society* como forma de agradecimento, desde que seu nome não fosse citado na publicação, pois não havia conversado sobre isso com Frisch (KRAFT, 2009; ROTH, 2021).

John Brown (séc. XVIII–1735), revisor da *Philosophical Transactions* no ano de 1724, foi o responsável por averiguar a veracidade desse artigo “anônimo”. Brown realizou vários experimentos variando o sal usado durante a síntese, comprovando o método descrito por Woodward e verificando que o ferro é essencial para a obtenção do azul da Prússia e para a sua cor. Essa substituição do vitríolo verde ( $\text{FeSO}_4$ ) por outros compostos de metais como Ag, Hg, Cu, Bi e Pb é considerada a primeira pesquisa sobre o que tempos depois seriam chamados de compostos análogos do azul da Prússia (BROWN, 1724; KRAFT, 2008). No quadro abaixo (Quadro 2) são listadas as pessoas envolvidas na descoberta e na primeira publicação da receita do azul da Prússia.

Após o artigo de Woodward ser publicado, a metodologia de síntese do azul da Prússia foi republicada em diversos tratados de arte e livros de segredos (ANONYMOUS, 1794; *Secrets concernant les arts et métiers*, 1791; SHAW, 1734). Em tratados científicos do séc. XVIII também podem ser encontradas metodologias para a síntese desse pigmento, mas nesses casos são observadas variações quanto aos reagentes e as suas proporções (BROWN, 1724; DOSSIE, 1758; HELLOT, 1762; HOCHHEIMER, 1792).

**Quadro 2.** Pessoas envolvidas na descoberta e na primeira publicação da receita do azul da Prússia.

Nome	Envolvimento
Rösser (séc. XVII–XVIII)	Assistente de Dippel.
Johann J. Diesbach (1670–1748)	Produziu o azul da Prússia pela primeira vez ao tentar fazer Laca Florentina.
Johann C. Dippel (1673–1734)	Entendeu que o azul da Prússia foi formado devido ao uso de um resíduo da calcinação da potassa com sangue de boi. Responsável pela venda do pigmento até 1707.
Johann Frisch (1666–1743)	Responsável pela venda do azul da Prússia após 1707 a pedido de Diesbach. Escreveu o primeiro artigo citando o nome <i>Berlin bleu</i> em 1710. Enviou a receita do azul da Prússia para Neumann.
Caspar Neumann (1683–1737)	Autor “anônimo” da primeira receita de produção do azul da Prússia publicada por Woodward em 1724.
John Woodward (1665–1728)	Publicou o primeiro artigo com a síntese do azul da Prússia em 1724 a partir de uma fonte anônima.
John Brown (séc. XVIII–1735)	Revisor da <i>Philosophical Transactions</i> da <i>Royal Society</i> de Londres no ano de 1724.
Johann Senckenberg (1707–1772)	Amigo de Dippel. Escreveu em seu diário a versão de Dippel sobre a descoberta do azul da Prússia.
Georg Ernst Stahl (1659–1734)	Responsável pela teoria do flogisto. Escreveu o relato mais difundido da descoberta do azul da Prússia.
Isaac Newton (1643–1727)	Presidente da <i>Royal Society</i> de Londres em 1724.

Fonte: a autora, 2025.

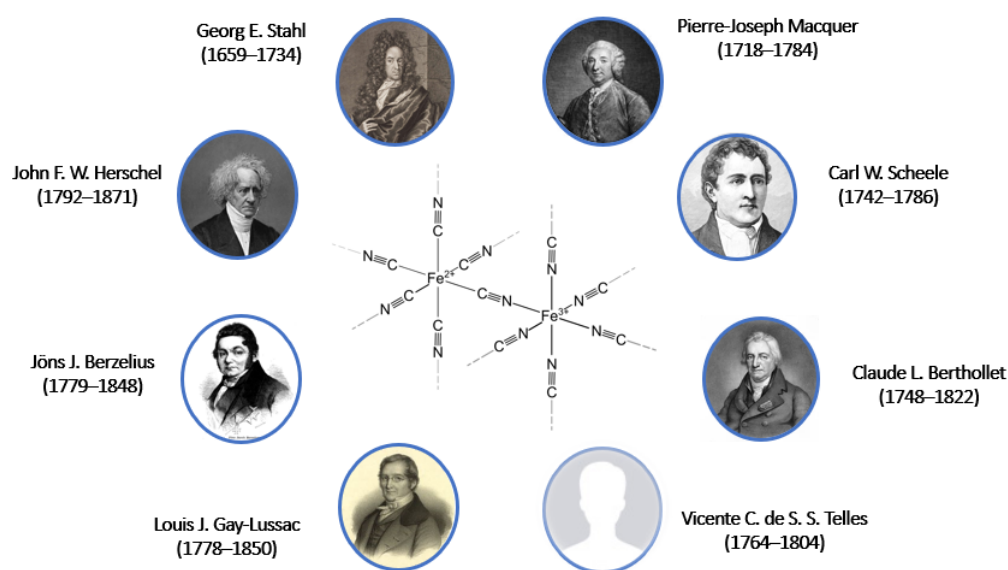
Em razão da falta de sistematização da nomenclatura dos materiais no período analisado, existe a dificuldade de uma interpretação assertiva sobre a composição química e pureza dos compostos usados. Por exemplo, o carbonato de potássio poderia ser chamado de *cendres gravellees*, *fixed alkali salt*, *fixed vegetable alkali*, *pearl ash*, *salt of tartar*, entre outros nomes. Da mesma forma, o termo *alumen* pode corresponder ao  $Al_2(SO_4)_3$ , e o termo *alum* pode representar o sulfato duplo de potássio e alumínio ou o sulfato duplo de alumínio e amônio (EKLUND, 1975).

Outras dificuldades associadas à interpretação das sínteses do séc. XVIII e XIX se devem à temperatura, ao tempo de reação e à origem dos reagentes, visto que um mesmo composto poderia ser obtido de diferentes formas. Para a produção do azul da Prússia, Woodward especifica que a potassa usada foi formada a partir da calcinação entre o nitro cru ( $KNO_3$ ) e o tártaro cru (bitartarato de potássio) (WOODWARD, 1724). Por outro lado, Stahl e Dippel não fornecem informações sobre a origem da potassa, que na época também poderia ser obtida pela lixiviação de cinzas vegetais.

### 1.2.2 Azul da Prússia e o desenvolvimento das Ciências

A história do azul da Prússia está diretamente relacionada à iminente consolidação da Química como ciência durante os séculos XVIII e XIX. A teoria em voga nesse período para explicar as transformações químicas e alquímicas era a teoria do flogisto, desenvolvida por Stahl (STAHLII, 1731). Alguns cientistas famosos que estudaram o azul da Prússia e contribuíram para o desenvolvimento da Química são mostrados na Figura 2 (COLEBY, 1939; KRAFT, 2008).

**Figura 2.** Cientistas importantes para a História da Química e para a história do azul da Prússia.



Fonte: a autora, 2025.

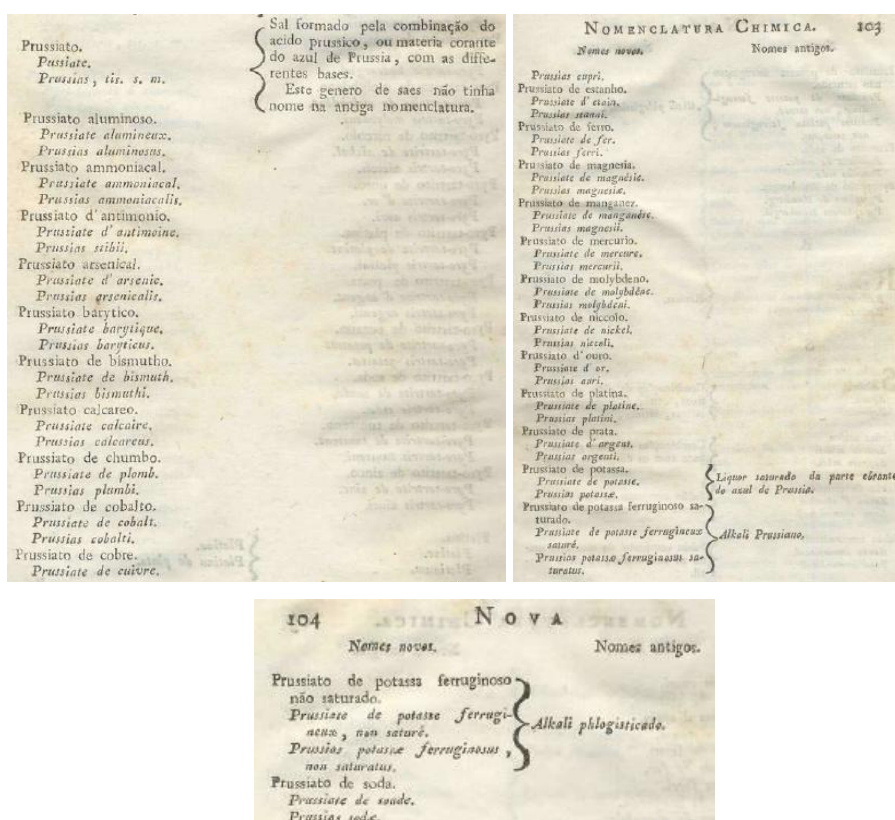
Pierre-Joseph Macquer (1718–1784), autor do primeiro dicionário de química, foi a primeira pessoa a obter uma solução de prussiato de potassa (hoje chamado de hexacianidoferrato(II) de potássio) ao realizar sucessivas neutralizações de álcalis com o azul da Prússia em 1752 (COLEBY, 1939; KRAFT, 2008). Em 1749, Macquer também foi o pioneiro a utilizar o azul da Prússia para tingimento de tecidos empregando alúmen como mordente (CHEN, 2022).

Carl W. Scheele (1742–1786), em 1782, a partir do tratamento do azul da Prússia com ácido sulfúrico, obteve pela primeira vez o ácido prússico (HCN). No início do séc. XIX, Berthollet e Gay-Lussac (1778–1850) foram os responsáveis por determinar que esse ácido era composto pelos elementos H, C e N (COLEBY, 1939; KRAFT, 2008). A descoberta do íon cianeto possibilitou um maior entendimento da constituição dos prussiatos e de novos métodos

para sua obtenção utilizando fontes que não eram de origem animal (WARE, 2008). Além disso, Berthollet deu continuidade ao trabalho de Macquer e estudou métodos mais eficazes para tingimento de tecidos utilizando o azul da Prússia (BANCROFT, 1794; BERTHOLLET, 1791).

Vicente Coelho de Seabra Silva Telles (1764–1804), nascido no estado de Minas Gerais e considerado um dos primeiros químicos brasileiros, publicou os livros *Nomenclatura Química Portuguesa, Francesa e Latina* (1801) e *Elementos de Chimica* (1788-1790) utilizando a sistematização introduzida por Lavoisier no final do séc. XVIII (FILGUEIRAS, 1985). Em seu livro, Telles cita uma grande variedade de compostos pertencentes à classe dos prussiatos (Figura 3).

**Figura 3.** Prussiatos descritos no livro *Nomenclatura Química Portuguesa, Francesa e Latina*.



Fonte: (TELLES, 1801).

A fórmula química dos prussiatos e do azul da Prússia foi uma incógnita por muito tempo, e diversos cientistas tentaram as decifrar, como Jöns Berzelius (1779–1848), Robert Porrett (1783–1868), Alexander W. Williamson (1824–1904), August W. von Hofmann (1818–1892) etc. A estrutura dos prussiatos é hoje entendida como sendo o íon hexacianidoferrato(II)

(COLEBY, 1939), de modo que o prussiato de ferro, citado como sinônimo do azul da Prússia por Telles, corresponde ao hexacianidoferrato(II) de ferro(III).

No final do séc. XIX, começaram a ser utilizados na área de histologia os métodos de *Perls* e de *Turnbull* para a determinação, respectivamente, de íons  $\text{Fe}^{\text{III}}$  e  $\text{Fe}^{\text{II}}$  livres (ferro não-heme) em amostras de tecidos. Através desses métodos, soluções de hexacianidoferrato de potássio e de ácido clorídrico reagem com os íons de ferro livres na amostra formando os complexos de azul da Prússia ou azul de *Turnbull*, que possuem coloração visível no microscópio óptico (KRAFT, 2018; REIKO et al., 2007). Nessa mesma época, o químico inglês John F. W. Herschel (1792–1871) desenvolveu a cianotípia, também chamado de *blueprint*. Este processo, considerado o primeiro processo de fotocópia conhecido, baseia-se na formação do azul da Prússia a partir da irradiação da luz solar em áreas do suporte de papel previamente embebidas com soluções de sal de ferro(III) e de hexacianidoferrato(III) (WARE, 2008).

Essa formação do azul da Prússia, a partir da mistura entre uma solução de hexacianidoferrato(II) de potássio com uma solução de sal de ferro(III), acredita-se ter sido representada na pintura *A Chemist and an Assistant in a Laboratory*, de autoria de L.R. (Figura 4). Presume-se que as pessoas retratadas são o químico William T. Brande (1788–1866) e Michael Faraday (1791–1867), ainda um jovem cientista na época (KRAFT, 2019; WARE, 2008).

**Figura 4.** *A Chemist and an Assistant in a Laboratory* – L.R., 1827. Óleo sobre tela. 45 x 61 cm. *History of Science Museum*, Universidade de Oxford, Inv 56577.



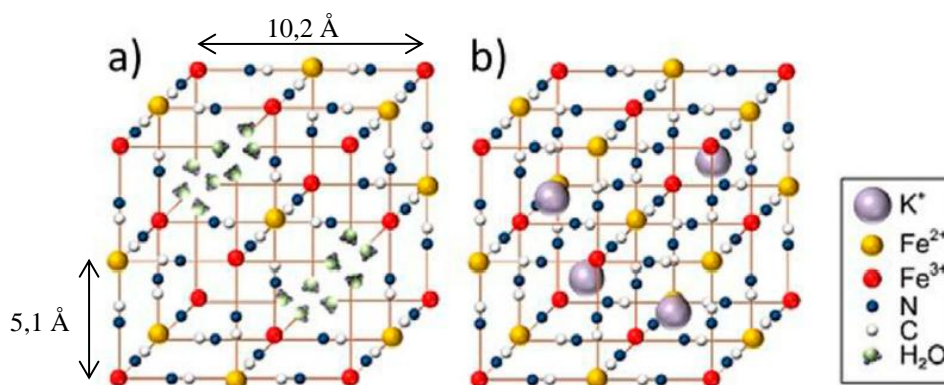
Fonte: [www.artuk.org](http://www.artuk.org). Acesso em 14 maio 2023.

### 1.2.3 A química do azul da Prússia

O azul da Prússia foi o primeiro composto de coordenação a ser sintetizado no início do séc. XVIII, quase dois séculos antes de esta classe de compostos começar a ser estudada por Alfred Werner (1866–1919). Devido às limitações científicas, até a primeira metade do séc. XX a estequiometria, estrutura cristalina e a composição dos compostos conhecidos como azul da Prússia não eram conhecidas (COLEBY, 1939; KEGGIN; MILES, 1936; LUDI, 1981; ROBIN, 1962). Esse complexo cristaliza no grupo espacial de número 225, correspondente à simetria cúbica de face centrada  $Fm-3m$  e é hoje classificado como pertencente à classe (II) dos compostos de valência mista, possuindo dois centros metálicos do mesmo tipo com diferentes estados de oxidação (HEGNER; GALÁN-MASCARÓS; LÓPEZ, 2016; KRAFT, 2021; ROCHA; TOMA, 2002).

A estrutura representada na Figura 5a, de fórmula  $Fe_4[Fe(CN)_6]_3 \cdot xH_2O$ , com  $x = 5-18$ , é conhecida como azul da Prússia insolúvel, ao passo que a estrutura da Figura 5b,  $AFe[Fe(CN)_6] \cdot yH_2O$ , com  $y = 0-5$  e  $A = K^+$ ,  $Na^+$  ou  $NH_4^+$ , corresponde ao azul da Prússia solúvel (ZAKARIA; CHIKYOW, 2017). Os termos ‘solúvel’ e ‘insolúvel’ são usados apenas para evidenciar a presença ou ausência de íons alcalinos na estrutura do complexo. Quanto à solubilidade em água, ambas as espécies são insolúveis e apresentam natureza coloidal. No entanto, o azul da Prússia solúvel apresenta uma maior capacidade de se dispersar em água quando comparado à forma insolúvel (MUÑOZ; MARTÍNEZ, 2018; ROBIN; DAY, 1968).

**Figura 5.** Estrutura cristalina das formas de azul da Prússia a) insolúvel,  $Fe^{III}_4[Fe^{II}(CN)_6]_3 \cdot xH_2O$ , e b) solúvel,  $KFe^{III}[Fe^{II}(CN)_6]$ .



Fonte: adaptado de (ZAKARIA; CHIKYOW, 2017).

Na estrutura do azul da Prússia, os dois íons de ferro com diferentes estados de oxidação se encontram em sítios octaédricos ligados por pontes de cianeto ( $Fe^{II}-C \equiv N-Fe^{III}$ ) em uma rede

cristalina de estrutura cúbica com parâmetro de aproximadamente 10,2 Å. A intensa cor desse pigmento é devida às transições de transferência de carga de intervalência (IVCT) envolvendo os íons Fe(II)  $d^6$  de spin-baixo e íons Fe(III)  $d^5$  de spin-alto (KIRBY, 1993; ZAKARIA; CHIKYOW, 2017).

Na forma insolúvel do azul da Prússia (Figura 5a), as moléculas de água intersticiais causam defeitos na rede e são divididas em dois tipos: moléculas que estão dentro das cavidades formadas pela estrutura e moléculas coordenadas em sítios de Fe(III). Com base em dados de difração de raios X e Mössbauer-Fe<sup>57</sup>, determinou-se que os sítios de Fe(III) estão coordenados por aproximadamente 4,5 átomos de N e 1,5 átomos de O. Nesse sentido, na célula unitária do azul da Prússia insolúvel,  $Fe_4[Fe(CN)_6]_3 \cdot xH_2O$ , existiriam 18 átomos de C ligados a 3 íons Fe(II); 18 átomos de N e 6 átomos de O (provenientes de águas) coordenados a 4 íons Fe(III). As demais águas estariam nas vacâncias da estrutura (MUÑOZ; MARTÍNEZ, 2018).

Como mostrado na Figura 5, nas estruturas existem cavidades capazes de adsorver cátions ou pequenas moléculas, o que permite ao azul da Prússia apresentar características similares às zeólitas. Na variável solúvel (Figura 5b) não existe água de coordenação, havendo apenas a presença de moléculas de água que ocupam aproximadamente metade das vacâncias da estrutura. A outra metade é ocupada por cátions, a exemplo do  $K^+$  (raio iônico 1,38 Å) (ESTELRICH; BUSQUETS, 2021; KRAFT, 2021; MUÑOZ; MARTÍNEZ, 2018; ROBIN; DAY, 1968).

Devido à similaridade estrutural com as zeólitas, na área médica o azul da Prússia funciona como um antídoto contra intoxicação pelo íon  $Tl^+$  (raio iônico 1,50 Å) e por radioisótopos como o <sup>137</sup>Cs (raio iônico 1,67 Å). Esse composto foi um dos remédios prescritos às pessoas contaminadas pela explosão de um reator nuclear em Chernobyl (Ucrânia) no ano de 1986, e pela tragédia envolvendo lixo hospitalar contaminado em Goiânia (Brasil) no ano de 1987 (KRAFT, 2021; O AZUL DA PRÚSSIA, 2008; WARE, 2008).

Quando os íons  $Li^+$ ,  $Na^+$ ,  $K^+$  ou  $Ca^{2+}$  são armazenados nas cavidades da estrutura cristalina, esses compostos são chamados de análogos do azul da Prússia (*Prussian blue analogues*, PBA). Os PBAs possuem a fórmula geral  $AM[M'(CN)_6] \cdot xH_2O$ , sendo  $A = Li, Na, K$  ou  $Ca$ ; e  $M$  e  $M' =$  metais de transição (Cr, Mn, Fe, Co, Ni ou Cu). Normalmente  $M' = Fe$ . Em alguns casos  $M$  pode ser igual a  $M'$ . Os PBAs são amplamente estudados atualmente devido às suas características eletroquímicas de armazenamento de energia, seus baixos custos, não toxicidade e propriedades magnéticas, sendo materiais promissores para a confecção de baterias (IVANOV, 2020) e ímãs moleculares multifuncionais (HUANG; REN, 2021). Um ajuste de

parâmetros na síntese do azul da Prússia e seus análogos pode produzir várias formas, tamanhos e composições cristalinas que irão afetar as suas propriedades (MUÑOZ; MARTÍNEZ, 2018; ZAKARIA; CHIKYOW, 2017).

Pode-se observar que os compostos da classe dos prussiatos citados por Telles (Figura 3) também são compostos análogos do azul da Prússia. No entanto, a nomenclatura “análogos do azul da Prússia” está intrinsicamente relacionada aos atuais estudos desses compostos para aplicações tecnológicas. Desse modo, para evitar duplas interpretações, neste trabalho serão denominados “prussiatos” os compostos formados a partir das sínteses do azul da Prússia e/ou a partir de processos de degradação desse pigmento em obras do patrimônio cultural, mostrados no Quadro 3.

**Quadro 3.** Nomenclaturas de alguns prussiatos e suas fórmulas químicas.

Prussiato	Fórmula
Azul da Prússia/azul de <i>Turnbull</i> solúvel	$KFe^{III}[Fe^{II}(CN)_6] \cdot xH_2O$
Azul da Prússia/azul de <i>Turnbull</i> insolúvel	$Fe^{III}_4[Fe^{II}(CN)_6]_3 \cdot xH_2O$
<i>Berlin White/Prussian White/Sal de Everitt</i>	$K_2Fe^{II}[Fe^{II}(CN)_6]$
<i>Berlin Green/Prussian Green</i>	$KFe^{III}[Fe^{II}(CN)_6]_x \{Fe^{III}[Fe^{III}(CN)_6]\}_{1-x}$
<i>Prussian Brown/Prussian Yellow</i>	$Fe^{III}[Fe^{III}(CN)_6]$
<i>Na-Prussian White</i>	$Na_2Fe^{II}[Fe^{II}(CN)_6] \cdot xH_2O$

Fonte: a autora, 2025.

A formação desses produtos de degradação está relacionada a reações redox envolvendo os centros metálicos do complexo de azul da Prússia, causando mudança na coloração desse pigmento. A banda de absorção do azul da Prússia ocorre em aproximadamente 640 nm e sua cor é influenciada pela redução dos íons Fe(III) com a formação de espécies contendo somente íons Fe(II), impedindo que o processo de transferência de carga ocorra, como acontece no composto *Berlin White*,  $K_2Fe^{II}[Fe^{II}(CN)_6]$ , que apresenta cor branca (SAMAIN et al., 2013a).

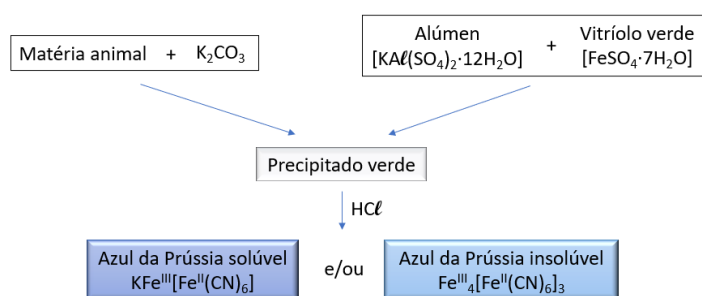
O esmaecimento causado pela luz (UV-Visível) e por ambiente anoxico tem sido fonte de estudos. O emprego desse método em diferentes suportes contendo azul da Prússia acaba sendo dicotômico, pois apesar de ser um meio de conservação dos bens culturais, sua utilização promove uma mudança de coloração no pigmento. Nessas condições, a redução do Fe(III) leva a uma descoloração progressiva do azul da Prússia, ao passo que a sua lenta re-oxidação ocorre sob atmosfera normal. Esse processo conta com diferentes participações dos sítios de Fe(III), dependendo se eles estão na vizinhança das vacâncias de íons Fe(II) ou totalmente cercada por clusters de  $[Fe(CN)_6]^{4-}$  (GERVAIS et al., 2013a, 2014).

## CAPÍTULO 2 – SÍNTESE E ANÁLISE DO AZUL DA PRÚSSIA A PARTIR DE MÉTODOS ANTIGOS E ATUAIS

### 2.1 INTRODUÇÃO

As primeiras sínteses do azul da Prússia publicadas no início do séc. XVIII (BROWN, 1724; DOSSIE, 1758; SHAW, 1734; WOODWARD, 1724) se baseavam em cinco reagentes principais: matéria animal, álcali (carbonato de potássio), alúmen, vitríolo de Marte (sulfato de ferro(II)) e espírito de sal (ácido clorídrico), como mostrado no esquema da Figura 6. Os dois primeiros deveriam ser macerados e calcinados juntos, sendo em seguida solubilizados em água e filtrados. À parte, deveria ser preparada uma segunda solução, formada pelos outros dois reagentes. As duas soluções deveriam então ser misturadas dando origem a um precipitado verde, que ao ser tratado com ácido clorídrico se tornaria azul escuro, indicando a formação do azul da Prússia.

**Figura 6.** Fluxograma de obtenção do azul da Prússia através de métodos de síntese do séc. XVIII.



Fonte: a autora, 2025.

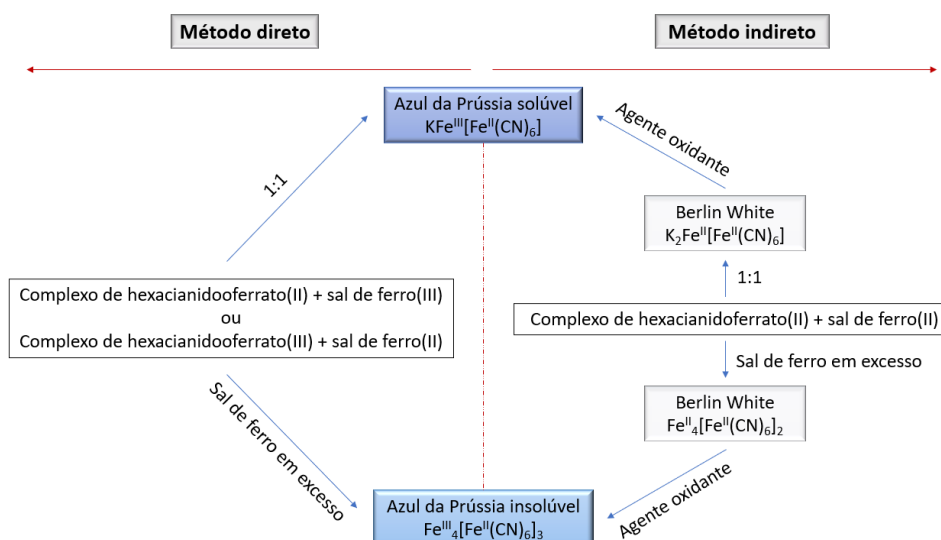
O álcali usado poderia ser obtido de duas formas: a partir da calcinação entre nitrato de potássio e bitartarato de potássio (WOODWARD, 1724); ou a partir da lixívia de cinzas de árvores, sendo chamado de *potassa* ou *pearl-ashes* (DOSSIE, 1758; VELLOSO, 1798). Quanto à matéria animal, além do sangue de boi outras partes como chifres e cascos também foram descritas por alguns autores (BACHHOFFNER, 1837; HOCHHEIMER, 1792; SEABRA, 1788; WEBER, 1793). Na literatura atual é descrita a formação dos compostos cianeto de potássio e hexacianidoferrato(II) de potássio na etapa de calcinação do álcali com a matéria animal (GAIL et al., 2011; KRAFT, 2019; ROTH, 2021; WARE, 2008).

A partir da preparação do cianogênio, (CN)<sub>2</sub>, descrito em 1814 por Joseph Gay-Lussac (1778–1850) (WARE, 2008), reagentes inorgânicos começaram a ser propostos para sintetizar o hexacianidoferrato(II) de potássio, dando início às chamadas sínteses atuais do azul da

Prússia. A primeira produção em escala industrial desse pigmento ocorreu em 1835 com a fabricante de tintas Milori (BUXBAUM, 1998; CONSTANTIN, 2001). Nesse contexto, o hexacianidoferrato(II) de potássio passou a ser produzido de maneira viável e em escala industrial a partir da reação entre o cianeto de hidrogênio – produzido na queima do carvão – e uma massa purificadora de gás – sulfato e/ou óxido de ferro. Com o desenvolvimento das indústrias químicas no séc. XX surgiu uma nova forma de obtenção desse complexo pela reação de íons Fe(II) com cianeto, produzido pela síntese do metano com amônia (GAIL et al., 2011; KRAFFT, 1850; KRAFT, 2018).

As sínteses atuais podem ocorrer via método direto ou indireto, como mostrado na Figura 7. O método direto se baseia na mistura de uma solução de hexacianidoferrato com uma solução de um sal de ferro. Necessariamente o ferro deve ter estado de oxidação diferente nas duas soluções. Por outro lado, o método indireto se baseia na mistura de duas soluções com o ferro apresentando estado de oxidação +2 em ambas. Nesse método o composto intermediário *Berlin White* é obtido. Ao ser tratado com agentes oxidantes, a exemplo do peróxido de hidrogênio, cloratos alcalinos ou dicromatos alcalinos, o Fe(II) é oxidado a Fe(III), formando o azul da Prússia. Em ambos os métodos, quando o reagente de sal de ferro está em excesso é obtida a forma insolúvel do azul da Prússia (BUXBAUM, 1998; KIRBY; SAUNDERS, 2004).

**Figura 7.** Fluxograma de obtenção das formas solúvel e insolúvel do azul da Prússia através dos métodos atuais de síntese.



Fonte: adaptado de (Samain *et al.*, 2013c).

Em processos industriais a síntese do azul da Prússia é muitas vezes realizada a partir do método indireto. Compostos de sal de ferro normalmente usados são o sulfato de ferro(II) ou o cloreto de ferro(II), ao passo que a fonte de hexacianidoferrato podem ser soluções aquosas de hexacianidoferrato(II) de amônio, hexacianidoferrato(II) de potássio, hexacianidoferrato(II) de sódio ou a mistura das duas últimas. As soluções devem ser misturadas em meio ácido e, a partir do emprego de um pequeno excesso de ferro, obtém-se a forma insolúvel do azul da Prússia (BUXBAUM, 1998; KIRBY; SAUNDERS, 2004). A produção do azul da Prússia solúvel contendo íons amônio ao invés do potássio ou sódio passou a ser frequente após a Primeira Guerra Mundial (1914–1918) (KIRBY; SAUNDERS, 2004), fato que pode ser importante para datação de obras do patrimônio cultural.

Nas referências bibliográficas do séc. XVIII e início do séc. XIX são descritas inúmeras sínteses do azul da Prússia utilizando diferentes fontes de origem animal, diferentes métodos de obtenção do álcali e diferentes proporções entre os reagentes. De acordo com essas metodologias, a estequiometria da síntese do Azul da Prússia não é trivial. Alguns autores desse período enfatizaram que a etapa de calcinação da matéria animal com o álcali era crucial para a produção do azul da Prússia (DOSSIE, 1758). O reagente limitante da reação é o produto formado nessa etapa, no entanto a influência dos parâmetros de temperatura, tempo e material do recipiente usado durante a calcinação sobre os produtos formados e seus rendimentos não foram estudados até o momento. Outros estudos reproduzindo as primeiras sínteses deste pigmento usando reagentes comerciais e cadinhos de porcelana já foram relatados (KIRBY; SAUNDERS, 2004; REUS et al., 2024; SAMAIN et al., 2013b), mas em nenhum deles é mencionado o rendimento da reação. Em apenas duas referências históricas foi encontrada essa informação (BROWN, 1724; DOSSIE, 1758).

Com base na pesquisa sobre as metodologias para sintetizar o azul da Prússia ao longo de cem anos desde sua primeira publicação, dois procedimentos de 1758 foram escolhidos para estudo prático (DOSSIE, 1758). A síntese foi reproduzida para enfatizar os desafios na obtenção de um rendimento comercial de azul da Prússia, seus potenciais subprodutos, bem como a influência dos reagentes e a importância da etapa de calcinação. Este é o primeiro trabalho a relatar a síntese do azul da Prússia de uma forma mais fiel ao que era realizado no século XVIII. Identificar as impurezas associadas ao azul da Prússia, como enxofre e alumínio, bem como o tamanho das partículas, podem ser uma pista para diferenciar um pigmento produzido por métodos atuais de um do séc. XVIII. Isso é especialmente importante para a conservação e datação de obras que compõem o patrimônio cultural.

## 2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Pesquisar a ocorrência do azul da Prússia em fontes bibliográficas dos séculos XVIII ao XX;
- Comparar e discutir antigas receitas de produção do azul da Prússia encontradas em fontes bibliográficas dos séculos XVIII ao XX;
- Sintetizar, caracterizar e comparar os produtos de síntese do azul da Prússia a partir de metodologias dos séculos XVIII e XX;
- Analisar a influência da temperatura de calcinação e da proporção dos reagentes na síntese;
- Analisar a influência da origem do carbonato de potássio e do recipiente usado na etapa de calcinação nas sínteses antigas;
- Realizar teste de degradação por espectroscopia Raman dos azuis da Prússia sintetizados e de amostras de referência do pigmento azul da Prússia;

## 2.3 METODOLOGIA

Realizou-se uma pesquisa histórica documental em manuais, revistas, dicionários e tratados dos séculos XVIII e XIX que descrevem a síntese do pigmento azul da Prússia. Todas as referências serão listadas na seção 2.4.1 deste trabalho. Para entender melhor como as condições de síntese (temperatura, tempo, recipiente, reagentes e suas proporções) poderiam influenciar no rendimento e nos produtos formados, foram realizadas sínteses variando esses parâmetros.

### 2.3.1 Reagentes

Nos quadros abaixo (Quadros 4 e 5) são listados todos os reagentes empregados nas sínteses realizadas. Os reagentes padrão e os pigmentos usados como referência do azul da Prússia foram adquiridos de diferentes fornecedores.

**Quadro 4.** Padrões de azul da Prússia.

<b>Padrões</b>	<b>Marca</b>	<b>Especificações</b>
$\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$	<i>Sigma-Aldrich</i>	$\geq 30\%$ (ICP)
Azul da Prússia	<i>Sennelier</i>	Pigmento 318
$\text{NH}_4\text{Fe}[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	<i>Kremer pigmente</i>	Pigmento 45202

Fonte: a autora, 2025.

**Quadro 5.** Reagentes utilizados para as sínteses do azul da Prússia.

Reagentes	Marca	Especificações
Sangue bovino seco	-	Adquirido diretamente do fornecedor
Farinha de sangue	Cevas Iscas	-
<i>Pearl-ashes</i>	-	Sintetizada neste trabalho

Reagentes	Marca	Especificações
K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	<i>Carlo Erba</i>	Grau de pureza 99%
FeSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O	<i>Sigma-Aldrich</i>	Grau de pureza ≥ 99%
AlK(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·12H <sub>2</sub> O	<i>Synth</i>	Teor 98,0-102,0%
HCl	<i>CRQ</i>	Teor 37% PA
FeCl <sub>3</sub>	<i>Sigma-Aldrich</i>	Grau de pureza 97%
K <sub>4</sub> [Fe(CN) <sub>6</sub> ]·3H <sub>2</sub> O	<i>Sigma-Aldrich</i>	Grau de pureza ≥ 98,5%

Fonte: a autora, 2025.

Para uma reprodução mais próxima ao que era realizado no séc. XVIII, neste trabalho foram utilizados sangue de boi obtido *in natura* e farinha de sangue vendida comercialmente. O sangue de boi foi seco em cadinhos de porcelana (H: 58 mm, D: 50 mm, d: 30 mm) em mufla a T = 150 °C por duas horas e posteriormente macerado em graal de ágata. Em relação ao álcali foram realizadas sínteses utilizando K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> padrão e sínteses com *pearl-ashes*, obtidas neste trabalho a partir da lixívia de cinzas de candeia (*Eremanthus erythropappus*). Para o alumínio, sulfato de ferro(II) e ácido clorídrico foram utilizados reagentes com alto grau de pureza, pois eles não são empregados na calcinação, etapa primordial da síntese.

### 2.3.2 Pearl-ashes

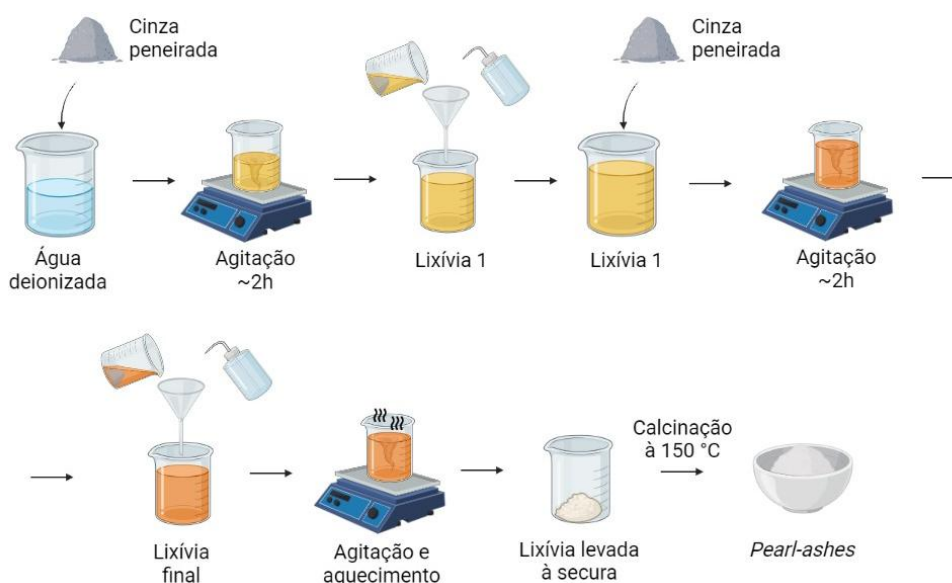
O álcali (*pearl-ashes*) foi obtido através da lixiviação de cinzas de candeia (*Eremanthus erythropappus*) segundo metodologias descritas por Velloso (1798). Foram realizadas as sínteses PA09 e PA10 descritas a seguir. Todas as etapas da síntese PA09 foram realizadas em um béquer de borossilicato. Para a lixiviação das cinzas da síntese PA10 foi usado um barril de carvalho de 3L, e para evaporar a lixívia final usou-se uma panela de ferro.

#### *Pearl-ashes* 09 (PA09)

150 g de cinzas de candeia (*Eremanthus erythropappus*) foram colocadas em 500 mL de água deionizada e deixadas agitando por 2h (Figura 8). Em seguida a mistura foi filtrada e as cinzas recolhidas foram lavadas com água deionizada. Ao filtrado, de cor amarela, foram adicionadas mais 150 g cinzas e o processo anterior foi repetido. O filtrado final (lixívia, pH = 12) foi deixado evaporando sob agitação e aquecimento. A solução apresentou cor alaranjada e

não apresentou cheiro. Restando 400 mL de solução no béquer, a lixívia começou a formar espuma e a cor ficou marrom. Quando a solução foi levada à secura, formou-se uma camada grossa que ficou branca na superfície e aderiu-se às paredes do béquer. Com a lixívia úmida, esta foi macerada, transferida para cadinhos de porcelana e deixada na mufla por 2h a 150 °C. Depois desse tempo, a lixívia calcinada foi macerada e colocada em um recipiente de vidro em dessecador. PA09 apresentou cor amarelo pálido, higroscópico e inodoro. Rendimento final de 24,47 g.

**Figura 8.** Esquema de obtenção das *pearl-ashes* (PA09).



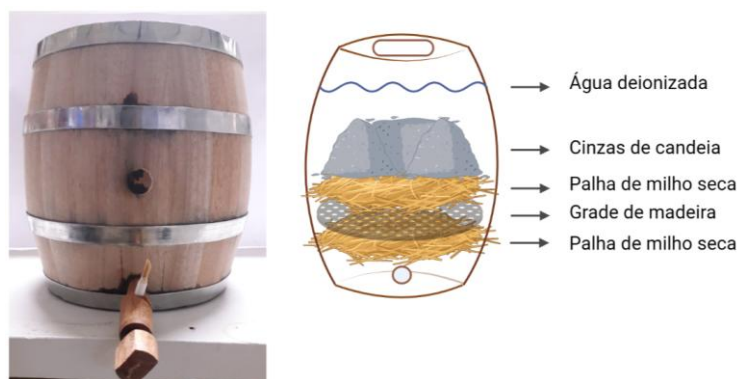
Fonte: a autora, 2025.

### ***Pearl-ashes* 10 (PA10)**

1 kg de cinzas de candeia (*Eremanthus erythropappus*) foi colocado dentro de um barril de madeira previamente preparado (Figura 9) e foi adicionada água deionizada (1,3 L) até preencher  $\frac{3}{4}$  de volume do recipiente. A mistura foi deixada em repouso por 20h e então a 1ª lixívia foi retirada. Foram acrescentados mais 500 mL de água deionizada e as cinzas foram agitadas cuidadosamente. Deixou-se a mistura em repouso novamente e após 1 hora retirou-se a 2ª lixívia. As cinzas úmidas foram transferidas para um béquer de vidro e foram acrescentados 500 mL de água deionizada. Após 1 hora de repouso com agitação esporádica, retirou-se a 3ª lixívia. As três lixívias foram misturadas ( $V = 1,65$  L) e colocadas para evaporar sob aquecimento em uma panela de ferro. Solução laranja e sem cheiro, pH = 12. Com o volume da solução reduzido, formou pouca espuma, e a cor ficou marrom. Quando a solução foi levada

à secura, formou-se uma camada grossa que ficou branca na superfície e aderiu-se às paredes da panela. Ainda com o produto úmido, este foi transferido para cadinhos de porcelana e seco em mufla a 150 °C. A lixívia seca foi macerada e colocada em um recipiente de vidro em dessecador. PA10 se apresentou de cor marrom claro, higroscópico e com odor forte. Rendimento final de 55,74 g.

**Figura 9.** Esquema de montagem da primeira lixívia de PA10.



Fonte: a autora, 2025.

### 2.3.3 Azul da Prússia

A fonte bibliográfica escolhida para reprodução das sínteses do azul da Prússia foi o tratado inglês *The Handmaid to the Arts Teaching*, v. 1 e 2 (1758), escrito por Robert Dossie. Os reagentes usados por Dossie são *dry blood*, *pearl-ashes*, *green vitriol*, *alum* e *spirits of salt* nas proporções em massa de 3:1:1:2:2 e 8:8:1:16:3. Na etapa de calcinação foi especificado o uso de cadinhos metálicos (*metal crucibles*) ou de cerâmica (*earthen-pots*) tampados. Os procedimentos originais e as suas traduções podem ser encontrados no Apêndice A. Sínteses atuais do azul da Prússia também foram realizadas para comparação.

#### 2.3.3.1 Síntese de 1758

Na Tabela 1 são listadas todas as sínteses realizadas. Inicialmente a matéria animal e o álcali foram macerados juntos e colocados em recipientes tampados (alumina ou ferro) para serem calcinados em uma mufla dentro da capela. O cadinho de alumina (H: 68 mm, D: 58 mm, d: 58 mm) foi coberto com uma tampa de alumina; e o recipiente de ferro, (H: 73 mm, D: 100 mm, d: 45 mm) com uma tampa de ferro. Ao atingir temperatura próxima a 400 °C, o volume do material calcinado aumentou, ocorreu grande emissão de gases, cheiro forte e formação de chama.

**Tabela 1.** Sínteses do azul da Prússia baseadas em (DOSSIE, 1758) v.1 e v.2 (S23).

Síntese	Tempo (min)	Temp. calcinação (°C) *	Rendimento (mg)	Recipiente	Reagentes	Método de separação final
S17	75	até 350	0	Ferro	Farinha de sangue + K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	Centrifugação
S18	60	até 400	340	Ferro	Farinha de sangue + K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	Centrifugação
S19	90	até 400	210	Ferro	Farinha de sangue + K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	Centrifugação
S12	60 30	até 400 até 450	150	Ferro	Farinha de sangue + K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	Centrifugação
S15	60 30	até 400 até 450	290	Ferro	Sangue seco + <i>pearl-ashes</i>	Centrifugação
S16	60 30	até 400 até 450	255	Ferro	Sangue seco + K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	Centrifugação
S20	60 30	até 400 até 450	265	Ferro	Sangue seco + <i>pearl-ashes</i>	Centrifugação
S22	60 30	até 400 até 450	166	Ferro	Farinha de sangue + K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	Filtração
S23	60 30	até 400 até 450	13.856	Ferro	Farinha de sangue + K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	Filtração
S13	60 30	até 400 até 600	2	Ferro	Farinha de sangue + <i>pearl-ashes</i>	Centrifugação
S14	60 40 20	até 400 até 600 até 700	1	Ferro	Farinha de sangue + <i>pearl-ashes</i>	Centrifugação
S5	150 120	até 540 até 600	<1	Alumina	Sangue seco + K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	Decantação
S6	30 150	até 400 até 450	5	Alumina	Sangue seco + K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	Decantação
S11	90 105	até 400 até 600	40	Alumina	Farinha de sangue + <i>pearl-ashes</i>	Decantação
S21	60 30	até 400 até 450	887	Alumina	Sangue seco + <i>pearl-ashes</i>	Centrifugação

\*Temperatura inicial: 25 °C.

Fonte: a autora, 2025.

Ao final do tempo de calcinação, o material foi solubilizado em ~ 300 mL de água deionizada em ebulição. A solução foi fervida sob agitação por 45 minutos, sendo em seguida filtrada ainda quente (pH = 12-13). Nas sínteses em que foi utilizado recipiente de alumina, o material calcinado foi transferido para um béquer com água deionizada em ebulição, enquanto nas sínteses com recipiente de ferro, a etapa de solubilização e fervura foi feita diretamente no recipiente de ferro.

Paralelamente à filtração, foi preparada uma solução de alúmen + sulfato de ferro(II) (pH = 3). Para as sínteses baseadas em Dossie v.1, essa solução foi preparada pesando os sais em um béquer e adicionando 150 mL de água deionizada, e 400 mL para a síntese S23 (Dossie v.2). As misturas foram deixadas sob agitação constante por uma hora, filtradas e adicionadas

lentamente ao filtrado da calcinação, apresentando efervescência e formação imediata de precipitados de cor branca, que rapidamente se tornaram verdes. À medida que o precipitado sofreu decantação, o sobrenadante rapidamente se oxidou, tornando-se turvo e ficando laranja, evidenciando a formação de hidróxido e óxido de ferro(III). O pH variou durante esse processo de básico a quase neutro. Portanto, podemos inferir que óxidos e hidróxidos de alumínio também podem ser formados (POURBAIX, 1974; ZORN; KAMINSKI, 2015). A mistura foi deixada em repouso, e todos os precipitados foram lavados três vezes após a decantação. O último sobrenadante removido apresentou aparência límpida (pH = 4-5) e o precipitado apresentou cor azul-esverdeado.

Após a última lavagem, foi adicionado HCl concentrado ao precipitado. A mistura imediatamente ficou azul escuro, com pH = 1, e precipitado fino. Nas sínteses com uso do recipiente de ferro a decantação do precipitado foi rápida, enquanto nas sínteses com recipiente de alumina esse processo ocorreu de forma mais lenta, o que sugere a formação de grãos com tamanho médio diferente. Testes para separação do produto (filtração, centrifugação ou decantação) foram avaliados. Após separação, os produtos foram secos em dessecadores com sílica gel.

Os químicos do século XVIII sabiam como purificar substâncias sólidas e obter a gravidade específica de soluções, mas a determinação da concentração de soluções, como conhecemos hoje, só foi possível após a consolidação da teoria atômica e das ideias de Dalton (Lei das proporções múltiplas, 1807) e Proust (Lei das proporções definidas, 1797), que formam a base da estequiometria. Por isso, nas metodologias do séc. XVIII pesquisadas, encontramos a quantidade de ácido clorídrico descrita em massa e sem referência a concentração (GLAUBER, 1689; SEABRA, 1788). Assim, para reproduzir as sínteses do azul da Prússia, achamos mais adequado utilizar a massa da solução de HCl.

### 2.3.3.2 Sínteses atuais

Na Tabela 2 são apresentadas as reações químicas e massas dos reagentes para as sínteses do azul da Prússia pelo método direto na proporção equimolar de reagentes e com excesso do sal de ferro.

Nos dois métodos foram preparadas soluções separadas de cada reagente utilizando 50 mL de água deionizada para cada solução. Em seguida a solução do sal de ferro foi adicionada lentamente à solução de hexacianidoferrato e imediatamente formou um precipitado coloidal azul escuro. Para PB1, o produto foi filtrado, lavado com água deionizada, deixado secando à

temperatura ambiente e armazenado em um dessecador (rendimento de 171,67%, indicando ainda a presença de  $KCl$  junto ao produto). Filtração lenta e grande quantidade de pigmento ficou aderida às fibras do papel de filtro.

**Tabela 2.** Resumo das sínteses atuais do azul da Prússia.

<b>Excesso de sal</b>			
<b>Método direto</b>	$4 FeCl_3 (s) + 3 K_4[Fe(CN)_6] (s) + H_2O (aq) \rightarrow 1 Fe_4[Fe(CN)_6]_3 (s) + 12 KCl (aq)$		
PB1	8 mmol	6 mmol	2 mmol
	1,298 g	2,534 g	
<b>1:1</b>			
<b>Método direto</b>	$1 FeCl_3 (s) + 1 K_4[Fe(CN)_6] (s) + H_2O (aq) \rightarrow 1 KFe[Fe(CN)_6] (s) + 3 KCl (aq)$		
PB2	4 mmol	4 mmol	4 mmol
	0,649 g	1,690 g	

Fonte: a autora, 2025.

Para PB2 foram realizadas tentativas de filtração e centrifugação, no entanto o produto formado passou por todos os filtros testados, e a centrifugação por um longo tempo e alta rotação não foi suficiente para decantar o pigmento. Uma pequena quantidade de PB2 foi transferida para um vidro de relógio e deixada evaporando à temperatura ambiente. Nesse caso, o pigmento PB2 não foi lavado com água destilada para retirada do subproduto da síntese ( $KCl$ ) e, por esse motivo, o rendimento da síntese não foi calculado.

### 2.3.4 Técnicas de caracterização

Uma revisão da literatura das técnicas de caracterização usadas nesse trabalho é apresentada no Apêndice B.

#### 2.3.4.1 Fluorescência de raios X por dispersão de energia (EDXRF)

Para análise semiquantitativa, utilizou-se equipamento portátil DELTA XRF (Olympus), equipado com ânodo de Rh e detector SDD (LACA, Departamento de Química – UFMG). Calibração do equipamento (*Cal Check*) é realizada a partir da medida de um padrão de aço inoxidável (liga 316). As medidas foram adquiridas no modo *Mining Plus*, sendo realizadas duas medidas, Beam #1 (tempo de 30s, corrente de 100  $\mu A$  e tensão de 40 kV) e Beam #2 (tempo de 60s, corrente de 200  $\mu A$  e tensão de 10 kV). Não foi utilizado vácuo.

#### 2.3.4.2 Espectroscopia Raman

Os espectros Raman foram adquiridos utilizando Microscópio Raman Confocal (WITec), modelo Alpha300RA, composto por uma câmera CCD e um microscópio óptico no

modo de operação *bright field* (LCPnano, Departamento de Física – UFMG). Antes do início de todas as análises foi realizada a medida de um padrão de Si ( $520\text{ cm}^{-1}$ ) para comparação da calibração do equipamento. Foi usada lente objetiva de  $100\times$ , linha de comprimento de onda de  $532\text{ nm}$ , grade de difração de  $600\text{ linhas/mm}$  e faixa espectral centrada em  $2100\text{ cm}^{-1}$ , com resolução de  $3\text{ cm}^{-1}$ .

Para os estudos de degradação, a potência do laser foi sendo gradualmente ajustada segundo os valores:  $0,009\text{ mW}$ ;  $0,023\text{ mW}$ ;  $0,067\text{ mW}$ ;  $0,181\text{ mW}$ ;  $0,311\text{ mW}$ ;  $0,361\text{ mW}$ ;  $1,200\text{ mW}$  e  $2,385\text{ mW}$ . Os espectros foram obtidos nas condições de 10 scans com tempo de integração de 20 s. O valor da banda principal do azul da Prússia ( $\sim 2155\text{ cm}^{-1}$ ) foi analisado a cada *scan* adquirido, tendo sido observadas variações de deslocamentos inferiores à resolução do equipamento.

Para o tratamento dos dados foi utilizado o *software* Project FOUR 4.1. Raios cósmicos foram removidos dos espectros usado a função “CRR” (*cosmic ray removal*). Quando necessário, foi aplicado o algoritmo de suavização *Savitzky-Golay* (tamanho da janela total = 11 e ordem polinomial = 4), com cuidado para que o filtro não interferisse no valor da banda principal do azul da Prússia.

#### **2.3.4.3 Espectroscopia no infravermelho**

Os espectros no infravermelho das amostras de *pearl-ashes* foram obtidos no modo de reflexão total atenuada (ATR – cristal de diamante) na região de  $4000\text{ a }400\text{ cm}^{-1}$ , com 64 scans e resolução de  $4\text{ cm}^{-1}$ . Para as amostras de azul da Prússia (padrões e sintetizados) foi utilizado o modo transmitância com pastilha de KBr ( $1\text{ cm}$  de diâmetro) na região de  $4000\text{ a }400\text{ cm}^{-1}$ , com 32 scans e resolução de  $4\text{ cm}^{-1}$ . Utilizou-se equipamento Perkin Elmer FTIR RX I (Departamento de Química – UFMG).

#### **2.3.4.4 Microscopia eletrônica de varredura acoplada com espectroscopia de raios X por dispersão em energia (MEV-EDS)**

Imagens de elétrons secundários (SE) e elétrons retro espalhados (BSE), e dados de fluorescência de raios X foram obtidos utilizando Microscópio Eletrônico de Varredura TM4000Plus HITACHI acoplado com um controlador EDS, *Oxford Instruments* (LCPnano, Departamento de Física – UFMG). As amostras em pó foram aderidas em uma fita de carbono. As condições de análise foram tensão de aceleração do feixe de elétrons de  $10\text{ kV}$  e  $15\text{ kV}$  e magnificação de  $100\times - 500\times$ .

Imagens de elétrons secundários (SE) e elétrons retro espalhados (BSE) das amostras com recobrimento de carbono foram obtidas utilizando Microscópio Eletrônico de Varredura FEI Quanta 200 FEG, equipado com canhão de emissão de campo (FEG) com resolução de ~2 nm (Centro de Microscopia – UFMG). As condições de análise foram tensão de aceleração do feixe de elétrons de 15 kV.

#### **2.3.4.5 Difração de raios X**

Os difratogramas de raios X foram obtidos com equipamento Empyrean II (LabCri, Departamento de Física – UFMG) utilizando radiação de Cu-K $\alpha$  (1,541874 Å). Condições de tensão de 45 kV e corrente de 40 mA. Varredura na faixa ( $2\theta$ ) de 4 a 80 °, passo de 0,05 ° com tempo total de análise de 31 minutos. Os difratogramas foram analisados com o *software* Match! versão 3.15 e comparados com padrões depositados no banco de dados aberto de cristalografia (*Crystallography Open Database*, COD).

#### **2.3.4.6 Análise termogravimétrica (TGA)**

As análises termogravimétricas (TGA) foram realizadas com equipamento Shimadzu 60H, utilizando cadinhos de alumina como porta amostra (GruTAm, Departamento de Química – UFMG). Para as análises foram pesadas massas entre 3-6 mg de cada amostra. As medidas foram realizadas sob atmosfera de ar sintético com fluxo de 50 mL min<sup>-1</sup> e taxa de aquecimento de 10 °C min<sup>-1</sup> da temperatura ambiente até a temperatura de 900 °C.

## **2.4 RESULTADOS E DISCUSSÃO**

### **2.4.1 Análise histórica documental**

Através da pesquisa documental pode ser observado que até o início do séc. XIX foram descritas inúmeras sínteses e estudos do azul da Prússia utilizando diferentes matérias animais, métodos de obtenção do álcali e proporções entre os reagentes, o que conseqüentemente pode afetar a pureza e o rendimento das sínteses.

A Tabela 3 relata o trabalho de Kirby e Saunders (2004) juntamente com outras referências encontradas de síntese do azul da Prússia desde a sua primeira publicação, em 1724, até a data de 1837, quando foi publicada a primeira referência que cita a utilização de coque, potassa e ferro metálico como reagentes. Uma visão geral das receitas encontradas em fontes a partir de 1845 até o início do século XX pode ser encontrada no trabalho de Reus *et al.* (2024).

**Tabela 3.** Receitas do azul da Prússia em fontes bibliográficas do séc. XVIII e XIX.

Referência	Matéria inicial	Álcali	Sal de ferro	Alúmen	Observações
(WOODWARD, 1724)	4 sangue seco	4 tartarato cru 4 nitro cru	1 vitríolo verde calcinado	8	HCl (2-3)
(BROWN, 1724)	4 sangue seco	4 <i>sal tartari</i>	Varia	Varia	Pela proporção dada por Woodward, rende 1 libra ou um pouco mais.
(SHAW, 1734)	4 sangue seco	4 tartarato cru 4 nitro cru	1 vitríolo verde calcinado	8	
(CRÖKERN, 1736)	x sangue seco	6 tartarato 6 salpetre	1 vitríolo inglês calcinado	6	
(DOSSIE, 1758) v.1	3 sangue seco	1 <i>pearl-ashes</i>	1 vitríolo verde	2	HCl (2)
(DOSSIE, 1758) v.2	8 sangue seco	8 <i>pearl-ashes</i>	1 vitríolo verde calcinado	16	HCl (3) Rendimento de 3 onças para cada 1 libra de cinzas. Dita ser a receita original publicada por Woodward.
(HELLOT, 1762)	3 sangue seco	3 tartarato cru 3 potassa 1,5 salpetre	2 vitríolo verde	8	
	3 sangue seco	3 cinzas ( <i>cendres gravelées</i> ) 2 tartarato cru 1,5 salpetre	2 vitríolo verde	8	
	3 sangue seco	3 <i>quick lime</i> 2 tartarato cru 1,5 salpetre	1,5 vitríolo verde	6	
	3 sangue seco	3 <i>quick lime</i> 2 tartarato cru 1,5 nitro calcinado	1 vitríolo verde	4	
	3 sangue seco	4,5 <i>quick lime</i> 2 tartarato cru 1,5 salpetre	1 vitríolo verde	4	
	3 sangue seco	6 <i>quick lime</i> 2 tartarato cru 1,5 nitro calcinado	1 vitríolo verde	4	
(GUIDOTTI, 1764)	1 sangue seco	1 lixívia de cinzas	-	4+4	Não usa ácido.
(D'APLIGNY, 1779)	8 sangue seco	8 potassa	3 vitríolo de Marte	4	
(ANONYMOUS, 1785)	3 sangue seco	1 <i>pearl-ashes</i>	1 vitríolo verde	2	Mesma receita de (DOSSIE, 1758). Cita que pode ser usada matéria animal ou vegetal.
(SEABRA, 1788)	x sangue de boi dessecado	2 nitro fixado pelo tartaro ou 2 potassa pura	1 sulphurato de ferro	2 sulphurato argiloso	-
	45 cornos, unhas, couro, cabelos e outras matérias animais	20 potassa	6 sulphurato de ferro	40 sulphurato d'argilla	Não usa ácido.

	x prussiato de potassa preparado pelo primeiro ou segundo método		2 onças sulphurato de ferro (primeiro método) 30 partes sulphurato de ferro (segundo método)	-	Use ácido muriático ou ácido sulfúrico ou ácido nítrico. Adiciona o ácido junto com a solução de sulphurato de ferro.
(Secrets concernant les arts et métiers, 1791)	2 sangue seco	2 tartarato cru 2 nitro cru	1 vitríolo de Marte	4	
(HOCHHEIMER, 1792)	8 sangue seco	8 potassa	3 vitríolo de ferro	4	
	100 carvão animal	100 potassa	25 vitríolo verde 6-8 libras de ferro velho	100	
	15 chifres calcinados	20 potassa	6 vitríolo inglês	40	
	36 chifres	16 tartarato francês 25 potassa	5 vitríolo inglês	16	
(HOCHHEIMER, 1794)	32-37 chifres calcinados	50 potassa limpa	12 vitríolo verde	80-100	
(WEBER, 1793)	20 chifres calcinados	18 <i>raw</i> potassa	5 ou 6 vitríolo verde	8 ou 10	
	14 chifres calcinados	13 potassa pura	5 vitríolo verde	15	
(ANONYMOUS, 1794)	2 sangue seco	2 tártaro cru 2 nitro	1 vitríolo de Marte	4	
	4 sangue seco	4 tártaro cru 4 salpetre	1 vitríolo da Inglaterra um pouco calcinado	8	“Na Inglaterra se faz um azul tão belo como o da Prússia, utilizando carvão de lenha em lugar do sangue de boi, o que forma uma maior quantidade de azul e também mais escuro.”
(MASSOUL, 1797)	2 sangue seco	1 tartarato alcalino	1 vitríolo Martial	3	
(THOMPSON, 1837)	2 <i>coke, cinders</i> ou <i>coal</i> 1 <i>iron turning</i>	2 potassa ou <i>pearl-ashes</i>	1 coppers	-	Calcinação aberta.
	x <i>coke, cinders</i> ou <i>coal</i> x <i>iron turning</i>	x nitrato de potassa		-	“O experimento se dá igualmente bem em um recipiente fechado. Nesses experimentos, o sódio pode substituir o potássio sem afetar o resultado: o carvão da maioria dos vegetais não pode, no entanto, ser empregado no lugar do <i>coals</i> , pois é muito poroso e queima muito rapidamente.”
(BACHHOFFNER, 1837)	x chifre, cascos, sangue seco, aparas de couro etc.	x <i>pearl-ashes</i>	1 sulfato de ferro	2	

Fonte: adaptada de Kirby e Saunders (2004).

Na primeira síntese publicada (1724), Woodward especifica que o álcali usado foi formado a partir da calcinação entre o nitro cru ( $\text{KNO}_3$ ) e o tártaro cru (bitartarato de potássio) (WOODWARD, 1724). Outro método de obtenção desse composto era a partir da lixiviação de cinzas vegetais, que foi descrito em síntese de 1758 (DOSSIE, 1758). O livro *Alografia dos alkalis fixos vegetal ou potassa* (VELLOSO, 1798), traz um compilado de procedimentos de produção de álcalis na Europa e América durante o séc. XVIII, sendo um bom exemplo da importância e da diversidade de fontes vegetais para a produção. A partir da lixiviação de cinzas de determinados vegetais, esperava-se obter carbonato de potássio, de modo que espécies de plantas com maior porcentagem de potássio seriam ideais.

Quanto à matéria animal, além do sangue de boi citado por Woodward, foram realizados experimentos científicos de síntese com diversas matérias animais a fim de se estudar a formação e a origem da cor do azul da Prússia. No primeiro estudo realizado como revisão do artigo de Woodward, Brown (1724) relata que outras partes animais como chifres e cascos também poderiam ser utilizadas para a obtenção do pigmento, sendo essas matérias animais novamente encontradas apenas em tratados de química a partir de 1788 (BACHHOFFNER, 1837; HOCHHEIMER, 1792; SEABRA, 1788; WEBER, 1793). Nos tratados de arte e livros de segredos analisados foram encontrados apenas sínteses utilizando o sangue de boi como matéria animal.

Em relação à cor, Brown (1724) descreve a obtenção de um pigmento azul com tonalidade clara quando o alúmen não é utilizado, mas não descarta o seu uso na discussão da síntese. Esse uso está relacionado à capacidade do alúmen de precipitar corantes orgânicos na forma de lacas, visto que o azul da Prússia foi obtido inesperadamente durante uma tentativa de obter uma laca orgânica. Ao final do seu artigo, Brown conclui “*May we not therefore hence conclude, that iron is the metal, that is the subject of this beautiful colour produc'd by means of the lixivium with blood?*”, visto que o pigmento azul não foi obtido em nenhuma outra tentativa de síntese utilizando um sal de outro metal que não fosse o ferro.

Na Tabela 4 são apresentadas as proporções em massa dos reagentes e os rendimentos de síntese do azul da Prússia citados por Brown (1724) e Dossie (1758). Ao estudar a síntese publicada por Woodward, Brown utiliza como álcali o “*sal tartari*” (carbonato de potássio) ao invés do produto obtido pela calcinação entre o *crude tartar* e o *crude nitre*. O rendimento de síntese obtido foi de 25% em relação à massa de álcali. Dossie (v.2), por sua vez, diz descrever a receita original publicada por Woodward, mas apresenta uma proporção menor de vitríolo

verde e ácido (*spirit of salt*), e utiliza *pearl ashes* como álcali. O rendimento de síntese obtido por Dossie foi de ~ 19 % em relação à massa de álcali.

**Tabela 4.** Proporção em massa dos reagentes para síntese do azul da Prússia

Referência	Sangue seco	Álcali	Vitriolo verde	Alúmen	<i>Spirit of salt</i> *	Rendimento
Woodward, 1724	4	4 <i>crude tartar</i> 4 <i>crude nitre</i>	1	8	2-3	-
Brown, 1724	4	4 <i>sal tartari</i>	1	8	2-3	1
Dossie, 1758, v.1	12	4 <i>pearl ashes</i>	4	8	8	-
Dossie, 1758, v.2	4	4 <i>pearl ashes</i>	0,5	8	1,5	0,75

\* Massa de solução de HCl 37%.

Fonte: a autora, 2025.

Uma dificuldade associada à interpretação dessas sínteses do séc. XVIII se deve à falta de informações como temperatura e tempo de reação. Nessa época, etapas de sínteses eram realizadas em fornos de tijolo construídos de forma planejada para esse fim, como especifica Dossie (1758). Apesar de ensinarem a construir os fornos, nos tratados não são encontradas menções a que temperatura eles chegavam. No caso do azul da Prússia, a etapa realizada nesse tipo de forno é a calcinação. Nenhum dos trabalhos consultados cita a temperatura de calcinação e Brown (1724) é um dos poucos autores que relata o tempo de calcinação, e expõe tê-lo feito em duas horas. Outros autores enfatizam que nessa etapa devem ser utilizados recipientes cerâmicos ou metálicos (ferro, cobre ou estanho, chamados de *pewter boiler*) (ANONYMOUS, 1794; BACHHOFFNER, 1837; DOSSIE, 1758; GUIDOTTI, 1764).

#### 2.4.2 Pearl-ashes

O álcali é um ponto importante para a síntese do azul da Prússia baseado em antigas metodologias, pois dependendo do seu método de obtenção, diferentes impurezas podem estar associadas a ele. Na Tabela 5 são apresentadas as porcentagens dos elementos identificados por EDXRF na amostra padrão de carbonato de potássio, nas cinzas de candeia (*Eremanthus erythropappus*) usadas nas sínteses e nas amostras de *pearl-ashes* sintetizadas (PA09 e PA10). Os valores obtidos pelo método de parâmetros fundamentais são semiquantitativos, pois não foi realizada curva padrão. Valores menores do que 0,1% foram considerados como elementos traços. A porcentagem dos elementos com número atômico menor do que 12 (como o C, O e Na) não são mostrados pois estes não são detectados pela técnica de EDXRF nas condições

empregadas. Além disso, a porcentagem de cloro fornecida pode sofrer influência da sobreposição das linhas  $Cl-K\alpha$  e  $Rh-L\alpha$ , visto que o tubo de raios X do equipamento é de ródio.

**Tabela 5.** Análise semiquantitativa dos elementos identificados por EDXRF nas amostras.

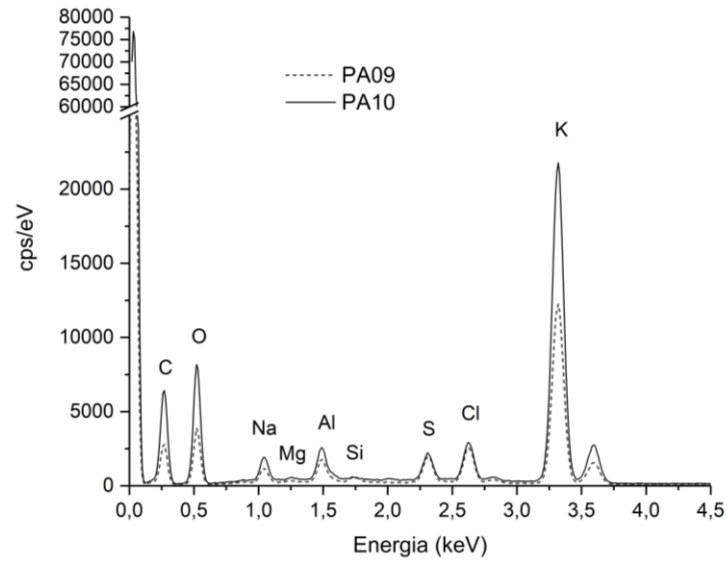
	Ca (%)	K (%)	S (%)	P (%)	Fe (%)	Si (%)	Cl (%)
<b>K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> padrão</b>	*	92,9	0,5	*	*	*	0
<b>Cinzas candeia</b>	28,4	25,1	0,6	1,1	1,6	2,1	0
<b>PA09</b>	0	86,8	1,2	*	0	0,2	11,7
<b>PA10</b>	0	86,2	1,1	*	*	*	12,5

\*traços

Fonte: a autora, 2025.

Na Figura 10 são apresentados espectros de EDS de áreas mapeadas nas amostras PA09 e PA10. As informações tiradas são qualitativas, não apresentando uma correlação entre a intensidade dos picos e as suas concentrações na amostra. Através das duas técnicas de fluorescência utilizadas, observou-se que as duas metodologias de síntese apresentaram resultados similares. As *pearl-ashes* sintetizadas são constituídas majoritariamente por potássio, indicando a eficiência da sua extração por meio da lixiviação das cinzas de candeia (*Eremanthus erythropappus*). A identificação de enxofre, carbono e cloro sugerem que não é formado apenas carbonato de potássio no processo de obtenção da lixívia. Elementos como sódio e magnésio podem ser impurezas provenientes da cinza vegetal. Apenas em PA09 foi observado o pico do silício como traço, o que pode ser uma impureza devido ao uso de béquer de borossilicato nas etapas de síntese. A presença de alumínio pode ser devida ao suporte utilizado para as análises.

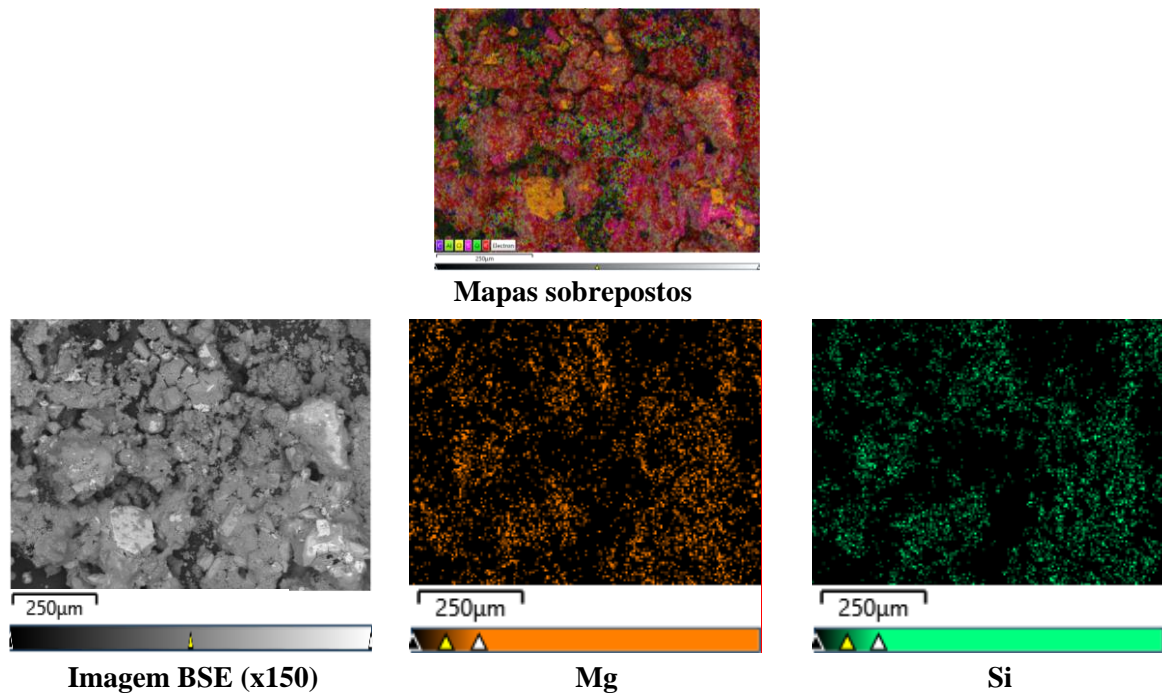
**Figura 10.** Espectros de EDS de áreas mapeadas nas amostras PA09 e PA10.

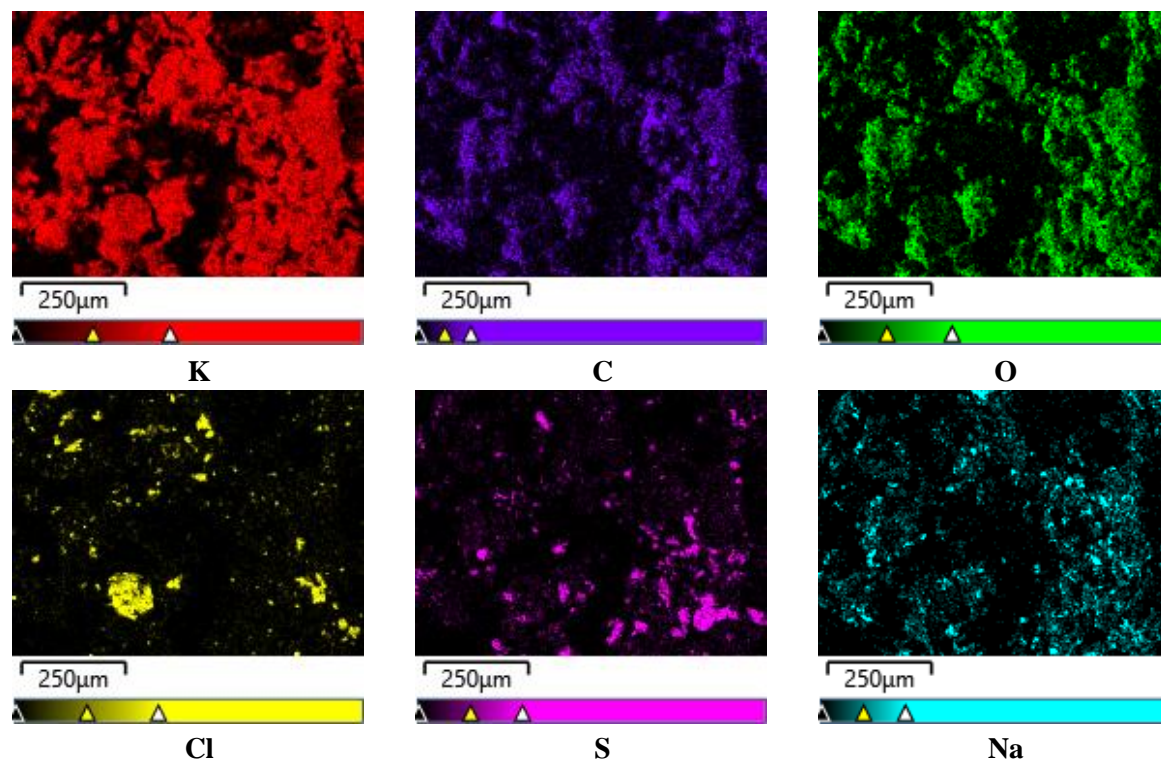


Fonte: a autora, 2025.

Na Figura 11 são mostrados os mapas de MEV-EDS da área mapeada na amostra PA10 (a área mapeada da amostra PA09 foi semelhante ao observado para a amostra PA10 e não é mostrada abaixo). Os elementos Mg e Si apresentam baixa intensidade no espectro e os mapas não são representativos da distribuição dos elementos na amostra.

**Figura 11.** Mapas elementares de PA10 obtidos por MEV-EDS.



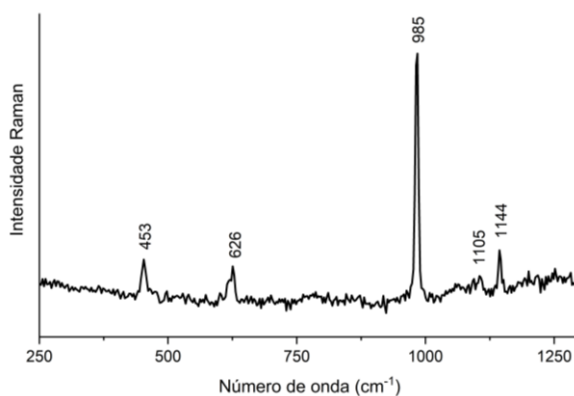


Fonte: a autora, 2025.

Os mapas de carbono, oxigênio e potássio apresentam uma distribuição similar, indicando um carbonato de potássio. Nas áreas mais claras da imagem de BSE foram identificados K e Cl, sendo inferido o composto  $KCl$ . Impurezas contendo sódio e enxofre também podem ser observadas nos mapas.

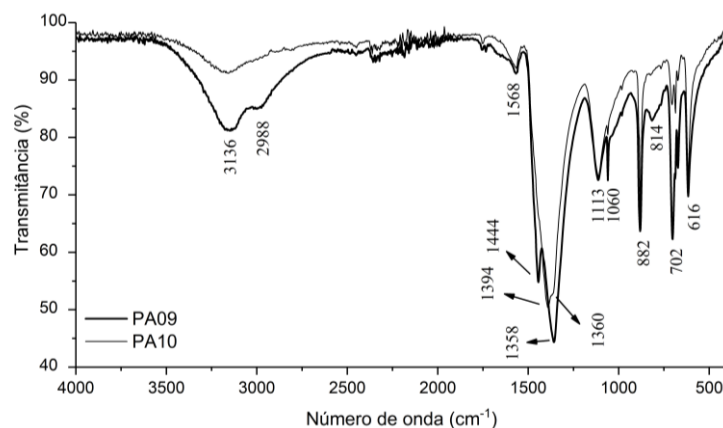
Os resultados obtidos das técnicas espectroscópicas são mostrados nas Figuras 12 e 13. Como consequência de as amostras serem bastante higroscópicas, não foi possível obter muitas informações pela análise micro de espalhamento de luz Raman. Apenas na amostra PA09 foi obtido um espectro de sulfato de potássio (Figura 12).

**Figura 12.** Espectro de espalhamento de luz Raman do  $K_2SO_4$  na amostra PA09.



Fonte: a autora, 2025

**Figura 13.** Espectros no infravermelho (ATR) das amostras PA09 e PA10.

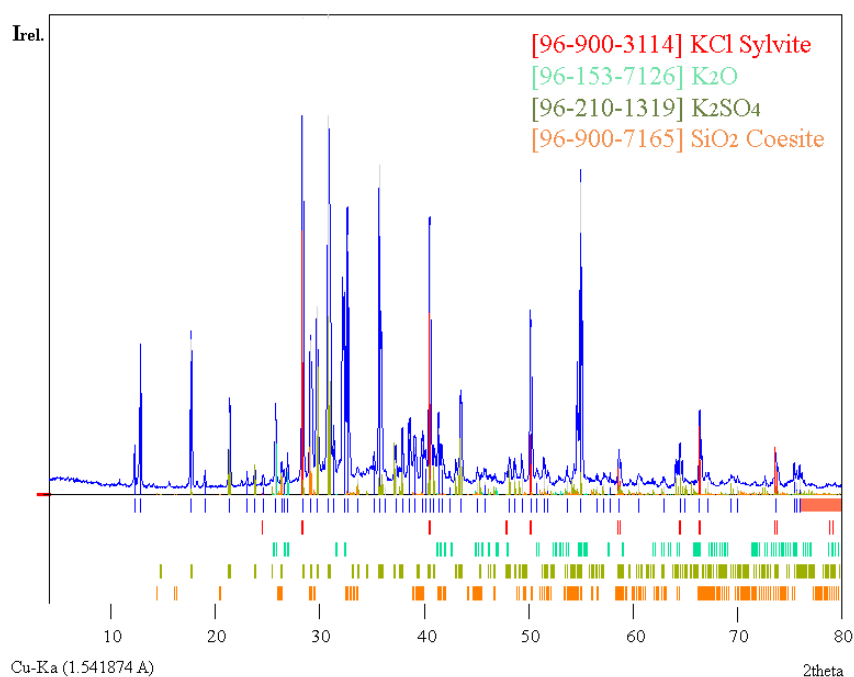


Fonte: a autora, 2025

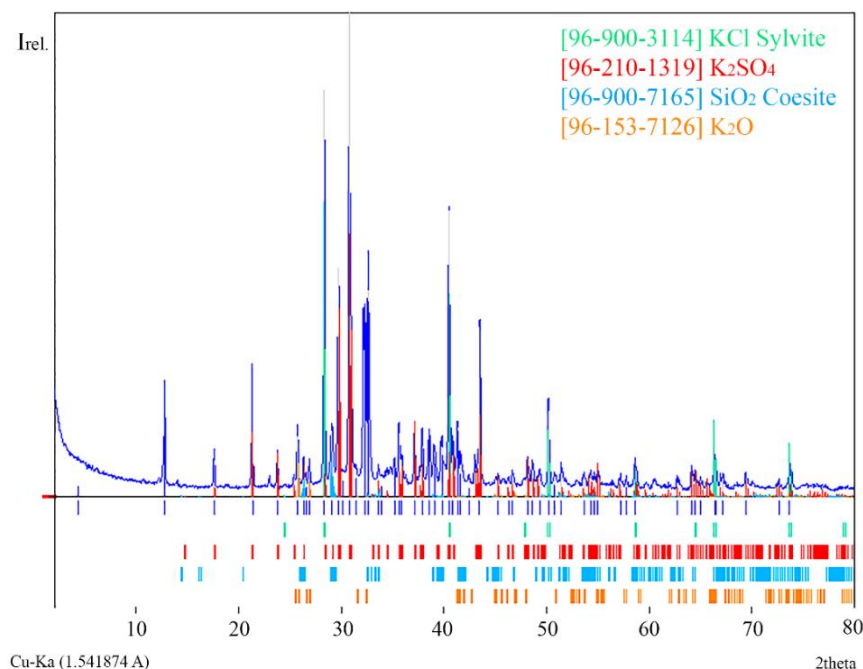
Pela técnica de espectroscopia no infravermelho (Figura 13) foram observadas as bandas em  $3136(\text{br}) \text{ cm}^{-1}$ ,  $2988(\text{br}) \text{ cm}^{-1}$ ,  $1444(\text{m}) \text{ cm}^{-1}$ ,  $1358(\text{br}) \text{ cm}^{-1}$ ,  $1060(\text{w}) \text{ cm}^{-1}$ ,  $882(\text{m}) \text{ cm}^{-1}$  e  $702(\text{m}) \text{ cm}^{-1}$  características do composto  $\text{K}_2\text{CO}_3$  (BROOKER; BATES, 1974) e bandas em  $1113(\text{m}) \text{ cm}^{-1}$  e  $616(\text{m}) \text{ cm}^{-1}$  correspondentes a um sulfato de sódio ou potássio. As bandas as  $1394(\text{br}) \text{ cm}^{-1}$  e  $1360(\text{sh}) \text{ cm}^{-1}$  (PA10) apresentaram baixa resolução gerando sobreposição das bandas de estiramento assimétrico do carbonato.

Os difratogramas das amostras de *pearl-ashes* são apresentados nas Figuras 14 e 15.

**Figura 14.** Difratograma da amostra PA09.



Fonte: a autora, 2025

**Figura 15.** Difratoograma da amostra PA10.

Fonte: a autora, 2025

Os dois difratogramas (Figuras 14 e 15) apresentaram pequenas diferenças entre si e os compostos  $K_2SO_4$ ,  $SiO_2$ ,  $KCl$  e  $K_2O$  foram identificados. Os picos sem identificação, pela comparação com os difratogramas do banco dados, em  $2\theta = 12,27^\circ$ ;  $12,82^\circ$ ;  $23,00^\circ$ ;  $32,13^\circ$ ;  $32,29^\circ$ ;  $32,61^\circ$ ;  $35,17^\circ$ ;  $38,60^\circ$ ;  $39,02^\circ$ ;  $41,30^\circ$ ;  $41,61^\circ$  e  $54,99^\circ$  possivelmente correspondem a espécies de carbonatos com diferentes graus de hidratação. Esses valores foram comparados com difratogramas de carbonatos de potássio hidratados e hidrogeno carbonatos de potássio encontrados na literatura (ENNACIRI; ALAOUI-BELGHITI; BETTACH, 2019; SHKATULOV et al., 2020).

### 2.4.3 Azul da Prússia

Neste trabalho foram realizadas 15 sínteses do pigmento azul da Prússia segundo metodologia descrita por Dossie (1758, v.1 e v.2) variando parâmetros como reagentes, tempo de calcinação, temperatura máxima de calcinação, recipiente utilizado nesta etapa e método de separação final do produto (Tabela 1). Após a determinação dos parâmetros de tempo, temperatura de calcinação e recipiente foram realizadas duas sínteses, S22 (v.1) e S23 (v.2), variando apenas a proporção de reagentes, cujas proporções em massa foram apresentadas na Tabela 4. As massas utilizadas nessas sínteses são apresentadas na Tabela 6. Duas sínteses atuais para obtenção desse pigmento também foram realizadas.

**Tabela 6.** Quantidades dos reagentes para as sínteses do azul da Prússia.

Síntese	Matéria animal (g)	Álcali (g)	Vitriolo verde (g)	Alúmen (g)	Spirit of salt (g)*	Rendimento (mg)	Referência
S22	30	10	10	20	20	166,0	Dossie, v.1
S23	30	30	3,75	60	11,25	13.856,0	Dossie, v.2

\*Massa de solução de HCl 37%.

Fonte: a autora, 2025.

Na Tabela 7 é apresentado um resumo geral das técnicas de análises realizadas nas amostras de azul da Prússia sintetizadas (S corresponde às sínteses com metodologia antiga; e PB, às sínteses com metodologia atual) e nas amostras de referência.

Para a separação final do sólido formado em todas as sínteses (com metodologia antiga e atual) foram testados os métodos de filtração, centrifugação e decantação. De modo geral, a filtração do azul da Prússia durante a síntese não é recomendada, pois o pigmento formado é muito fino, ficando praticamente todo retido nas fibras do papel de filtro. Para a centrifugação é aconselhável o uso de tubos de ensaio de vidro, pois o pigmento se adere com facilidade aos materiais plásticos. Na tentativa de secar o pigmento em uma estufa, observou-se que em temperaturas acima de 50 °C o pigmento sofreu alteração de cor, ficando verde ao invés de azul.

**Tabela 7.** Resumo das técnicas de análises realizadas nas amostras.

Amostra	EDXRF	MEV-EDS	Infravermelho	Raman	DRX	TG
S5	-	X	X	X	X	-
S6	-	X	X	X	X	-
S11	-	X	X	X	X	-
S12	-	X	X	X	X	X
S13	-	X	X	X	X	-
S14	-	X	X	X	X	-
S15	-	X	X	X	X	X
S16	-	X	X	X	X	X
S17	-	-	-	-	-	-
S18	X	X	X	X	X	X
S19	-	X	X	X	X	X
S20	-	X	X	X	X	X
S21	X	X	X	X	X	X
S22	X	X	X	X	X	X
S23	X	X	X	X	X	X
PB1	X	X	X	X	X	X
PB2	X	X	X	X	X	-
Sigma-Aldrich	X	X	X	X	X	X
Sennelier	X	X	X	X	X	X
Kremer	X	X	X	X	X	X

Fonte: a autora, 2025.

### 2.4.3.1 Sínteses atuais e padrões comerciais

Na Tabela 8 são apresentadas as porcentagens dos elementos identificados por EDXRF nas amostras de azul da Prússia sintetizadas via método moderno direto (PB1 e PB2) e em padrões comerciais. Esses valores são semiquantitativos e valores menores do que 0,1% foram considerados como elementos traços. A porcentagem de cloro fornecida pode sofrer influência da sobreposição das linhas  $Cl-K\alpha$  e  $Rh-L\alpha$ , devido ao tubo de raios X do equipamento ser de ródio.

**Tabela 8.** Elementos identificados por EDXRF nas sínteses atuais e em padrões comerciais.

	Ca (%)	K (%)	S (%)	Fe (%)	Al (%)	Si (%)	Cl (%)
<b>PB1</b>	*	10,6	0	34,3	*	*	13,6
<b>PB2</b>	0	31,1	0	42,7	0	*	9,8
<b>Sigma-Aldrich</b>	*	0	*	42,5	*	*	9,5
<b>Sennelier</b>	*	0,6	*	43,9	*	*	10,6
<b>Kremer</b>	*	0,5	*	46,5	*	*	13,2

\*traços

Fonte: a autora, 2025.

A amostra PB1 foi sintetizada via excesso de sal de ferro, sendo esperada a obtenção do composto azul da Prússia insolúvel. Pela análise da Tabela 8 é possível observar que podem existir impurezas de  $KCl$  junto à essa amostra, pois este é um subproduto da reação (Tabela 2) e a lavagem do produto final após filtração convencional pode não ter sido suficiente para lavar esse sal. A amostra PB2 foi sintetizada via proporção estequiométrica dos reagentes sendo esperada a obtenção do composto azul da Prússia solúvel. Essa amostra apresentou uma quantidade de potássio maior do que a amostra PB1 e também pode apresentar impurezas de  $KCl$ .

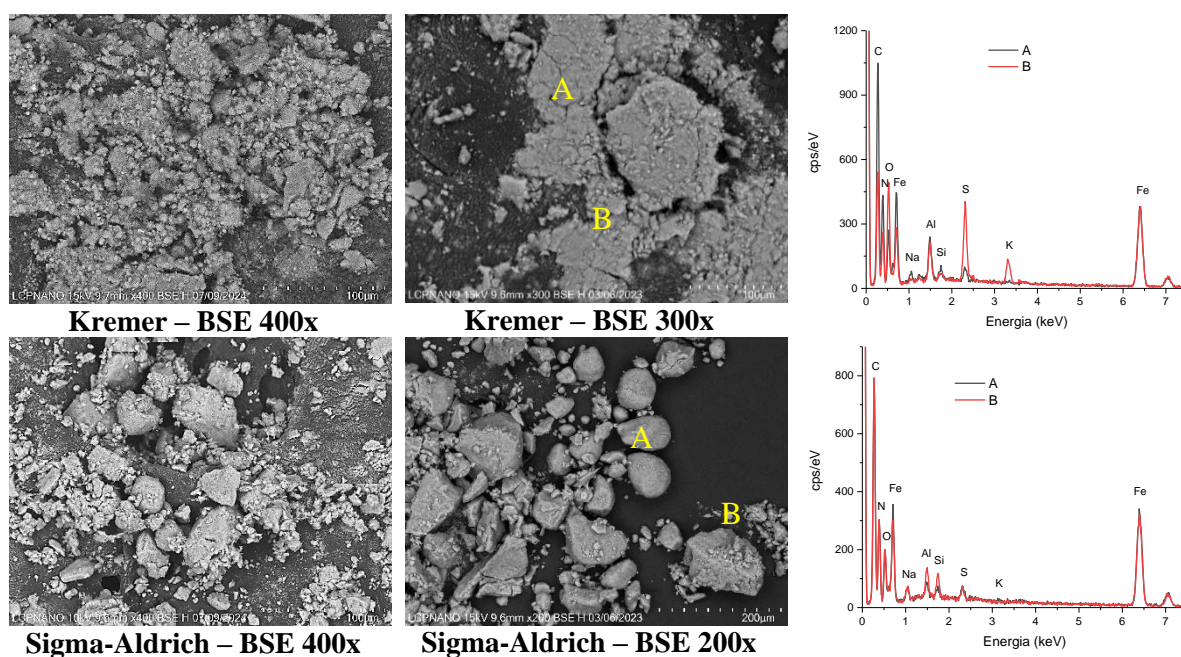
Em relação aos padrões de azul da Prússia, nas três amostras foram identificados os mesmos elementos por EDXRF, com exceção de uma pequena quantidade de potássio se comparadas com as amostras PB, o que não foi encontrada nas amostras da marca Sigma-Aldrich e Sennelier. Na Figura 16 são apresentadas imagens de elétrons retro espalhados (BSE-MEV) e espectros de EDS das amostras. As informações tiradas nesse caso são qualitativas, não apresentando uma correlação entre a intensidade dos picos e as concentrações dos elementos. As análises por MEV-EDS também confirmaram a presença dos elementos K e Cl nas amostras PB1 e PB2.

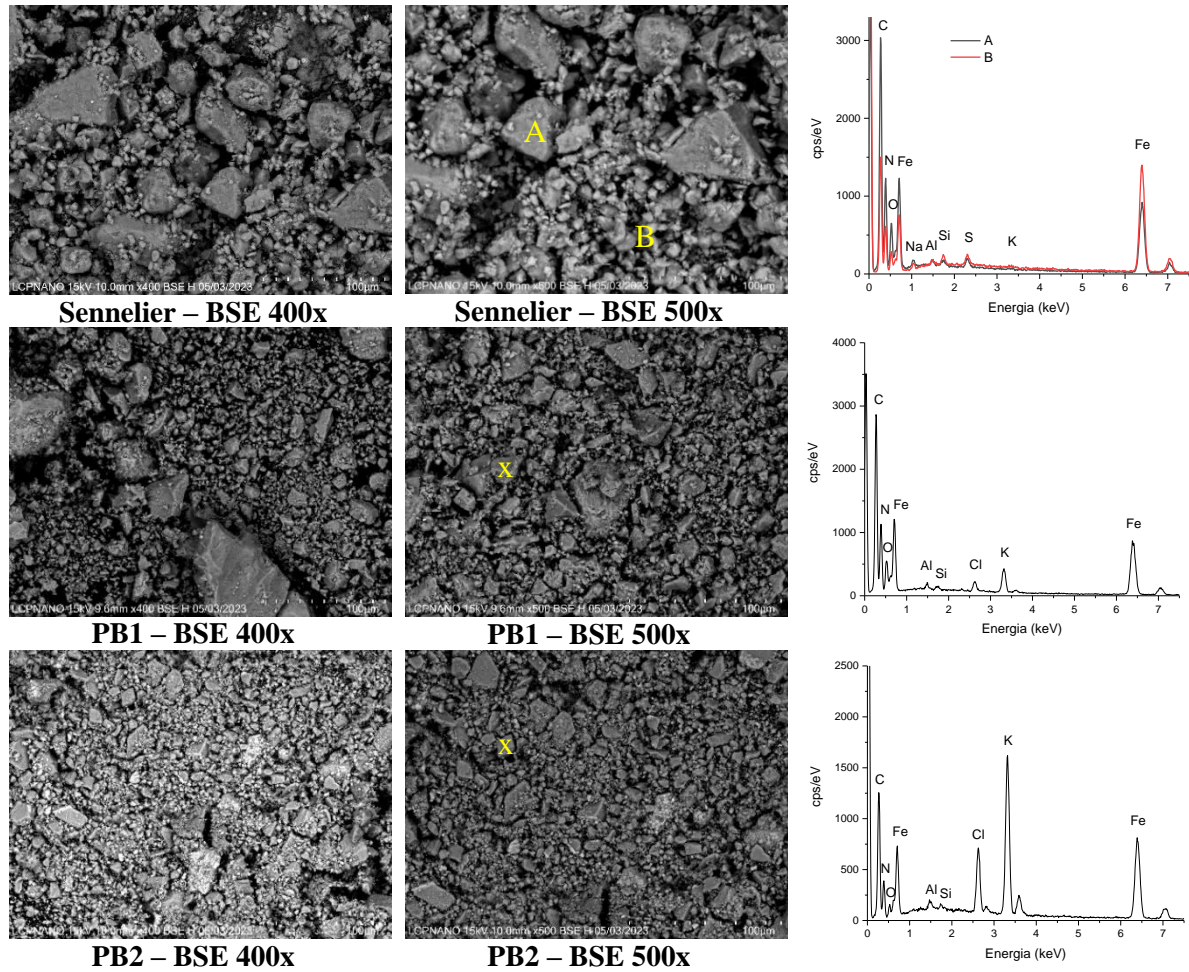
Os pigmentos das marcas Sigma-Aldrich e Sennelier apresentaram, nos pontos analisados, espectros de fluorescência por EDS similares. A identificação de sódio e enxofre,

nas três amostras, pode ser um indício do processo de síntese industrial indireta empregando sulfato de ferro, hexacianidoferrato(II) de sódio (ou uma mistura desse composto com o hexacianidoferrato(II) de potássio) e um agente oxidante como um clorato ou dicromato de potássio como produto de partida para produção do azul da Prússia (BUXBAUM, 1998; KIRBY; SAUNDERS, 2004).

O pigmento da marca Kremer, com estrutura fornecida pelo fabricante de  $\text{NH}_4\text{Fe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ , apresentou nos pontos medidos dois espectros de fluorescência diferentes (Figura 16), um com menor intensidade de potássio e enxofre, e presença de sódio (espectro A - cinza). O outro espectro (espectro B - vermelho), com maior intensidade desses elementos, e traços de sódio, sugere a presença de um outro composto misturado ao azul da Prússia, talvez um sulfato de potássio,  $\text{K}_2\text{SO}_4$ . No caso do padrão Kremer, o hexacianidoferrato(II) de amônio pode ter sido usado para a formação do composto contendo amônio como contra-íon (BUXBAUM, 1998; KIRBY; SAUNDERS, 2004), mas pelas análises empregadas nesse trabalho não foi possível essa confirmação.

**Figura 16.** Imagens de elétrons retro espalhados (BSE-MEV) e espectro de EDS das regiões indicadas nas imagens de amostras comerciais e sintetizados (PB1 e PB2) de azul da Prússia.

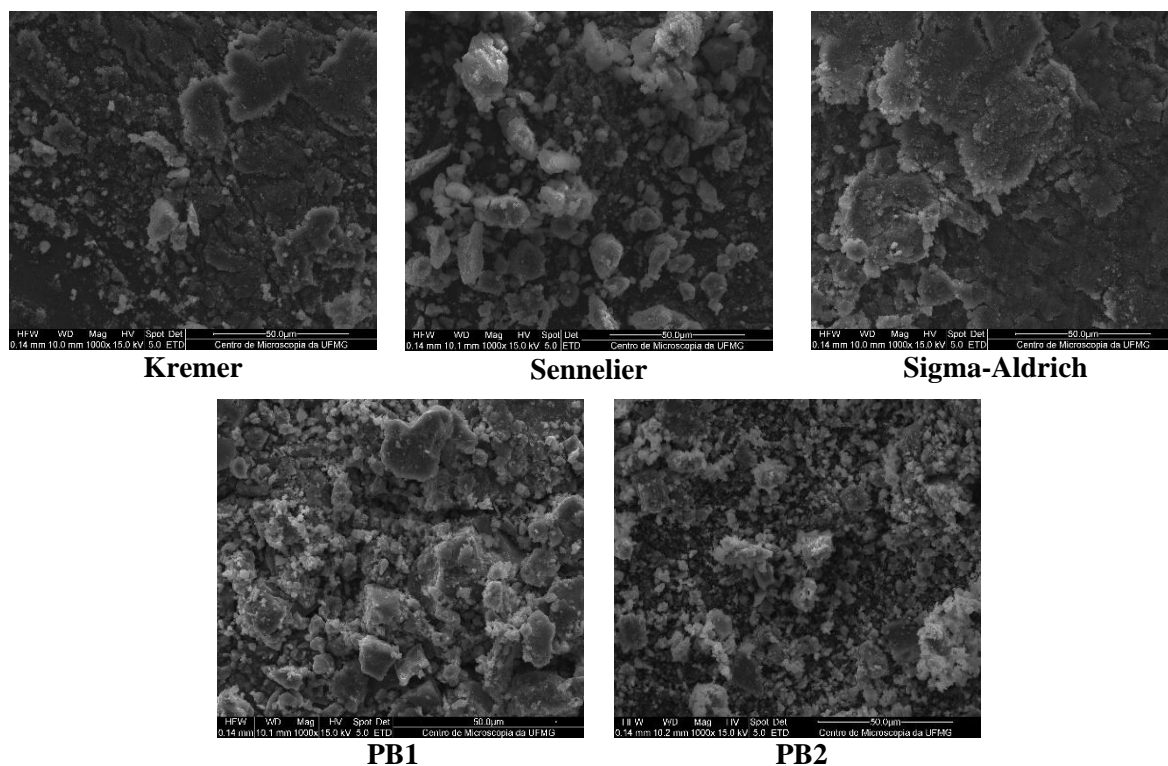




Fonte: a autora, 2025.

As amostras se mostram bastante heterogêneas quanto a granulometria, mas as análises das imagens de SE (Figura 17) sugerem que o tamanho médio dos grãos do produto da Kremer é menor do que os da Sigma Aldrich e Sennelier. Isso também pode ser observado nas imagens de SE dos produtos das sínteses PB1 e PB2, que sugerem que PB2 apresenta uma granulometria menor do que PB1, o que explicaria a dificuldade para a filtração e centrifugação do produto. As morfologias de todas as amostras são parecidas.

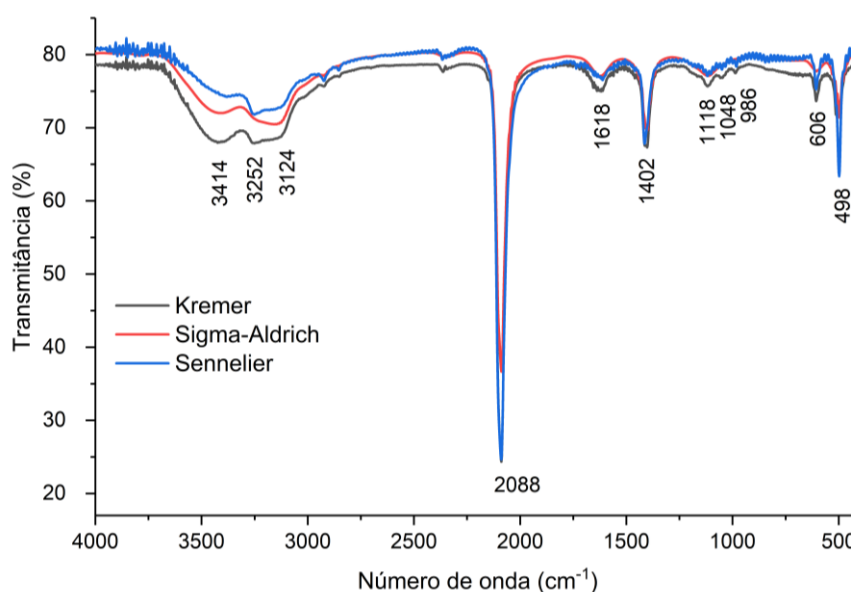
**Figura 17.** Imagens de elétrons secundários (SE-MEV), 1000 $\times$ , de amostras comerciais e sintetizados (PB1 e PB2) de azul da Prússia.



Fonte: a autora, 2025.

Na Figura 18 são mostrados os espectros no infravermelho obtidos das três amostras de azul da Prússia usadas como padrão neste trabalho. Observa-se que os três espectros possuem grandes similaridade. As bandas em  $3414\text{ cm}^{-1}$ ,  $3252\text{ cm}^{-1}$  e  $3124\text{ cm}^{-1}$  são características do estiramento  $\nu(\text{OH})$  e, juntamente com as bandas em  $1618\text{ cm}^{-1}$  e  $1402\text{ cm}^{-1}$ , correspondentes aos modos de  $\delta(\text{OH})$ , evidenciam a presença de água de coordenação nos compostos. A banda forte em  $2088\text{ cm}^{-1}$  é característica do modo  $T_{1u}$  do estiramento simétrico  $\nu(\text{CN})$ , a banda em  $606\text{ cm}^{-1}$  corresponde aos estiramentos  $\nu(\text{FeC})$  ou  $\nu(\text{FeN})$ , e a banda em  $498\text{ cm}^{-1}$  corresponde aos modos de  $\delta(\text{FeCN})$  (FITZHUGH, 2012; GHOSH, 1974; ROHILLA et al., 2010).

**Figura 18.** Espectros no infravermelho (pastilhas de KBr) com correção de linha base dos padrões de azul da Prússia.

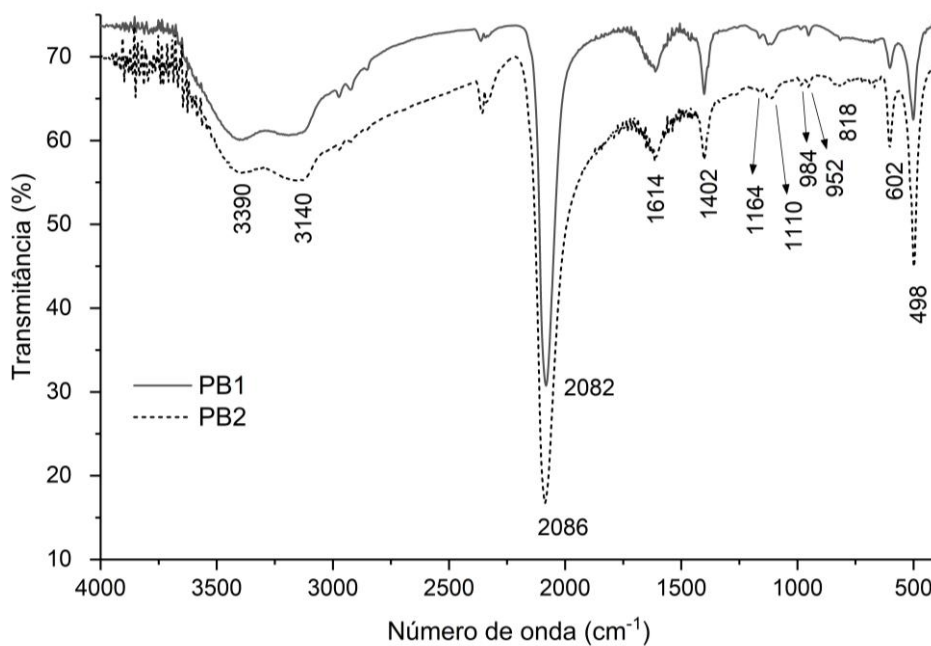


Fonte: a autora, 2025.

A banda em  $3252\text{ cm}^{-1}$ , mais claramente observada nos espectros do azul da Prússia da marca Kremer e Sennelier, e a banda em  $1402\text{ cm}^{-1}$ , podem corresponder, respectivamente, ao estiramento  $\nu(\text{NH})$  do íon amônio e à deformação  $\delta(\text{NH})$ . Essas bandas poderiam caracterizar a presença do íon amônio na estrutura do azul da Prússia, mas, devido à superposição de bandas nas regiões de estiramento e deformação de OH (água) e NH (amônio), não foi possível uma atribuição assertiva.

Na Figura 19 são mostrados os espectros no infravermelho das amostras PB1 e PB2. As bandas largas na região entre  $3000\text{--}3500\text{ cm}^{-1}$ , características de  $\nu(\text{OH})$ , podem ser consequências da presença de água não coordenada nas amostras. Comparando com os padrões (Figura 17), a banda principal do azul da Prússia, característica do  $\nu(\text{CN})$ , apresentou deslocamento de  $2\text{ cm}^{-1}$  para menor número de onda na amostra PB2, ao passo que na amostra PB1, essa banda apresentou um deslocamento de  $6\text{ cm}^{-1}$  para menor número de onda. Isso pode estar relacionado à grande quantidade de  $\text{KCl}$  nesta amostra.

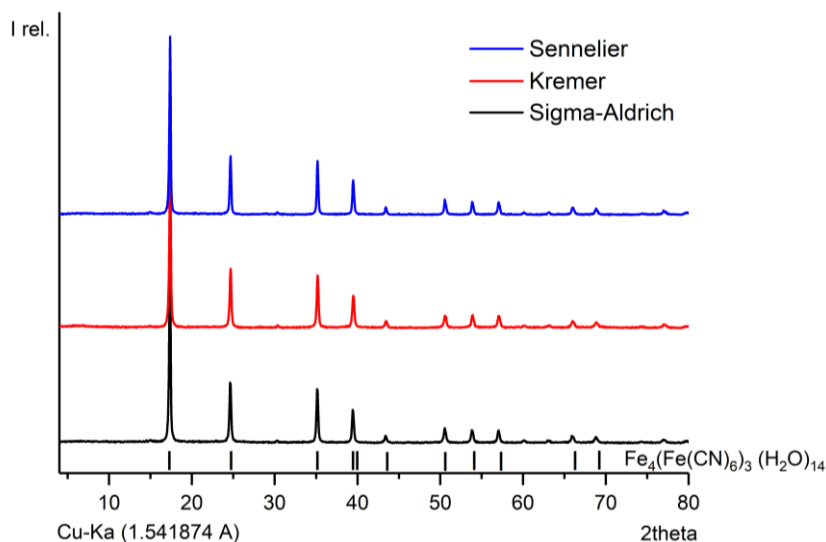
**Figura 19.** Espectros no infravermelho (pastilhas de KBr) com correção de linha base das sínteses atuais.



Fonte: a autora, 2025

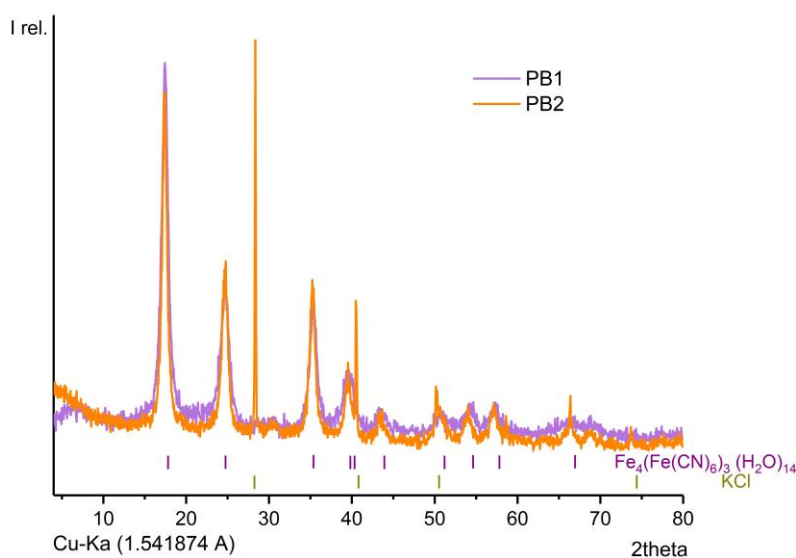
Os difratogramas obtidos para as amostras padrão de azul da Prússia são mostrados na Figura 20, podendo ser observadas suas sobreposições. Nas medidas de DRX dos produtos das sínteses PB1 e PB2 (Figura 21) foram obtidos os picos correspondentes ao azul da Prússia em  $2\theta = 17,44^\circ$ ,  $24,68^\circ$ ,  $35,31^\circ$ ,  $39,59^\circ$ ,  $43,29^\circ$ ,  $50,72^\circ$ ,  $54,23^\circ$ ,  $57,25^\circ$  e  $66,36^\circ$ . Para PB1 não foi identificada nenhuma impureza junto à amostra analisada, enquanto em PB2 foi identificado o composto  $KCl$ , como já era esperado. Os difratogramas dessas amostras apresentaram picos mais largos do que os padrões e luminescência, o que sugere a presença de compostos com baixa cristalinidade. Isso pode ter ocorrido devido à rápida precipitação e ao tamanho do sólido formado durante a síntese, o que dificultou os processos de lavagem e separação do pigmento.

**Figura 20.** Difratogramas das amostras comerciais de azul da Prússia.



Fonte: a autora, 2025.

**Figura 21.** Difratogramas das amostras PB1 e PB2.

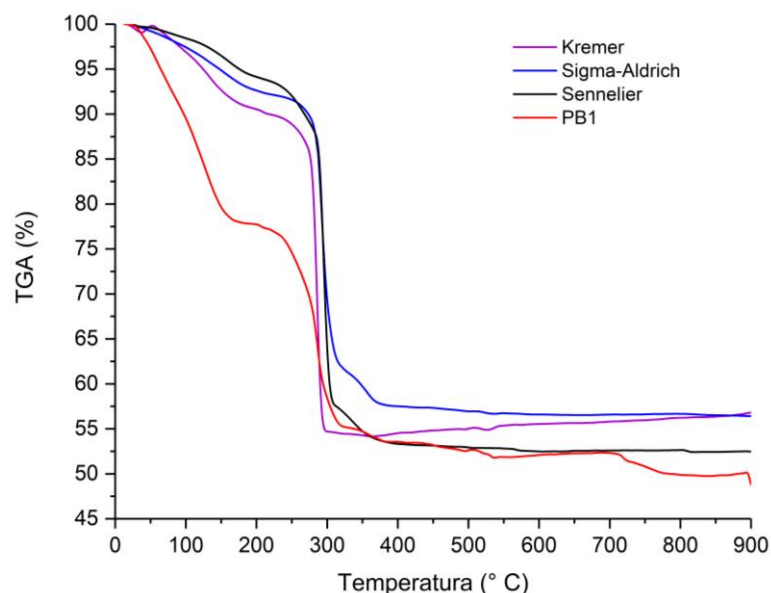


Fonte: a autora, 2025.

Pelos padrões de decomposição térmica (Figura 22), observa-se que o produto PB1 apresentou uma primeira perda de massa relativamente maior do que a obtida nas amostras padrão. Essa primeira perda de massa (considerada até 200 °C) está relacionada à perda de água na estrutura do composto, indicando maior grau de hidratação da amostra sintetizada, o que também foi inferido pela técnica de infravermelho. A segunda perda de massa (200–520 °C) é caracterizada por um processo exotérmico relacionado à oxidação dos íons Fe(II) e à perda de água e dos íons cianeto da estrutura do azul da Prússia, liberando gases como (CN)<sub>2</sub>, HCN,

NO<sub>x</sub>, CO<sub>2</sub> e CO (APARICIO; MACHALA; MARUSAK, 2012; DE MARCO et al., 1987; ZAMBIAZI et al., 2020). Esses resultados serão mais bem discutidos na sessão 2.4.3.2, junto com os resultados das sínteses do século XVIII.

**Figura 22.** Curvas de análise termogravimétrica das amostras padrão e de PB1.



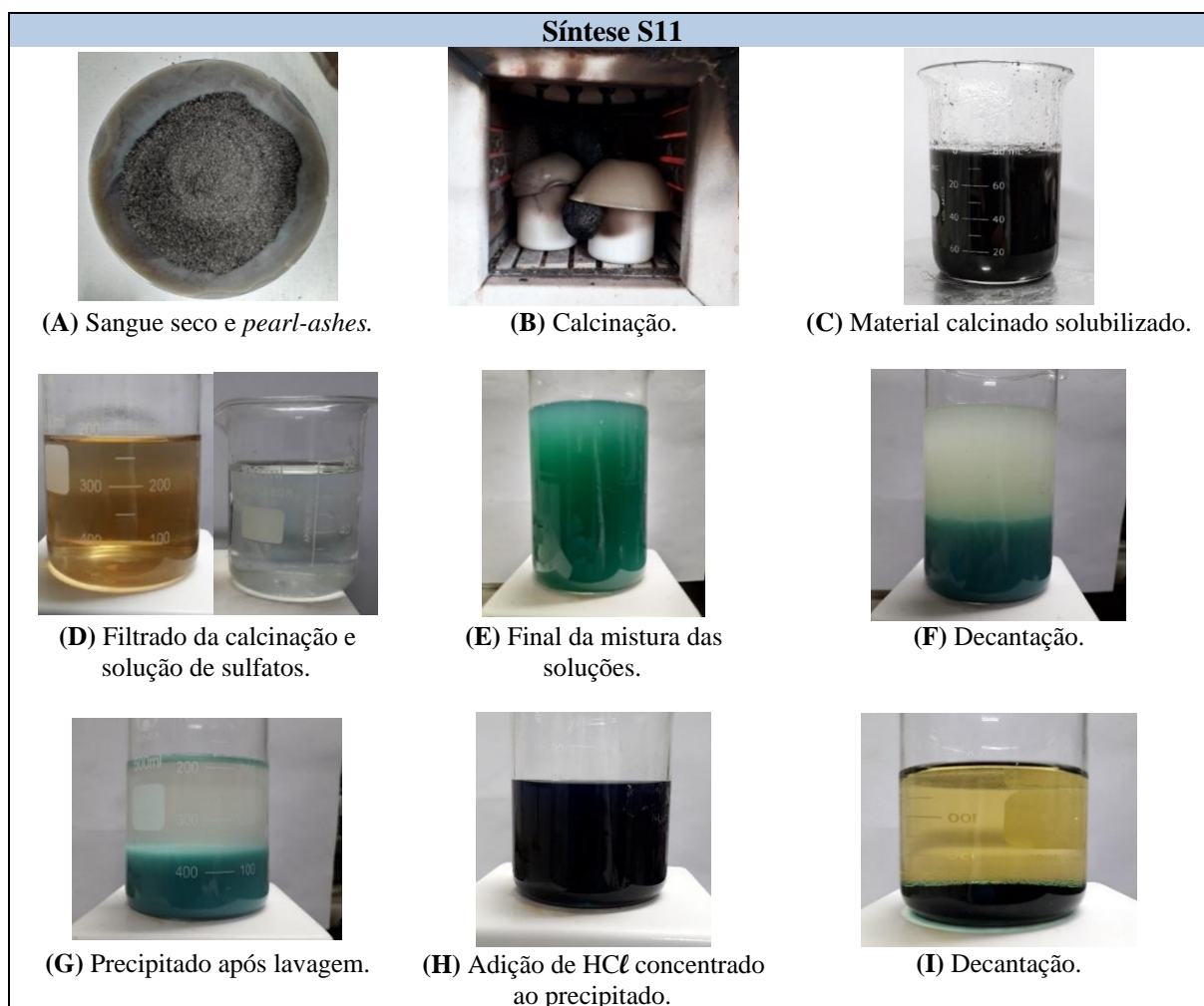
Fonte: a autora, 2025.

#### 2.4.3.2 Síntese do século XVIII

Para melhor visualização das etapas de síntese do azul da Prússia, abaixo são mostrados dois exemplos, um utilizando recipiente de alumina (síntese S11) (Figura 23) e outro utilizando recipiente de ferro (síntese S20) (Figura 24). A tonalidade verde apresentada pela mistura da lixívia da calcinação com a solução de sulfatos evidencia a formação do complexo *Berlin White* (de cor branca) que é rapidamente oxidado pelo ar, formando o azul da Prússia (de cor azul).

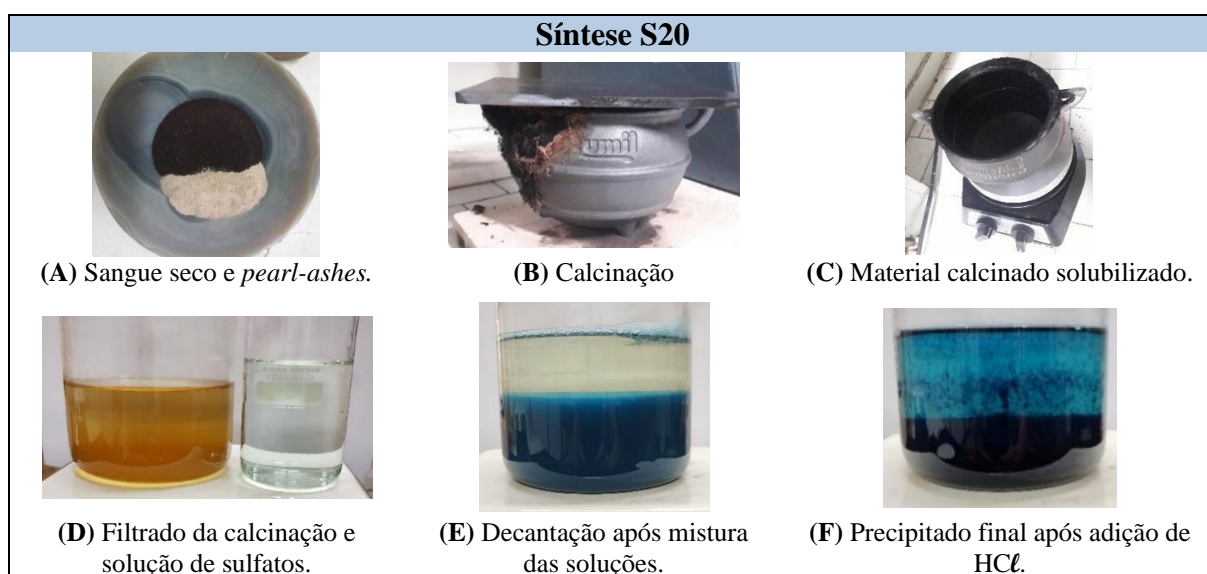
Dentre as 15 sínteses realizadas, três não produziram o resultado desejado. Na síntese S17 ( $T_{\text{máx.}} = 350\text{ }^{\circ}\text{C}$ , recipiente de ferro) não foi observada chama durante a etapa de calcinação e a mistura das soluções do filtrado da calcinação e do sulfato ferroso/alúmen não resultou em nenhum produto. Em duas sínteses, S18 ( $T_{\text{máx.}} = 400\text{ }^{\circ}\text{C}$ , recipiente de ferro) e S21 ( $T_{\text{máx.}} = 450\text{ }^{\circ}\text{C}$ , recipiente de alumina), a etapa de mistura das soluções gerou grande efervescência com formação de espuma dentro do béquer (Figura 25) e o precipitado formado apresentou cor verde escuro com cheiro fétido, diferente das outras sínteses. Após a lavagem e adição de HCl, o precipitado não mudou de cor.

**Figura 23.** Etapas de síntese de S11.



Fonte: a autora, 2025.

Figura 24. Etapas de síntese de S20.



Fonte: a autora, 2025.

Figura 25. Etapa de mistura das soluções de sulfato de ferro e alúmen na síntese S18.



Fonte: a autora, 2025.

As demais sínteses indicaram que o tempo e a temperatura máxima de calcinação estão relacionados com o recipiente utilizado nessa etapa. Por exemplo, o tempo de calcinação de 90 min até 450 °C foi suficiente para formar azul da Prússia utilizando recipiente de ferro. Nessas mesmas condições, utilizando recipiente de alumina (síntese S21), a reação não formou o produto desejado, ao passo que com tempo de calcinação de 180 min até 450 °C, em recipiente de alumina, foi obtido o pigmento azul da Prússia.

Esse fato pode estar relacionado à condutividade térmica dos dois materiais. A condutividade térmica do ferro ( $80 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ) é aproximadamente duas vezes maior do que a da alumina ( $39 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ). Quanto menor o valor de condutividade térmica, menor será a transferência de calor entre o recipiente e o material a ser calcinado (CALLISTER; RETHWISCH, 2018; KONG et al., 2021), o que sugere a necessidade de maior tempo para que a reação aconteça. A maior estabilidade térmica dos cadinhos de alumina em comparação aos de ferro não parece ter influenciado nas sínteses.

Em relação ao rendimento das sínteses, partindo-se de 30 g de matéria animal foram obtidas massas de produto na ordem de miligramas para as sínteses com proporção 3:1:1:2:2 de sangue:álcali:vitriolo:álumen:ácido, um rendimento abaixo do esperado se comparado com os relatados por Brown e Dossie (Tabela 9). Por outro lado, a síntese realizada com a proporção 1:1:1/8:2:3/8 (síntese S23) gerou uma massa de aproximadamente 14 g de produto, tendo um rendimento acima do esperado de cerca de 46 %.

Nessa síntese foi utilizada uma proporção aproximadamente cinco vezes menor de álumen:HCl (8:1,5), quando comparada com as demais. O ácido nesta etapa da síntese tem a função de dissolver impurezas como sulfetos, hidróxidos de ferro e alumínio que tenham se formado junto com o produto (POURBAIX, 1974; VOGEL, 1981; ZORN; KAMINSKI, 2015), de modo que a adição de uma quantidade de ácido significativamente menor pode favorecer a presença dessas impurezas, o que parece ter acontecido e levado ao aumento do rendimento da síntese S23 e sua discrepância em relação às demais.

Técnicas de análise elementar, espectroscópicas e termogravimétricas foram utilizadas para a caracterização do produto e impurezas obtidas nas sínteses. Na Tabela 9 são apresentados os resultados obtidos por EDS, DRX, TG, espectroscopia no infravermelho (IR) e espalhamento de luz Raman para cada amostra.

**Tabela 9.** Resultados obtidos pelas técnicas de EDS, DRX, IR, Raman e TG dos produtos de síntese.

Síntese	EDS	DRX	IR	Raman	Resíduo TG
S5*	C, N, O, K, S, Fe, Al, Cl, Na, P, Si	PB, KCl, $KAl(SO_4)_2$	Fe-CN, água sulfato/sulfeto	Fe-CN, carbono	-
S6*	C, N, O, K, S, Fe, Al, Si, Na, Cl	PB	Fe-CN, água	Fe-CN, carbono	-
S11*	C, N, O, K, S, Fe, Al, Si, Cl, Na, P	PB, $KAl(SO_4)_2$	Fe-CN, água sulfato/sulfeto	Fe-CN, carbono	-
S12	C, N, O, K, S, P, Fe, Si, Al, Cl	PB	Fe-CN, água	Fe-CN, carbono	51,09 %
S13	C, N, O, S, Fe, Al, Si, Na, Mg, P, K e Cl	PB	-	Fe-CN, carbono	-
S14	C, N, O, S, Fe, Al, Si, Na, Mg, P, K e Cl	PB	-	Fe-CN, carbono	-
S15	C, N, O, K, S, Fe, Al, Si, Cl, P	PB	Fe-CN, água	Fe-CN, carbono	51,66 %
S16	C, N, O, K, S, Fe, P, Al, Cl, Si	PB	Fe-CN, água	Fe-CN, carbono	47,77 %
S17	-	-	-	-	-
S18	C, N, O, S, Fe, Cl, K, Al, Si	PB	Fe-CN, água sulfato/sulfeto	Fe-CN, carbono	20,40 %
S19	C, N, O, K, S, Fe, Al, P, Cl, Si	PB	Fe-CN, água	Fe-CN, carbono	45,85 %
S20	C, N, O, K, S, Fe, Al, Si, Cl, Na, P	PB	Fe-CN, água	Fe-CN, carbono	50,15 %
S21*	C, N, O, S, Fe, Al, Cl, Na, Mg, Si	PB	Fe-CN, água sulfato/sulfeto	-CN, carbono	19,50 %
S22	C, N, O, K, S, Fe, Al, Si, Cl, P	PB	Fe-CN, água sulfato/sulfeto	Fe-CN, carbono	48,77 %
S23	C, O, S, Al, N, P, K, Si, Fe	PB	Fe-CN, água sulfato/sulfeto	Fe-CN, carbono	42,92 %

\* Recipiente de alumina

PB: Azul da Prússia

Fonte: a autora, 2025.

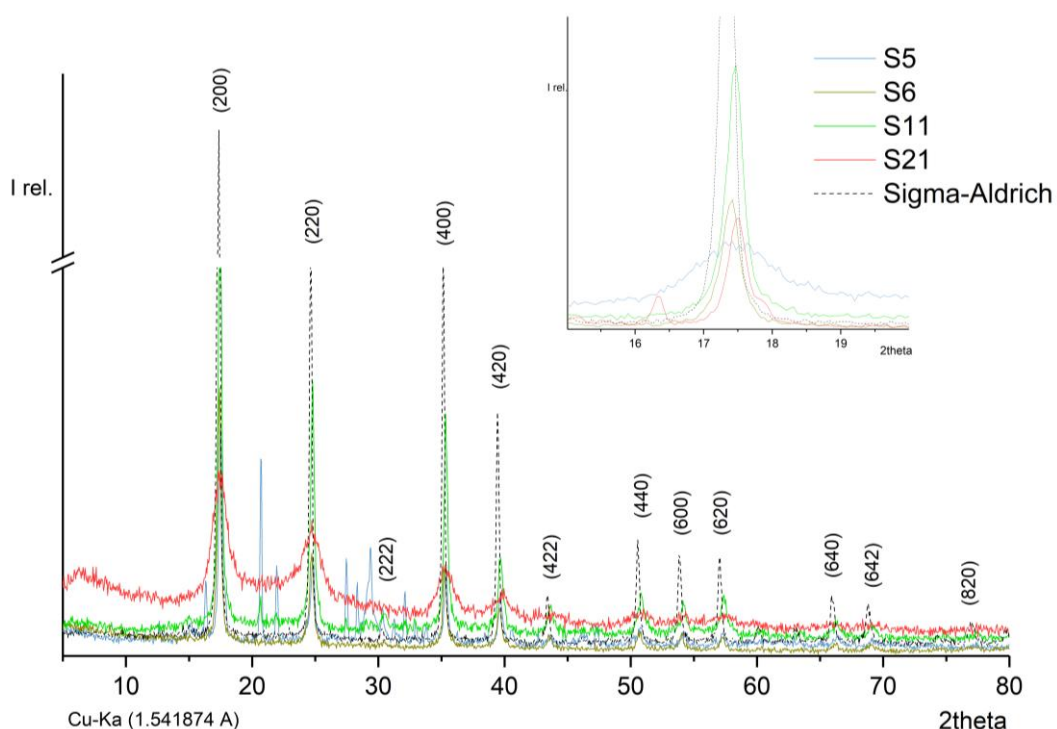
De modo geral, foi observada a presença dos elementos Na, P, S, Al, Cl, Si em praticamente todos os produtos sintetizados, indicando a presença de impurezas. Compostos com potássio, como o alúmen e KCl, e carbono amorfo também foram confirmados como impurezas.

Em relação à síntese S23 (proporção 8:1,5 de alúmen:HCl), por análise elementar foi inferida a presença de Al, S, K, Cl em proporção maior do que a de ferro. Por esse motivo a

etapa final de lavagem (3x decantação/lavagem) foi repetida mais duas vezes. Os resultados de análise elementar do produto da primeira para a segunda lavagem não apresentaram K e Cl, provavelmente devido à grande solubilidade do composto KCl em água (33 g/100 mL), mas o S e Al permaneceram presentes, indicando que esses elementos constituem compostos insolúveis como sulfetos, óxidos e/ou hidróxidos. Na terceira lavagem as quantidades dos elementos Fe, Al e S permaneceram praticamente inalteradas e por isso o produto não foi lavado novamente.

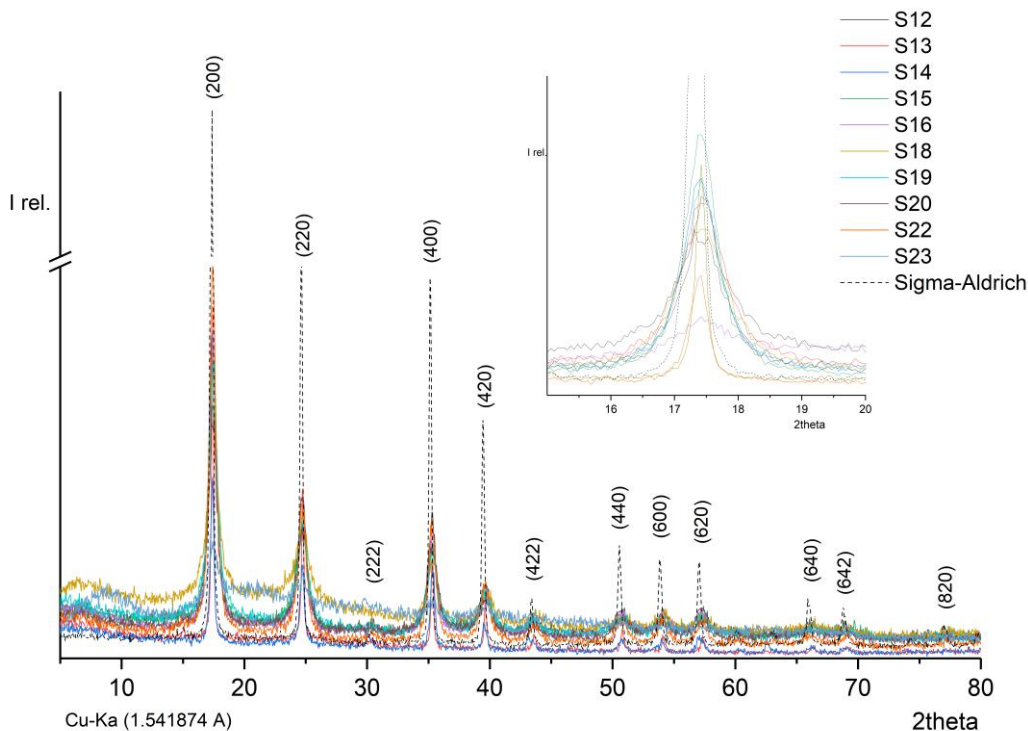
Pela análise de DRX foi possível identificar o azul da Prússia em todas as amostras (Figuras 26 e 27). Na literatura são relatadas reflexões adicionais em  $d = 5,869$  (111) e  $d = 3,065$  (311) no difratograma da forma solúvel do azul da Prússia, indicando uma estrutura cristalina ligeiramente diferente da forma insolúvel (SAMAIN et al., 2013c). Nos resultados obtidos neste trabalho não foi possível observar a presença desses picos e, conseqüentemente, confirmar a formação das duas formas de azul da Prússia, possivelmente devido às baixas intensidades relativas dos picos da forma solúvel e a presença de fluorescência.

**Figura 26.** Difratogramas dos produtos sintetizados em recipiente de alumina e Sigma-Aldrich (referência).



Fonte: a autora, 2025.

**Figura 27.** Difratogramas dos produtos sintetizados em recipiente de ferro e Sigma-Aldrich (referência).



Fonte: a autora, 2025.

Nas amostras S5 (Tabela 10) e S11 foram encontradas impurezas como alúmen e  $KCl$ , enquanto nas demais amostras, as fases cristalinas das impurezas são inferiores ao nível de detecção da técnica de DRX (1%) ou se encontram na forma amorfa. Na maioria dos espectros no infravermelho a presença de bandas características de grupos sulfato/sulfeto foi observada na região entre  $1200-800\text{ cm}^{-1}$  com intensidades variadas, como será discutido mais à frente.

**Tabela 10.** Dados de DRX dos compostos identificados na amostra S5. Intensidades dos picos dos padrões de referência apenas para comparação.

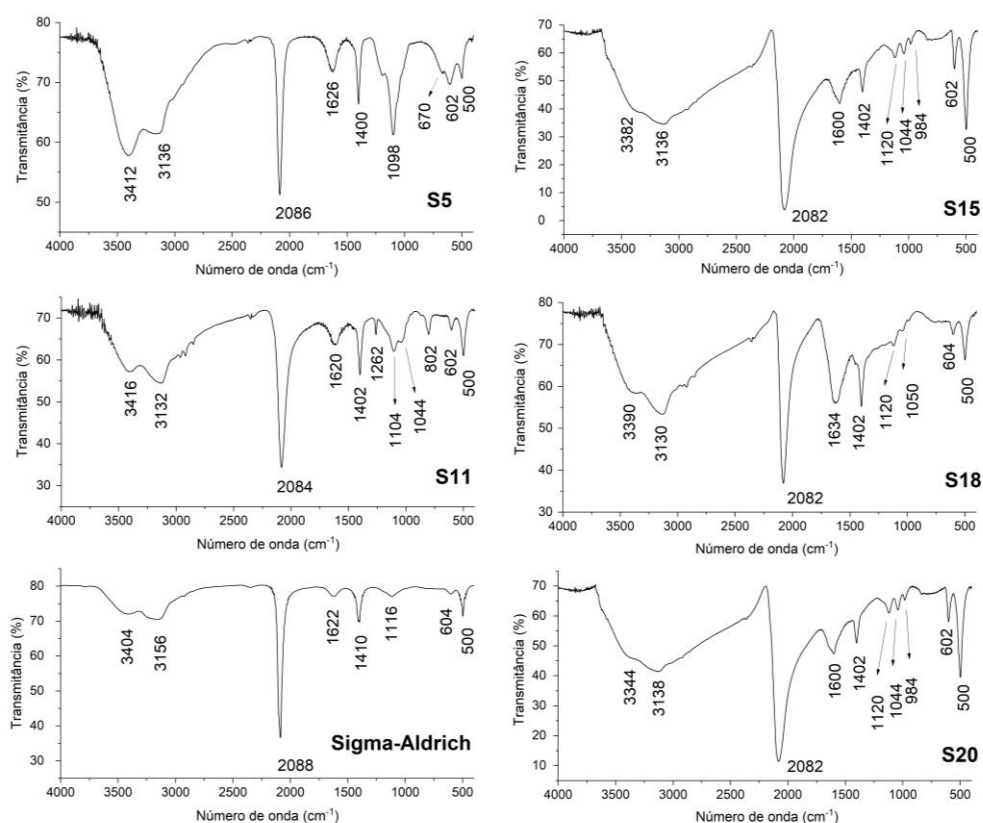
Azul da Prússia			$KCl$			Alúmen		
Int.	2θ	hkl	Int.	2θ	hkl	Int.	2θ	hkl
100	17.46	200	100	28.28	200	37	16.29	210
59	24.76	220	65	40.51	220	100	20.64	220
51	35.31	400				36	21.90	300
22	39.64	420				43	27.41	321
12	43.63	422				22	29.30	400
20	50.79	440				15	30.27	410
10	54.13	600				30	32.03	331
16	57.33	620				18	32.90	420
8	66.25	640				16	47.23	620
10	68.98	642						

Fonte: a autora, 2025.

Comparando os difratogramas dos produtos (Figuras 26 e 27), as amostras S18, S21 e S23 apresentaram alta fluorescência provavelmente devido às condições empregadas nas sínteses que favoreceram a formação de compostos amorfos. Nas amostras S18 e S21 (produtos de cor verde escuro) isso deve ter ocorrido devido a temperatura ( $T_{\text{máx.}} = 400\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) e recipiente usado na etapa de calcinação. Na amostra S23, isso provavelmente se deve à baixa proporção de ácido em relação ao alumínio. Impurezas de hidrato de alumina ( $\text{Al}_{10}\text{O}_{14}(\text{OH})_2$ ) e ferridrita ( $\text{Fe}_{10}\text{O}_{14}(\text{OH})_2$ ) junto ao azul da Prússia sintetizado por metodologia descrita por Dossie (1758) foram identificadas em outros trabalhos (KIRBY; SAUNDERS, 2004; SAMAIN et al., 2013b).

Variações quanto à granulometria dos produtos foram observadas por DRX e espectroscopia no infravermelho dependo do recipiente utilizado durante a síntese. A largura dos picos observados nos difratogramas dos produtos de síntese em recipiente de ferro é maior do que as observadas em recipiente de alumina. Nos espectros no infravermelho (Figura 28) também é observada maior largura da banda correspondente ao estiramento simétrico  $\nu(\text{CN})$  em  $\sim 2088\text{ cm}^{-1}$  dos produtos sintetizados a partir do recipiente de ferro.

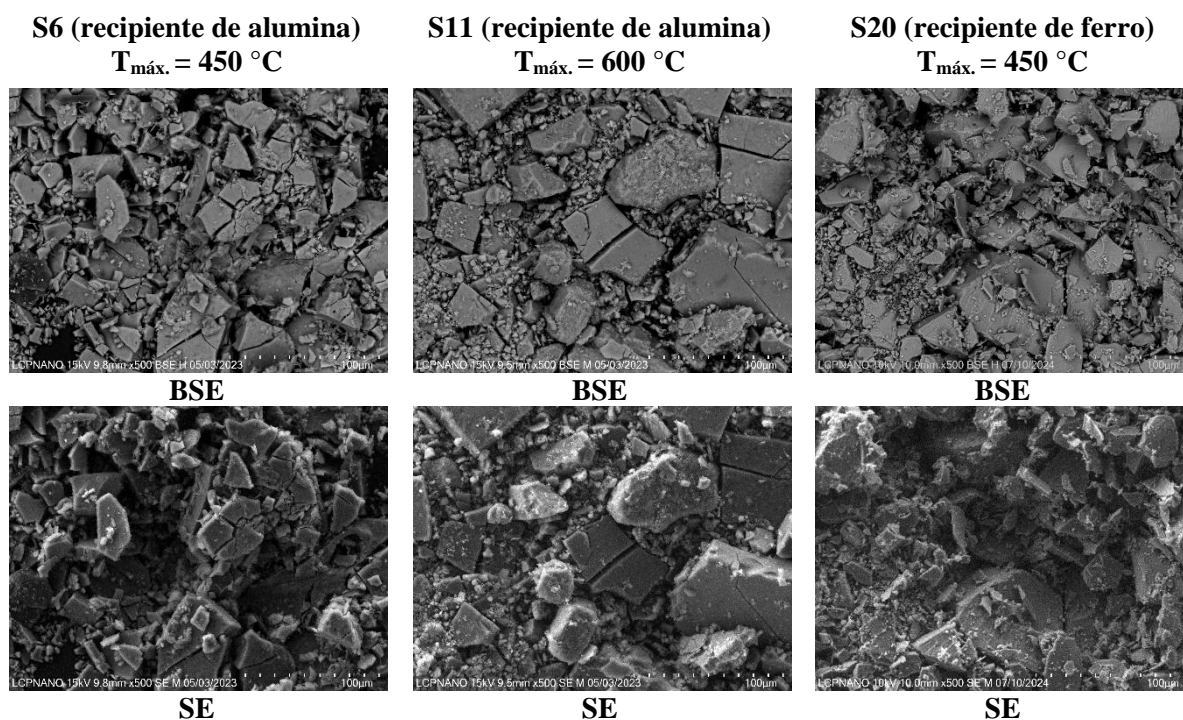
**Figura 28.** Espectros no infravermelho (pastilhas de KBr) com correção de linha base das amostras S5, S11, S15, S18, S20 e Sigma-Aldrich (referência).



Fonte: a autora, 2025.

As larguras das bandas no infravermelho normalmente estão associadas à pureza do produto e ao tamanho das partículas. Nos espectros obtidos (Figura 28) é possível que esses dois efeitos estejam presentes. Em relação ao tamanho das partículas, espera-se que quanto menor a granulometria, menor a largura da banda (UDVARDI et al., 2017). Essas observações corroboram o que foi observado durante as sínteses, em que os produtos sintetizados a partir do recipiente de ferro apresentaram uma decantação mais rápida. Pelas imagens obtidas por MEV não foi possível observar essa diferenciação entre o tamanho de grão dos produtos obtidos a partir de diferentes recipientes. Observou-se uma morfologia heterogênea de pequenos fragmentos e blocos compactados em todos os produtos sintetizados, indicado a formação de partículas muito pequenas (Figura 29).

**Figura 29.** Imagens de BSE e SE, aumento 500x, obtidas por MEV das amostras S6, S11 e S20.



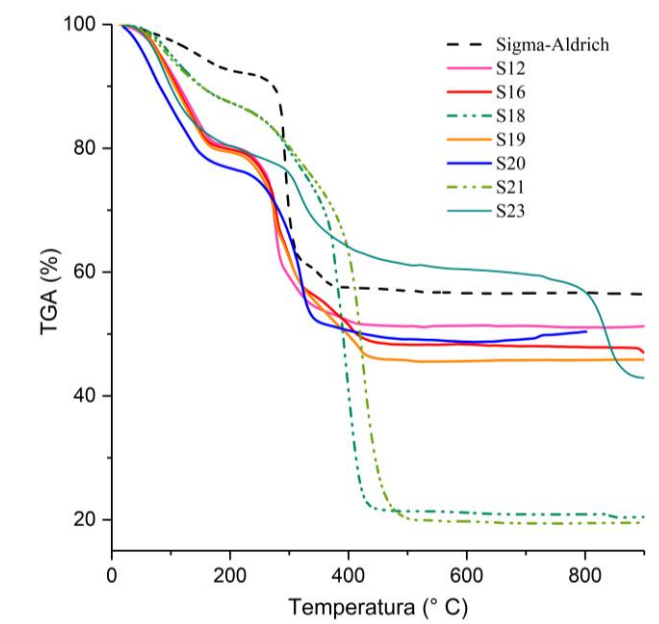
Fonte: a autora, 2025.

A adsorção superficial de quantidades significativas de íons, como o alumínio e o potássio, bem como a ligação zeolítica de água usada na lavagem dos precipitados podem estar relacionados com os processos utilizados na preparação do azul da Prússia e com o fato de o produto ter sido obtido como um precipitado muito fino (MUÑOZ; MARTÍNEZ, 2018). As diferenças observadas na região entre 3500-3000  $\text{cm}^{-1}$  dos espectros no infravermelho (Figura 28), sugerem diferentes graus de hidratação dos produtos sintetizados. A banda atribuída ao

estiramento  $\nu(\text{CN})$  variou de 2 a 6  $\text{cm}^{-1}$  para menores números de onda nos espectros dos produtos sintetizados em comparação com o do padrão Sigma-Aldrich ( $2088 \text{ cm}^{-1}$ ). Somente S23 apresentou deslocamento de 6  $\text{cm}^{-1}$  para maior número de onda. Apesar das análises termogravimétricas (TGA) também indicarem maior grau de hidratação dos produtos de síntese quando comparados com o padrão, os deslocamentos do estiramento  $\nu(\text{CN})$  observados no infravermelho não puderam ser associados com os diferentes graus de hidratação obtidos.

Na Figura 30 são apresentadas as curvas TGA de 7 amostras analisadas com rendimentos superiores a 150 mg e uma amostra de referência (Sigma-Aldrich). Podem ser observados quatro diferentes padrões de decomposição térmica. O primeiro é da amostra de azul da Prússia da Sigma-Aldrich (linha - - -), que apresentou menor porcentagem em massa na primeira perda e maior porcentagem de resíduo do que os produtos de síntese analisados. Em relação aos padrões comerciais (Figura 22), espera-se que elas tenham composições químicas diferentes, como sugerido pelas suas fichas técnicas (*Kremer*:  $\text{NH}_4\text{Fe}[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ; *Sennelier*: sem especificação; e *Sigma-Aldrich*:  $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ ). Para análise, a primeira perda de massa foi considerada até 200 °C, e a segunda perda de massa, até 520 °C.

**Figura 30.** Curvas de análise termogravimétrica de amostras do pigmento azul da Prússia.



Fonte: a autora, 2025.

O segundo grupo de amostras é referente às sínteses S12, S16, S19, S20 e S23 (linhas —), que apresentaram uma primeira perda de massa em torno de 20% e resíduo final entre 46% e 51%. O terceiro padrão de decomposição térmica corresponde às amostras S18 e S21

(linhas - - -). Ambas apresentaram produtos com a cor verde. As porcentagens em massa de resíduo final dessas amostras foram aproximadamente 30 % menor do que as demais, indicando que a proporção de azul da Prússia formado foi menor e que provavelmente a combustão da matéria orgânica não foi completa devido a temperatura máxima durante a etapa de calcinação. Dentre todas as amostras, S23 foi a única que apresentou uma terceira perda de massa após 520 °C, definindo o quarto padrão de decomposição.

Como dito na análise da decomposição térmica dos padrões comerciais (Figura 22), a primeira perda de massa nas curvas TGA provavelmente corresponde a moléculas de água, enquanto a segunda perda de massa é devido à oxidação dos íons Fe(II) e à perda de água e dos íons cianeto da estrutura do azul da Prússia (APARICIO; MACHALA; MARUSAK, 2012; DE MARCO et al., 1987; ZAMBIAZI et al., 2020). Na Tabela 11 são apresentados os resultados das TGAs e valores teóricos para diferentes graus de hidratação do azul da Prússia. Esses foram utilizados para sugerir o grau de hidratação e a fórmula molecular dos produtos sintetizados. Os cálculos se basearam na porcentagem da primeira perda de massa, pois a presença das impurezas sugeridas na Tabela 9 inviabilizam esses cálculos a partir da porcentagem de massa dos resíduos.

**Tabela 11.** Resultados TGA e fórmulas sugeridas. Abaixo, porcentagens teóricas das perdas de massa e dos resíduos do azul da Prússia.

Síntese	1ª perda (% m)	2ª perda (% m)	3ª perda (% m)	Resíduo final (%m)	Fórmulas sugeridas
<b>Kremer</b>	9,46	35,59	-	56,75	$\text{NH}_4\text{Fe}[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 1,6\text{H}_2\text{O}$
<b>SA</b>	7,38	36,21	-	56,41	$\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3 \cdot 3,8\text{H}_2\text{O}$
<b>Sennelier</b>	5,87	41,26	-	52,50	$\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
<b>S12</b>	19,64	29,12	-	51,24	$\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3 \cdot 11,7\text{H}_2\text{O}$
<b>S16</b>	19,64	33,43	-	46,93	$\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3 \cdot 11,7\text{H}_2\text{O}$
<b>S18</b>	12,60	66,04	-	20,40	$\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3 \cdot 6,9\text{H}_2\text{O}$
<b>S19</b>	19,66	34,51	-	45,83	$\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3 \cdot 11,7\text{H}_2\text{O}$
<b>S20</b>	23,22	26,41	-	50,37	$\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3 \cdot 14,5\text{H}_2\text{O}$
<b>S21</b>	12,90	67,46	-	19,50	$\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3 \cdot 7,1\text{H}_2\text{O}$
<b>S23</b>	19,61	19,25	18,22	42,92	$\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3 \cdot 11,7\text{H}_2\text{O}$
	<b>%m H<sub>2</sub>O (1ª perda)</b>	<b>%m CN (2ª perda)</b>	-	<b>%m Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (resíduo)</b>	<b>Fórmula</b>
<b>Teórico</b>	15,90	45,93	-	46,99	$\text{NH}_4\text{Fe}[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
<b>Teórico</b>	0	54,50	-	65,05	$\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$
<b>Teórico</b>	7,74	50,29	-	60,02	$\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
<b>Teórico</b>	12,80	47,53	-	56,73	$\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$
<b>Teórico</b>	20,10	43,55	-	51,98	$\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$
<b>Teórico</b>	23,93	41,46	-	49,49	$\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$

\*SA = Sigma-Aldrich

Fonte: a autora, 2025.

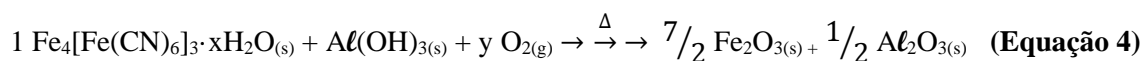
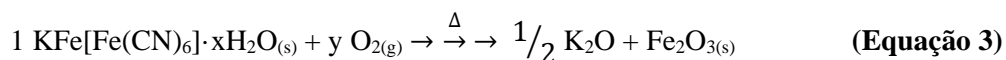
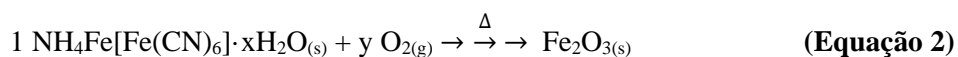
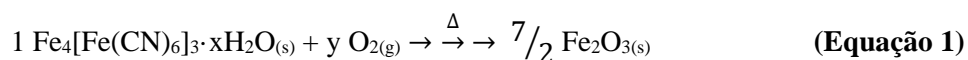
Na estrutura do azul da Prússia podem existir moléculas de água em três formas distintas: dentro das cavidades formadas pela estrutura (água zeolítica); coordenadas em sítios de Fe(III) (água de coordenação); e ligadas às moléculas de água de coordenação por meio de ligação de hidrogênio (água de rede/*lattice water*) (BAL; GANGULI; BHATTACHARYA, 1984; MUÑOZ; MARTÍNEZ, 2018). Utilizando uma taxa de aquecimento de  $3^{\circ} \text{ min}^{-1}$ , na literatura é relatada a perda de água zeolítica e de água de rede em temperaturas abaixo de  $200^{\circ} \text{ C}$ , restando moléculas de água de coordenação na estrutura do composto. Essas moléculas restantes sairiam em uma temperatura acima de  $200^{\circ} \text{ C}$  (IMANISHI et al., 1999). Nas curvas TGA obtidas neste trabalho a uma taxa de aquecimento de  $10^{\circ} \text{ min}^{-1}$  (Figura 30), esse mesmo comportamento foi observado, de modo que os graus de hidratação apresentados na Tabela 11 devem ser maiores do que os sugeridos.

Comparando os valores experimentais e os valores teóricos (Tabela 11) da segunda perda de massa, referente aos íons cianetos, observou-se uma porcentagem menor do que o esperado tanto no azul da Prússia padrão quanto nos produtos sintetizados (exceto para S18 e S21). Essa variação sugere a ocorrência de uma maior quantidade de defeitos estruturais na rede cristalina do composto (BUSER et al., 1977). A menor porcentagem em massa da segunda perda pode ser devida principalmente a dois fatores: a presença de impurezas como o carbono amorfo e/ou hidróxido de alumínio e um maior número de vacâncias estruturais geradas pela substituição dos íons cianeto e Fe(II) por moléculas de água que se coordenam em sítios de Fe(III). Esses defeitos estruturais ocorrem de forma aleatória na rede cristalina, apresentando uma célula unitária com menor número de átomos, sendo a fórmula molecular proposta para o azul da Prússia uma aproximação (BUSER et al., 1977).

A terceira perda de massa ( $690\text{--}900^{\circ} \text{ C}$ ) presente na curva TGA da amostra S23 possivelmente está relacionada a compostos de alumínio, principalmente ao  $\text{Al}(\text{OH})_3$ , corroborando com o valor estimado de alumínio (15,7 %) por EDXRF. Em uma temperatura menor do que  $350^{\circ} \text{ C}$  o hidróxido de alumínio se transforma na espécie  $\text{AlOOH}$ , que posteriormente formará  $\text{Al}_2\text{O}_3$  como resíduo em temperaturas acima de  $550^{\circ} \text{ C}$  (SUYATI et al., 2019).

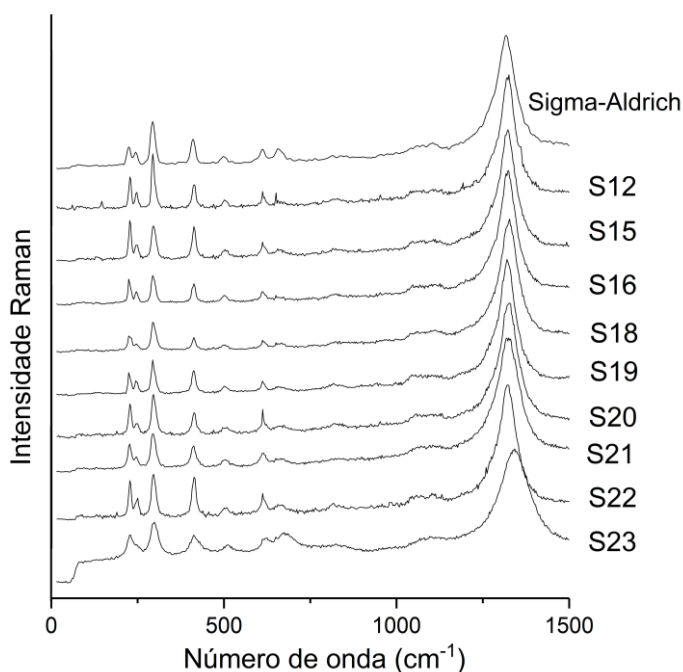
Teoricamente, o resíduo final da decomposição térmica da forma insolúvel do azul da Prússia, e da forma solúvel contendo amônio, é a hematita (Equações 1 e 2), enquanto na forma solúvel do azul da Prússia, contendo potássio, o resíduo final da decomposição térmica possivelmente será uma mistura de óxidos de potássio e ferro (Equação 3) (ALLEN; BONNETTE, 1974; APARICIO; MACHALA; MARUSAK, 2012). Para a amostra S23,

contendo impureza de  $Al(OH)_3$ , o resíduo final será a mistura de óxidos de alumínio e ferro (Equação 4).



Os resíduos de decomposição térmica de todas as amostras foram analisados por espectroscopia Raman e a hematita ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) foi identificada como o produto final de degradação do azul da Prússia (Figura 31), com bandas características em  $226 \text{ cm}^{-1}$ ,  $246 \text{ cm}^{-1}$ ,  $295 \text{ cm}^{-1}$ ,  $411 \text{ cm}^{-1}$ ,  $501 \text{ cm}^{-1}$ ,  $613 \text{ cm}^{-1}$ ,  $660 \text{ cm}^{-1}$  e  $1318 \text{ cm}^{-1}$  (KROLOP et al., 2019). O mesmo produto foi obtido pela degradação induzida por laser de todos os pigmentos sintetizados (Figura 32).

**Figura 31.** Espectros Raman dos resíduos obtidos por TG. Laser 532 nm e potência de 0,023 mW.

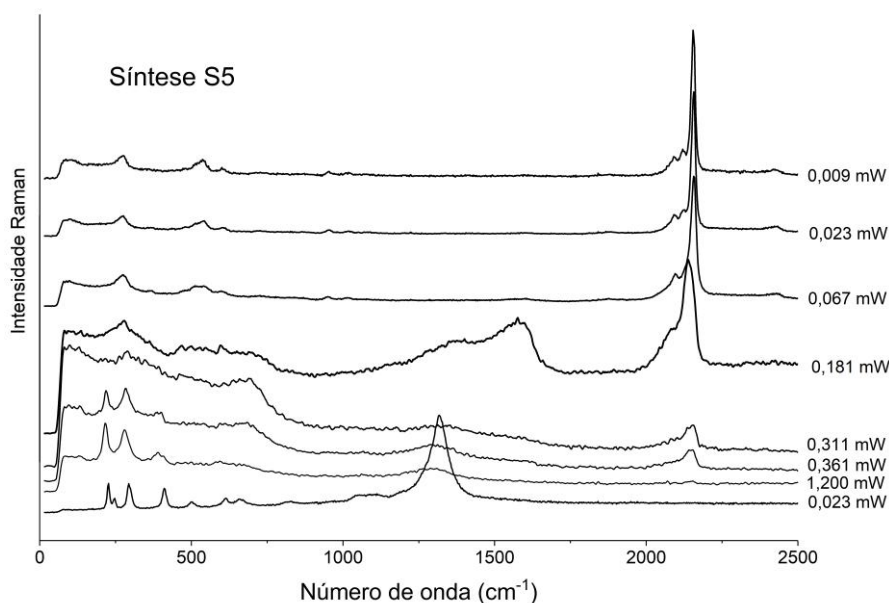


Fonte: a autora, 2025.

A região de baixa frequência no espectro Raman do azul da Prússia ( $100\text{-}1000 \text{ cm}^{-1}$ ) (Figura 32) apresenta bandas de vibrações relacionadas à estrutura de rede do composto. As

bandas características do azul da Prússia nessa faixa caem em  $\sim 275 \text{ cm}^{-1}$  e  $360 \text{ cm}^{-1}$ , correspondentes aos modos de deformação  $\delta(\text{Fe-CN-Fe})$ , e  $535 \text{ cm}^{-1}$  e  $604 \text{ cm}^{-1}$  (correspondentes aos modos  $\nu(\text{Fe-C})$  da rede) (BARSAN et al., 2011; MORETTI; GERVAIS, 2018). Desse modo, mudanças nas bandas que caem nessa região correspondem a degradações pela perda da estrutura cristalina do composto, o que começou a ocorrer a partir de  $0,067 \text{ mW}$  de potência.

**Figura 32.** Espectros de degradação induzida por laser (532 nm) por espectroscopia Raman da amostra S5.



Fonte: a autora, 2025.

A região entre  $2070\text{-}2200 \text{ cm}^{-1}$  fornece informações a respeito das vibrações associadas aos íons de ferro e cianeto. Nessa faixa são observadas bandas em  $\sim 2155 \text{ cm}^{-1}$  (correspondente ao modo  $A_{1g}$  do estiramento  $\nu(\text{CN})$  no  $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{-CN-Fe}^{\text{III}}]$ ) e  $2090 \text{ cm}^{-1}$  (correspondente ao modo  $E_g$  do  $\nu(\text{CN})$  no  $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{-CN-Fe}^{\text{III}}]$ ) (KETTLE et al., 2007; MORETTI; GERVAIS, 2018). Por apresentar alta sensibilidade, a banda mais intensa do azul da Prússia pode sofrer deslocamento induzido pela radiação incidente, sendo sugerido usar uma faixa de potência do laser menor do que  $0,06 \text{ mW}$  (MORETTI; GERVAIS, 2018).

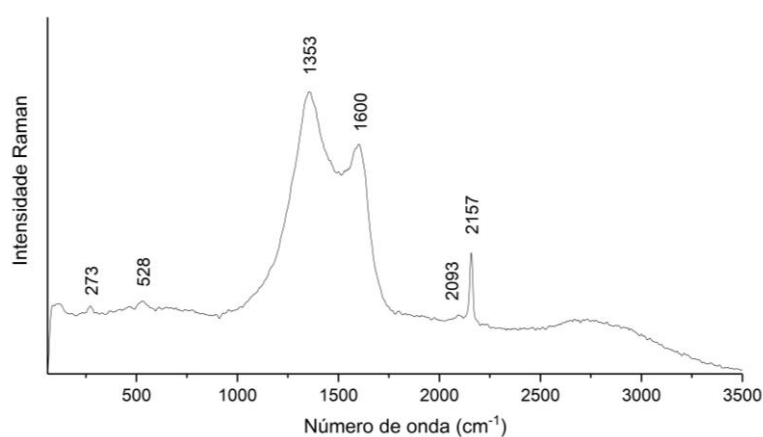
Com o aumento gradativo da potência do laser foram observados deslocamentos das bandas do azul da Prússia em altas frequências para menores números de onda, como observado por Moretti e Gervais (2018), o que parece estar associado à redução do  $\text{Fe(III)}$  e formação do composto *Berlin Green* (SAMAIN et al., 2013a). Variações de intensidade e deslocamentos das bandas no espectro Raman do azul da Prússia caracterizam a formação dos prussiatos,

compostos que apresentam variações nos estados de oxidação dos centros metálicos, mas uma mesma estrutura de rede (MUÑOZ; MARTÍNEZ, 2018; PARMA; BERALDO; MENDES, 2023; SAMAIN et al., 2013a).

Pela técnica de espectroscopia Raman, na literatura é relatada a presença de uma banda em  $\sim 2123 \text{ cm}^{-1}$ , inferida como sendo do  $\nu(\text{CN}^-)$  na forma solúvel do azul da Prússia (CAGGIANI; COSENTINO; MANGONE, 2016; MORETTI; GERVAIS, 2018). Essa banda pode estar associada à interação entre os íons cianetos e cátions que estejam presentes na estrutura do composto. Nos espectros obtidos dos produtos sintetizados neste trabalho, essa banda apareceu com baixa intensidade nas amostras S5 (Figura 31), S6, S13 e S23. No entanto, na grande maioria das vezes essa banda se apresenta como um ombro da banda em  $\sim 2155 \text{ cm}^{-1}$ , sendo difícil de ser identificada, principalmente quando o espectro apresenta fluorescência. Assim, nos produtos sintetizados podem existir misturas entre as variáveis solúvel e insolúvel do azul da Prússia.

A presença de carbono amorfo ( $\sim 1350$  e  $\sim 1600 \text{ cm}^{-1}$ ) junto ao azul da Prússia mesmo utilizando uma potência de laser baixa (Figura 33), foi observada nos produtos sintetizados, o que pode ser devido à combustão incompleta de matéria orgânica durante a etapa de calcinação. Desse modo, o carbono amorfo, assim como o alúmen, hidróxidos de alumínio e o  $\text{KCl}$ , identificados nas análises discutidas anteriormente, são impurezas que indicam um pigmento obtido a partir de uma metodologia do séc. XVIII.

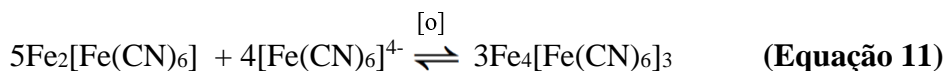
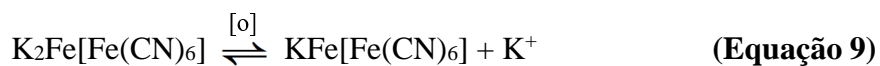
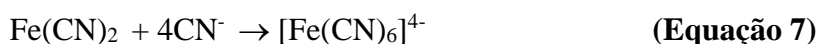
**Figura 33.** Espectro Raman de S6. Laser 532 nm, potência 0,023 mW.



Fonte: a autora, 2025.

Apesar da estequiometria envolvida nas sínteses antigas do azul da Prússia não ser trivial, a formação e aprisionamento de íons cianetos durante a etapa da calcinação é

determinante para uma síntese bem-sucedida (GAIL et al., 2011; KRAFT, 2019; ROTH, 2021; WARE, 2008). Durante a calcinação da matéria orgânica ocorre a formação de ácido cianídrico. Posteriormente esses íons cianetos formam o composto cianeto de potássio e, em menor proporção,  $\text{Fe}(\text{CN})_2$ , como sugerido nas Equações 5 e 6.



Para a formação do  $\text{Fe}(\text{CN})_2$  são necessárias fontes de ferro além da matéria animal, pois o sangue de boi seco e a farinha de sangue, fonte para formação de íons cianetos, apresentaram porcentagens de ferro baixas, na ordem de 0,4 %. Outras fontes de ferro possíveis destacadas em diversos tratados do séc. XVIII são os recipientes de ferro e *earth-pote* para calcinação. Observa-se que as sínteses realizadas com recipiente de ferro apresentaram rendimentos maiores comparadas às sínteses realizadas em recipiente de alumina (Tabela 1), corroborando com a hipótese da formação do  $\text{Fe}(\text{CN})_2$  na calcinação e que uma segunda fonte de ferro ajudaria na fixação dos íons cianetos, como proposto na Equação 6.

Os produtos da calcinação (Equações 5 e 6) quando dissolvidos em água, juntamente com os íons  $\text{Fe}^{2+}$  da solução de sulfato de ferro(II)/alúmen, reagiriam para dar origem aos íons hexacianidoferrato(II) (Equação 7). Para a forma solúvel do azul da Prússia, esses íons combinar-se-iam com os íons  $\text{K}^+$  e com os íons  $\text{Fe}^{2+}$  formando o complexo *Berlin White*, de cor branca (Equação 8). Esse complexo seria rapidamente oxidado pelo oxigênio do ar produzindo o pigmento azul da Prússia (Equação 9), o que foi visualizado durante as sínteses quando o precipitado de cor branca imediatamente formado pela mistura das soluções do calcinado e sulfato de ferro(II)/alúmen rapidamente mudou para a cor verde. A proposta para a formação

do azul da Prússia na forma insolúvel (Equações 10 e 11) segue o mesmo raciocínio exposto para a forma solúvel.

As diferentes proporções de reagentes encontradas nas sínteses do séc. XVIII provavelmente estão associadas à dificuldade de determinar a estequiometria da reação devido a fixação de íons cianetos na etapa de calcinação. Quando a fixação desses íons não ocorre de forma eficiente, haverá excesso de íons  $\text{Fe}^{2+}$  em solução. A cor amarelada apresentada pelo sobrenadante da mistura entre o filtrado da calcinação e a solução de sulfato ferroso/alúmen nas sínteses realizadas neste trabalho (Figura 34) pode ser devida a formação de hidróxidos e posteriormente óxidos de ferro. A formação de hidróxidos de alumínio também é esperada nesta etapa devido ao uso do alúmen. Assim, a quantidade de  $\text{HCl}$  utilizada na última etapa da síntese do azul da Prússia também é determinante para explicar as impurezas identificadas e os rendimentos da reação. Somente o uso de recipientes de ferro não explica os baixos rendimentos obtidos e a discrepância observada com os rendimentos descritos nas receitas do séc. XVIII, o que leva a pensar que para uma produção comercial viável desse pigmento no séc. XVIII, havia grande quantidade impurezas associadas ao azul da Prússia, como carbono amorfo e hidróxidos de alumínio.

**Figura 34.** Sobrenadante oxidado da mistura entre a lixívia da calcinação e a solução de sulfatos.



Fonte: a autora, 2025.

## 2.5 CONCLUSÕES

Neste trabalho é apresentada uma revisão histórica das metodologias utilizadas para a fabricação do azul da Prússia até o início do século XIX. Elas utilizavam várias matérias animais, diferentes métodos de obtenção de álcalis e diferentes proporções de reagentes, evidenciando o desenvolvimento da química durante o século XVIII.

Foram realizadas sínteses do azul da Prússia de acordo com as metodologias descritas por Dossie (1758, v.1 e v.2), sendo este o primeiro trabalho relatando a utilização de materiais

indicados no século XVIII, como o álcali de cinzas (*pearl-ashes*) e recipiente de ferro na etapa de calcinação. No produto final da lixiviação das cinzas de candeia foram identificados os compostos  $K_2CO_3$ ,  $KHCO_3$ ,  $K_2SO_4$ ,  $K_2O$ ,  $KCl$  e  $SiO_2$ . No entanto, observou-se que a origem do álcali e da matéria animal não afetaram significativamente os produtos formados nas sínteses do azul da Prússia. Em relação ao tempo e à temperatura máxima de calcinação, observou-se que esses parâmetros dependem do material do cadinho utilizado. No entanto, uma temperatura mínima de 400 °C a 90 minutos é necessária para a formação do azul da Prússia.

Os rendimentos obtidos foram menores do que os descritos na literatura do século XVIII, destacando as complexidades da etapa de calcinação nas sínteses do azul da Prússia. O recipiente de ferro usado para calcinação aumentou o rendimento, mas esse fator combinado com o tempo e a temperatura de otimização foram insuficientes para dar os rendimentos descritos por Brown (1724) e Dossie (1758) de aproximadamente 20%. Apenas a síntese S23 (1:1 – sangue: álcali) produziu quantidade de pigmento próxima às encontradas em fontes históricas, mas também com maior quantidade de impurezas de alumínio e enxofre.

A quantidade de  $HCl$  usada é importante para solubilizar os subprodutos da síntese do azul da Prússia e, na metodologia do século XVIII, essa informação é ambígua, pois a determinação das concentrações de soluções só foi possível após a consolidação da teoria atômica e das ideias de Dalton (1807) e Proust (1797). O azul da Prússia produzido para comercialização no século XVIII provavelmente tinha o pigmento adsorvido ao hidróxido de alumínio. As impurezas identificadas no azul da Prússia, como carbono amorfo,  $KCl$ , alúmen, compostos de sulfato/sulfeto e hidróxido de alumínio, podem ser usadas como evidência de um pigmento obtido usando métodos do século XVIII. Essas impurezas podem afetar o processo de degradação do pigmento e o desvanecimento da cor, assim como ajudar na datação de obras do patrimônio cultural.

Nas sínteses atuais foi obtido o azul da Prússia insolúvel (PB1) e solúvel (PB2) apenas variando a proporção entre os reagentes utilizados. O  $KCl$  foi um subproduto dessas sínteses devido à utilização do  $FeCl_3$  como reagente inicial. Este composto também foi um dos subprodutos identificados por DRX nas sínteses do séc. XVIII, não sendo este um bom indício para a diferenciação de pigmentos antigos e modernos.

Os padrões de degradação por espectroscopia Raman dos pigmentos sintetizados e comerciais foram similares, ocorrendo deslocamento para menores números de onda da banda associada ao  $\nu(CN)$ . A hematita ( $Fe_2O_3$ ) foi identificada como produto de degradação do azul

da Prússia induzida por laser e como resíduo da análise termogravimétrica. Por ser um pigmento sensível à radiação, potências de laser abaixo de 0,067 mW devem ser empregadas para análise do azul da Prússia por espectroscopia Raman.

## CAPÍTULO 3 – TESTES DE ATMOSFERA ANÓXIA E ENVELHECIMENTO ACELERADO

### 3.1 INTRODUÇÃO

#### 3.1.1 Metodologia de desinfecção anóxica

A conservação e preservação do patrimônio cultural é um desafio para as instituições de guarda, como bibliotecas e museus, além de acervos eclesiásticos e acervos particulares. Os bens culturais podem sofrer danos por efeito de agentes xilófagos (como cupins e traças) e umidade (fungos, líquens, hidrólise). A metodologia de desinfecção anóxica tem ganhado destaque na conservação de acervos museológicos, principalmente em acervos de papel, por ser um método atóxico de desinfestação baseado em um ambiente de atmosfera modificada. Esse método visa eliminar, principalmente, os agentes xilófagos e, conseqüentemente, evitar a deterioração de manuscritos e outras tipologias de documentos gráficos (BELTRAN; DRUZIK; MAEKAWA, 2012; HANLON et al., 1993).

Nessa metodologia o objeto é colocado dentro de bolsas plásticas de alta barreira de permeabilidade ao oxigênio (TPO<sub>2</sub>). O oxigênio presente no ar é retirado de dentro da bolsa utilizando absorvedores comerciais de oxigênio e/ou gases inertes, como nitrogênio, argônio ou hélio (Quadro 6). É importante que os parâmetros de umidade relativa do ar, concentração de oxigênio e temperatura permaneçam estáveis durante o tratamento de desinfecção dos bens culturais, de modo que é necessário o uso de materiais plásticos que apresentem boa vedação contra a atmosfera externa (HANLON et al., 1993; MAEKAWA; ELERT, 2003).

**Quadro 6.** Tipos de sistemas para tratamento anóxica.

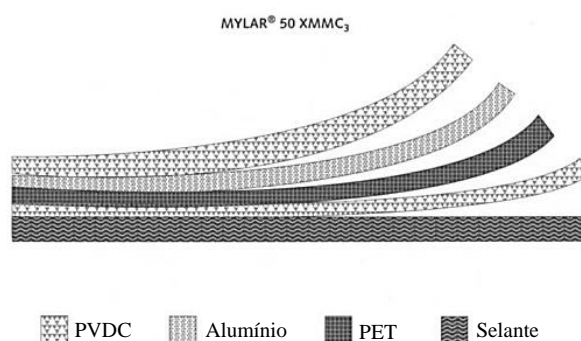
<b>Sistema dinâmico</b>	<b>Sistema dinâmico-estático</b>	<b>Sistema estático</b>
Oxigênio é retirado a partir de um fluxo constante de gás inerte até que o nível de oxigênio esteja entre 0,1 e 0,2 %.	Oxigênio é retirado a partir de um fluxo constante de gás inerte, além do uso de absorvedores comerciais de oxigênio.	Oxigênio é retirado com o uso de absorvedores comerciais.

Fonte: a autora, 2025.

Além de impermeabilidade ao oxigênio, outras características desejáveis para os plásticos usados para anóxica é flexibilidade, facilidade de serem vedados, resistência, transparência e baixo custo. Comercialmente, os produtos mais acessíveis para essa finalidade são os filmes laminados aluminados, como o mostrado na Figura 35. Esses plásticos consistem em três a cinco camadas de diferentes materiais. A camada mais interna é composta por um filme de vedação (selante), a próxima camada normalmente funciona como uma barreira ao

oxigênio, como o poli(cloreto de vinilideno) (PVDC), enquanto a terceira camada deve apresentar alta resistência a perfurações e rasgos, como o *Mylar*, um tipo de poli(tereftalato de etileno) (PET) ou náilon. A quarta camada também apresenta baixa permeabilidade ao oxigênio, podendo nesse caso ser um revestimento de alumínio formado por vaporização do metal. Por fim, a última camada funciona como proteção para a camada de alumínio subjacente (MAEKAWA; ELERT, 2003).

**Figura 35.** Composição de um filme de barreira laminado.



Fonte: (DUPONT, 1994) e (MAEKAWA; ELERT, 2003).

O uso de filmes plásticos que permitem visualizar o conteúdo da bolsa de anóxia é especialmente importante para monitorar o tratamento de acervos museológicos. A escolha do material plástico irá depender das necessidades específicas de tratamento de cada objeto. Alguns exemplos de filmes plásticos transparentes são: polietileno de baixa densidade (PEBD), polietileno de alta densidade (PEAD), poliamida (Nylon), polipropileno (PP) e poliéster (PET) (MAEKAWA; ELERT, 2003). Nos últimos 20 anos têm surgido diversos estudos visando a utilização de polímeros biodegradáveis com alta permeabilidade ao oxigênio e ao vapor de água como alternativa ao uso de plásticos não biodegradáveis, como os citados acima. Exemplos desses polímeros são: poli(ácido láctico) (PLA), poli(succinato de butileno) (PBS), poli(carbonato de propileno) (PPC), poli(ácido glicólico) (PGA) e poli(ácido hidroxialcanóico) (PHAs) (GEORGE; SHAH; SHRIVASTAV, 2019; WU; MISRA; MOHANTY, 2021; YAMANE et al., 2014).

O pigmento azul da Prússia é um composto sensível ao oxigênio, visto que sua cor depende do mecanismo de transferência de carga de intervalência entre os íons Fe(II) e Fe(III) presentes em sua estrutura. Na ausência de oxigênio, como ocorre nos tratamentos de atmosfera anóxia, a oxidação dos centros de Fe(II) pode ser comprometida, fazendo com que ocorra esmaecimento da cor pela predominância da forma reduzida do azul da Prússia (BELTRAN;

DRUZIK; MAEKAWA, 2012; GERVAIS et al., 2013a, 2013b, 2014; LERWILL et al., 2015; ROWE, 2004). A água provavelmente também apresenta um papel importante no esmaecimento do azul da Prússia. As moléculas de água podem estar presentes adsorvidas no suporte da obra, nas cavidades da estrutura do azul da Prússia e na atmosfera do sistema de anóxia (umidade relativa), auxiliando o processo de oxirredução e podendo influenciar na redução do azul da Prússia (FELDMAN; MURRAY, 1987; KIM; JUREVICIUTE; BRUCKENSTEIN, 2001). No entanto ainda são necessários estudos para entender como esse processo ocorre (GERVAIS et al., 2014).

### **3.1.2 Envelhecimento e degradação de pigmentos**

Além de deterioração por ação de agentes xilófagos e umidade, os bens culturais também podem sofrer danos por ação de outros agentes como a luz (fotodegradação) e degradação por efeito do tempo. No ambiente de museus, os parâmetros de qualidade do ar, temperatura, umidade relativa e luminosidade costumam ser controlados. Entretanto, obras do patrimônio cultural que datam do séc. XVIII e XIX, como pinturas murais em igrejas, foram submetidas a diferentes condições climáticas ao longo do tempo, fazendo com que sua materialidade fosse afetada muitas vezes de forma irreversível.

Os danos causados por fotodegradação em pinturas e manuscritos são uma decorrência da absorção da radiação incidente (que pode ser a luz do sol, lâmpadas de iluminação etc.) por parte dessas obras. Em relação à temperatura, caso o experimento ocorra com aquecimento local da amostra, o efeito do envelhecimento pode ser intensificado. Nesse sentido, se fazem necessários estudos sistemáticos sobre o efeito da temperatura e da umidade relativa em experimentos de envelhecimento acelerado (SAUNDERS; KIRBY, 2001).

Dependendo do comprimento de onda da radiação que foi absorvida e do tempo em que as obras foram expostas a essa radiação, podem ocorrer desnaturação de grupos funcionais de moléculas presentes no material, como a celulose, reações de oxirredução causando esmaecimento de pigmentos, entre outros (DANG; LIU; LUO, 2020). Sobre as mesmas condições, pode-se considerar que experimentos de envelhecimento com diferentes taxas de luminância e exposição (por exemplo, 50 lux por 1.000 horas em oposição ou 5.000 lux por 10 horas) são equivalentes e causam o mesmo grau de degradação/esmaecimento na amostra (SAUNDERS; KIRBY, 1996).

Além do pigmento azul da Prússia ser sensível ao oxigênio, como dito anteriormente, ele também é sensível à radiação. A absorção excessiva da luz solar pode provocar um aumento

da taxa de redução dos centros de Fe(III) presentes na estrutura do pigmento, acarretando o desbotamento da tinta devido à ausência do processo de transferência de carga de intervalência (GERVAIS et al., 2014). Outra possibilidade é a ocorrência de reações de substituição de um grupo cianeto por um grupo aqua na molécula do azul da Prússia (Equação 12), formando um complexo que possui a cor verde e, conseqüentemente, contribuindo para a mudança de cor da tinta (KIRBY; SAUNDERS, 2004; SAMAIN et al., 2013a).



A fim de avaliar o comportamento do azul da Prússia comercial e de pigmentos sintetizados neste trabalho em diferentes suportes e técnicas de pintura, foram construídos protótipos de tinta aquarela sobre papel (séc. XIX e atual) e protótipos de tinta óleo sobre madeira. Esses protótipos foram submetidos à metodologia de atmosfera anóxica. Para análise do comportamento do pigmento por ação do tempo e da luz, os protótipos foram submetidos a envelhecimento acelerado.

### 3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Confeccionar tintas aquarela e tintas óleo com os pigmentos S20 e S21 (sintetizados neste trabalho) e com pigmentos comerciais (azul da Prússia e índigo);
- Preparar protótipos de aquarela sobre papel do século XIX e sobre papel de aquarela comercial contemporâneo;
- Preparar protótipos de óleo sobre madeira;
- Realizar teste de anóxica e teste de envelhecimento acelerado com os protótipos confeccionados;
- Avaliar questões sobre a degradação do pigmento azul da Prússia.

### 3.3 METODOLOGIA

#### 3.3.1 Protótipos de aquarela sobre papel

As tintas aquarela foram preparadas utilizando 25 mg de pigmento e 10 gotas de água gomada (goma arábica, dextrose e água deionizada na proporção em massa 2:1:32, segundo procedimento de Saldanha (1814)). Como pigmento foram utilizados o azul da Prússia comercial da marca Kremer, índigo comercial da marca Kremer, e os pigmentos sintetizados

neste trabalho, S20 e S21. A escolha pelo índigo se deu a partir de observações experimentais anteriores da sua identificação junto com o azul da Prússia em livros de compromisso do século XVIII. As tintas foram homogeneizadas separadamente em uma placa de vidro com a ajuda de um *muller* de vidro (Figura 36) e transferidas para um frasco de 4 mL volume. Para suporte da pintura foram utilizados papel aquarela (*Canson* – 300 g/m<sup>2</sup>) e um fôlio de papel de trapo (90 g/m<sup>2</sup>) em branco retirado de um documento datado de 1856 com marca d'água de Gior° Magnani (Figura 37).

**Figura 36.** Preparo e homogeneização das tintas.



Fonte: a autora, 2025.

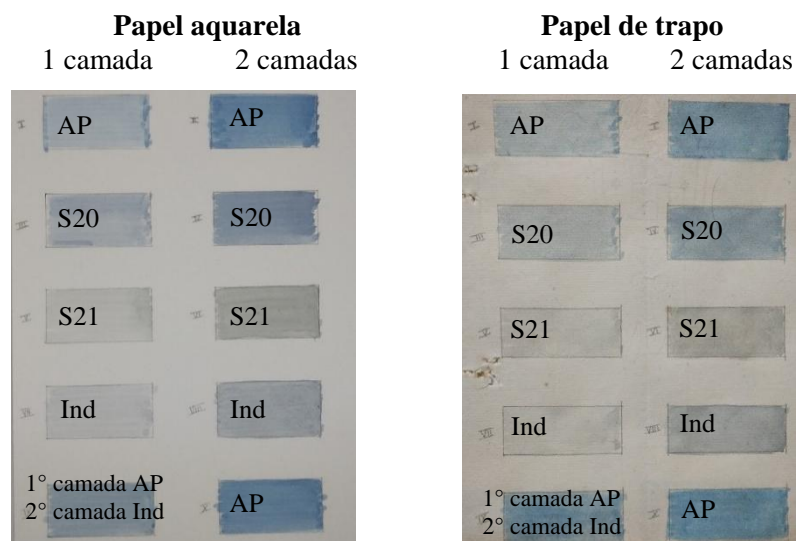
**Figura 37.** Marca d'água no papel de trapo de 1846.



Fonte: a autora, 2025.

Dentro de 2-3 meses após as tintas aquarela serem preparadas, ocorreu o surgimento de fungos e mofo nas tintas devido ao uso de compostos orgânicos como a goma arábica e o açúcar. Os protótipos de aquarela confeccionados são mostrados na Figura 38. Cada linha dos protótipos corresponde a um pigmento específico, com exceção da última linha, em que foi feita uma pintura em camadas de índigo (Ind) sobre azul da Prússia (AP).

**Figura 38.** Protótipos de tinta aquarela sobre suporte de papel.



Fonte: a autora, 2025.

### 3.3.2 Protótipos de óleo sobre madeira

Para a confecção dos protótipos de tinta óleo foram preparadas tintas do pigmento puro, e tintas do pigmento puro acrescido de  $\text{CaCO}_3$  (*Synth*) para obtenção de uma tinta com tonalidade mais clara. Como pigmento foram utilizados o azul da Prússia (AP) comercial da marca Kremer, índigo (Ind) comercial da marca Kremer, e os pigmentos sintetizados neste trabalho, S20 e S21. Na Tabela 12 são apresentadas as massas dos pigmentos e do óleo de linhaça (*Winson & Newton*) usados para cada tinta. Em todos os casos foi mantida a proporção (m/m) de 2:1 entre óleo e pigmento. A proporção pigmento: $\text{CaCO}_3$  foi determinada experimentalmente a partir de testes com diferentes proporções até a obtenção de uma tonalidade de cor, perceptível a olho nu, mais clara que o pigmento puro.

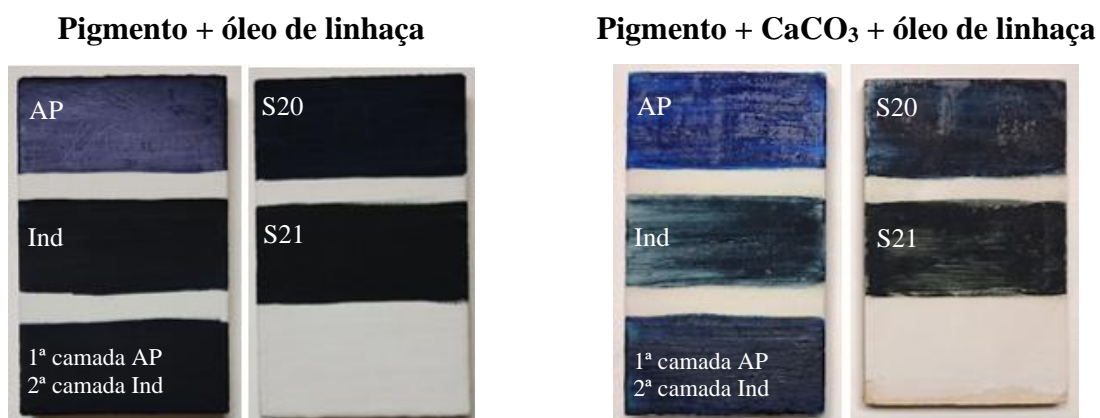
**Tabela 12.** Quantidade em massa dos componentes usados na preparação da tinta a óleo.

Amostra	Pigmento (mg)	$\text{CaCO}_3$ (mg)	Óleo (mg)	Proporção Pigmento: $\text{CaCO}_3$
AP	100	-	200	-
S20	100	-	200	-
S21	100	-	200	-
Ind	100	-	200	-
AP	50	400	900	1:8
S20	50	100	300	1:2
S21	50	100	300	1:2
Ind	50	200	500	1:4

Fonte: a autora, 2025.

As tintas foram homogeneizadas separadamente em uma placa de vidro com a ajuda de um *muller* de vidro. Para suporte da pintura foram utilizadas placas de madeira de 5,5 cm x 8,5 cm previamente preparadas com base de cola de coelho +  $\text{CaSO}_4$ . Os protótipos de óleo sobre madeira confeccionados são mostrados na Figura 39.

**Figura 39.** Protótipos de tinta óleo sobre suporte de madeira.



Fonte: a autora, 2025.

### 3.3.3 Teste de anóxia

Foram realizados testes de atmosfera anóxica para os protótipos de aquarela sobre papel e para os protótipos de óleo sobre madeira. Para cada caso, os protótipos foram colocados dentro de uma bolsa plástica de alta barreira ( $TPO_2 < 10 \text{ cm}^3 \cdot \text{m}^2/\text{dia}$ ) junto com um oxímetro; um termo-higrômetro; absorvedores comerciais de oxigênio (marca *Linskind*); e uma solução salina com corpo de fundo de  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ , para manter a umidade relativa com U.R.  $\sim 50\%$ . Antes de ser fechada completamente utilizando uma seladora, passou-se gás nitrogênio dentro da bolsa plástica para retirada do oxigênio do ar até o oxímetro indicar 0,3% de  $\text{O}_2$ . O restante de oxigênio foi retirado com os absorvedores comerciais. A bolsa foi então selada e o experimento foi iniciado (Figura 40). A bolsa plástica de anóxia com 0,0% de  $\text{O}_2$  foi deixada em repouso por 45 dias em condições ambiente (temperatura média de  $26 \text{ }^\circ\text{C}$  e incidência de luz solar indireta ao longo do dia).

**Figura 40.** Experimento de anóxia dos protótipos de aquarela sobre papel e de óleo sobre madeira.



Fonte: a autora, 2025.

Abaixo são apresentados os cálculos realizados para a estimativa de quantos absorvedores comerciais de oxigênio foram necessários para retirar o oxigênio de dentro de bolsa plástica:

- Volume da bolsa plástica:  $9.000 \text{ cm}^3$  ( $45 \text{ cm} \times 50 \text{ cm} \times 4 \text{ cm}$ )
- Cálculo estimado do volume de  $\text{O}_2$  dentro da bolsa:  $0,2\% \times 9.000 \text{ cm}^3 = 1.800 \text{ cm}^3$
- Cálculo do número de absorvedores comerciais de  $\text{O}_2$ :  $1.800 \text{ cm}^3 / 300 \text{ cm}^3 = 6$

### 3.3.4 Teste de envelhecimento

A câmara de envelhecimento (Figura 41) possui dimensão de 40 cm x 15 cm x 23 cm e foi montada utilizando duas lâmpadas LED da marca *Neporal Full Spectrum* (9W, 800 lúmens, 6000 K). A temperatura do experimento permaneceu em 43 °C e para controle da umidade relativa (U.R.) foi usada uma solução salina com corpo de fundo de KCl colocada dentro de uma cápsula de porcelana. A solução salina com corpo de fundo foi reposta a cada 3 dias para que a umidade relativa se mantivesse o mais estável possível. A U.R. teve variação de  $55 \pm 3$  % para os protótipos de aquarela sobre papel e de  $59 \pm 2$  % para os protótipos de óleo sobre madeira. Esses parâmetros foram medidos por um sensor colocado na parte interna e monitorados sem a necessidade de abrir o sistema.

**Figura 41.** Câmara montada para teste de envelhecimento acelerado.



Fonte: a autora, 2025.

De acordo com o *International Commission on Illumination* (CIE 157:2004), adotado pelo *International Council of Museums* (ICOM, 2004), manuscritos e pinturas de miniatura<sup>3</sup> se enquadram na categoria de média capacidade de resposta à luz visível, enquanto pinturas a óleo e objetos de madeira apresentam baixa capacidade de resposta à luz visível. Dentro dessas categorias, são apresentados os limites de exposição anual (lux hora por ano) de 150.000 lux.h/ano para a classe de média responsividade e 600.000 lux.h/ano para a classe de baixa responsividade (CIE STANDARD, 2004).

Abaixo são apresentados os cálculos realizados para a estimativa do tempo de envelhecimento das amostras:

<sup>3</sup> A pintura de miniatura contempla obras de dimensões reduzidas que apresentam uma grande riqueza de detalhes e podem ser iluminadas utilizando materiais metálicos como ouro, prata ou latão. Comumente são realizadas sobre suportes como papel ou madeira.

- Aquarela sobre papel

$$\frac{\text{iluminância} \cdot \text{horas}}{\text{limite de exposição}} \rightarrow \frac{19820 \text{ lux} \cdot (24 \text{ h} \cdot 34 \text{ dias})}{150 \text{ lux} \cdot \text{h/ano}} \approx 107 \text{ anos}$$

- Óleo sobre madeira

$$\frac{\text{iluminância} \cdot \text{horas}}{\text{limite de exposição}} \rightarrow \frac{19820 \text{ lux} \cdot (24 \text{ h} \cdot 120 \text{ dias})}{600 \text{ lux} \cdot \text{h/ano}} \approx 95 \text{ anos}$$

Sendo assim, para um tempo aproximado de 100 anos, os protótipos de aquarela sobre papel foram submetidos a teste de envelhecimento por 34 dias, e os protótipos de óleo sobre madeira foram envelhecidos por 120 dias. Os espectros das lâmpadas na região do UV-Vis foram adquiridos com Espectrômetro portátil *Sekonic C-7000* (faixa espectral 380–780 nm) e Espectrômetro *ThorLabs CCS200* (faixa espectral 200–1000 nm).

### 3.3.5 Técnicas de caracterização

#### 3.3.5.1 Espectroscopia Raman

O equipamento utilizado é o mesmo descrito na Seção 2.3.4.2. Usou-se lente objetiva de 100×, linha de comprimento de onda de 532 nm, grade de difração de 600 linhas/mm e faixa espectral centrada em 2100 cm<sup>-1</sup>, com resolução de 3 cm<sup>-1</sup>. Os espectros foram obtidos nas condições de 10 *scans* com tempo de integração de 20 s e potência do laser de 0,023 mW. As amostras dos protótipos foram coletadas com a ajuda de um bisturi, sendo feita raspagem superficial da pintura, e transferidas para fita de carbono fixada em uma lâmina de vidro.

#### 3.3.5.2 Medidas colorimétricas

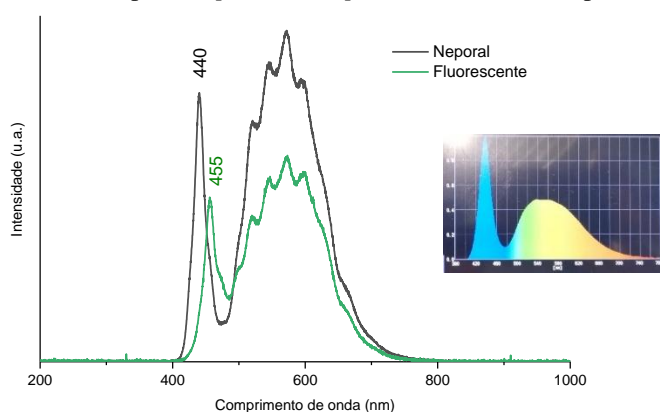
As medidas colorimétricas de L\*a\*b\* dos protótipos de aquarela em papel e óleo sobre madeira foram realizadas com colorímetro portátil *Linshang LS173B*. Para cada amostra foram realizadas quatro medidas de L\*a\*b\* e depois calculada a média aritmética dos valores. Para avaliação da mudança de cor dos protótipos, as medidas de L\*a\*b\* foram feitas antes e imediatamente depois dos procedimentos de anóxia e envelhecimento, sendo ao final calculada a variação de cor (denominado ΔE<sub>1</sub>\*) pela fórmula mostrada na Equação 13. Após uma semana do término dos testes, foram realizadas novas medidas de L\*a\*b\* dos protótipos e um novo ΔE\* foi calculado (denominado ΔE<sub>2</sub>\*), para verificar a reversibilidade das mudanças de cor.

$$\Delta E^* = \sqrt{\Delta L^{*2} + \Delta a^{*2} + \Delta b^{*2}} \quad \text{(Equação 13)}$$

### 3.4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os espectros medidos da lâmpada *Neporal* usada como fonte de radiação no teste de envelhecimento são mostrados na Figura 42. Foram feitas duas medidas, uma com Espectrômetro portátil *Sekonic C-7000* (espectro colorido) e outra com Espectrômetro *ThorLabs CCS200* (espectro preto). Os dois resultados foram análogos em relação à distribuição da radiação de acordo com o comprimento de onda, no entanto variaram em relação à intensidade das contribuições de cada faixa do espectro, o que pode estar relacionado ao tipo de detector presente em cada equipamento.

**Figura 42.** Espectros da lâmpada *Neporal Full Spectrum* e de uma lâmpada fluorescente.



Fonte: a autora, 2025.

Para fins de comparação, também foi realizada a medida do espectro de uma lâmpada fluorescente (espectro verde). Os resultados foram semelhantes, no entanto a lâmpada fluorescente possui uma banda centrada em 455 nm, apresentando maior contribuição da radiação na região do verde e menor contribuição da radiação na região do azul do espectro eletromagnético, ao passo que a lâmpada *Neporal* possui uma banda intensa centrada em 440 nm, possuindo maior contribuição da radiação na região do azul. Com a intenção de escolher uma lâmpada com o espectro mais próximo possível da radiação solar, optou-se pela lâmpada *Neporal* para a realização dos testes de envelhecimento acelerado.

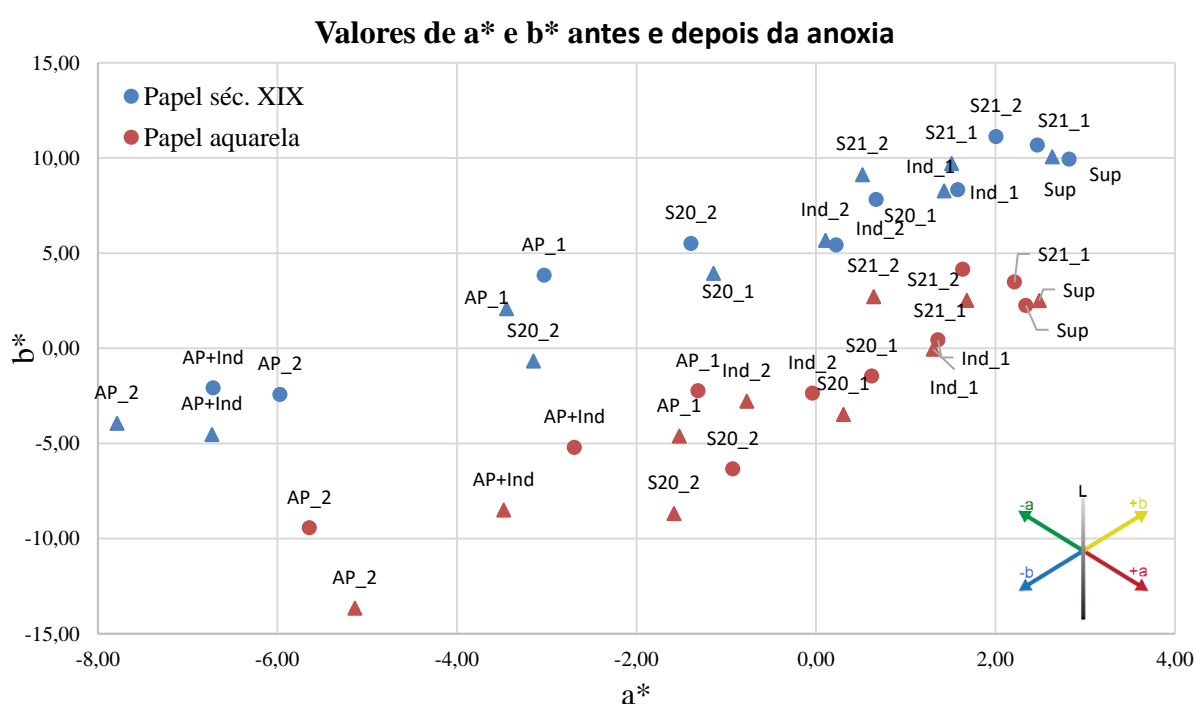
#### 3.4.1 Teste de atmosfera anóxica

##### 3.4.1.1 Protótipos de aquarela sobre papel

Os protótipos de tinta aquarela sobre papel do séc. XIX e papel aquarela comercial contemporâneo foram submetidos a teste de atmosfera anóxica por 45 dias. Na Figura 43 é apresentado um gráfico  $a^* \times b^*$  das medidas realizadas nas amostras antes do teste e logo após

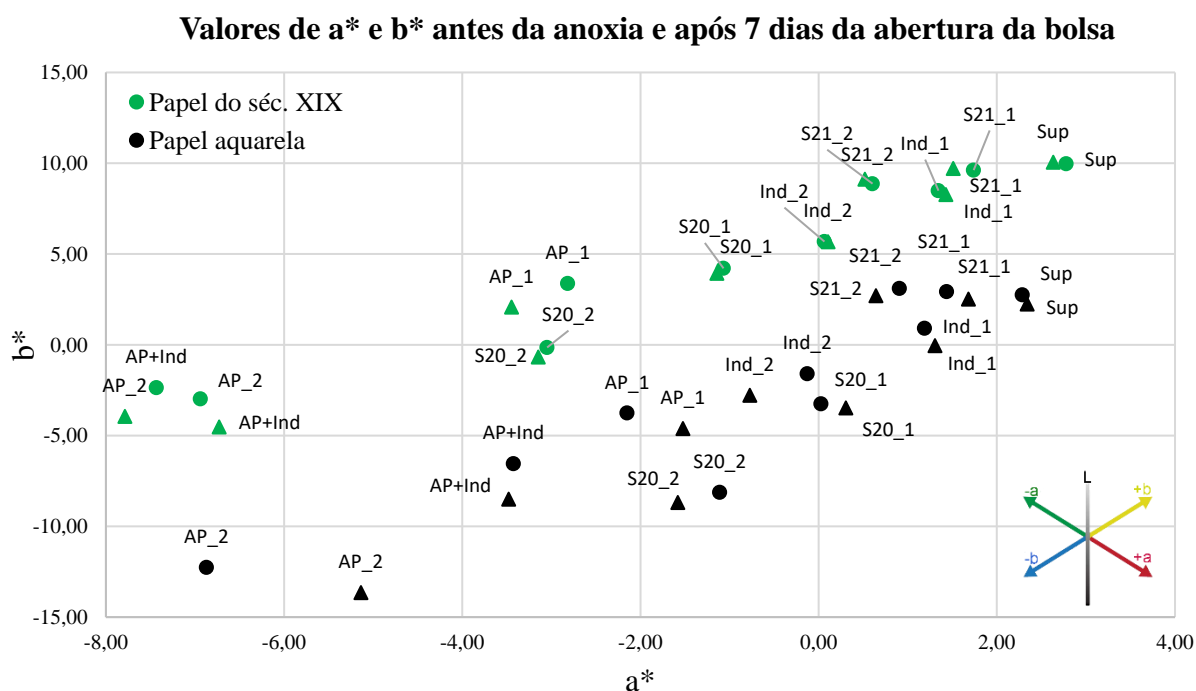
a abertura da bolsa plástica. Na Figura 44 é apresentado outro gráfico  $a^* \times b^*$ , agora das medidas realizadas nas amostras antes do teste e 7 dias após a bolsa plástica ser aberta. As medidas realizadas antes do teste são identificadas por um triângulo ( $\Delta$ ), enquanto as medidas realizadas depois são identificadas por um círculo ( $\circ$ ). Os números “1” e “2” indicam, respectivamente, as amostras com uma camada de tinta e duas camadas de tinta. A amostra de azul da Prússia comercial da Kremer está indicado pela legenda “AP” e a amostra de índigo sobre azul da Prússia está indicado por “AP+Ind”.

**Figura 43.** Gráfico de  $a^* \times b^*$  dos protótipos de aquarela sobre papel antes ( $\Delta$ ) e logo após ( $\circ$ ) teste de anóxia.



Nos dois gráficos apresentados, nota-se que os protótipos confeccionados em suporte de papel aquarela comercial apresentaram valores de  $b^*$  menores do que os confeccionados no suporte de papel do séc. XIX. A coordenada  $b^*$  está relacionada às cores amarelo-azul, com um valor maior de  $b^*$  (positivo) apresentando maior contribuição da cor amarelo, e um valor menor de  $b^*$  (negativo) apresentando menor contribuição dessa cor, como descrito no referencial teórico do Apêndice B. Essa diferença entre os suportes pode ser explicada pelo fato de os papéis apresentarem diferentes composição de fibras celulósicas, métodos de produção, aditivos, tempo de fabricação e oxidação do material celulósico, fazendo com o que papel do séc. XIX apresente uma cor visualmente mais amarelada.

**Figura 44.** Gráfico de  $a^*$  x  $b^*$  dos protótipos de aquarela sobre papel antes ( $\Delta$ ) e após 7 dias da abertura da bolsa de anóxia ( $\circ$ ).



Fonte: a autora, 2025.

Pelo gráfico mostrado na Figura 43, nota-se que a maioria das amostras tiveram um aumento no valor de  $b^*$  logo após o término do teste de anóxia, apresentando uma menor contribuição da cor azul e, conseqüentemente, aumento da contribuição da cor amarelo. Também é possível observar o aumento no valor de  $a^*$ , fazendo com que as amostras depois do teste apresentassem menor contribuição da cor verde, exceto pela amostra AP\_2 (Kremer) em papel aquarela.

No gráfico das medidas realizadas antes e após 7 dias do teste de anóxia ser aberto (Figura 44), observa-se que os pontos referentes às amostras S20 e S21 apresentaram sobreposição quase total, indicando que apesar dessas amostras terem sofrido uma variação de cor ao serem submetidas à atmosfera anóxia, após uma semana em condições ambientes houve o retorno das contribuições das cores azul e verde apresentadas inicialmente. Em contrapartida, a amostra de azul da Prússia comercial não teve um retorno à sua cor inicial no mesmo período de tempo que as amostras sintetizadas neste trabalho. A amostra de índigo apresentou pouca variação no geral, no entanto após 7 dias do fim do experimento essa amostra sofreu uma pequena diferença de cor, com aumento nos valores das coordenadas  $a^*$  e  $b^*$ .

Na Tabela 13 são apresentados os valores calculados das variações de cores,  $\Delta E_1^*$  e  $\Delta E_2^*$ . O cálculo de  $\Delta E_1^*$  foi feito com os valores médios de  $L^*a^*b^*$  para cada amostra antes do teste e logo depois da abertura da bolsa plástica; e  $\Delta E_2^*$  antes do teste e 7 dias após a abertura bolsa plástica.

**Tabela 13.** Valores de  $\Delta E_1^*$  e  $\Delta E_2^*$  calculados para os protótipos de aquarela sobre papel submetidos a teste de anóxia.

	Papel séc. XIX		Papel aquarela	
	$\Delta E_1^*$	$\Delta E_2^*$	$\Delta E_1^*$	$\Delta E_2^*$
<b>Suporte</b>	0,36	0,30	0,87	1,22
<b>AP_1</b>	2,27	1,82	4,26	3,02
<b>AP_2</b>	2,87	1,65	8,39	4,70
<b>S20_1</b>	5,66	0,50	2,52	0,49
<b>S20_2</b>	8,48	0,64	4,79	1,12
<b>S21_1</b>	1,59	0,29	1,11	0,48
<b>S21_2</b>	3,01	0,27	2,05	0,51
<b>Ind_1</b>	0,16	0,23	0,58	0,96
<b>Ind_2</b>	0,32	0,12	0,96	1,87
<b>AP+Ind</b>	2,97	2,59	4,23	2,44

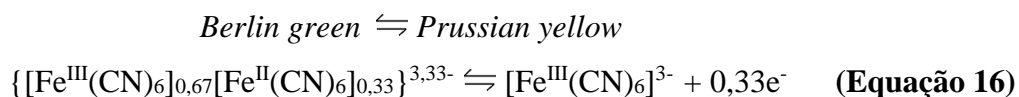
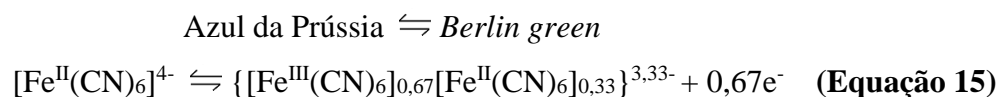
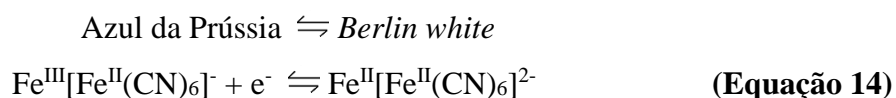
De acordo com o sistema de medidas CIE  $L^*a^*b^*$ , o olho humano normalmente é capaz de distinguir uma diferença de cor que apresenta valor de  $\Delta E^* > 3,0$ . Valores de  $\Delta E^* < 1,0$  são imperceptíveis aos olhos dos seres humanos. Analisando os valores da Tabela 13, observa-se que a tinta aquarela preparada com as amostras S20 apresentaram os maiores valor de  $\Delta E_1^*$  no suporte de papel do séc. XIX, enquanto no suporte de papel aquarela contemporâneo a amostra padrão de azul da Prússia da marca Kremer apresentou a maior diferença de cor antes e depois do teste de anóxia.

Comparando os valores de  $\Delta E_1^*$  e  $\Delta E_2^*$ , observa-se que, com exceção do índigo e do suporte de papel aquarela, o  $\Delta E_2^*$  de cada amostra apresentou valor menor do que o  $\Delta E_1^*$ . O suporte de papel aquarela apresentou irreversibilidade do processo, o que pode ter afetado o resultado do teste colorimétrico. Os resultados indicam, que, nesse caso, as tintas aquarela apresentaram certa reversibilidade, tendo a capacidade de retornarem às suas cores iniciais após submetidas a atmosfera anóxia. Essa tendência foi estudada por espectroscopia de luz Raman.

As amostras de azul da Prússia (aquarela) pintadas nos dois suportes de papel foram analisadas em diversos pontos por espectroscopia de luz Raman antes, logo após e depois de 30 dias dos testes realizados. Os pigmentos puros foram discutidos no Capítulo 2. Em comparação

com as medidas colorimétricas, a espectroscopia Raman permite uma visão micro das amostras na tentativa de identificar mudanças na estrutura do pigmento.

De modo geral, após os testes de anóxia os espectros das amostras de azul da Prússia apresentaram deslocamentos para menor número de onda, indicando possíveis reações redox e formação de prussiatos a partir da degradação do azul da Prússia, como mostrado nas Equações 14–16 (KIRBY; SAUNDERS, 2004).



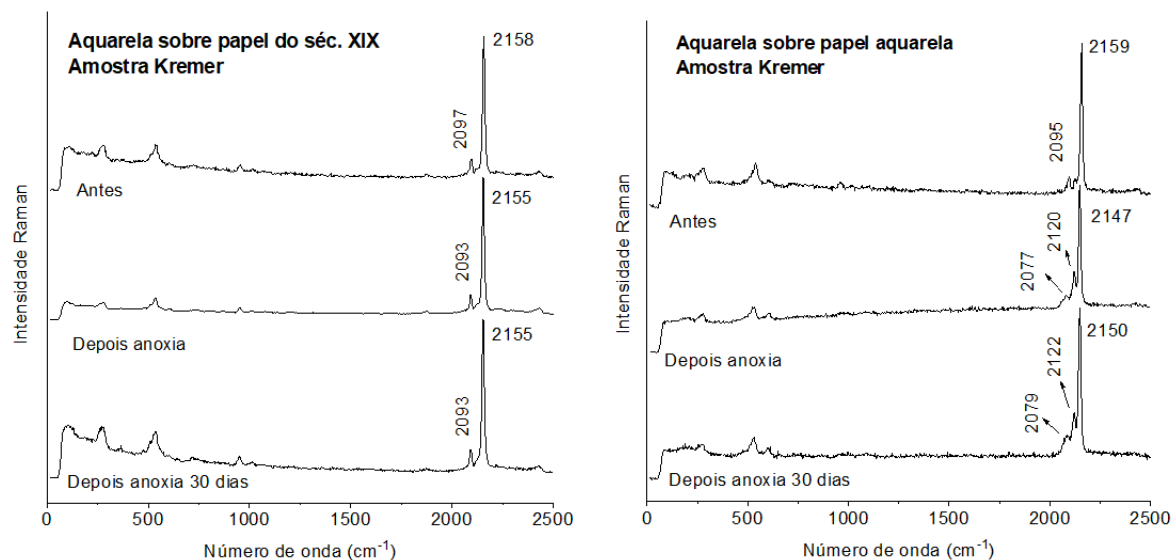
No caso das tintas aquarela, o aglutinante (goma arábica) é sensível à absorção de água do ambiente, e é conhecido que em meio aquoso o pigmento azul da Prússia pode sofrer reações redox capazes de formar análogos como o *Berlin Green* e o *Berlin White* (DOMÉNECH-CARBÓ et al., 2020; PIERNAS-MUÑOZ et al., 2016). Esses compostos podem ser identificados por meio da espectroscopia Raman a partir do deslocamento para menores números de onda e variação de intensidade das bandas do azul da Prússia.

Os espectros Raman das amostras em suporte de papel aquarela apresentaram uma faixa de deslocamento para menores números de onda maior do que os espectros obtidos das amostras em suporte de papel do séc. XIX, caracterizando uma maior deterioração da tinta. Isso pode estar relacionado com o tratamento dado ao papel aquarela contemporâneo durante a sua produção, em que normalmente é utilizada uma solução alcalina (CARTER, 1997). Elementos como cálcio (4,0 %), cloro (3,0 %) e magnésio (0,9 %) foram identificados no papel aquarela por análise de EDXRF, enquanto no papel do séc. XIX foi predominante a presença de cloro (5,3 %). O potássio (0,8 %) e o cálcio (0,3 %) apresentaram baixas porcentagens.

A banda em  $\sim 2123 \text{ cm}^{-1}$  se tornou mais nítida e definida nos espectros do azul da Prússia obtidos das amostras em suporte de papel aquarela, como pode ser observado no exemplo da Figura 45. Na literatura consultada não foi encontrada uma explicação para o surgimento dessa

banda, alguns autores a atribuem ao  $\nu(\text{CN}^-)$  (CAGGIANI; COSENTINO; MANGONE, 2016; MORETTI; GERVAIS, 2018), enquanto outros a relacionam à interação do pigmento com o aglutinante (SAMAIN et al., 2013a).

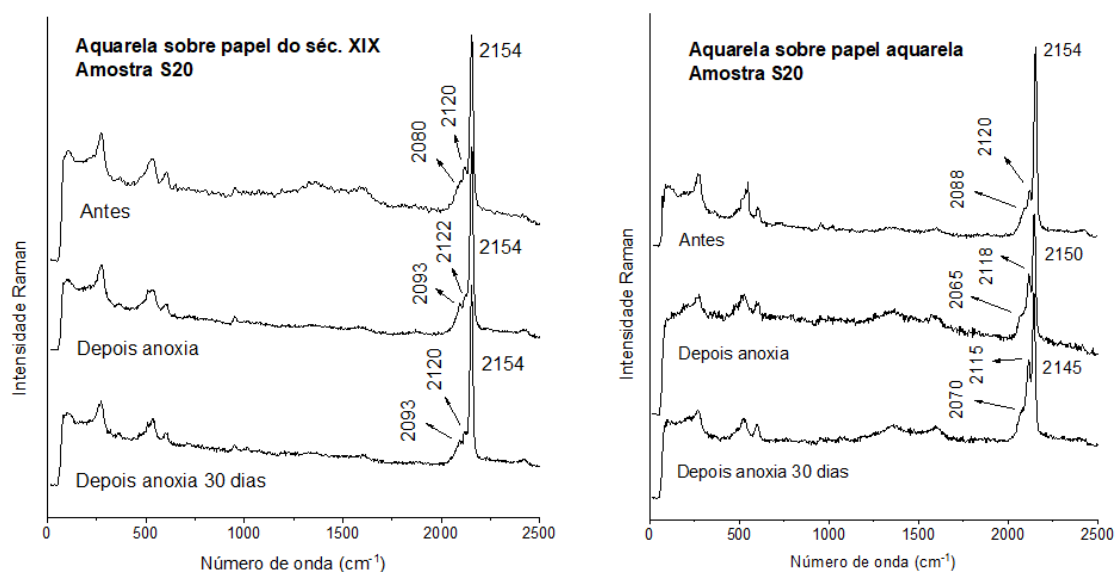
**Figura 45.** Espectros Raman das amostras de aquarela (Kremer) sobre papel submetidas a anóxia.



Fonte: a autora, 2025.

Os espectros das amostras de aquarela produzida com o pigmento S20, sintetizado neste trabalho, são mostrados na Figura 46. Não foi observado deslocamento da banda principal do pigmento no suporte de papel do séc. XIX, enquanto no suporte de papel aquarela houve deslocamento de até  $9 \text{ cm}^{-1}$  para menor número de onda após teste de anóxia. Por apresentar maior fluorescência, os espectros da amostra S21 não são mostrados no texto, no entanto seu comportamento seguiu o mesmo padrão apresentado para a amostra S20.

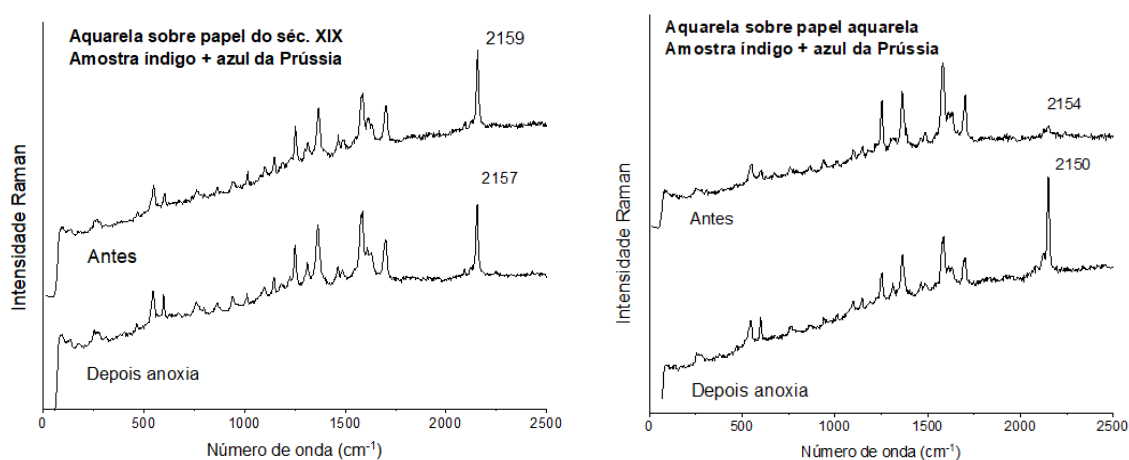
**Figura 46.** Espectros Raman das amostras de aquarela (S20) sobre papel submetidas a anóxia.



Fonte: a autora, 2025.

Essa mesma análise é válida para as amostras de índigo com azul da Prússia (Figura 47). No suporte de papel do séc. XIX não foi observado deslocamento da banda principal do azul da Prússia, ao passo que no suporte de papel aquarela houve deslocamento para menor número de onda após teste de anóxia. Em relação ao índigo, os espectros obtidos não apresentaram nenhuma variação, o que sugere que os altos valores de  $\Delta E^*$  (Tabela 13) indicando grande mudança de cor podem ser devido à influência do suporte de papel, visto que a tinta aquarela de índigo apresenta menor poder de cobertura do que a tinta de azul da Prússia.

**Figura 47.** Espectros Raman das amostras de aquarela (AP + Ind) sobre papel submetidas a anóxia.

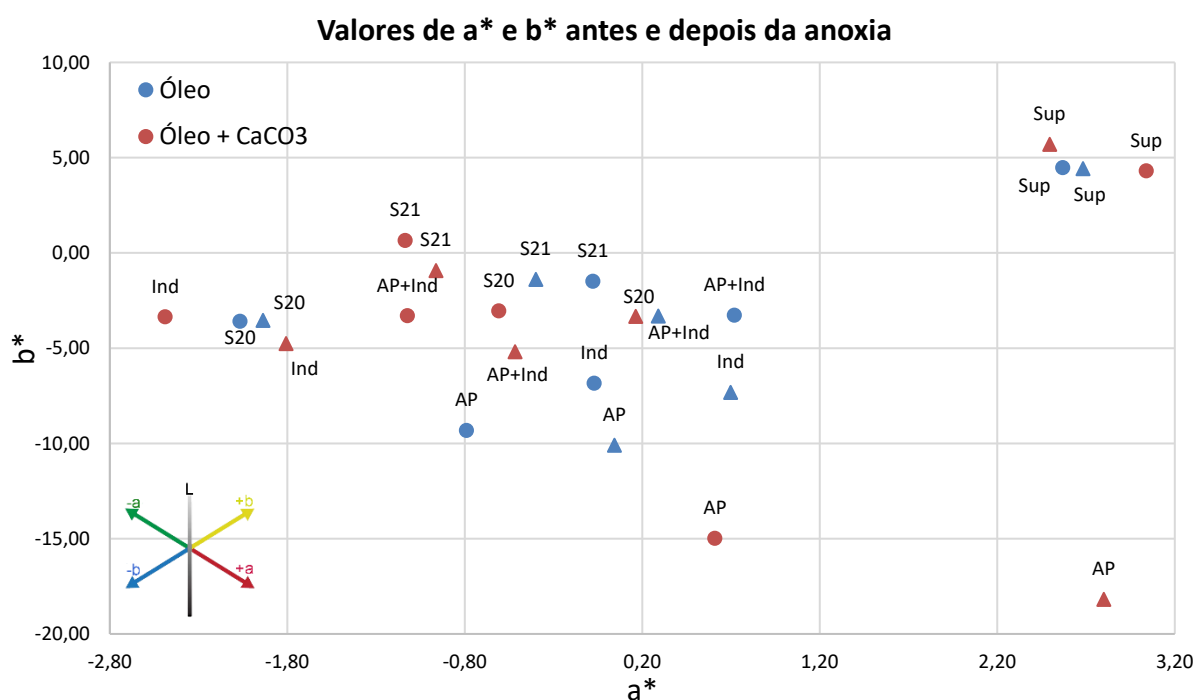


Fonte: a autora, 2025.

### 3.4.1.2 Protótipos de óleo sobre madeira

Os protótipos de óleo sobre madeira, do pigmento puro e com  $\text{CaCO}_3$ , foram submetidos a teste de atmosfera anóxica por 45 dias. Na Figura 48 é apresentado um gráfico das coordenadas  $a^*$  x  $b^*$  das medidas realizadas nas amostras antes do teste e logo depois da abertura da bolsa plástica. As medidas realizadas antes do teste são identificadas por um triângulo ( $\Delta$ ), enquanto as medidas realizadas depois são identificadas por um círculo ( $\circ$ ).

**Figura 48.** Gráfico de  $a^*$  x  $b^*$  dos protótipos de óleo sobre madeira antes ( $\Delta$ ) e logo após ( $\circ$ ) teste de anóxia.



Pelo gráfico da Figura 48, nota-se que depois do teste de anóxia a maioria das amostras tanto do pigmento puro, quanto com  $\text{CaCO}_3$ , tiveram pequeno aumento no valor de  $b^*$ , apresentando uma menor contribuição da cor azul e, conseqüentemente, aumento da contribuição da cor amarelo. Por outro lado, é possível observar uma diminuição no valor de  $a^*$ , fazendo com que as amostras depois do teste apresentassem maior contribuição da cor verde. O que era de se esperar, já que um aumento da variável de cor amarelo junto a um pigmento azul resultaria em um aumento da cor verde. Esse resultado é oposto ao que foi obtido nos protótipos de aquarela discutidos anteriormente.

Na Tabela 14 são apresentados os valores calculados das variações de cores,  $\Delta E_1^*$  e  $\Delta E_2^*$ . O cálculo de  $\Delta E_1^*$  foi feito com os valores médios de  $L^*a^*b^*$  para cada amostra antes

do teste de anóxia e logo depois da bolsa plástica ser aberta; e  $\Delta E_2^*$  antes do teste de anóxia e 7 dias após a bolsa plástica ser aberta. Analisando os valores de  $\Delta E^*$  para as amostras de tinta a óleo, não foram observadas variações de cor perceptíveis ao olho humano, com exceção da amostra do pigmento azul da Prússia da Kremer que apresentou  $\Delta E_1^*$  e  $\Delta E_2^* > 3,0$  quando misturado com o pigmento branco de carbonato de cálcio.

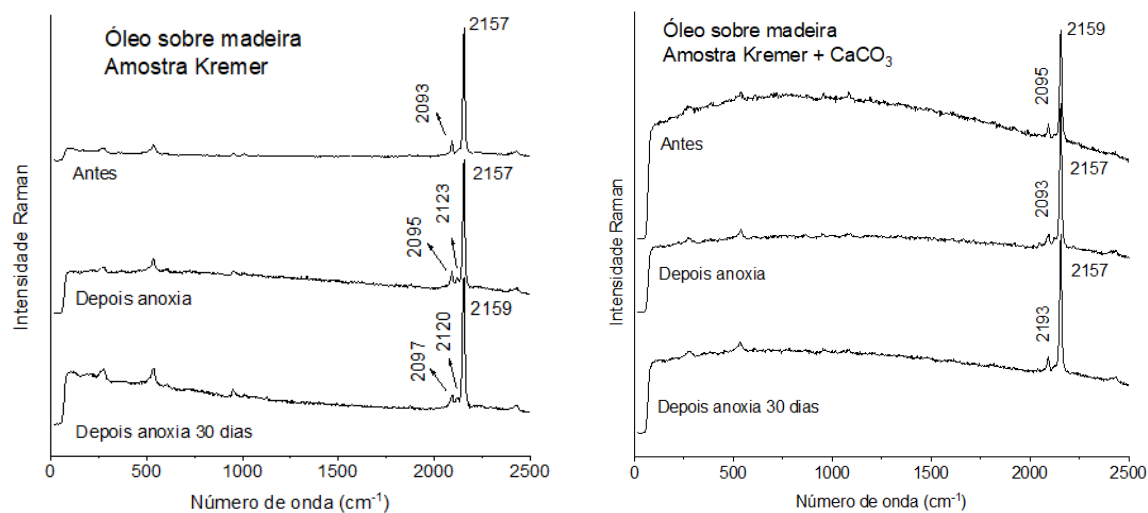
**Tabela 14.** Valores de  $\Delta E_1^*$  e  $\Delta E_2^*$  calculados para os protótipos de óleo submetidos a teste de anóxia.

	$\Delta E_1^*$	$\Delta E_2^*$
<b>Suporte</b>	0,14	0,11
<b>AP</b>	1,97	1,14
<b>AP + CaCO<sub>3</sub></b>	3,87	3,79
<b>S20</b>	0,78	0,27
<b>S20 + CaCO<sub>3</sub></b>	0,99	0,82
<b>S21</b>	0,36	0,26
<b>S21 + CaCO<sub>3</sub></b>	1,59	0,93
<b>Ind</b>	1,22	1,19
<b>Ind + CaCO<sub>3</sub></b>	1,76	1,21
<b>AP + Ind</b>	0,51	0,65
<b>AP + Ind + CaCO<sub>3</sub></b>	1,99	1,31

Fonte: a autora, 2025.

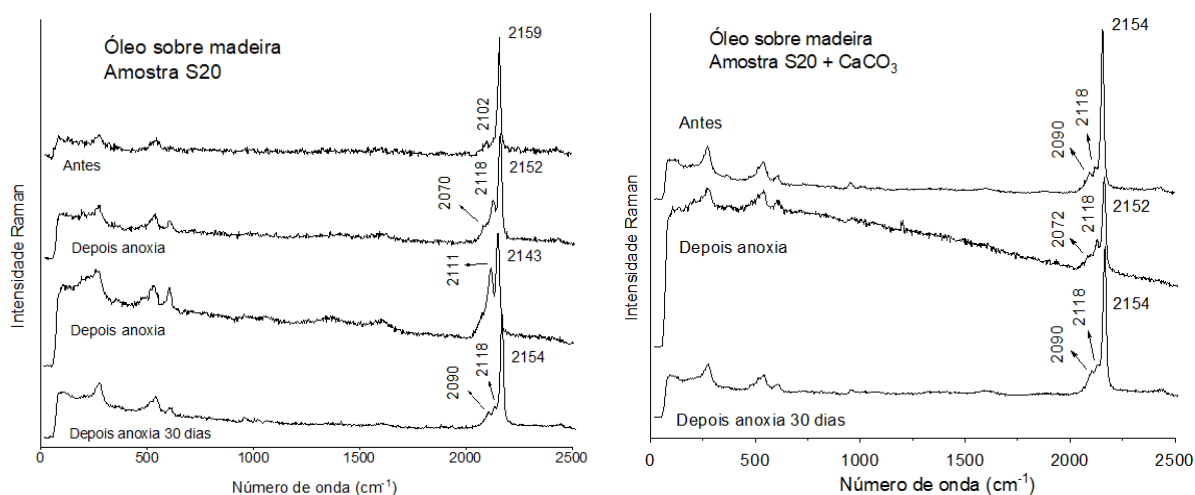
Em relação às análises de espectroscopia de luz Raman, com exceção da amostra S20, os espectros das demais amostras não apresentaram deslocamentos maiores do que a resolução do equipamento (Figura 49), o que sugere que nas tintas óleo o pigmento apresenta maior estabilidade do que nas tintas aquarela em relação ao ambiente de anóxia. Os espectros Raman obtidos dos protótipos de tinta óleo (amostra S20) submetidos a atmosfera anóxia são mostrados na Figura 50. Depois da anóxia foram observados dois espectros com intensidades das bandas diferentes, um com bandas em  $2152\text{ cm}^{-1}$ ,  $2118\text{ cm}^{-1}$  e  $2070\text{ cm}^{-1}$  semelhante ao azul da Prússia; e outro com bandas deslocadas para menor número de onda ( $2143\text{ cm}^{-1}$  e  $2111\text{ cm}^{-1}$ ), sugerindo a degradação do pigmento e a formação de prussiatos. A tinta feita sem a adição de  $\text{CaCO}_3$  apresentou comportamento semelhante à tinta aquarela sobre papel aquarela, enquanto a tinta com  $\text{CaCO}_3$  apresentou deslocamentos dentro da resolução do equipamento, assim como a tinta aquarela sobre papel do séc. XIX (Figura 46).

**Figura 49.** Espectros Raman das amostras de óleo (Kremer) sobre madeira submetidas a anóxia.



Fonte: a autora, 2025.

**Figura 50.** Espectros Raman das amostras de óleo (S20) sobre madeira submetidas a anóxia.



Fonte: a autora, 2025.

### 3.4.2 Teste de envelhecimento

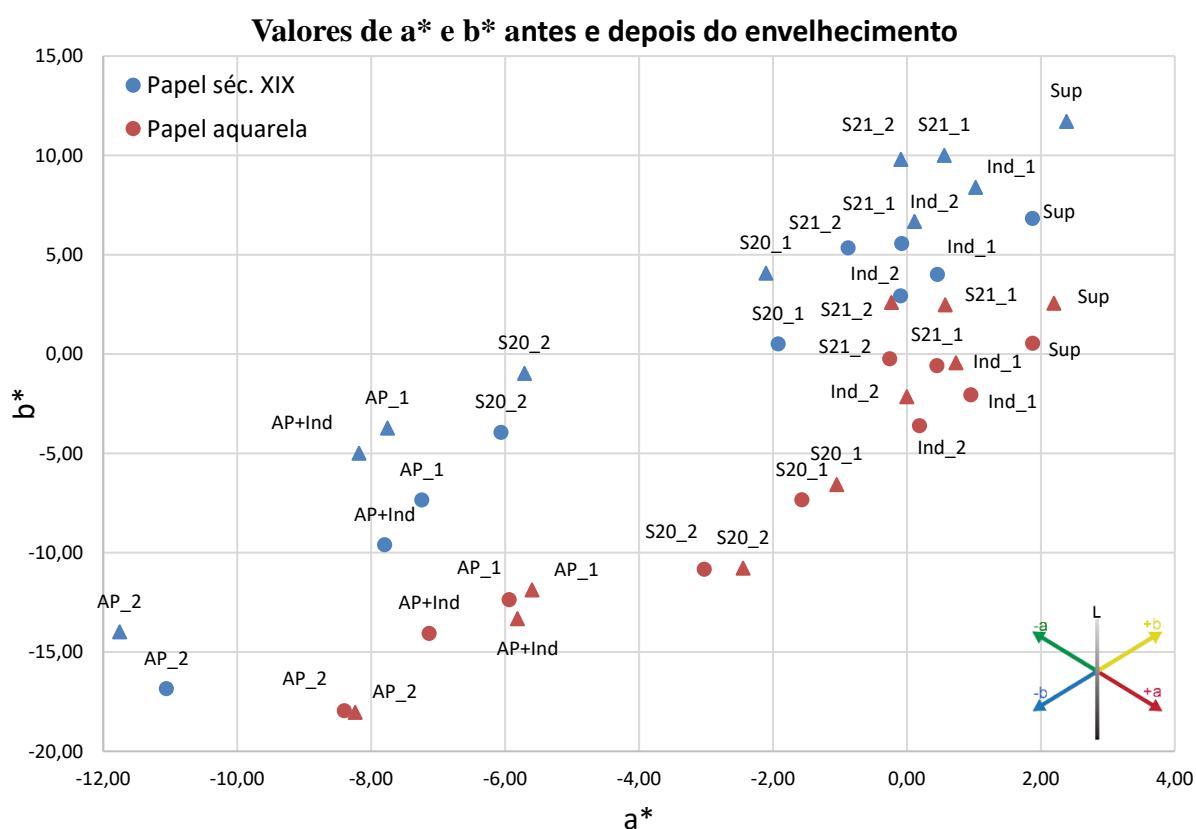
#### 3.4.2.1 Protótipos de aquarela sobre papel

Os protótipos de aquarela em suporte de papel do séc. XIX e papel aquarela comercial foram submetidos a teste de envelhecimento acelerado por 34 dias. Após uma semana do início do teste, observou-se uma variação de umidade relativa dentro da câmara de 55% para 28% devido à evaporação total da água da solução salina com corpo de fundo. A umidade relativa permaneceu em 28% por no máximo 2 dias. No oitavo dia do experimento a câmara de envelhecimento foi aberta rapidamente para reposição da solução salina com corpo de fundo e

a umidade relativa estabilizou novamente em 55%. No tempo restante do experimento a U.R. do ar foi monitorada diariamente e a solução salina com corpo de fundo foi reposta a cada 3 dias para que a umidade relativa se mantivesse o mais estável possível.

Na Figura 51 é apresentado um gráfico  $a^* \times b^*$  das medidas realizadas nas amostras antes e depois do teste de envelhecimento. As medidas realizadas antes do teste são identificadas por um triângulo ( $\Delta$ ), enquanto as medidas realizadas depois são identificadas por um círculo ( $\circ$ ). Os números “1” e “2” indicam, respectivamente, as amostras com uma camada de tinta e duas camadas de tinta. A amostra de azul da Prússia comercial da Kremer está indicado pela legenda “AP” e a amostra de índigo sobre azul da Prússia está indicado por “AP+Ind”.

**Figura 51.** Gráfico de  $a^* \times b^*$  dos protótipos de aquarela sobre papel antes ( $\Delta$ ) e logo após ( $\circ$ ) teste de envelhecimento acelerado.



Fonte: a autora, 2025.

Pelo gráfico mostrado na Figura 51, observa-se que os pontos depois do experimento referentes às amostras pintadas no suporte de papel do séc. XIX apresentaram menores

variações no eixo de  $a^*$  do que no eixo de  $b^*$ . No eixo  $b^*$  observa-se uma tendência para menores valores em todas as amostras. Isso indica que após teste de envelhecimento acelerado as amostras apresentaram uma maior contribuição da cor azul e, conseqüentemente, menor contribuição da cor amarelo, resultado oposto ao que foi obtido no teste de anóxia.

No suporte de papel aquarela as amostras apresentaram menores variações tanto no eixo  $a^*$  quanto no  $b^*$  quando comparadas com as amostras de tinta no papel do século XIX. Apenas a amostra AP + Ind apresentou uma maior variação no eixo  $a^*$ . A diminuição dos valores de  $b^*$  não foi observada para todas as amostras. As amostras S21 e índigo no suporte de papel aquarela comercial apresentaram uma tendência para menores valores de  $b^*$ . Já as amostras S20, AP e AP + Ind apresentaram variações muito pequenas ou positivas nos valores de  $b^*$ .

Na Tabela 15 são apresentados os valores de  $\Delta E_1^*$  e  $\Delta E_2^*$ . O cálculo de  $\Delta E_1^*$  foi feito com os valores médios de  $L^*a^*b^*$  para cada amostra antes do teste e logo depois do término do teste; e  $\Delta E_2^*$  antes do teste e 7 dias após o fim do experimento.

**Tabela 15.** Valores de  $\Delta E_1^*$  e  $\Delta E_2^*$  calculados para os protótipos de aquarela sobre papel submetidos a teste de envelhecimento.

	Papel séc. XIX		Papel aquarela	
	$\Delta E_1^*$	$\Delta E_2^*$	$\Delta E_1^*$	$\Delta E_2^*$
<b>Suporte</b>	5,66	5,19	2,08	2,00
<b>AP_1</b>	4,27	3,99	2,24	3,03
<b>AP_2</b>	3,89	3,70	2,18	1,92
<b>S20_1</b>	4,73	4,41	1,18	1,57
<b>S20_2</b>	3,63	3,82	1,40	1,71
<b>S21_1</b>	5,50	5,11	3,67	3,46
<b>S21_2</b>	5,19	4,99	3,57	3,35
<b>Ind_1</b>	5,23	5,21	1,95	1,79
<b>Ind_2</b>	4,49	4,19	1,60	1,65
<b>AP+Ind</b>	5,10	4,57	1,78	1,73

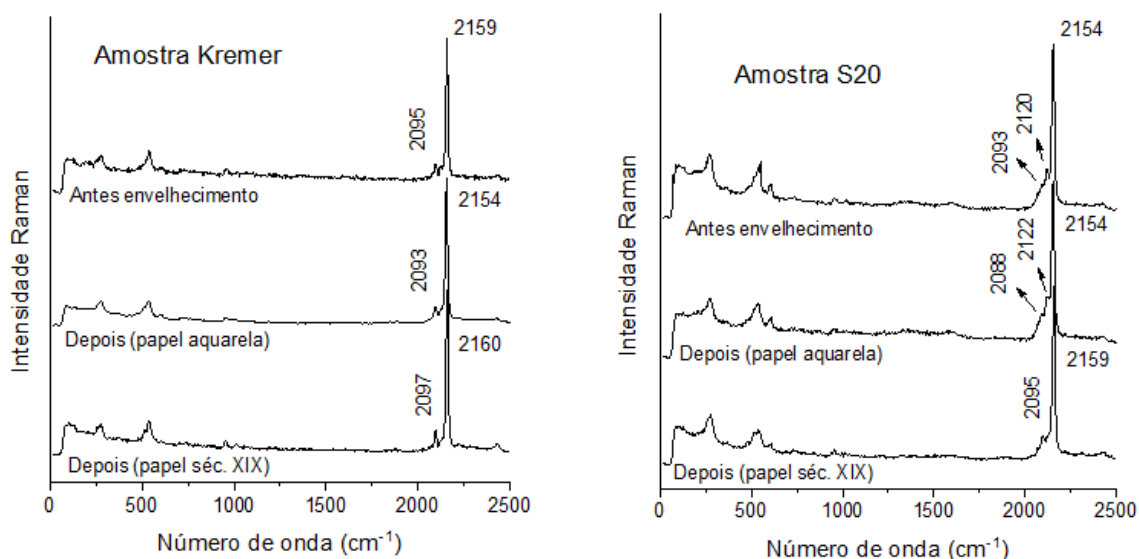
Fonte: a autora, 2025.

Analisando os valores mostrados na Tabela 15, observa-se que todas as amostras pintadas no papel do séc. XIX apresentaram valores de  $\Delta E^* > 3,63$ , enquanto as amostras pintadas no papel de aquarela comercial apresentaram valores de  $\Delta E^* > 1,18$ . Ao contrário dos testes de anóxia discutidos anteriormente, os suportes de papel sem pintura também apresentaram variação significativa nos valores de  $\Delta E^*$  quando submetidos ao teste de envelhecimento. Além disso, os valores de  $\Delta E_1^*$  e  $\Delta E_2^*$  para cada amostra foram semelhantes e não apresentaram variações maiores do que  $\pm 1$ . Esses resultados indicam que a tinta aquarela e o suporte podem ter sido afetados de forma irreversível pelo teste de envelhecimento

acelerado, sendo que o papel do séc. XIX sofreu maior degradação do que o papel de aquarela atual.

Amostras dos protótipos de aquarela nos dois suportes de papel foram analisadas em diversos pontos por espectroscopia de luz Raman antes e logo após o fim dos testes. A maioria das amostras não apresentaram variações significativas de deslocamento da banda principal do azul da Prússia. Na Figura 52 são apresentados os espectros obtidos das amostras da marca Kremer e da amostra S20. Os espectros da amostra S21 apresentaram maior fluorescência, enquanto os espectros do índigo não sofreram nenhuma modificação.

**Figura 52.** Espectros Raman das amostras de aquarela sobre papel submetidas a envelhecimento acelerado.



Fonte: a autora, 2025.

Comparando os resultados de espectroscopia Raman e das medidas colorimétricas (Tabela 15) das amostras de aquarela sobre papel submetidas a teste de envelhecimento, pode-se observar que o envelhecimento do suporte foi mais significativo do que o do pigmento. Os valores de  $\Delta E_1^*$  e  $\Delta E_2^*$  das tintas podem ter sofrido influência dos altos valores apresentados pelo suporte, que foram maiores que 5,00 para o papel do séc. XIX, e maiores do que 2,00 para o papel aquarela.

### 3.4.2.2 Protótipos de óleo sobre madeira

Os protótipos de tinta óleo, do pigmento puro e do pigmento com  $\text{CaCO}_3$ , em suporte de madeira foram submetidos a teste de envelhecimento acelerado por 120 dias. Durante esse

período a U.R. do ar foi mantida a  $59 \pm 2$  %. Ao final do experimento, o protótipo contendo as tintas preparadas com adição de  $\text{CaCO}_3$  apresentou variações de cor perceptíveis a olho nu (Figura 53). A tinta de índigo sofreu grande esmaecimento, perdendo praticamente toda a característica estética visual da pintura. Na pintura realizada com a tinta de S20 é possível observar uma região central com maior esmaecimento do que as regiões mais próximas das laterais, o que pode estar relacionado a uma pintura e secagem não homogênea da tinta durante a preparação do protótipo.

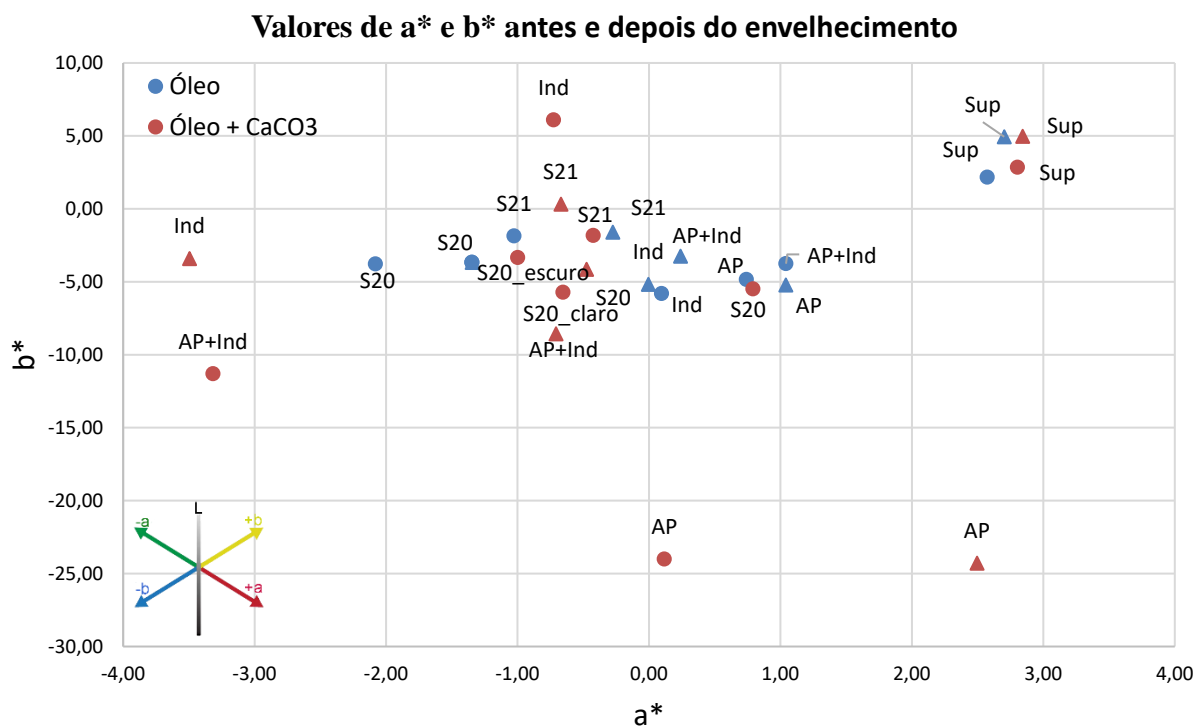
**Figura 53.** Protótipos de óleo sobre madeira com adição de  $\text{CaCO}_3$  antes e depois do teste de envelhecimento acelerado.



Fonte: a autora, 2025.

Na Figura 54 é apresentado um gráfico das coordenadas  $a^*$  x  $b^*$  das medidas realizadas nas amostras antes e depois do teste de envelhecimento. As medidas realizadas antes do teste são identificadas por um triângulo ( $\Delta$ ), enquanto as medidas realizadas depois são identificadas por um círculo ( $\circ$ ). A amostra de azul da Prússia comercial da Kremer está indicado pela legenda “AP” e a amostra de índigo sobre azul da Prússia está indicado por “AP+Ind”.

Os pontos referentes às medidas dos protótipos de tinta óleo sobre madeira não apresentaram uma tendência no gráfico. No entanto, nota-se que na maioria das medidas depois do teste de envelhecimento houve uma diminuição no valor de  $a^*$ , fazendo com que as amostras apresentassem maior contribuição da cor verde.

**Figura 54.** Gráfico de  $a^*$  x  $b^*$  dos protótipos de madeira antes ( $\Delta$ ) e logo após ( $\circ$ ) o teste de envelhecimento.

Na Tabela 16 são apresentados os valores de  $\Delta E_1^*$  e  $\Delta E_2^*$ . O cálculo de  $\Delta E_1^*$  foi feito com os valores médios de  $L^*a^*b^*$  para cada amostra antes do teste e logo depois do término do teste; e  $\Delta E_2^*$  antes do teste e 20 dias após o fim do experimento. Na maioria das amostras foi possível observar que os valores de  $\Delta E_2^*$  foram maiores do que os valores de  $\Delta E_1^*$ , indicando que as amostras sofreram variações irreversíveis de coloração, o que não foi observado no teste de atmosfera anóxica para esses protótipos.

**Tabela 16.** Valores de  $\Delta E_1^*$  e  $\Delta E_2^*$  calculados para os protótipos de óleo sobre madeira submetidos a teste de envelhecimento.

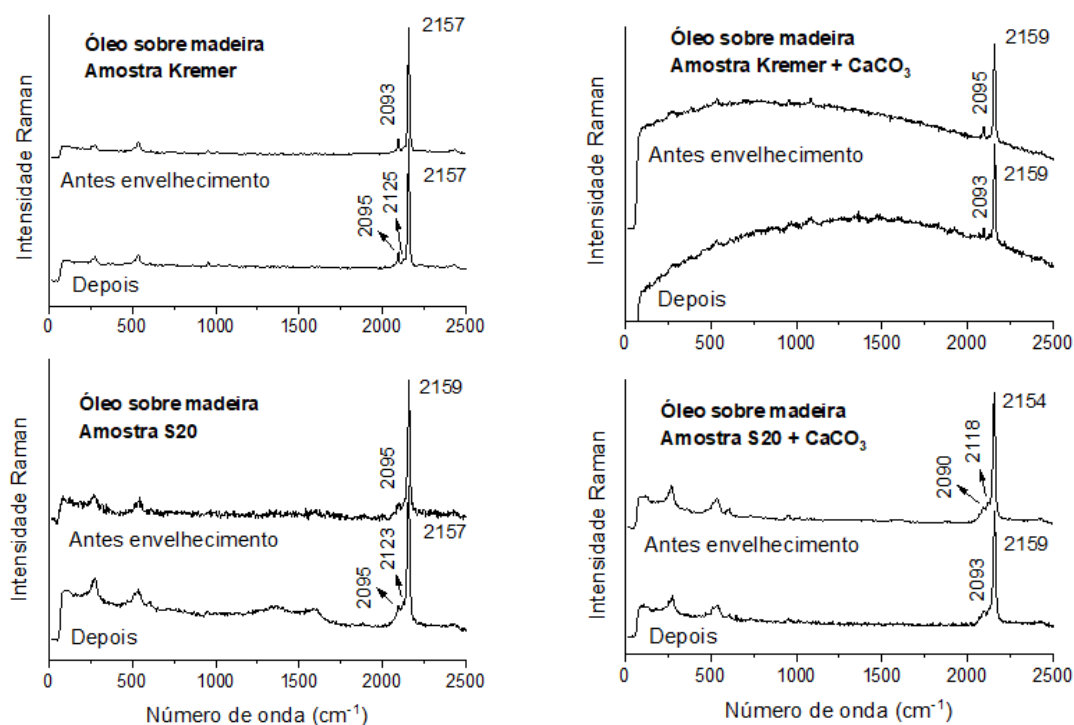
	$\Delta E_1^*$	$\Delta E_2^*$
<b>Suporte</b>	3,07	2,57
<b>AP</b>	0,48	1,28
<b>AP + CaCO<sub>3</sub></b>	2,43	4,85
<b>S20</b>	0,76	0,68
<b>S20 + CaCO<sub>3</sub> (+ escuro)</b>	2,92	3,05
<b>S20 + CaCO<sub>3</sub> (+ claro)</b>	7,76	10,79
<b>S21</b>	1,55	1,48
<b>S21 + CaCO<sub>3</sub></b>	7,37	9,04
<b>Ind</b>	0,91	2,14
<b>Ind + CaCO<sub>3</sub></b>	21,91	30,86
<b>AP + Ind</b>	2,08	1,57
<b>AP + Ind + CaCO<sub>3</sub></b>	4,78	4,46

Fonte: a autora, 2025.

Analisando os valores de  $\Delta E_1^*$  e  $\Delta E_2^*$  calculados para o teste de envelhecimento acelerado, observa-se que o suporte de madeira preparado com base de cola de coelho +  $\text{CaSO}_4$  apresentou valores significativos de  $\Delta E_1^*$  e  $\Delta E_2^*$ , o que não ocorreu no teste de atmosfera anóxica (Tabela 14). Além disso, pela Tabela 16, nota-se que as tintas preparadas com adição de  $\text{CaCO}_3$  apresentaram valores de  $\Delta E_1^*$  e  $\Delta E_2^*$  maiores do que as tintas com pigmento puro, o que também foi observado em menor proporção no teste de anóxica (Tabela 14). Isso pode ser um indicativo de que o carbonato e o sulfato de cálcio podem interferir na estabilidade das tintas de azul da Prússia e índigo, contribuindo para os seus esmaecimentos. Nesses casos, a umidade relativa do ar também pode auxiliar nesse processo, mas ainda são necessários maiores estudos para entender como a água atua nesse mecanismo.

As amostras de óleo sobre madeira foram analisadas por espectroscopia de luz Raman antes e depois dos testes de envelhecimento. De modo geral, nos espectros obtidos de todas as amostras de tintas preparadas não foram observadas variações de deslocamento das bandas referentes ao azul da Prússia (Figura 55) e nem ao corante índigo. Esses resultados indicam que os protótipos de óleo sobre madeira apresentam menor resposta quanto à exposição à luz e quanto à variação de atmosfera quando comparado aos protótipos de aquarela sobre papel, como evidenciado na norma CIE 157:2004.

**Figura 55.** Espectros Raman das amostras de óleo sobre madeira submetidas a envelhecimento acelerado.



Fonte: a autora, 2025.

A maior estabilidade da tinta óleo em relação à tinta aquarela pode ser devido ao fato de o pigmento se apresentar disperso no óleo, fazendo com que ele fique menos exposto ao ambiente externo. Além disso, a tinta óleo apresenta uma secagem mais lenta e é menos suscetível à umidade e às variações de pH. Na tinta aquarela, o aglutinante de goma arábica é mais sensível à umidade do ar, causando uma maior exposição do pigmento à água e às mudanças de pH, podendo tornar os pigmentos, como o azul da Prússia, mais vulneráveis à degradação e esmaecimento de cor (BERRIE; STRUMFELS, 2017; NARDELLI et al., 2021).

### 3.5 CONCLUSÕES

Foram preparados protótipos de tinta aquarela sobre papel (papel do séc. XIX e papel aquarela comercial contemporâneo) e protótipos de tinta óleo sobre madeira (utilizando o azul da Prússia puro e o pigmento com adição de  $\text{CaCO}_3$ ). Esses protótipos foram submetidos a teste de atmosfera anóxia por 45 dias e a teste de envelhecimento acelerado. Por espectroscopia Raman, observou-se que principalmente após teste de atmosfera anóxia, a banda em  $\sim 2123 \text{ cm}^{-1}$  se tornou mais nítida e definida.

Após teste de atmosfera anóxia, os protótipos de aquarela feitos com o pigmento S20 e com o padrão da Kremer apresentaram variações de cor com  $\Delta E^* > 2,52$ . Após 7 dias de término do experimento, os valores de  $\Delta E_2^*$  de todos os protótipos foram praticamente zero, indicando que as amostras sofreram uma variação de cor reversível. A amostra padrão da Kremer foi uma exceção, não apresentando reversibilidade de cor. Apesar de as medidas colorimétricas indicarem mudanças de cor reversíveis, os espectros dessas amostras obtidos por espectroscopia Raman apresentaram deslocamentos para menor número de onda, indicando possíveis reações redox e formação de prussiatos a partir da degradação do azul da Prússia. Desse modo, a longo prazo e após diversos tratamentos de anóxia para conservação de uma obra em papel contendo azul da Prússia, é possível que a mudança de coloração se torne irreversível. Após teste de envelhecimento acelerado, os protótipos de aquarela não apresentaram reversibilidade quanto à variação de cor, indicando que tanto a tinta quanto o suporte podem ter sido afetados de forma irreversível, sendo que o papel do séc. XIX sofreu maior degradação do que o papel de aquarela atual.

Após teste de atmosfera anóxia, os protótipos de óleo sobre madeira não apresentaram variações de cor significativas, com exceção da amostra do pigmento azul da Prússia padrão quando misturado com  $\text{CaCO}_3$ . Após teste de envelhecimento acelerado, o protótipo contendo as tintas preparadas com adição de  $\text{CaCO}_3$  apresentou variações de cor perceptíveis a olho nu.

A tinta de índigo sofreu grande esmaecimento e na pintura realizada com a tinta de S20 foi observada um esmaecimento não homogêneo. Nessas amostras as degradações ocorridas não foram reversíveis. De modo geral, nos espectros Raman obtidos de todas as amostras de tintas óleo não foram observadas variações.

## CAPÍTULO 4 – AZUL DA PRÚSSIA NO BRASIL NOS SÉCULOS XVIII–XX

### 4.1 INTRODUÇÃO

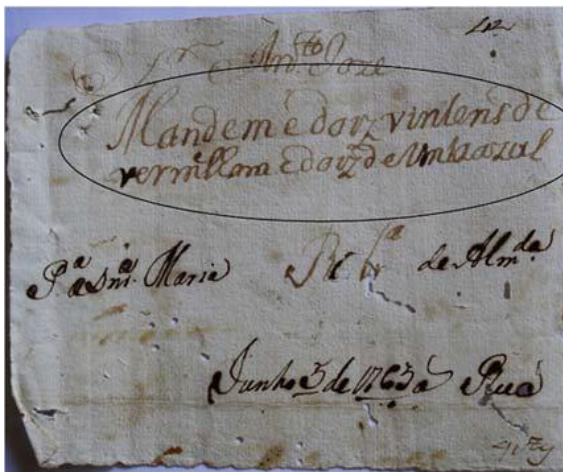
O pigmento azul da Prússia, cuja primeira síntese foi publicada em 1724 (WOODWARD, 1724), apresenta grande relevância em termos artístico, científico e histórico. Antes da divulgação do seu método de preparação e consequente popularização, o azul da Prússia era vendido na Europa, sendo identificado em obras datadas de 1709 (*do artista holandês Pieter van der Werff*), 1710 (*do artista francês Antoine Watteau*), 1715 (*dos artistas austríacos Jacopo Zanussi, Johann Georg Schmidts e Franz von Tamm*) e em 1719-1723 (*do artista italiano de Giovanni Antônio Canal*) (BARTOLL, 2008; LUDVIGSEN; BAGGE; RASK, 2015). Quando associado à História do Brasil, este pigmento acompanhou uma época de grande desenvolvimento artístico-cultural do país com a construção de várias igrejas e manuscritos decorados de irmandades religiosas no séc. XVIII. Nesse sentido, a identificação do azul da Prússia se torna uma fonte de datação de obras policromadas que compõem o patrimônio cultural nacional.

Para que essas questões possam ser apropriadamente discutidas são necessários, além de um banco de dados de materiais identificados em obras policromadas do nosso patrimônio, estudos históricos sobre rotas de comércio, o que ainda é algo incipiente em relação aos pigmentos e materiais artísticos quando nos referimos ao Brasil nos séculos XVIII e XIX. As primeiras referências sobre a circulação de materiais nas colônias portuguesas se encontram em livros de registros de compras das irmandades religiosas e pautas e dízimos de alfandega de portos, como os livros de Pauta e Alvará, de autoria da Coroa portuguesa. Estes documentos de comércio listavam os produtos que circulavam em Portugal e nas colônias portuguesas, assim como os seus preços, sendo importantes fontes primárias para uma pesquisa histórica. Nesses livros de comércio, os materiais artísticos comumente aparecem nas seções referentes aos produtos destinados às boticas (PORTUGAL, 1785).

As tintas usadas nos séculos XVIII e XIX eram em grande parte preparadas nos ateliês de pintura pelos próprios artífices e seus aprendizes. Os materiais utilizados nesse processo – como pigmentos, aglutinantes, solventes, pincéis etc. – podiam ser adquiridos em Portugal em “lojas de tintas” (CRUZ, 2013). Com base nos registros de Pauta e Alvará, esses materiais também estavam associados a droguistas e boticas. No estudo de Costa (2016) foram encontrados diversos registros de pedidos de materiais colorantes feitos a boticários nas comarcas de Sabará e de Vila Rica. Na Figura 56 é apresentado como exemplo um pedido de vermelhão e de tinta azul (transcrição: douz vintens de/ verm<sup>o</sup>lham E douz de tinta azul) feito

por Maria Ribeira de Almeida e direcionado ao boticário António José Alves, no dia 05 de junho de 1765.

**Figura 56.** Pedido de vermelhão e tinta azul feito por Maria Ribeira de Almeida em 1765 na comarca de Sabará.



Fonte: (COSTA, 2016).

Também temos o exemplo documentado da compra de pigmentos pelo pintor Manoel da Costa Ataíde (1762–1830) em 1808 com droguistas do Rio de Janeiro. Além disso, a manipulação dos pigmentos adquiridos por Ataíde provavelmente era realizada com o auxílio de boticários de Vila Rica, atual Ouro Preto (COSTA, 2016; MORESI, 1988).

Os materiais iniciais para a produção do azul da Prússia, como o alúmen e o vitríolo verde/caparrosa, muitas vezes são encontrados em registros de comércio das Comarcas mineiras (COSTA, 2016; FILGUEIRAS, 2015). Esses materiais também podiam ser encontrados no Brasil durante o século XVIII, como dito no Capítulo 1 (seção 1.1), o que deixa em aberto a possibilidade de esse pigmento e outros materiais de pintura terem sido produzidos nacionalmente, mas com certeza esses materiais faziam parte do comércio local. Outra possibilidade seria eles terem chegado ao Brasil por meio dos pintores e calígrafos vindos de outros países, especialmente de Portugal, o que evidencia a importância de uma análise bibliográfica em registros de comércio.

Diversas irmandades religiosas leigas foram formadas no Brasil (séculos XVIII e XIX) seguindo as tradições portuguesas, a fim de oferecer aos seus membros amparo social, político e religioso (BOSCHI, 1986; COSTA, 2016; MULVEY, 1980). Essas irmandades foram responsáveis pela produção de inúmeros livros de compromisso, manuscritos muitas vezes decorados com ricas produções artísticas e douramentos com ouro, prata e/ou latão. Os livros depois de produzidos no Brasil eram enviados a Lisboa para aprovação do Tribunal da Mesa de

Consciência e Ordem. Após aprovação, estes deveriam retornar ao Brasil. Existem indícios de que a ornamentação de alguns livros de irmandades brasileiras possa ter sido realizada tanto por artífices locais quanto por artificies portugueses (ALMADA, 2006; GONÇALVES, 2015; VELOSO, 2017). Essa é ainda uma questão intrigante para os historiadores e estudiosos da arte técnica desse período.

Além desses manuscritos, diversas igrejas encontradas em cidades históricas brasileiras, a exemplo de Ouro Preto, Mariana, Tiradentes e Salvador eram ricamente decoradas. Os processos de intervenção que essas obras sofreram ao longo dos anos são uma rica fonte histórica dos materiais artísticos utilizados a partir do séc. XVIII. Entretanto, essas intervenções raramente foram documentadas de forma sistemática, não sendo possível apenas por uma pesquisa documental bibliográfica a obtenção de informações sobre a história da obra e dos materiais ali empregados.

Apesar de os pigmentos e materiais colorantes usados nessas obras do patrimônio serem indicativos da formação da cultura local e das técnicas artísticas empregadas pelos artífices, seus estudos e identificação ainda são limitados, pois envolvem pesquisa e conhecimentos de diversas áreas como a química, história, conservação etc. Não foi encontrado nenhum estudo sistemático até o momento sobre a ocorrência do azul da Prússia em obras do patrimônio cultural brasileiro. As igrejas históricas e os livros de compromissos são um excelente ponto de partida para traçar uma linha do tempo de uso desse pigmento. As análises científicas são de extrema importância, pois permitem a identificação dos materiais e de impurezas associadas a eles, fornecendo dados capazes de auxiliar a datação dessas obras e de gerar novas informações sobre a arte técnica e a História Local.

Nas obras como telas de pinturas, que na grande maioria das vezes são assinadas pelos artistas, a identificação dos pigmentos usados nas tintas e o estudo multidisciplinar da obra são capazes de fornecer dados sobre os padrões adotados pelos artistas durante seus processos de criação. Isso irá contribuir para o trabalho de conservadores, restauradores, historiadores de arte e peritos em casos de identificação e autenticação de obras.

## **4.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS**

- Analisar obras policromadas do patrimônio cultural por métodos físico-químicos;
- Possibilitar uma datação parcial de obras policromadas do patrimônio brasileiro a partir do azul da Prússia;

- Produzir uma linha do tempo do uso do azul da Prússia no Brasil, com foco no estado de Minas Gerais;
- Analisar documentos de circulação de mercadorias e rotas de comércio dos séculos XVIII e XIX.

### 4.3 METODOLOGIA

#### 4.3.1 Pesquisa bibliográfica

A seguir é apresentada uma lista com as referências bibliográficas do século XVIII analisadas:

- i. Pauta que serve na Alfândega da cidade da Bahia para o despacho das mercadorias que nela entram, mandada tirar pelo desembargador provedor atual Felipe José de Faria, Bahia, 1789, 1799.
- ii. Pauta e Alvará: de sua confirmação do Consulado Geral, da saída, e entrada na Casa da Índia. Lisboa. Feita com a assistência dos Escrivães do mesmo Consulado, Homens de Negócio da Meza do Bem-Comum os mais pelitos, e assistência do Corretor da Fazenda Real, que há de ter princípio no primeiro de janeiro" do ano de 1744. Lisboa: Na Regia Officina Typografica, nas edições de 1756, 1785, 1800.
- iii. Contrato que se fez no conselho Ultramarino com José de Amorim Lisboa, do rendimento dos direitos da dizima da alfandega da Bahia [...]. Lisboa: Na Officina de Miguel Menescal da Costa, 1754.
- iv. Livro de Gastos do Mosteiro de S. Bento de Olinda, Revista do Patrimônio Histórico e Artístico Nacional. IPHAN parte 12, 1955.
- v. Nova pauta de aforamento da alfândega da cidade da Bahia. Bahia, novembro de 1799.
- vi. Pauta Nova da Alfandega da Cidade do Rio de Janeiro (1799-1800). Inventário Alberto Iria, publicado na Revista STVDIA nº 18 (Agosto) 1966 – Lisboa.
- vii. Pauta d'Alfandega do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro: Na Typographia Imperial de P. Plancher Seignot, 1830.
- viii. Suplemento à collecção de legislação portugueza do desembargador Antonio Delgado da Silva. Pelo mesmo anno de 1750 a 1762. Lisboa: Na Typ. De Luiz Correa da Cunha, 1842.
- ix. Pauta das avaliações de todas as mercadorias que se importão ao Imperio do Brazil. Lisboa: Na Impressão de João Nunes Esteves, 1826.
- x. Revistas do Patrimônio Histórico e Artístico Nacional. IPHAN, 1955.

O recorte de pesquisa foi delimitado para os materiais colorantes azuis citados nesses documentos e em trabalhos encontrados na literatura. Devido à falta de sistematização da nomenclatura dos materiais no contexto estudado, foram realizadas comparações entre os preços desses colorantes na tentativa de observar uma tendência de valor para identificação do pigmento azul da Prússia.

### 4.3.2 Obras analisadas

Foram analisadas uma coletânea de obras fruto de trabalhos realizados entre os anos de 2012 e 2024 pelo Laboratório de Análises Científicas de Arte (LACA – UFMG). No Quadro 7 são listadas as 48 obras estudadas.

**Quadro 7.** Obras analisadas neste trabalho.

<b>Obra e autoria</b>	<b>Data</b>	<b>Localização</b>	<b>Tipo</b>
Catedral Sé de Mariana	1711-1760	Mariana, MG	Pintura em talha de madeira
Compromisso da Irmandade do Santíssimo Sacramento da Vila S. Antônio da Comarca de Rio das Mortes	1722	Arquivo Público Mineiro – Belo Horizonte, MG	Manuscrito
Compromisso da Irmandade de São Miguel e Almas do Purgatório de São Caetano do Ribeirão Abaixo	1722	Arquivo Histórico do Museu da Inconfidência – Ouro Preto, MG	Manuscrito
Compromisso da Irmandade de São Miguel e Almas de Prados da Comarca do Rio das Mortes	1722/1746	Arquivo Histórico da Paróquia do Pilar – São João del Rei, MG	Manuscrito
Compromisso da Irmandade do Santíssimo Sacramento de Nossa Senhora do Pilar de Congonhas de Sabará	1725	Arquivo Público Mineiro – Belo Horizonte, MG	Manuscrito
Igreja Matriz - Santuário de Nossa Senhora da Conceição de Antônio Dias	1727	Ouro Preto, MG	Pintura em talha de madeira
Compromisso da Irmandade de Nossa Senhora do Pilar de Vila Rica de Ouro Preto	1734-7	Arquivo Eclesiástico da Paróquia do Pilar – Ouro Preto, MG	Manuscrito
Compromisso da Irmandade do Santíssimo Sacramento de Nossa Senhora do Pilar de Ouro Preto	1738	Arquivo Eclesiástico da Paróquia do Pilar – Ouro Preto, MG	Manuscrito
Compromisso da Irmandade de Nossa Senhora da Apresentação dos Pardos	1738	Arquivo Público Mineiro – Belo Horizonte, MG	Manuscrito
Compromisso da Irmandade de Nossa Senhora do Bom Sucesso de Vila Nova da Rainha do Caeté	1738	Arquivo Público Mineiro – Belo Horizonte, MG	Manuscrito
Compromisso da Irmandade de Nossa Senhora do Pilar do Mosteiro de São Bento do Rio de Janeiro	1740	Biblioteca Nacional – Rio de Janeiro, RJ	Manuscrito
Compromisso da Irmandade de Nossa Senhora do Rosário dos Pretos de Santa Bárbara	1740-55	Coleção Particular – Cachoeira do Campo, MG	Manuscrito
Irmandade do Santíssimo Sacramento da freguesia de N S do Bom Sucesso Caeté	1745	Arquivo Público Mineiro – Belo Horizonte, MG	Manuscrito
Compromisso da Irmandade do Santíssimo Sacramento da Freguesia de São Miguel do Mato Dentro Comarca de Sabará	1750	Coleção Particular – Cachoeira do Campo, MG	Manuscrito
Compromisso da Irmandade de Nossa Senhora do Rosário dos Pretos da Matriz de Nossa Senhora do Pilar de Vila Rica	1750	Arquivo Eclesiástico da Paróquia do Pilar – Ouro Preto, MG	Manuscrito
Capela de Nossa Senhora das Mercês	1750-1815	Povoado de Bento Rodrigues – MG	Pintura em talha de madeira

“Lagoa do Boqueirão e Aqueduto da Carioca” – Atribuída a Leandro Joaquim	1750/1798	MHN – Rio de Janeiro, RJ	Óleo sobre tela
“Revista militar no Largo do Paço” – Atribuída a Leandro Joaquim	1750/1798	MHN – Rio de Janeiro, RJ	Óleo sobre tela
“Procissão marítima diante do Hospital dos Lázarus” – Atribuída a Leandro Joaquim	1750/1798	MHN – Rio de Janeiro, RJ	Óleo sobre tela
Compromisso da Irmandade do Rosário dos Pretos da Freguezia de Santo Antônio do Ribeirão de Santa Barbara	1755	Coleção Particular – Cachoeira do Campo, MG	Manuscrito
Compromisso da Irmandade do Santíssimo Sacramento de Nossa Senhora do Pilar de São João del Rei	1772	Arquivo Histórico da Paróquia do Pilar – São João del Rei, MG	Manuscrito
Carta de Brasão de Armas de Nobreza e Fidalguia	1775	Museu da Inconfidência – Ouro Preto, MG	Manuscrito
Igreja de São Pedro dos Clérigos	XVIII	Recife, PE	Pintura em talha de madeira
Matriz de Nossa Senhora da Conceição	XVIII	Cachoeira do Brumado, Mariana, MG	Pintura em talha de madeira
Plana ON.Pl.0052, pl.1 – Atribuída a Estúdios F. Claude	1887	Museu de Astronomia e Ciências Afins, MAST, RJ	Planta de arquitetura
Painel Mural – Antônio Parreiras e Décio Villares	1897	Museu da República – Rio de Janeiro, RJ	Pintura mural
Igreja da Sagrada Família	1911	Santa Leopoldina, ES	Pintura em talha de madeira
Aldeia Russa – Lasar Segall	1912	Museu Lasar Segall – São Paulo, SP	Óleo sobre tela
Leitura – Lasar Segall	1913	Museu Lasar Segall – São Paulo, SP	Óleo sobre tela
A Estudante – Anita Malfatti	1915-16	MASP – São Paulo, SP	Óleo sobre tela
Amostra de registro MLS (número LS22)	1920-1950	Museu Lasar Segall – São Paulo, SP	Pigmento <i>Blue de Prusse</i>
Autorretrato com Vestido Laranja – Tarsila do Amaral	1921	MASP – São Paulo, SP	Óleo sobre tela
Meus avós – Lasar Segall	1921	Museu Lasar Segall – São Paulo, SP	Óleo sobre tela
Autorretrato ( <i>Manteau Rouge</i> ) – Tarsila do Amaral	1923	MNBA – Rio de Janeiro, RJ	Óleo sobre tela
Interior de Mônaco – Anita Malfatti	1925	MASP – São Paulo, SP	Óleo sobre tela
O Vendedor de Frutas – Tarsila do Amaral	1925	MAM – Rio de Janeiro, RJ	Óleo sobre tela
Urutu – Tarsila do Amaral	1928	MAM – Rio de Janeiro, RJ	Óleo sobre tela
República – Décio Villares	Sem data	Museu da República – Rio de Janeiro, RJ	Óleo sobre tela
Foi um dia triste – Antônio Parreiras	1929	Museu da República – Rio de Janeiro, RJ	Óleo sobre tela
Composição (Figura Só) – Tarsila do Amaral	1930	MASP – São Paulo, SP	Óleo sobre tela
Colonos/Ciganos – Di Cavalcanti	1940	MNBA – Rio de Janeiro, RJ	Óleo sobre tela
Natureza morta com violão – Lasar Segall	1944	Museu Lasar Segall – São Paulo, SP	Óleo sobre tela
História de Petrópolis – Djanira da Mota e Silva	1953	Petrópolis, RJ	Pintura sobre tela
“Da série bichos” – Ivan Serpa	1963	MNBA – Rio de Janeiro, RJ	Óleo sobre tela

Três Mulheres – Maria Auxiliadora da Silva	1972	MASP – São Paulo, SP	Guache e massa de poliéster sobre tela
Velório da Noiva – Maria Auxiliadora da Silva	1974	MASP – São Paulo, SP	Óleo e massa de poliéster sobre tela
Fla Flu – Djanira	1975	MNBA – Rio de Janeiro, RJ	-
Mina de ferro em Itabira – Djanira	1976	MNBA – Rio de Janeiro, RJ	-

Fonte: a autora, 2025.

### 4.3.3 Técnicas de caracterização

#### 4.3.3.1 Fluorescência de raios X por dispersão de energia (EDXRF)

Alguns equipamentos portáteis usados nas análises realizadas foram Tracer 5<sup>i</sup> (Bruker), Niton XL5 (ThermoFisher) e DELTA XRF (Olympus).

#### 4.3.3.2 Macro mapeamento por fluorescência de raios X (MA-XRF)

As análises de macro mapeamento por fluorescência de raios X foram realizadas com equipamento CRONO (Bruker) com tubo de raios X e ânodo de Rh e detector *Drift* de Si. A área máxima de varredura do equipamento é de 450 mm x 600 mm (ALBERTI et al., 2017), sendo por vezes necessário varrer mais de um quadrante caso a obra analisada tenha uma dimensão maior do que a área máxima delimitada. A Tabela 17 apresenta as condições empregadas nas análises das obras para três diferentes diâmetros de feixe. Não foi utilizado filtro em nenhuma medida.

**Tabela 17.** Condições de medidas para análise de MA-XRF.

Feixe colimador (mm)	Tensão (kV)	Corrente (µA)	Tempo de aquisição (ms)	Velocidade de translado da cabeça do equipamento (mm/s)	Obras
0,5	40	200	50	8	Compromisso da Irmandade de N.S. do Pilar de São Bento
1	40	200	40	20	Lagoa do Boqueirão e Aqueduto da Carioca; Revista militar no Largo do Paço; e Procissão marítima diante do Hospital dos Lázarus
2	40	100	40	40	Da série bichos

Fonte: a autora, 2025.

Para a reconstrução das imagens foram elaborados modelos de *fitting* a partir dos espectros soma de cada cubo de dados obtidos das análises. Esses modelos foram calibrados

através do software PyMca versão 5.6.7 (SOLÉ et al., 2007) utilizando as linhas  $K\alpha$  do Rh (20,216 keV) e  $L\alpha$  do Pb (10,551 keV). Picos decorrentes de fenômenos como espalhamento *Compton*, espalhamento *Rayleigh* e picos soma não foram considerados para a construção dos modelos.

Aos modelos de *fitting* de cada cubo de dados foi empregado tratamento de deconvolução espectral, gerando imagens de distribuição de cada elemento químico a partir do software Datamuncher versão gamma 1.0 (ALFELD; JANSSENS, 2015). Neste software também foram feitas costuras dos cubos de dados (quando realizado mais de um quadrante de análise em uma única obra).

#### 4.3.3.3 Espectroscopia no infravermelho

As medidas de FTIR foram realizadas na região do infravermelho médio (6000–400  $\text{cm}^{-1}$ ) utilizando espectrômetro portátil Alpha II (Bruker) equipado com módulo de reflectância externa. Este módulo possui uma combinação de espelhos para colimar o feixe de radiação e detector de sulfato de triglicina deuterado (DTGS). Para a calibração de referência do equipamento foi usado um espelho de ouro. Os espectros foram adquiridos no método de pseudo-absorbância com 16 scans e resolução de 4  $\text{cm}^{-1}$  utilizando o software OPUS.

Os espectros no infravermelho no modo de reflexão total atenuada (ATR) na região de 4000 a 400  $\text{cm}^{-1}$ , foram obtidos com equipamento Perkin Elmer FTIR RX I equipado com cristal de diamante.

#### 4.3.3.4 Espectroscopia Raman

O equipamento utilizado é o mesmo descrito na Seção 2.3.4.2. Foram usadas lentes objetivas de 50 $\times$  e 100 $\times$ , linhas de comprimento de onda de 532 nm e 633 nm e grade de difração de 600 linhas/mm. Por serem heterogêneas quanto às suas origens, as análises foram feitas de forma independente, ou em amostras na forma de pó sob uma lâmina de vidro, ou em amostras na forma de pó sob fita de carbono, ou em amostras aderidas nas fibras de um *swab* ou em amostras na forma de corte estratigráfico.

#### 4.3.3.5 Microscopia eletrônica de varredura acoplada com espectroscopia de raios X por dispersão em energia (MEV-EDS)

Imagens de elétrons secundários (SE) e elétrons retro espalhados (BSE), e dados de fluorescência de raios X foram obtidos utilizando Microscópio Eletrônico de Varredura Quanta 200 FEG (Thermo Fisher/FEI) ou JSM 6360LV (JEOL) acoplados com controlador EDS.

## 4.4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.4.1 Comércio e circulação do azul da Prússia

Assim como a falta de sistematização da nomenclatura dos materiais colorantes no contexto do séc. XVIII, também foram observadas variações quanto às unidades monetárias e de medidas encontradas nos documentos analisados neste trabalho. Para observar uma tendência de valor para a identificação do pigmento azul da Prússia, realizou-se comparações entre os preços de materiais colorantes azuis encontrados nos documentos analisados.

Há indícios de que em 1714 Frisch, que trabalhava com Diesbach, tenha vendido e enviado para Paris 100 libras de azul da Prússia pelo preço de 30 thaler/libra (BARTOLL, 2008). Pela pesquisa feita, foram encontradas duas unidades de medidas (*Species Thaler* e *Reichsthaler*) que podem ser associadas ao “thaler” e estavam em circulação neste período na região do Sacro Império Romano, que compreendia vários territórios da Europa Central. Fazendo a conversão dessas unidades, 1 *Species Thaler* corresponderia a 1070 réis, enquanto 1 *Reichsthaler* corresponderia a 802 réis. Considerando 1 libra = 453,592 g, o azul da Prússia vendido por Frisch estaria custando em torno de 70 réis/g (unidade *Species Thaler*) ou 53 réis/g (unidade *Reichsthaler*), o que seria um preço elevado, mas ainda assim mais barato do que o ultramar (KIRCHHOFER; MULSOW; SIMONS, 2001).

Outros artigos também citam o azul da Prússia, a exemplo de um estudo realizado na Noruega em que foi observado o seu comércio pelo preço de 1,51 daler/libra no ano de 1733 (KNUDTZON, 2022). Sendo 1 *daler* igual a 267 réis, o azul da Prússia teria sido comercializado a 0,89 réis/g (KIRCHHOFER; MULSOW; SIMONS, 2001), um valor quase equivalente ao do índigo que circulava nos domínios da Coroa portuguesa (Tabela 18). Apesar de não ser feita a distinção entre o pigmento ou a tinta, Knudtzon (2022) afirma que o valor do azul da Prússia era elevado e que, por ser importado em pequenas quantidades (1,537 libras), provavelmente era usado apenas com finalidade decorativa.

**Tabela 18.** Nomes, unidades de medida e preço dos pigmentos e corantes azuis nos livros de Pauta e Alvará, 1756.

Nomes	Medida*	Preço (reis)	Preço/g (reis)	Ano	Referência
Anil de figo das nossas Índias	quintal	20000	0,34	1744	ii
Anil bolinho, ou Gitimalo das Índias de Castela	quintal	64000	1,09	1744	ii
Anil de Barbados, ou S Domingos	quintal	48000	0,82	1744	ii
Anil de Prússia, ou flor de anil	arrátel	3200	6,97	1744	ii
Ultramarino fino	onça	3200	111,58	1744	ii

\*Quintal = 58,7465 kg; arrátel = 458,9568 g; onça = 28,6848 g.

Fonte: a autora, 2025.

O livro Pauta e Alvará apresenta uma lista de produtos em circulação nos territórios portugueses. Como mostrado na Tabela 18, nos livros analisados, correspondentes às atualizações do livro do ano de referência de 1744, aparece o produto “anil da Prússia ou flor de anil” com um preço corresponde de 6,97 réis/g. Isso seria um preço bastante elevado quando comparado aos também listados “anil de figo das nossas Índias”, “anil bolinho” e “anil de Barbados”, mas bastante inferior quando comparado ao azul de ultramar (PORTUGAL, 1785). Em dois tratados portugueses o nome “flor de anil” aparece como sinônimo do azul da Prússia (SALDANHA, 1814; SEABRA, 1788), de modo que a comparação entre os preços dos pigmentos (Tabela 18) é um indício de que o “anil” (índigo) não corresponde ao mesmo material corante do “anil da Prússia”.

Segundo Cruz (2013), o número de pigmentos importados através dos portos portugueses no final do séc. XVIII era extremamente reduzido, tendo maior relevância os pigmentos à base de chumbo. O azul da Prússia é listado no ano de 1797, representando menos que 1% do total de importações. 11 arrobas (~161 kg) desse pigmento foram importadas por um valor de 5,43 réis/g, o que é um valor que pode ser associado ao corante “anil da Prússia, ou flor de anil” citado no livro Pauta e Alvará. Na Tabela 19 são apresentados os pigmentos e corantes azuis (com exceção do ultramar) encontrados nas outras referências listadas na Seção 4.3.1.

Três materiais colorantes foram encontrados com preços similares ao “azul da Prússia” em 1797 e ao “anil da Prússia, ou flor de anil” em 1744. Na referência i (Pauta que serve na Alfândega da cidade da Bahia) aparece o material “flor de anil sendo de Castella” pelo preço de 6,97 réis/g no ano de 1789 a 1799, e na referência iv (Livro de Gastos do Mosteiro de S. Bento de Olinda) aparece os materiais “cinzas azuis” (5,96 réis/g) e “anil” (6,97 réis/g) no ano de 1766. Apesar de não ser o foco deste trabalho, durante a pesquisa realizada foram

encontradas diversas referências de comércio do azul da Prússia em pautas de alfândega, jornais e revistas da Bahia e do Rio de Janeiro no século XIX, a exemplo do jornal *Correio Mercantil* (1848–1868) (SANTANA, 2021).

**Tabela 19.** Nomes, unidades de medida e preço dos pigmentos e corantes azuis nas referências estudadas.

Nomes	Medida*	Preço (reis)	Preço/g (reis)	Ano	Referência
Anil da dita parte da telha	quintal	18000	0,31	1752	viii
Anil de figos das Índias de Portugal	quintal	30000	0,51	1752	viii
Anil de Castella	quintal	65000	1,11	1752	viii
Azul da cinzas	libra	2000	4,36	1752	viii
Anil	libra	480	1,05	1765	iv
Flor de anil digo sabão	oitava	40	11,15	1765	iv
Flor de anil para as portas da capela mor?	onça	1920	66,93	1765	iv
Flor de anil para as portas?	oitava	240	66,93	1765	iv
Flor de Anil para presbitérios	oitava	240	66,93	1765	iv
Flor de anil para o frontal de Jaguaribe	oitava	240	66,93	1765	iv
Cinzas azuis	onça	~171	5,96	1766	iv
Anil	onça	200	6,97	1766	iv
Flor de anil	oitava	220	61,35	1773	iv
Flor de anil	oitava	160	44,62	1773-5, 1782, 1787	iv
Flor de anil	oitava	140	39,04	1773/5	iv
Anil de figo	arroba	9600	0,65	1789, 1799	i
Anil de bonilho ou refinado	arroba	23000	1,56	1789, 1799	i
Anis que vem da Índia	onça	240	8,37	1789	i
Flor de anil para pintores sendo do norte	onça	800	27,89	1789, 1799	i
Flor de anil sendo de Castella	libra	3200	6,97	1789, 1799	i
Flor de anil	oitava	200	55,77	1784	iv
Cinzas azuis	libra	800	1,74	1789, 1799	i
Anil fino	onça	640	22,31	1790	iv
Anil	onça	320	11,16	1790	iv
Flor de anil	oitava	120	33,46	1790	iv
Flor de anil	onça	640	22,31	1790	iv
Flor de anil	onça	80	2,79	1795	iv
Azul da Prússia	arroba	79809	5,43	1797	(CRUZ, 2013)

\*Quintal = 58,7465 kg; arrátel/libra = 458,9568 g; onça = 28,6848 g; arroba = 14,6866 kg; oitava = 3,586 g.  
Fonte: a autora, 2025.

Analisando a Tabela 19, observa-se que os preços dos pigmentos sofreram grandes variações. Apesar de na maioria das vezes o “anil” ser vendido a preços mais baixos do que 1 réis/g, existem casos em que esse pigmento foi vendido a um preço superior a 22 réis/g. O pigmento “flor de anil” se mostrou um pigmento de maior valor quando comparado ao “anil”, chegando a ser vendido a mais de 66 réis/g. Já o pigmento “azul de cinzas” apresentou um preço intermediário entre o “anil” e o “flor de anil”.

Na referência iv são encontrados materiais colorantes destinados para finalidades específicas, como por exemplo flor de anil para a pintura das portas da capela mor da igreja, e flor de anil para presbíteros. Nota-se que esses materiais são os que apresentaram maior valor (66,93 réis/g). Nessa mesma referência pode ser observado que o preço do “flor de anil” sem maiores especificações diminuiu ao longo dos anos, passando de 61,35 réis/g no ano de 1773 para 2,79 réis/g em 1795. No entanto, não é possível afirmar que os materiais listados na Tabela 19 que apresentam o mesmo nome correspondem ao mesmo material colorante.

O Livro de Gastos do Mosteiro de S. Bento de Olinda apresenta materiais comprados pelo preço do comércio local, o que configura preços mais elevados do que os materiais listados nas referências i e viii (Tabela 19), correspondentes aos preços de exportação nas alfândegas. Na referência i também foi encontrado o material “flor de anil” especificado como sendo para pintores do norte. Seu preço (27,89 réis/g) é dado como 4x maior do que o “flor de anil sendo de Castella”, mas apresenta valor comparável ao “flor de anil” da referência iv (ano de 1790).

#### **4.4.2 Identificação do azul da Prússia em obras do patrimônio cultural**

Os objetos das análises realizadas nas obras do patrimônio cultural estudadas foram os materiais colorantes azuis, na tentativa de identificação do pigmento azul da Prússia. Dentre as obras analisadas neste trabalho (Tabela 16), o azul da Prússia foi identificado em 17 delas, listadas no Quadro 8.

**Quadro 8.** Obras em que foi encontrado azul da Prússia.

<b>Obra e autoria</b>	<b>Data</b>	<b>Métodos de análise</b>
1. Compromisso da Irmandade de N.S. do Pilar de São Bento	1740	MA-XRF, Raman, FTIR e MEV
2. Compromisso da Irmandade de São Miguel e Almas de Prados da Comarca do Rio das Mortes	1722-1746	EDXRF e Raman
3. Compromisso da Irmandade de N.S. Do Rosário dos Pretos de Vila Rica	1750	EDXRF e Raman
4. Compromisso da Irmandade do Santíssimo Sacramento da freguesia de São Miguel do Mato Dentro Comarca de Sabará	1750	EDXRF
5. Capela de Nossa Senhora das Mercês de Bento Rodrigues	1750-1800	EDXRF, Raman e MEV
6. Compromisso da Irmandade de N.S. do Rosário dos Pretos da Freguesia de Santo Antônio do Ribeirão de Santa Barbara	1755	EDXRF
7. Compromisso da Irmandade do S.S. de São João del Rei	1772	EDXRF e Raman
8. “Lagoa do Boqueirão e Aqueduto da Carioca” – Atribuída a Leandro Joaquim	1750/1798	MA-XRF e FTIR
9. “Revista militar no Largo do Paço” – Atribuída a Leandro Joaquim	1750/1798	MA-XRF e FTIR
10. “Procissão marítima diante do Hospital dos Lázarus” – Atribuída a Leandro Joaquim	1750/1798	MA-XRF e FTIR
11. Plana ON.PI.0052, pl.1	1887	Raman
12. Igreja de São Pedro dos Clérigos	XVIII	EDXRF e Raman
13. Matriz de Nossa Senhora da Conceição	XVIII	EDXRF e Raman
14. Igreja da Sagrada Família	1911	EDXRF, Raman e MEV
15. Amostra de registro MLS – Lasar Segall	1920-1950	EDXRF, Raman e DRX, FTIR
16. “Painel Djanira” – Djanira da Mota e Silva	1953	EDXRF e Raman
17. “Da série bichos” – Ivan Serpa	1963	MA-XRF e FTIR

Fonte: a autora, 2025.

A identificação do pigmento azul da Prússia no Compromisso da Irmandade de Nossa Senhora do Pilar do Mosteiro de São Bento do Rio de Janeiro, datado de 1740, faz com que este seja o documento estudado mais antigo contendo este pigmento no Brasil (MENDES, 2023). O livro de compromisso é um manuscrito em suporte de papel de trapo com pinturas de miniaturas provavelmente feitas com tintas à base de um aglutinante gomado. O mapa elementar do ferro obtido por MA-XRF do frontispício desse livro (Figura 57) sugere a presença de compostos de ferro nas regiões pintadas de amarelo, azul e roxo. Os elementos Al, S e K também foram identificados nessas regiões, corroborando com o emprego do azul da Prússia sintetizado via método do século XVIII.

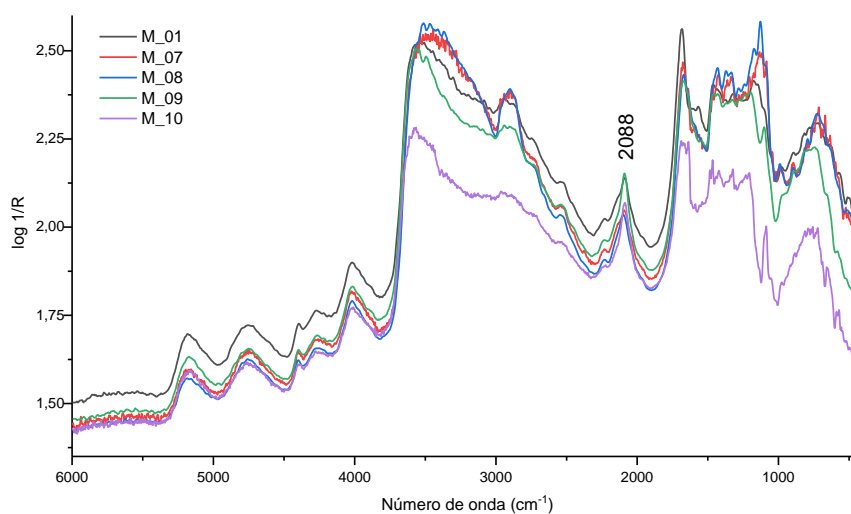
**Figura 57.** Imagem de luz visível (esquerda) e mapa elemental do Fe-K (direita) do frontispício do Compromisso da Irmandade de N. S. do Pilar do Mosteiro de S. Bento do Rio de Janeiro (1740).



Fonte: a autora, 2025.

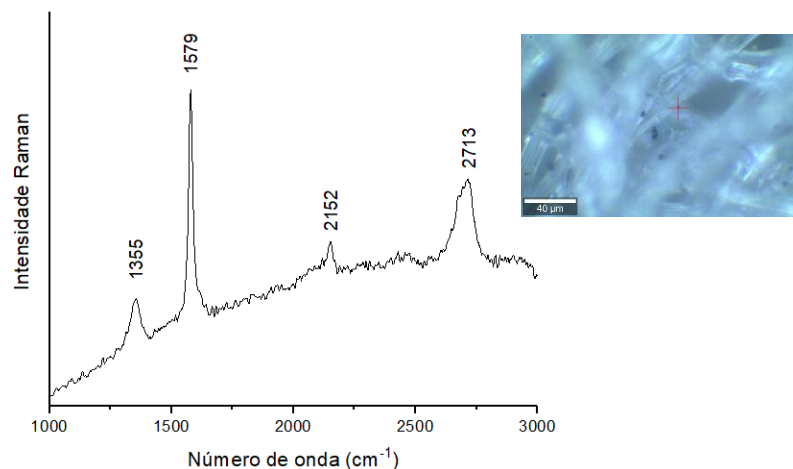
Nas regiões em azul e roxo foram realizadas medidas de FTIR *in situ*, sendo possível observar uma banda característica do grupo cianeto do azul da Prússia em  $2088\text{ cm}^{-1}$  (Figura 58) (LEGRAND et al., 2014; MILIANI et al., 2007, 2010). A identificação desse composto também foi realizada por espectroscopia Raman (Figura 59) de uma amostra de tinta azul retirada do frontispício.

**Figura 58.** Espectros de FTIR de refletância externa de regiões em azul (M\_01, M\_07, M\_09 e M\_10) e roxo (M\_08) do frontispício do Compromisso da Irmandade de N. S. do Pilar do Mosteiro de S. Bento do Rio de Janeiro (1740).



Fonte: a autora, 2025.

**Figura 59.** Espectro Raman do azul da Prússia e grafite em uma amostra azul retirada do frontispício do Compromisso da Irmandade de N. S. do Pilar do Mosteiro de S. Bento do Rio de Janeiro (1740).



Fonte: a autora, 2025.

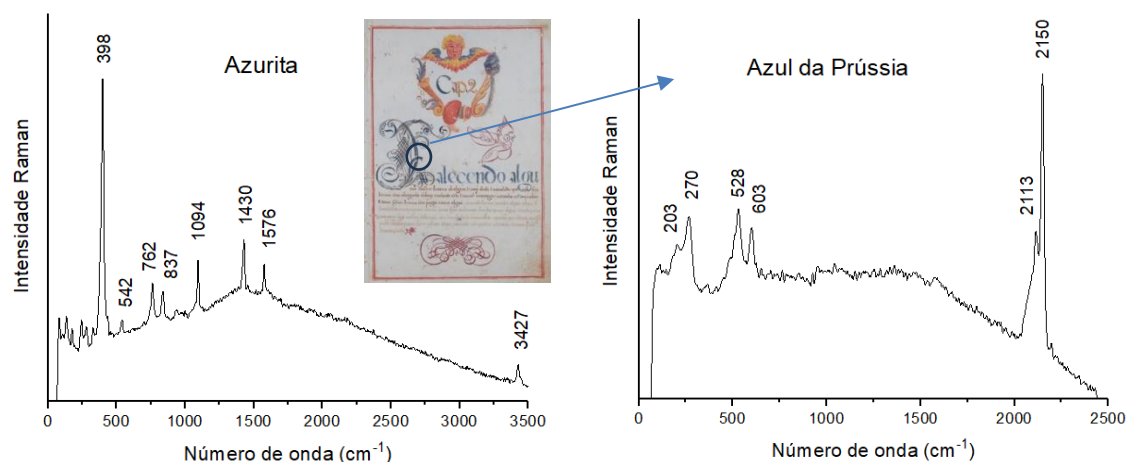
O Compromisso da Irmandade de São Miguel e Almas de Prados da Comarca do Rio das Mortes (Figura 60) é um manuscrito produzido em duas datas diferentes. Na sua primeira parte, datada de 1722, o pigmento azul identificado nas análises foi a azurita  $[2\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2]$ , enquanto na segunda parte do compromisso, datada de 1746, foi identificado o azul da Prússia (Figura 61). A presença de elementos como Al, S e K identificados por EDXRF corroboram com a ideia de que o azul da Prússia utilizado foi sintetizado via metodologia do século XVIII, como discutido nos Capítulos 2 e 3 deste trabalho.

**Figura 60.** Compromisso da Irmandade de São Miguel e Almas de Prados da Comarca do Rio das Mortes 1722-1746.



Fonte: a autora, 2025.

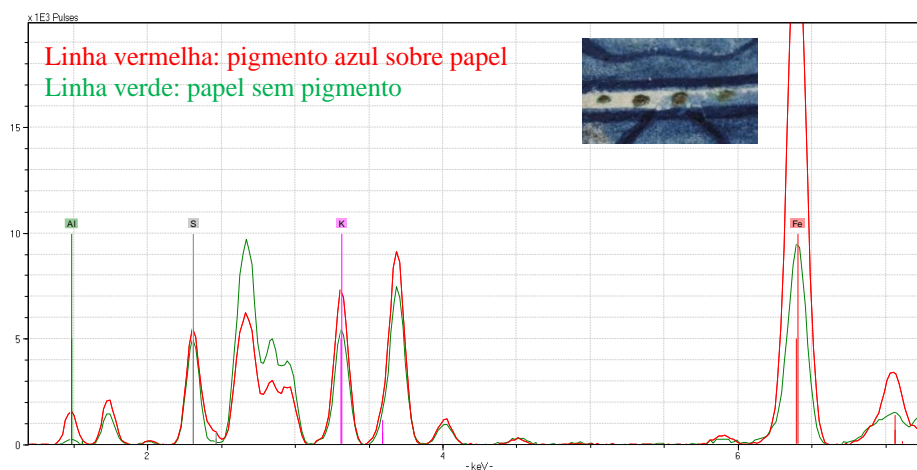
**Figura 61.** Espectros Raman do Compromisso da Irmandade de São Miguel e Almas de Prados da Comarca do Rio das Mortes 1722-1746.



Fonte: a autora, 2025.

Na obra 3 foi realizado um amplo estudo por espectroscopia Raman e EDXRF e foi encontrado azul da Prússia tanto na tinta azul quanto nas tintas verde e roxa (PARMA; BERALDO; MENDES, 2023). Nas obras em que só foi realizada análise elementar por EDXRF (Obras 4 e 6, Tabela 27) apenas foi possível a inferência do pigmento azul da Prússia. Esses manuscritos do séc. XVIII passaram por processos de restauro com a aplicação de uma folha de suporte (laminação com acetato de celulose) nos dois lados do fólio. Nesses casos, a inferência foi feita a partir da comparação das contagens do elemento Fe entre áreas de pintura e áreas do suporte de papel sem decoração. Um exemplo de comparação é mostrado Figura 62. A presença de elementos como Al, S e K corroboram com a ideia de um pigmento sintetizado via metodologia do século XVIII.

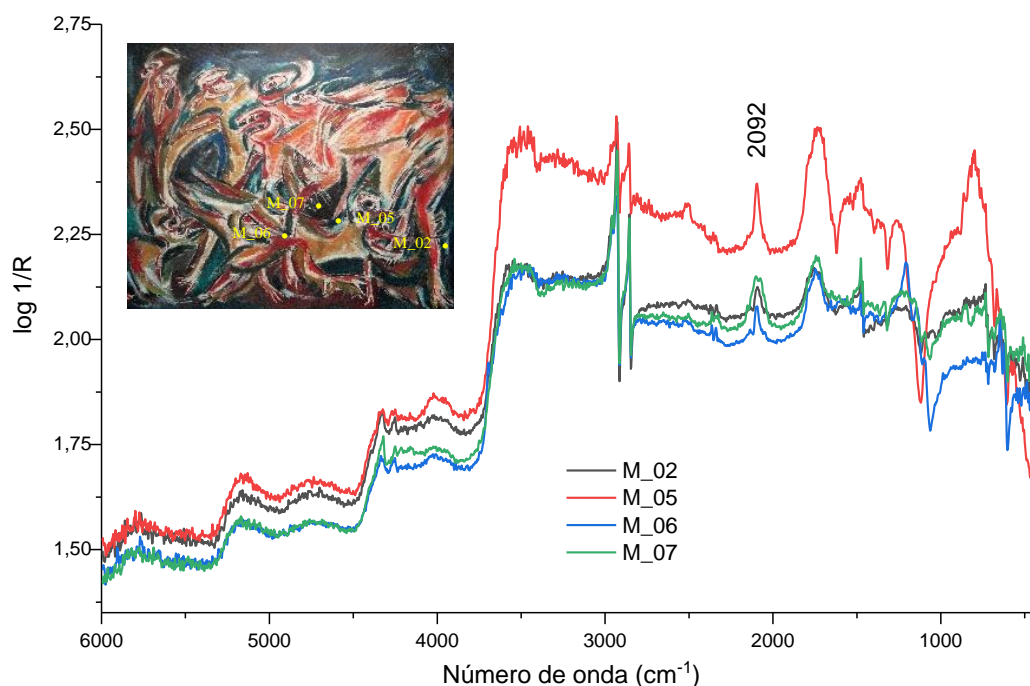
**Figura 62.** Comparação dos espectros EDXRF da obra 3.



Fonte: a autora, 2025.

As outras quatro obras em que foi realizada análise por MA-XRF (Obras 8, 9, 10 e 17, Quadro 8) são pinturas em tela. Apenas pelo mapa elementar do ferro não foi possível a inferência do azul da Prússia, como foi feito nas obras 4 e 6. Isso pode estar relacionado à diferença de suporte dessas obras e ao alto poder de cobertura do pigmento, estando em baixa concentração na tinta usada. Outra possibilidade é o uso do azul da Prússia para a realização de detalhes da pintura, o que dificultaria a identificação do elemento ferro por uma análise elementar macro, como o MA-XRF. Nesses casos, a análise por FTIR foi fundamental para a identificação do azul da Prússia a partir da sua banda característica em  $2092\text{ cm}^{-1}$  (Figura 63), mas não foi possível realizar inferências quanto à data do pigmento.

**Figura 63.** Espectros de FTIR de refletância externa da obra “Da série bichos” – Ivan Serpa (1963).



Fonte: a autora, 2025.

A Capela de Nossa Senhora das Mercês de Bento Rodrigues (obra 5) foi construída entre a segunda metade do século XVIII e o início do XIX. Com o rompimento da barragem de Fundão em 05 de novembro de 2015, a região de Bento Rodrigues sofreu danos sociais, históricos e ambientais irreparáveis. A Capela se encontrava em um ponto mais alto, não sendo atingida pelos rejeitos de mineração (Figura 64), e está passando por processos de recuperação, valorização e salvaguarda, tornando-se uma das principais referências de resistência para as

comunidades da região. Em 2018 foi tombada como patrimônio cultural de Minas Gerais (ANDRADE, 2023).

**Figura 64.** Município de Bento Rodrigues após rompimento da barragem do Fundão. Capela de Nossa Senhora das Mercês circulado na imagem.



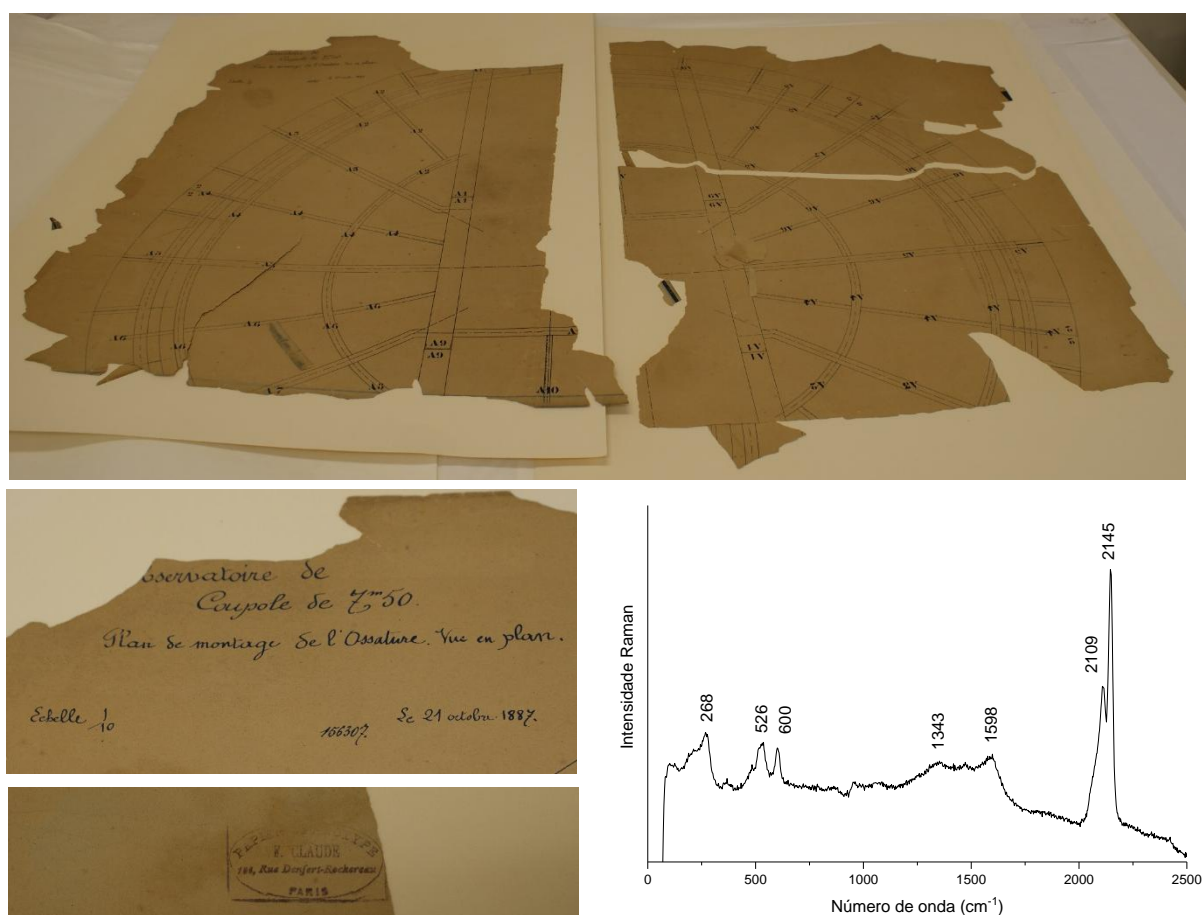
Fonte: IEPHA.

Nas bases das colunas dos retábulos da Capela foram realizadas prospecções pictóricas, que consistem na remoção de camadas de pinturas mais externas até atingir o suporte. As análises de MEV-EDS dos fragmentos coletados pela prospecção indicam a seguinte sequência de camadas: suporte de talha de madeira; 1ª camada de gesso; 2ª segunda camada de azul da Prússia e índigo; 3ª camada de azul da ultramar sintético e litopone. A identificação do azul da Prússia sugere que a pintura dessa camada foi realizada após 1724, enquanto a identificação do ultramar sintético e do litopone na camada seguinte sugerem que sua pintura foi realizada no final do século XIX (MENDES, 2025). Por espectroscopia Raman foram confirmados os pigmentos azuis índigo, ultramar e o azul da Prússia, além de carbono amorfo e óxidos de ferro, corroborando com a hipótese do uso de pigmentos do século XVIII e fazendo com que essa obra tenha uma importância histórica ainda maior para o estado de Minas Gerais.

A obra 11 (Figura 65) corresponde a documentos de arquitetura e reproduções de desenhos de arquitetura vindos do Observatório de Paris e hoje pertencentes ao arquivo histórico do Observatório Nacional (RJ), sob a guarda do Arquivo de História da Ciência (AHC) do Museu de Astronomia e Ciências Afins (MAST). Esses documentos foram feitos por cianotipos, fotorreproduções por meio de técnica fotográfica de cianotipia, desenvolvida por

Herschel em 1842, e não passaram por nenhum tratamento de restauração. Em fragmentos analisados por espectroscopia Raman foi identificado o azul da Prússia, comprovando o uso da técnica de cianotipia. A banda principal desse pigmento aparece deslocada para menor número de onda e a proporção entre as intensidades das bandas em  $2145\text{ cm}^{-1}$  e  $2109\text{ cm}^{-1}$  apresenta grande diferença em relação aos padrões comerciais (vide Capítulo 2), mas possui semelhança com o espectro obtido da obra 2 (Figura 61), sugerindo um estágio de degradação. Além disso, a presença das bandas em  $1343\text{ cm}^{-1}$  e  $1598\text{ cm}^{-1}$ , características de carbono amorfo, condizem com um espectro do azul da Prússia sintetizado via metodologia do século XVIII.

**Figura 65.** Fotografias da Plana ON.Pl.0052, pl.1 e espectro Raman do azul da Prússia identificado na obra.

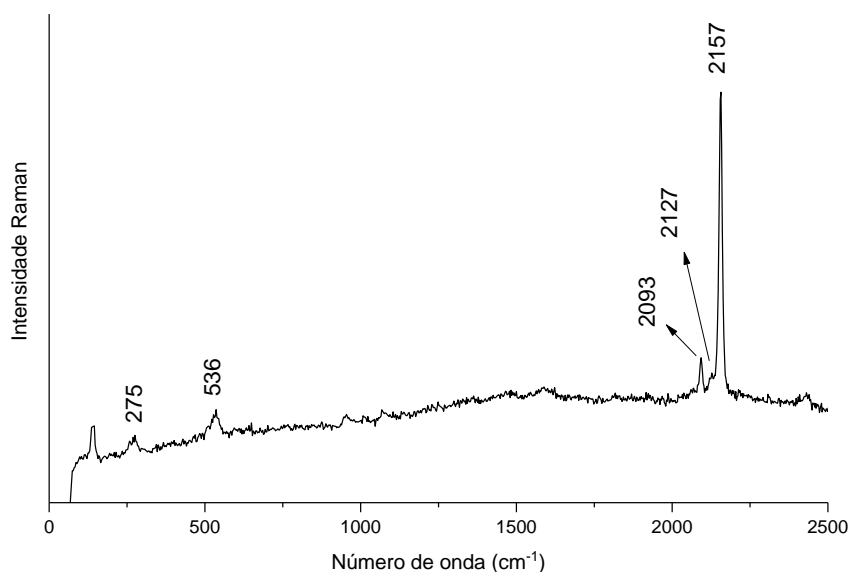


Fotografia: Ozana Hannesch, 2025.

As obras 12 e 13 também são de igrejas datadas do século XVIII e em ambas foram obtidos espectros Raman do azul da Prússia apresentando a banda em  $\sim 2090\text{ cm}^{-1}$  semelhante aos espectros mostrados no Capítulo 2 do azul da Prússia sintetizado via metodologia do séc. XVIII. Já a Igreja da Sagrada Família (obra 14) possivelmente apresenta um pigmento

synthesized by the modern method, since its construction is dated to the 20th century and in the elementary analyses performed, elements such as K, Al and Cl were not identified. The Raman spectra of the Prussian blues identified in works 15 and 16 (Figure 66) presented a band at  $\sim 2090\text{ cm}^{-1}$  more distinct and sharper, similar to the spectra of the standards from Sigma-Aldrich discussed in Chapter 2 and different from the spectra shown in Figures 61 and 65.

**Figura 66.** Espectro Raman do azul da Prússia identificado na obra “Painel Djanira” (1953).



Fonte: a autora, 2025.

#### 4.5 CONCLUSÕES

A bibliographic research in records of commerce of the 18th and 19th centuries was carried out in order to identify possible routes of commerce of Prussian blue in Brazil. A comparison was made between the prices of blue coloring materials found in some bibliographic sources, being the most ancient and that can be associated with the commerce of Prussian blue, the book “Pauta e Alvará: de sua confirmação do Consulado Geral, da saída, e entrada na Casa da Índia. Lisboa, do ano de 1744.” This association was based on the different values of blue pigments and in the Portuguese treatises of Telles (1788) and Saldanha (1814) that cite Prussian blue as a synonym for “flower of anil”.

This period of 1740 coincides with the dates of the first works containing Prussian blue in Brazil, more specifically in the states of Rio de Janeiro and Minas Gerais. The oldest works identified in this work are the Compromisso da Irmandade de N.S. do Pilar do Mosteiro de São Bento do Rio de Janeiro (1740) and the Compromisso da Irmandade de São Miguel

e Almas de Prados da Comarca do Rio das Mortes (1722-1746), atual cidade de São João del Rei, MG.

Análises físico-químicas em diversas tipologias de obras do patrimônio cultural brasileiro foram realizadas e uma lista do uso do azul da Prússia no Brasil foi produzida, gerando evidências para uma datação mais assertiva dos objetos que compõem o patrimônio cultural. Por análise elementar de EDXRF foram identificados os elementos K, S e Al em obras datadas do séc. XVIII, corroborando com a ideia de que o azul da Prússia empregado nessas obras se deve a um pigmento produzido no séc. XVIII e não a uma intervenção de restauro. A presença do azul da Prússia restringe as obras, a exemplo dos manuscritos, com relação a procedimentos de conservação, como anóxia ou o acondicionamento a vácuo, visto que ocorrem modificações da cor desse pigmento com o uso dessas técnicas de conservação, como verificado no Capítulo 3 deste trabalho.

## CONCLUSÕES GERAIS

Neste trabalho foi realizada uma ampla pesquisa bibliográfica em fontes do séc. XVIII até os dias atuais a respeito do pigmento azul da Prússia. Esse pigmento foi sintetizado a partir de metodologias de 1758 e de métodos atuais, sendo evidenciadas as dificuldades na obtenção de um rendimento comercial do azul da Prússia, seus subprodutos, a influência dos reagentes e a importância da etapa de calcinação. Dentre a literatura consultada, este é o primeiro trabalho relatando a utilização de materiais indicados no século XVIII, como o álcali de cinzas (*pearl-ashes*) e recipiente de ferro na etapa de calcinação.

Determinou-se que os pigmentos obtidos pelo método do séc. XVIII contém impurezas de carbono amorfo,  $KCl$ , alumínio, compostos de sulfato/sulfeto e hidróxido de alumínio. Os rendimentos de síntese foram influenciados pelo tipo de material do recipiente usado durante a calcinação e pela proporção de  $HCl$  utilizada na última etapa da síntese. No entanto, os rendimentos obtidos foram menores do que os descritos na literatura do século XVIII. Assim, provavelmente o azul da Prússia produzido para comercialização no século XVIII tinha o pigmento adsorvido ao hidróxido de alumínio. Durante caracterização dos produtos sintetizados não foram observadas diferenças significativas em relação à origem dos reagentes utilizados durante a síntese. Em relação ao tempo e à temperatura máxima de calcinação, observou-se que esses parâmetros irão depender do material do recipiente utilizado.

Foram preparados protótipos de aquarela sobre papel (papel do séc. XIX e papel aquarela comercial contemporâneo) e protótipos de óleo sobre madeira, utilizando o azul da Prússia puro e o pigmento com adição de  $CaCO_3$ . Esses protótipos foram submetidos a teste de atmosfera anóxica e a teste de envelhecimento acelerado. Após teste de envelhecimento acelerado, os protótipos apresentaram mudanças irreversíveis, indicando que tanto a tinta quanto o suporte podem ter sido afetados. Apesar de as medidas colorimétricas dos protótipos submetidos a atmosfera anóxica indicarem mudanças de cor reversíveis, os espectros Raman do azul da Prússia apresentaram deslocamentos para menor número de onda, indicando possíveis reações redox e formação de prussiatos a partir da degradação do pigmento.

Realizou-se uma comparação entre os preços dos materiais colorantes azuis encontrados em registros de comércio dos séculos XVIII e XIX. A fonte mais antiga e que pode ser associada ao comércio do Azul da Prússia é o livro “Pauta e Alvará: de sua confirmação do Consulado Geral, da saída, e entrada na Casa da Índia. Lisboa, do ano de 1744.” Análises físico-químicas em diversas tipologias de obras do patrimônio cultural brasileiro foram realizadas e as obras mais antigas contendo azul da Prússia no Brasil identificadas neste trabalho são o Compromisso

da Irmandade de N.S. do Pilar do Mosteiro de São Bento do Rio de Janeiro (1740), e o Compromisso da Irmandade de São Miguel e Almas de Prados da Comarca do Rio das Mortes (1722-1746). Elementos como K, S e Al foram identificados em obras datadas do séc. XVIII, corroborando com a ideia do uso de um pigmento produzido no séc. XVIII. Assim, as impurezas associadas ao azul da Prússia podem afetar o processo de degradação do pigmento e o esmaecimento da cor, além de ajudar na datação de obras do patrimônio cultural.

## REFERÊNCIAS

- ALBERTI, R. et al. CRONO: a fast and reconfigurable macro X-ray fluorescence scanner for in-situ investigations of polychrome surfaces. **X-Ray Spectrometry**, [S. l.], v. 46, n. 5, p. 297–302, 2017. DOI: 10.1002/xrs.2741.
- ALFELD, M.; DE VIGUERIE, L. Recent developments in spectroscopic imaging techniques for historical paintings - A review. **Spectrochimica Acta - Part B Atomic Spectroscopy**, [S. l.], v. 136, p. 81–105, 2017. DOI: 10.1016/j.sab.2017.08.003.
- ALFELD, Matthias; JANSSENS, Koen. Strategies for processing mega-pixel X-ray fluorescence hyperspectral data: A case study on a version of Caravaggio's painting Supper at Emmaus. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, [S. l.], v. 30, n. 3, p. 777–789, 2015. DOI: 10.1039/c4ja00387j. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1039/C4JA00387J>.
- ALLEN, J. F.; BONNETTE, A. K. Thermal decomposition of Prussian blue: Isotopic labeling with Mössbauer-inactive Fe-56. **Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry**, [S. l.], v. 36, n. 5, p. 1011–1016, 1974. DOI: 10.1016/0022-1902(74)80205-8.
- ALMADA, Márcia. **Livros Manuscritos Iluminados na Era Moderna: compromissos de Irmandades mineiras, século XVIII**. 2006. Universidade Federal de Minas Gerais, [S. l.], 2006.
- ANDRADE, Bernardo Alves de Brito. **Contextualização histórica e levantamento iconográfico para embasamento do conteúdo de uma cartilha de educação patrimonial sobre a Capela de Nossa Senhora das Mercês de Bento Rodrigues, subdistrito de Mariana/MG**. Mariana.
- ANONYMOUS. **The artist's assistant, in the study and practice of mechanical sciences**. London: Printed for the author and sold by G. Robinson and M. Swinney Birmingham, 1785.
- ANONYMOUS. **Segredos necesarios para os officios, artes, e manufacturas, e para muitos objetos sobre a economia domestica**. Tomo 2 ed. Lisboa.
- APARICIO, Claudia; MACHALA, Libor; MARUSAK, Zdenek. Thermal decomposition of Prussian blue under inert atmosphere. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, [S. l.], v. 110, n. 2, p. 661–669, 2012. DOI: 10.1007/s10973-011-1890-1.
- ATENCIO, Daniel; LUCHESE, Ivanir; SCHORSCHER, Johann Hans Daniel. Hohmannite and other supergene sulfates from Quebra-Osso, gold mine, Santa Bárbara district, Minas Gerais, Brazil. **Anais da Academia Brasileira de Ciências**, [S. l.], v. 66, n. 4, p. 501, 1994.
- BACHHOFFNER, George H. **Chemistry as applied to the fine arts**. London: J. Carpenter and Co. Old Bond Street, 1837.
- BAL, B.; GANGULI, S.; BHATTACHARYA, M. Bonding of water molecules in Prussian blue. A differential thermal analysis and nuclear magnetic resonance study. **Journal of Physical Chemistry**, [S. l.], v. 88, n. 20, p. 4575–4577, 1984. DOI: 10.1021/j150664a025.
- BANCROFT, Edward. **Experimental researches concerning the philosophy of permanent colours; and the best means of producing them, by dying, callico printing, &c.** v. 1 ed. London: T. Cadell, Jun. and W. Davies, 1794.
- BARSAN, Mirela M.; BUTLER, Ian S.; FITZPATRICK, Jessica; GILSON, Denis F. R. High-pressure studies of the micro-Raman spectra of iron cyanide complexes: Prussian blue (Fe<sub>4</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>]<sub>3</sub>), potassium ferricyanide (K<sub>3</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>]), and sodium nitroprusside

(Na<sub>2</sub>[Fe(CN)<sub>5</sub>(NO)]·2H<sub>2</sub>O). **Journal of Raman Spectroscopy**, [S. l.], v. 42, n. 9, p. 1820–1824, 2011. DOI: 10.1002/jrs.2931. Disponível em: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/jrs.2931>.

BARTOLL, Jens. The early use of Prussian blue in paintings. **9th International Conference on NDT of Art**, [S. l.], n. May, p. 25–30, 2008.

BELTRAN, Vincent L.; DRUZIK, James; MAEKAWA, Shin. Large-scale assessment of light-induced color change in air and anoxic environments. **Studies in Conservation**, [S. l.], v. 57, n. 1, p. 42–57, 2012. DOI: 10.1179/2047058411Y.0000000006. Disponível em: <http://www.tandfonline.com/doi/full/10.1179/2047058411Y.0000000006>.

BERRIE, Barbara H.; STRUMFELS, Yoonjoo. Change is permanent: thoughts on the fading of cochineal-based watercolor pigments. **Heritage Science**, [S. l.], v. 5, n. 1, p. 30, 2017. DOI: 10.1186/s40494-017-0143-4. Disponível em: <https://www.nature.com/articles/s40494-017-0143-4>.

BERTHOLLET, Claude-Louis. **Eléments de l'Art de la Teinture**. Paris: Chez Firmin Didot, 1791.

BERTRAND, Loïc; SCHÖEDER, Sebastian; ANGLOS, Demetrios; BREESE, Mark B. H.; JANSSENS, Koen; MOINI, Mehdi; SIMON, Aliz. Mitigation strategies for radiation damage in the analysis of ancient materials. **TrAC - Trends in Analytical Chemistry**, [S. l.], v. 66, n. 2015, p. 128–145, 2015. DOI: 10.1016/j.trac.2014.10.005.

BICCHIERI, Marina; BIOCCA, Paola; COLAIZZI, Piero; PINZARI, Flavia. Microscopic observations of paper and parchment: the archaeology of small objects. **Heritage Science**, [S. l.], v. 7, n. 1, p. 47, 2019. DOI: 10.1186/s40494-019-0291-9. Disponível em: <https://heritagesciencejournal.springeropen.com/articles/10.1186/s40494-019-0291-9>.

BOSCHI, Caio C. Os históricos compromissos mineiros: riqueza e potencialidade de uma espécie documental. In: **ACERVO - Revista do Arquivo Nacional**. Rio de Janeiro: Arquivo Nacional, 1986. v. 1p. 61–82.

BRASIL. Título VIII, Capítulo III, Seção II, Artigo 216: Da Cultura. In: **Constituição Federal**. [s.l.: s.n.].

BROOKER, M. H.; BATES, J. B. Raman and infrared spectral studies of anhydrous potassium and rubidium carbonate. **Spectrochimica Acta**, [S. l.], v. 30A, p. 2211–2220, 1974.

BROWN, John. V. Observation and experiments upon the foregoing preparation. **Philosophical Transactions of the Royal Society of London**, [S. l.], v. 33, n. 381, p. 17–24, 1724. DOI: 10.1098/rstl.1724.0006. Disponível em: <https://royalsocietypublishing.org/doi/10.1098/rstl.1724.0006>.

BROWN, Michael E. **Introduction to thermal analysis: techniques and applications**. 2. ed. New York, Boston, Dordrecht, London, Moscow: Kluwer Academic Publishers, 2004.

BRUNETTI, B.; MILIANI, C.; ROSI, F.; DOHERTY, B.; MONICO, L.; ROMANI, A.; SGAMELLOTTI, A. **Non-invasive investigations of paintings by portable instrumentation: The MOLAB experience**. **Topics in Current Chemistry**, 2016. DOI: 10.1007/s41061-015-0008-9.

BURNSTOCK, Aviva; JONES, Chris. Scanning electron microscopy techniques for imaging

materials from paintings. *In: Radiation in Art and Archeometry*. 1. ed. [s.l.] : Elsevier, 2000. p. 202–231. DOI: 10.1016/B978-044450487-6/50056-0. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/B9780444504876500560>.

BUSER, H. J.; SCHWARZENBACH, D.; PETTER, W.; LUDI, A. The crystal structure of Prussian blue:  $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ . *Inorganic Chemistry*, [S. l.], v. 16, n. 11, p. 2704–2710, 1977.

BUSQUETS, Maria Antònia; ESTELRICH, Joan. Prussian blue nanoparticles: synthesis, surface modification, and biomedical applications. *Drug Discovery Today*, [S. l.], v. 25, n. 8, p. 1431–1443, 2020. DOI: 10.1016/j.drudis.2020.05.014. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1359644620302063>.

BUXBAUM, Gunter (ORG.). *Industrial Inorganic Pigments*. 2. ed. [s.l.] : Wiley-VCH, 1998. DOI: 10.1002/9783527612116.

CAGGIANI, M. C.; COSENTINO, A.; MANGONE, A. Pigments Checker version 3.0, a handy set for conservation scientists: A free online Raman spectra database. *Microchemical Journal*, [S. l.], v. 129, p. 123–132, 2016. DOI: 10.1016/j.microc.2016.06.020. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.microc.2016.06.020>.

CALLISTER, William D.; RETHWISCH, David G. *Materials science and engineering: an introduction*. 10. ed. Hoboken, NJ: Wiley, 2018.

CANEVA, Claudio; FERRETTI, Marco. XRF Spectrometers for Non-Destructive Investigations in Art and Archaeology: the Cost of Portability. *In: 15TH WORLD CONFERENCE ON NONDESTRUCTIVE TESTING 2000*, Roma, Itália. *Anais [...]*. Roma, Itália Disponível em: <https://www.ndt.net/article/wcndt00/index.htm>.

CARTER, Henry A. The Chemistry of Paper Preservation: Part 4. Alkaline Paper. *Journal of Chemical Education*, [S. l.], v. 74, n. 5, p. 508, 1997. DOI: 10.1021/ed074p508. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ed074p508>.

CASADIO, Francesca; TONIOLO, Lucia. The analysis of polychrome works of art: 40 years of infrared spectroscopic investigations. *Journal of Cultural Heritage*, [S. l.], v. 2, n. 1, p. 71–78, 2001. DOI: 10.1016/S1296-2074(01)01107-4.

CASTRO, Keka; KNUUTINEN, Ulla; VALLEJUELO, Silvia Fdez Ortiz De; IRAZOLA, Mireia; MADARIAGA, Juan Manuel. Finnish wallpaper pigments in the 18th-19th century: Presence of  $\text{KFe}_3(\text{CrO}_4)_2(\text{OH})_6$  and odd pigment mixtures. *Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, [S. l.], v. 106, p. 104–109, 2013. DOI: 10.1016/j.saa.2012.12.059.

CHARNOCK, John M.; MOYES, Lesley N.; PATTRICK, Richard A. D.; MOSSELMANS, J. Frederick W.; VAUGHAN, David J.; LIVENS, Francis R. The structural evolution of mercury sulfide precipitate: An XAS and XRD study. *American Mineralogist*, [S. l.], v. 88, n. 8–9, p. 1197–1203, 2003. DOI: 10.2138/am-2003-8-903.

CHEN, BuYun. The Craft of Color and the Chemistry of Dyes: Textile Technology in the Ryukyu Kingdom, 1700–1900. *Technology and Culture*, [S. l.], v. 63, n. 1, p. 87–117, 2022. DOI: 10.1353/tech.2022.0003. Disponível em: <https://muse.jhu.edu/article/844165>.

CHIANG, Yen-Hsin. Research and Application of Prussian Blue in Modern Science. *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*, [S. l.], v. 384, n. 1, p. 012005, 2019. DOI: 10.1088/1755-1315/384/1/012005. Disponível em:

<https://iopscience.iop.org/article/10.1088/1755-1315/384/1/012005>.

CIE STANDARD. **157: Control of Damage to Museum Objects by Optical Radiation**. [s.l.: s.n.].

CIE STANDARD. Colorimetry - Part 4: CIE 1976 L\*a\*b\* Colour space. **Iso 11664-4:2008 (Cie S 014-4/E:2007)**, [S. l.], p. 8, 2008.

CINTI, Stefano; CUSENZA, Roberto; MOSCONE, Danila; ARDUINI, Fabiana. Paper-based synthesis of Prussian Blue Nanoparticles for the development of whole blood glucose electrochemical biosensor. **Talanta**, [S. l.], v. 187, p. 59–64, 2018. DOI:

10.1016/j.talanta.2018.05.015. Disponível em:

<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0039914018304764>.

COATS, A. W.; REDFERN, J. P. Thermogravimetric analysis: a review. **The Analyst**, [S. l.], v. 88, n. 1053, p. 906, 1963. DOI: 10.1039/an9638800906. Disponível em:

<http://xlink.rsc.org/?DOI=an9638800906>.

COLEBY, L. J. M. A history of Prussian blue. **Annals of Science**, [S. l.], v. 4, n. 2, p. 206–211, 1939. DOI: 10.1080/00033793900201211.

COLOMBAN, Philippe. The on-site/remote Raman analysis with mobile instruments: A review of drawbacks and success in cultural heritage studies and other associated fields.

**Journal of Raman Spectroscopy**, [S. l.], v. 43, n. 11, p. 1529–1535, 2012. DOI:

10.1002/jrs.4042.

CONSTANTIN, Stéphanie. The barbizon painters: a guide to their suppliers. **Studies in Conservation**, [S. l.], v. 46, n. 1, p. 49–67, 2001.

CONTI, C.; BOTTEON, A.; COLOMBO, C.; PINNA, D.; REALINI, M.; MATOUSEK, P. Advances in Raman spectroscopy for the non-destructive subsurface analysis of artworks: Micro-SORS.

**Journal of Cultural Heritage**, [S. l.], v. 43, p. 319–328, 2020. DOI:

10.1016/j.culher.2019.12.003.

COSTA, Lygia Martins. **Manual de preenchimento da ficha do inventário nacional de bens imóveis e integrados**. Brasília: IPHAN/DID, 2000.

COSTA, Walмира. **COMPROMISSOS DE IRMANDADES MINEIRAS: TÉCNICAS, MATERIAIS E ARTÍFICES (1708-1815)**. 2016. Universidade Federal de Minas Gerais, [S. l.], 2016.

CRÖKERN, Johann Melchior. **Der wohl anführende Mahler**. Jena: U. Schiessl, 1736.

CRUZ, António João. Os pigmentos naturais utilizados em pintura. *In*: DIAS, Alexandra Soveral; CANDEIAS, António Estêvão (org.). **Pigmentos & Corantes Naturais. Entre as artes e as ciências**. Évora: Universidade de Évora, 2007. p. 5–23. Disponível em:

<http://scholar.google.com/scholar?hl=en&btnG=Search&q=intitle:No+Title#0>.

CRUZ, António João. A proveniência dos pigmentos utilizados em pintura em Portugal antes da invenção dos tubos de tintas: problemas e perspectivas. **Colóquio Internacional sobre As preparações na Pintura Portuguesa dos séculos XV e XVI**, [S. l.], p. 297–306, 2013.

D'APLIGNY, M. Le Pileur. **Traité des couleurs matérielles**. Paris: Saugrain & Lamy, Et Barrois, 1779.

DANG, Rui; LIU, Rui; LUO, Tao. Lighting quantity indexes for lighting paintings in

museums. **Building and Environment**, [S. l.], v. 182, p. 107142, 2020. DOI: 10.1016/j.buildenv.2020.107142.

DANTAS, Dimitrius. **Em seis anos, Lava-Jato acumulou mais de 200 obras de arte apreendidas**. 2021. Disponível em: <https://oglobo.globo.com/politica/em-seis-anos-lava-jato-acumulou-mais-de-200-obras-de-arte-apreendidas-24834128>. Acesso em: 6 abr. 2023.

DE MARCO, D.; MARCHESE, A.; MIGLIARDO, P.; BELLOMO, A. Thermal analysis of some cyano compounds. **Journal of thermal analysis**, [S. l.], v. 32, n. 3, p. 927–937, 1987. DOI: 10.1007/BF01913779. Disponível em: <http://link.springer.com/10.1007/BF01913779>.

DE MEYER, S. et al. Macroscopic x-ray powder diffraction imaging reveals Vermeer's discriminating use of lead white pigments in Girl with a Pearl Earring. **Science Advances**, [S. l.], v. 5, n. 8, 2019. DOI: 10.1126/sciadv.aax1975.

DOMÉNECH-CARBÓ, Antonio; DOMÉNECH-CARBÓ, María Teresa; OSETE-CORTINA, Laura; DONNICI, Margherita; GUASCH-FERRÉ, Núria; GASOL-FARGAS, Rosa M.; IGLESIAS-CAMPOS, Manuel Ángel. Electrochemical assessment of pigments-binding medium interactions in oil paint deterioration: a case study on indigo and Prussian blue. **Heritage Science**, [S. l.], v. 8, n. 1, p. 71, 2020. DOI: 10.1186/s40494-020-00415-x. Disponível em: <https://heritagesciencejournal.springeropen.com/articles/10.1186/s40494-020-00415-x>.

DOSSIE, Robert. **The handmaid to the arts teaching**. London: J. Nourse, 1758. Disponível em: <https://archive.org/details/handmaidtoartsb00dossgoog/page/XII/mode/2up>.

DU, Guangyu; PANG, Huan. Recent advancements in Prussian blue analogues: Preparation and application in batteries. **Energy Storage Materials**, [S. l.], v. 36, p. 387–408, 2021. DOI: 10.1016/j.ensm.2021.01.006. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S2405829721000064>.

EKLUND, Jon. **The incompleat chymist**. Washington: Smithsonian Institution Press, 1975.

ENNACIRI, Yassine; ALAOUI-BELGHITI, Hanan El; BETTACH, Mohammed. Comparative study of K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> production by wet conversion from phosphogypsum and synthetic gypsum. **Journal of Materials Research and Technology**, [S. l.], v. 8, n. 3, p. 2586–2596, 2019. DOI: 10.1016/j.jmrt.2019.02.013. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S2238785418306446>.

ESTELRICH, Joan; BUSQUETS, Maria Antònia. Prussian blue: A safe pigment with zeolitic-like activity. **International Journal of Molecular Sciences**, [S. l.], v. 22, n. 2, p. 1–14, 2021. DOI: 10.3390/ijms22020780.

ESTUPIÑÁN MÉNDEZ, Diego; ALLSCHER, Thorsten. Advantages of External Reflection and Transflection over ATR in the Rapid Material Characterization of Negatives and Films via FTIR Spectroscopy. **Polymers**, [S. l.], v. 14, n. 4, 2022. DOI: 10.3390/polym14040808.

FARIA, Dalva L. A.; PUGLIERI, Thiago S. Um exemplo de aplicação da microscopia Raman na autenticidade de obras de arte. **Quim. Nova**, [S. l.], v. 34, n. 8, p. 1323–1327, 2011.

FARIA, Dalva L. A.; PUGLIERI, Thiago S. Diferenciando reproduções e pinturas verdadeiras: um interessante estudo de caso. **Química Nova**, [S. l.], v. 39, n. 5, p. 542–547, 2016. DOI: 10.5935/0100-4042.20160056.

FARIA, Luciano Emerich. **Mineralogistas e seus estudos sobre os minerais úteis nas**

**Minas Gerais dos períodos colonial e imperial.** 2019. Universidade Federal de Minas Gerais, Departamento de Química, [S. l.], 2019.

FELDMAN, B. J.; MURRAY, Royce W. Electron diffusion in wet and dry Prussian blue films on interdigitated array electrodes. **Inorganic Chemistry**, [S. l.], v. 26, n. 11, p. 1702–1708, 1987. DOI: 10.1021/ic00258a014. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ic00258a014>.

FILGUEIRAS, Carlos Alberto L. Vicente Telles, o primeiro químico brasileiro. **Química Nova**, [S. l.], v. 8, n. 4, p. 263–270, 1985.

FILGUEIRAS, Carlos Alberto L. **Origens da Química no Brasil**. 1. ed. [s.l.] : Unicamp, 2015.

FITZHUGH, Elisabeth West. **Artists ' Pigments**. v. 3 ed. London, NY: National Gallery of Art, Archetype Publications, 2012.

FRISCH, Johann L. Notitia Coerulei Berolinensis nuper inventi. **Miscellanea Berolinensia ad incrementum scientiarum**, [S. l.], v. 1, p. 377–378, 1710.

GAIL, Ernst et al. Cyano Compounds, Inorganic. In: **Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry**. Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2011. DOI: 10.1002/14356007.a08\_159.pub3.

GAUTAM, Milan; POUDEL, Kishwor; YONG, Chul Soon; KIM, Jong Oh. Prussian blue nanoparticles: Synthesis, surface modification, and application in cancer treatment. **International Journal of Pharmaceutics**, [S. l.], v. 549, n. 1–2, p. 31–49, 2018. DOI: 10.1016/j.ijpharm.2018.07.055. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0378517318305301>.

GAUZZI, Teodoro; GRAÇA, Leonardo Martins; LAGOEIRO, Leonardo; MENDES, Isolda de Castro; QUEIROGA, Gláucia Nascimento. The fingerprint of imperial topaz from Ouro Preto region (Minas Gerais state, Brazil) based on cathodoluminescence properties and composition. **Mineralogical Magazine**, [S. l.], v. 82, n. 4, p. 943–960, 2018. DOI: 10.1180/minmag.2017.081.078.

GEORGE, Archana; SHAH, Priyanka A.; SHRIVASTAV, Pranav S. Natural biodegradable polymers based nano-formulations for drug delivery: A review. **International Journal of Pharmaceutics**, [S. l.], v. 561, p. 244–264, 2019. DOI: 10.1016/j.ijpharm.2019.03.011. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0378517319301887>.

GERVAIS, Claire; LANGUILLE, Marie Angélique; REGUER, Solenn; GARNIER, Chantal; GILLET, Martine. Light and anoxia fading of Prussian blue dyed textiles. **Heritage Science**, [S. l.], v. 2, n. 1, p. 2–9, 2014. DOI: 10.1186/s40494-014-0026-x.

GERVAIS, Claire; LANGUILLE, Marie Angélique; RÉGUER, Solenn; GILLET, Martine; PELLETIER, Sébastien; GARNIER, Chantal; VICENZI, Edward P.; BERTRAND, Loïc. Why does Prussian blue fade? Understanding the role(s) of the substrate. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, [S. l.], v. 28, n. 10, p. 1600–1609, 2013. a. DOI: 10.1039/c3ja50025j.

GERVAIS, Claire; LANGUILLE, Marie Angélique; REGUER, Solenn; GILLET, Martine; VICENZI, Edward P.; CHAGNOT, Sébastien; BAUDELET, François; BERTRAND, Loïc. “Live” Prussian blue fading by time-resolved X-ray absorption spectroscopy. **Applied Physics A: Materials Science and Processing**, [S. l.], v. 111, n. 1, p. 15–22, 2013. b. DOI:

10.1007/s00339-013-7581-y.

GHOSH, Surendra Nath. Infrared spectra of the Prussian blue analogs. **Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry**, [S. l.], v. 36, n. 11, p. 2465–2466, 1974. DOI: 10.1016/0022-1902(74)80454-9. Disponível em:

<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/0022190274804549>.

GIGANTE, G. E.; CESAREO, R. Non-destructive analysis of ancient metal alloys by in situ EDXRF transportable equipment. **Radiation Physics and Chemistry**, [S. l.], v. 51, n. 4–6, p. 689–700, 1998. DOI: 10.1016/S0969-806X(97)00241-7.

GLAUBER, John Rudolph. **The works of the highly experienced and famous chymist, John Rudolph Glauber**. London: Publick Good, 1689. Disponível em:

[https://www.gutenberg.org/files/74240/74240-h/74240-h.htm#Page\\_3](https://www.gutenberg.org/files/74240/74240-h/74240-h.htm#Page_3).

GOLDSTEIN, Joseph I.; NEWBURY, Dale E.; ECHLIN, Patrick; JOY, David C.; ROMIG, A. D.; LYMAN, Charles E.; FIORI, Charles; LIFSHIN, Eric. **Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis**. Boston, MA: Springer US, 2003. DOI: 10.1007/978-1-4613-0491-3. Disponível em: <http://link.springer.com/10.1007/978-1-4613-0491-3>.

GONÇALVES, Marina Furtado. **Separados no nascimento: estudo de técnicas materiais e estado de conservação de dois manuscritos iluminados do século XVIII**. 2015. [S. l.], 2015.

GONZALEZ, Victor; COTTE, Marine; VANMEERT, Frederik; DE NOLF, Wout; JANSSENS, Koen. X-ray Diffraction Mapping for Cultural Heritage Science: a Review of Experimental Configurations and Applications. **Chemistry - A European Journal**, [S. l.], v. 26, n. 8, p. 1703–1719, 2020. DOI: 10.1002/chem.201903284.

GRANDJEAN, Fernande; SAMAIN, Louise; LONG, Gary J. Characterization and utilization of Prussian blue and its pigments. **Dalton Transactions**, [S. l.], v. 45, n. 45, p. 18018–18044, 2016. DOI: 10.1039/c6dt03351b.

GRIFFITHS, Peter R.; HASETH, James A. De. **Fourier Transform Infrared Spectrometry**. 2. ed. Hoboken, New Jersey: John Wiley & Sons, INC., 2007. v. 42 DOI: 10.1111/j.1600-0447.1967.tb10181.x.

GUIDOTTI, Angelo Maria Alberto. **Nuevo trattato di qualsivoglia sorte di vernici**. Bologna: Lelio della Volpe, 1764.

GUTIÉRREZ-NEIRA, P. C.; AGULLÓ-RUEDA, F.; CLIMENT-FONT, A.; GARRIDO, Carmen. Raman spectroscopy analysis of pigments on Diego Velázquez paintings. **Vibrational Spectroscopy**, [S. l.], v. 69, p. 13–20, 2013. DOI: 10.1016/j.vibspec.2013.09.007.

HANLON, Gordon; DANIEL, Vinod; RAVENEL, Nancie; MAEKAWA, Shin. Dynamic system for nitrogen anoxia of a large museum objects: A pest eradication case study. *In: Proceedings of the 2nd International Conference on Biodeterioration of Cultural Property*. Tokyo: International Communications Specialists, 1993. p. 86–90.

HARRIS, Daniel C.; BERTOLUCCI, Michael D. **Symmetry and spectroscopy: An introduction to vibrational and electronical spectroscopy**. 1. ed. New York: Dover Publications, INC, 1989.

HEGNER, Franziska Simone; GALÁN-MASCARÓS, José Ramón; LÓPEZ, Núria. A

Database of the Structural and Electronic Properties of Prussian Blue, Prussian White, and Berlin Green Compounds through Density Functional Theory. **Inorganic Chemistry**, [S. l.], v. 55, n. 24, p. 12851–12862, 2016. DOI: 10.1021/acs.inorgchem.6b02200.

HELLOT, M. Sur la préparation du bleu de Prusse. In: **Histoire de l'Académie Royale des Sciences. Année MDCCLVI**. Paris: L'imprimerie Royale, 1762. p. 53–59.

HIRAYAMA, Airi et al. Development of a new portable X-ray powder diffractometer and its demonstration to on-site analysis of two selected old master paintings from the Rijksmuseum. **Microchemical Journal**, [S. l.], v. 138, p. 266–272, 2018. DOI: 10.1016/j.microc.2018.01.003. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.microc.2018.01.003>.

HOCHHEIMER, Carl F. A. **Chemische Farben-Lehre, oder ausführliche Unterricht von Bereitung der Farben zu allen Arten der Malerey**. Leipzig: Graffschen Buchhanblung, 1792.

HORN, Sarah W. C.; LEWIS, Mark; PALMER, Michael R.; BAYSE, Craig A. Examination of the composition and mechanism of discoloration of the fugitive pigment copper resinate. **Inorganica Chimica Acta**, [S. l.], v. 504, n. January, p. 119407, 2020. DOI: 10.1016/j.ica.2019.119407.

HUANG, Yulong; REN, Shenqiang. Multifunctional Prussian blue analogue magnets: Emerging opportunities. **Applied Materials Today**, [S. l.], v. 22, p. 100886, 2021. DOI: 10.1016/j.apmt.2020.100886.

ICOM. **Running a Museum: a practical handbook**. Paris: ICOM - International Council of Museums/UNESCO, 2004.

IMANISHI, N.; MORIKAWA, T.; KONDO, J.; TAKEDA, Y.; YAMAMOTO, O.; KINUGASA, N.; YAMAGISHI, T. Lithium intercalation behavior into iron cyanide complex as positive electrode of lithium secondary battery. **Journal of Power Sources**, [S. l.], v. 79, n. 2, p. 215–219, 1999. DOI: 10.1016/S0378-7753(99)00061-0.

INVERNIZZI, Claudia; ROVETTA, Tommaso; LICCHELLI, Maurizio; MALAGODI, Marco. Mid and near-infrared reflection spectral database of natural organic materials in the cultural heritage field. **International Journal of Analytical Chemistry**, [S. l.], v. 2018, 2018. DOI: 10.1155/2018/7823248.

IVANOV, Vladimir D. Four decades of electrochemical investigation of Prussian blue. **Ionics**, [S. l.], v. 26, n. 2, p. 531–547, 2020. DOI: 10.1007/s11581-019-03292-y.

IZZO, Francesco; GERMINARIO, Chiara; GRIFA, Celestino; LANGELLA, Alessio; MERCURIO, Mariano. External reflectance FTIR dataset (4000–400 cm<sup>-1</sup>) for the identification of relevant mineralogical phases forming Cultural Heritage materials. **Infrared Physics and Technology**, [S. l.], v. 106, n. December 2019, p. 103266, 2020. DOI: 10.1016/j.infrared.2020.103266. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.infrared.2020.103266>.

JANSSENS, Koen et al. Non-Invasive and Non-Destructive Examination of Artistic Pigments, Paints, and Paintings by Means of X-Ray Methods. **Topics in Current Chemistry**, [S. l.], v. 374, n. 6, 2016. DOI: 10.1007/s41061-016-0079-2.

JUNIOR, João Cura D. Ar. de Figueiredo; ASEVEDO, Samara Santos; BARBOSA, João Henrique Ribeiro. Removal of brownish-black tarnish on silver-copper alloy objects with sodium glycinate. **Applied Surface Science**, [S. l.], v. 317, p. 67–72, 2014. DOI:

10.1016/j.apsusc.2014.08.096. Disponível em:  
<http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2014.08.096>.

KEGGIN, James F.; MILES, Frank D. Structures and formulae of the Prussian blues and related compounds. **Nature**, [S. l.], v. 137, p. 577–578, 1936.

KETTLE, Sidney F. A.; DIANA, Eliano; BOCCALERI, Enrico; STANGHELLINI, Pier Luigi. The Vibrational Spectra of the Cyanide Ligand Revisited. Bridging Cyanides. **Inorganic Chemistry**, [S. l.], v. 46, n. 7, p. 2409–2416, 2007. DOI: 10.1021/ic0610482. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/ic0610482>.

KIM, Ketack; JUREVICIUTE, Irena; BRUCKENSTEIN, Stanley. Electrochemical quartz crystal microbalance studies of anion and pH effects on water fluxes accompanying redox switching of Prussian blue. **Electrochimica Acta**, [S. l.], v. 46, n. 26–27, p. 4133–4140, 2001. DOI: 10.1016/S0013-4686(01)00707-1. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0013468601007071>.

KIRBY, Jo. Fading and Colour Change of Prussian Blue: Occurrences and Early Reports. **National Gallery Technical Bulletin**, London, v. 14, 1993.

KIRBY, Jo; SAUNDERS, David. Fading and colour change of Prussian blue: Methods of manufacture and the influence of extenders. **National Gallery technical bulletin**, [S. l.], v. 25, p. 73–99, 2004.

KIRCHHOFER, Anton; MULSOW, Martin; SIMONS, Olaf. **The Marteau Early 18th-Century Currency Converter**. 2001. Disponível em: <http://www.pierre-marteau.com/currency/converter.html>. Acesso em: 15 maio. 2023.

KNUDTZON, Margaret Aasness. Increased Imports of Colorants and Constituent Components during the 18th Century Reflects the Start of the Consumer Society in Norway. **Heritage**, [S. l.], v. 5, n. 4, p. 3705–3736, 2022. DOI: 10.3390/heritage5040193. Disponível em: <https://www.mdpi.com/2571-9408/5/4/193>.

KONG, Jinxing; ZHANG, Tao; DU, Dongxing; WANG, Fuzeng; JIANG, Feng; HUANG, Wen. The development of FEM based model of orthogonal cutting for pure iron. **Journal of Manufacturing Processes**, [S. l.], v. 64, p. 674–683, 2021. DOI: 10.1016/j.jmapro.2021.01.044. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1526612521000797>.

KOŠAŘOVÁ, Veronika; HRADIL, David; HRADILOVÁ, Janka; ČERMÁKOVÁ, Zdeňka; NĚMEC, Ivan; SCHREINER, Manfred. The efficiency of micro-Raman spectroscopy in the analysis of complicated mixtures in modern paints: Munch's and Kupka's paintings under study. **Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, [S. l.], v. 156, p. 36–46, 2016. DOI: 10.1016/j.saa.2015.11.027.

KRAFFT. Pour l'emploi d'une nouvelle substance propre à fabriquer le bleu de Prusse. *In: Description des machines et procédés. Tome 17*. Paris: Imprimerie Impériale, 1850. p. 159–160.

KRAFT, Alexander. On the Discovery and History of Prussian Blue. **Bull. Hist. Chem.**, [S. l.], v. 32, n. 2, p. 61–67, 2008. Disponível em: [http://acshist.scs.illinois.edu/bulletin\\_open\\_access/v33-2/v33-2\\_p61-67.pdf](http://acshist.scs.illinois.edu/bulletin_open_access/v33-2/v33-2_p61-67.pdf) [http://www.scs.illinois.edu/~mainzv/HIST/bulletin\\_open\\_access/v33-2/v33-2\\_p61-67.pdf](http://www.scs.illinois.edu/~mainzv/HIST/bulletin_open_access/v33-2/v33-2_p61-67.pdf).

KRAFT, Alexander. On two letters from Caspar Neumann to John Woodward revealing the secret method for preparation of Prussian blue. **Bulletin for the history of chemistry / Division of the History of Chemistry of the American Chemical Society**, [S. l.], v. 34, n. 2, p. 134–140, 2009.

KRAFT, Alexander. What a chemistry student should know about the history of Prussian blue. **ChemTexts**, [S. l.], v. 4, n. 4, p. 0, 2018. DOI: 10.1007/s40828-018-0071-2.

KRAFT, Alexander. Die erfingung. *In*: **Berliner Blau. Vom frühneuzeitlichen Pigment zum modernen Hightech-Material**. Berlin: GNT-Verlag GmbH, 2019. p. 13–82. DOI: 10.47261/1519.

KRAFT, Alexander. Some considerations on the structure, composition, and properties of Prussian blue: a contribution to the current discussion. **Ionics**, [S. l.], v. 27, n. 6, p. 2289–2305, 2021. DOI: 10.1007/s11581-021-04013-0.

KROLOP, Patrick; JANTSCHKE, Anne; GILBRICHT, Sabine; NIIRANEN, Kari; SEIFERT, Thomas. Mineralogical Imaging for Characterization of the Per Gejjer Apatite Iron Ores in the Kiruna District, Northern Sweden: A Comparative Study of Mineral Liberation Analysis and Raman Imaging. **Minerals**, [S. l.], v. 9, n. 9, p. 544, 2019. DOI: 10.3390/min9090544. Disponível em: <https://www.mdpi.com/2075-163X/9/9/544>.

KURY, Lorelai. **Viagens Científicas**. 2015.

LAUWERS, Debbie; HUTADO, Anna Garcia; TANEVSKA, Vinka; MOENS, Luc; BERSANI, Danilo; VANDENABEELE, Peter. Characterisation of a portable Raman spectrometer for in situ analysis of art objects. **Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, [S. l.], v. 118, p. 294–301, 2014. DOI: 10.1016/j.saa.2013.08.088.

LE GAC, Agnès; NOGUEIRA, Isabel D.; GUERRA, Mauro; FRADE, José Carlos; LONGELIN, Stéphane; MANSO, Marta; PESSANHA, Sofia; SERUYA, Ana Isabel M.; CARVALHO, Maria Luisa. Microscopy and X-Ray Spectroscopy Analyses for Assessment of Gilding and Silvering Techniques of Portuguese Illuminated Manuscripts. **Microscopy and Microanalysis**, [S. l.], v. 21, n. 1, p. 20–55, 2015. DOI: 10.1017/S1431927614013646. Disponível em: [https://www.cambridge.org/core/product/identifier/S1431927614013646/type/journal\\_article](https://www.cambridge.org/core/product/identifier/S1431927614013646/type/journal_article).

LEGRAND, Stijn; ALFELD, Matthias; VANMEERT, Frederik; NOLF, Wout De; JANSSENS, Koen. Macroscopic Fourier transform infrared scanning in reflection mode (MA-rFTIR), a new tool for chemical imaging of cultural heritage artefacts in the mid-infrared range. **The Analyst**, [S. l.], v. 139, n. 10, p. 2489–2498, 2014. DOI: 10.1039/C3AN02094K. Disponível em: <http://xlink.rsc.org/?DOI=C3AN02094K>.

LERWILL, Andrew; TOWNSEND, Joyce H.; THOMAS, Jacob; HACKNEY, Stephen; CASPERS, Charlotte; LIANG, Haida. Photochemical colour change for traditional watercolour pigments in low oxygen levels. **Studies in Conservation**, [S. l.], v. 60, n. 1, p. 15–32, 2015. DOI: 10.1179/2047058413Y.0000000108. Disponível em: <http://www.tandfonline.com/doi/full/10.1179/2047058413Y.0000000108>.

LIFSHIN, Eric; SNYDER, Robert L. **X-Ray characterization of materials**. Toronto: Wiley-VCH, 1999.

LIU, Yun; KRALJ CIGIĆ, Irena; STRLIČ, Matija. Kinetics of accelerated degradation of

historic iron gall ink-containing paper. **Polymer Degradation and Stability**, [S. l.], v. 142, p. 255–262, 2017. DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2017.07.010.

LÓPEZ, Yeisy C.; ORTEGA, Greter A.; REGUERA, Edilso. Microporous Prussian blue analogs and their application for environmental remediation: A deeper look from the structure-property-functionality perspective. **Microporous and Mesoporous Materials**, [S. l.], v. 333, p. 111755, 2022. DOI: 10.1016/j.micromeso.2022.111755. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1387181122000774>.

LUDI, Andreas. Prussian blue, an inorganic evergreen. **Journal of Chemical Education**, [S. l.], v. 58, n. 12, p. 1013, 1981. DOI: 10.1021/ed058p1013. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ed058p1013>.

LUDVIGSEN, Loa; BAGGE, Mikala; RASK, Vibeke. The effect of prussian blue on the technique of the danish court painters hendrik krock and benoît le coffre. *In*: EVANS, Helen; MUIR, Kimberley (org.). **Studying 18th-century paintings and works of art on paper**. Copenhagen: CATS Proceedings, 2015. p. 7–15.

LUO, Ming Ronnier. CIELAB. *In*: **Encyclopedia of Color Science and Technology**. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2015. p. 1–7. DOI: 10.1007/978-3-642-27851-8\_11-1. Disponível em: [http://link.springer.com/10.1007/978-3-642-27851-8\\_11-1](http://link.springer.com/10.1007/978-3-642-27851-8_11-1).

LUSA, Agência. **Quadro “O Grito” de Munch foi alvo escolhido por três ativistas no museu de Oslo**. 2022. Disponível em: <https://observador.pt/2022/11/11/quadro-o-grito-de-munch-foi-alvo-escolhido-por-tres-ativistas-no-museu-de-oslo/>. Acesso em: 6 abr. 2023.

MACHADO, Iran F.; SILVIA, Silvia F. 500 years of mining in Brazil: A brief review. **Resources Policy**, [S. l.], v. 27, n. 1, p. 9–24, 2001. DOI: 10.1016/S0301-4207(01)00004-6.

MAEKAWA, Shin; ELERT, Kersin. **The use of oxygen-free environments in the control of museum insect pests**. Los Angeles: The Getty Conservation Institute, 2003.

MARTINS, Renata Maria de Almeida. **Tintas da terra, tintas do Reino: Arquitetura e Arte nas missões jesuíticas do Grão-Pará (1653-1759)**. 2009. Tese (Doutorado em História e Fundamentos da Arquitetura e do Urbanismo) - Faculdade de Arquitetura e Urbanismo, Universidade de São Paulo, São Paulo, [S. l.], 2009. DOI: 10.1590/s1981-81222011000300014.

MASSOUL, M. Constant De. **A treatise on the art of painting and the composition of colour**. London: T. Baylis, 1797.

MAWE, John. Travels in the interior of Brazil. *In*: **The quarterly review: march & june**. VII ed. London: C. Roworth, Bell-yard, Temple-bar, 1812. p. 342–356.

MENDES, Isolda C.; PARMA, Mônica G.; OLIVEIRA, Matheus B.; FELIX, Valter; PIMENTA, André; FREITAS, Renato P. Pigmentos sobre papel: a materialidade como ferramenta para a história da arte e conservação. *In*: VI ESCOLA BRASILEIRA DE ARQUEOMETRIA E CIÊNCIAS APLICADAS AO PATRIMÔNIO 2022, Londrina-Paraná. **Anais [...]**. Londrina-Paraná p. 45–50. Disponível em: <http://www.uel.br/eventos/ebrarq/>.

MENDES, Isolda M. C. **Relatório de Análises Científicas de Materiais da Capela de Nossa Senhora das Mercês em Bento Rodrigues**. Belo Horizonte, MG, 2017.

MENDES, Isolda Maria de Castro. **Relatório técnico: Pigmentos sobre papel: a materialidade como ferramenta da história da arte e conservação**. Belo Horizonte, MG,

2023.

MENDES, Isolda Maria de Castro. **Materiais usados no douramento e nas pinturas.** , 2025.

MILIANI, C.; ROSI, F.; BORGIA, I.; BENEDETTI, P.; BRUNETTI, B. G.; SGAMELLOTTI, A. Fiber-optic Fourier transform mid-infrared reflectance spectroscopy: A suitable technique for in Situ studies of mural paintings. **Applied Spectroscopy**, [S. l.], v. 61, n. 3, p. 293–299, 2007. DOI: 10.1366/000370207780220840.

MILIANI, Costanza; ROSI, Francesca; BRUNETTI, Brunetto Giovanni; SGAMELLOTTI, Antonio. In situ noninvasive study of artworks: The MOLAB multitechnique approach. **Accounts of Chemical Research**, [S. l.], v. 43, n. 6, p. 728–738, 2010. DOI: 10.1021/ar100010t.

MORESI, Claudina M. D. **Estudos dos materiais pictóricos da principal obra do mestre Ataíde.** 1988. Instituto de Ciências Exatas, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, [S. l.], 1988.

MORETTI, Giulia; GERVAIS, Claire. Raman spectroscopy of the photosensitive pigment Prussian blue. **Journal of Raman Spectroscopy**, [S. l.], v. 49, n. 7, p. 1198–1204, 2018. DOI: 10.1002/jrs.5366.

MOUNIER, A. et al. Red and blue colours on 18th–19th century Japanese woodblock prints: In situ analyses by spectrofluorimetry and complementary non-invasive spectroscopic methods. **Microchemical Journal**, [S. l.], v. 140, n. August 2017, p. 129–141, 2018. DOI: 10.1016/j.microc.2018.04.023. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.microc.2018.04.023>.

MUEHLETHALER, Cyril; LEONA, Marco; LOMBARDI, John R. **Review of Surface Enhanced Raman Scattering Applications in Forensic Science.** **Analytical Chemistry**American Chemical Society, , 2016. DOI: 10.1021/acs.analchem.5b04131.

MULVEY, Patricia A. Black Brothers and Sisters: membership in the black lay brotherhoods of colonial Brazil. **Luso-Brazilian Review**, [S. l.], v. 17, n. 2, p. 253–279, 1980.

MUÑOZ, María José Piernas; MARTÍNEZ, Elizabeth Castilllo. Prussian Blue and Its Analogues. Structure, Characterization and Applications. *In: Prussian Blue Based Batteries.* [s.l.] : Springer, Cham, 2018. p. 9–22. DOI: 10.1007/978-3-319-91488-6\_2. Disponível em: [http://link.springer.com/10.1007/978-3-319-91488-6\\_2](http://link.springer.com/10.1007/978-3-319-91488-6_2).

NARDELLI, Francesca; MARTINI, Francesca; LEE, Judith; LLUVEARS-TENORIO, Anna; LA NASA, Jacopo; DUCE, Celia; ORMSBY, Bronwyn; GEPPI, Marco; BONADUCE, Ilaria. The stability of paintings and the molecular structure of the oil paint polymeric network. **Scientific Reports**, [S. l.], v. 11, n. 1, p. 14202, 2021. DOI: 10.1038/s41598-021-93268-8. Disponível em: <https://www.nature.com/articles/s41598-021-93268-8>.

NARITOMI, Joana; SOARES, Rodrigo R.; ASSUNÇÃO, Juliano J. Institutional development and colonial heritage within Brazil. **Journal of Economic History**, [S. l.], v. 72, n. 2, p. 393–422, 2012. DOI: 10.1017/S0022050712000071.

NAYEBI, Behnam; NIAVOL, Kasra Pourrostami; NAYEBI, Behzad; KIM, Soo Young; NAM, Ki Tae; JANG, Ho Won; VARMA, Rajender S.; SHOKOUHIMEHR, Mohammadreza. Prussian blue-based nanostructured materials: Catalytic applications for environmental remediation and energy conversion. **Molecular Catalysis**, [S. l.], v. 514, p. 111835, 2021. DOI: 10.1016/j.mcat.2021.111835. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S2468823121004521>.

NEVES, Lúcia Maria Bastos Pereira Das. **A missão artística francesa**. 2015.

NEVIN, Austin; OSTICOLI, Iacopo; ANGLOS, Demetrios; BURNSTOCK, Aviva; CATHER, Sharon; CASTELLUCCI, Emilio. The analysis of naturally and artificially aged protein-based paint media using Raman spectroscopy combined with Principal Component Analysis. **Journal of Raman Spectroscopy**, [S. l.], v. 39, n. 8, p. 993–1000, 2008. DOI: 10.1002/jrs.1951.

NODARI, Luca; RICCIARDI, Paola. Non - invasive identification of paint binders in illuminated manuscripts by ER - FTIR spectroscopy : a systematic study of the influence of different pigments on the binders ' characteristic spectral features. **Heritage Science**, [S. l.], p. 1–13, 2019. DOI: 10.1186/s40494-019-0249-y. Disponível em: <https://doi.org/10.1186/s40494-019-0249-y>.

O Azul da Prússia. **Navigator**, Rio de Janeiro, n. Edição especial, p. 71–72, 2008.

OSTICOLI, I.; MENCAGLIA, A. A.; SIANO, S. Temperature-controlled portable Raman spectroscopy of photothermally sensitive pigments. **Sensors and Actuators, B: Chemical**, [S. l.], v. 238, p. 772–778, 2017. DOI: 10.1016/j.snb.2016.07.104.

PARMA, Mônica Grôppo. **Estudo do livro de compromisso da Irmandade de Nossa Senhora do Rosário dos Pretos da Matriz de Nossa Senhora do Pilar de Vila Rica (1750) com base em métodos físicos e análise de antigos tratados de pintura**. 2021. 124 f. Dissertação (Mestrado em Química) - Departamento de Química, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, [S. l.], 2021.

PARMA, Mônica Grôppo et al. Desvendando Manteau Rouge através da técnica de MA-XRF. In: VI ESCOLA BRASILEIRA DE ARQUEOMETRIA E CIÊNCIAS APLICADAS AO PATRIMÔNIO 2022, Londrina-Paraná. **Anais [...]**. Londrina-Paraná p. 32–36. Disponível em: <http://www.uel.br/eventos/ebrarq/>.

PARMA, Mônica Grôppo et al. Probing creation process of paintings from Tarsila do Amaral (1886–1973) by MA-XRF and differential X-ray attenuation. **Radiation Physics and Chemistry**, [S. l.], v. 212, n. December 2022, 2023. DOI: 10.1016/j.radphyschem.2023.111191.

PARMA, Mônica Grôppo; BERALDO, Heloisa; MENDES, Isolda De Castro. Study of a Brazilian manuscript from the 18th century : Physicochemical identification of inks compositions and elucidation of painting techniques. **Journal of Cultural Heritage**, [S. l.], v. 59, p. 113–119, 2023. DOI: 10.1016/j.culher.2022.11.012.

PARMA, Mônica Grôppo; MENDES, Isolda Maria de Castro; BERALDO, Heloísa de Oliveira. Análise por EDXRF de pergaminho do século XVIII : ferramenta para a conservação e restauração do documento. In: ANAIS DA 43ª REUNIÃO ANUAL VIRTUAL DA SBQ, 2020, Campinas. **Anais [...]**. Campinas: Galoá, 2020.

PATACA, Ermelinda Moutinho. **Terra, água e ar nas viagens científicas portuguesas (1755-1808)**. 2006. Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Geociências, [S. l.], 2006.

PEDERSOLI, José Luiz; ANATOMARCHI, Catherine; MICHALSKI, Stefan. **Guia de gestão de riscos para o patrimônio museológico. Tradução de José Luiz Pedersoli Jr.** [s.l.] : IBERMUSEUS, ICCROM, 2017.

PEREIRA, Marcelo O. et al. Investigating counterfeiting of an artwork by XRF, SEM-EDS,

FTIR and synchrotron radiation induced MA-XRF at LNLS-BRAZIL. **Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, [S. l.], v. 246, 2021. DOI: 10.1016/j.saa.2020.118925.

PEREIRA, Márcio Mota. **Saber e Honra: a trajetória do naturalista luso-brasileiro Joaquim Veloso de Miranda e as pesquisas em História Natural na Capitania de Minas Gerais (1746-1816)**. 2018. Universidade Federal de Minas Gerais, Faculdade de Filosofia e Ciências Humanas, [S. l.], 2018.

PÉREZ-ALONSO, Maite; CASTRO, Kepa; MADARIAGA, Juan Manuel. Investigation of degradation mechanisms by portable Raman spectroscopy and thermodynamic speciation: The wall painting of Santa María de Lemoniz (Basque Country, North of Spain). **Analytica Chimica Acta**, [S. l.], v. 571, n. 1, p. 121–128, 2006. DOI: 10.1016/j.aca.2006.04.049.

PERINO, Gustavo. A obra de arte frente ao perito: a falsificação na história da arte – 1<sup>a</sup>. Parte. **Revista Restauro**, [S. l.], v. 4, n. 8, 2020. Disponível em: <https://revistarestauro.com.br/a-obra-de-arte-frente-ao-perito-a-falsificacao-na-historia-da-arte/>.

PIERNAS-MUÑOZ, María José; CASTILLO-MARTÍNEZ, Elizabeth; BONDARCHUK, Oleksandr; ARMAND, Michel; ROJO, Teófilo. Higher voltage plateau cubic Prussian White for Na-ion batteries. **Journal of Power Sources**, [S. l.], v. 324, p. 766–773, 2016. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2016.05.050.

PIMENTA, André et al. EXEMPLIFICANDO O USO DO MACRO MAPEAMENTO ELEMENTAR POR XRF (MA-XRF) NA INVESTIGAÇÃO FORENSE DE OBRAS DE ARTE. **Química Nova**, [S. l.], 2021. DOI: 10.21577/0100-4042.20170826.

PORTUGAL, Consulado geral da sahida e entrada na caza da India. **Pauta e Alvará de sua confirmação do consulado geral da sahida, e entrada na casa da índia [...] que ha de ter principio no primeiro de Janeiro do anno de 1744**. Lisboa: Officina Typografica, 1785.

POURBAIX, Marcel. **Atlas of electrochemical equilibria in aqueous solutions**. 2. ed. Houston, Texas, USA and Brussels: NACE International and Cebelcor, 1974.

PRADO JR., Caio. **História Econômica do Brasil**. São Paulo: Brasiliense, 2008.

PRATI, S.; ROSI, F.; SCIUTTO, G.; OLIVERI, P.; CATELLI, E.; MILIANI, C.; MAZZEO, R. Evaluation of the effect of different paint cross section preparation methods on the performances of Fourier transformed infrared microscopy in total reflection mode. **Microchemical Journal**, [S. l.], v. 110, p. 314–319, 2013. DOI: 10.1016/j.microc.2013.04.016. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.microc.2013.04.016>.

PRIME, R. Bruce; BAIR, Harvey E.; VYAZOVKIN, Sergey; GALLAGHER, Patrick K.; RIGA, Alan. Thermogravimetric Analysis (TGA). In: **Thermal Analysis of Polymers**. [s.l.] : Wiley, 2009. p. 241–317. DOI: 10.1002/9780470423837.ch3. Disponível em: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/9780470423837.ch3>.

PUGLIERI, Thiago Sevilhano; MADDEN, Odile; ANDRADE, Gustavo F. S. SHINERS in cultural heritage: Can SHINERS spectra always be compared with normal Raman spectra? A study of alizarin and its adsorption in the silicon dioxide shell. **Journal of Raman Spectroscopy**, [S. l.], v. 52, n. 8, p. 1406–1417, 2021. DOI: 10.1002/jrs.6172.

REIKO, Meguro; YOSHIYA, Asano; ODAGIRI, Saori; LI, Chengtai; IWATSUKI, Hiroyasu;

- SHOUMURA, Kazuhiko. Nonheme-iron histochemistry for light end electorn microscopy: a historical, theoretical and technical review. **Archives of Histology and Cytology**, [S. l.], v. 70, n. 1, p. 1–19, 2007.
- REUS, Suzanne; DE SOTTO BASTOS, Elena; VAN BOMMEL, Maarten R.; VAN DEN BERG, Klaas Jan. Investigation of 19th and early 20th century Prussian blue production methods and their influence on the pigment composition and properties. **Dyes and Pigments**, [S. l.], v. 225, p. 112093, 2024. DOI: 10.1016/j.dyepig.2024.112093. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S014372082400158X>.
- RICCI, Marilena; TROMBETTA, Elisa; CASTELLUCCI, Emilio; BECUCCI, Maurizio. On the SERS quantitative determination of organic dyes. **Journal of Raman Spectroscopy**, [S. l.], v. 49, n. 6, p. 997–1005, 2018. DOI: 10.1002/jrs.5335.
- RIO, Bom Dia. **Operação Sol Poente: polícia procura foragidos suspeitos de participação em golpe milionário contra idosa**. 2023. Disponível em: <https://g1.globo.com/rj/rio-de-janeiro/noticia/2022/08/11/operacao-sol-poente-policia-procura-foragidos-suspeitos-de-participacao-em-golpe-milionario-contra-idosa.ghtml>. Acesso em: 6 abr. 2023.
- ROBIN, Melvin B. The Color and Electronic Configurations of Prussian Blue. **Inorganic Chemistry**, [S. l.], v. 1, n. 2, p. 337–342, 1962. DOI: 10.1021/ic50002a028. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ic50002a028>.
- ROBIN, Melvin B.; DAY, Peter. Mixed Valence Chemistry-A Survey and Classification. **Advances in Inorganic Chemistry and Radiochemistry**, [S. l.], v. 10, n. C, p. 247–422, 1968. DOI: 10.1016/S0065-2792(08)60179-X.
- ROCHA, Reginaldo C.; TOMA, Henrique E. Transferência de elétrons em sistemas inorgânicos de valência mista. **Química Nova**, [S. l.], v. 25, n. 4, p. 624–638, 2002. DOI: 10.1590/s0100-40422002000400018.
- ROHILLA, Sunil; LAL, Bhajan; SUNDER, Shyam; AGHAMKAR, P.; KUMAR, S.; AGGARWAL, A. Synthesis of Fe<sub>4</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>]<sub>3</sub>·14H<sub>2</sub>O Nanopowder by Co-Precipitation Technique and Effect of Heat Treatment. **Acta Physica Polonica A**, [S. l.], v. 118, n. 4, p. 696–700, 2010. DOI: 10.12693/APhysPolA.118.696. Disponível em: <http://przyrbwn.icm.edu.pl/APP/PDF/118/a118z4p30.pdf>.
- ROSI, Francesca; CARTECHINI, Laura; SALI, Diego; MILIANI, Costanza. Recent trends in the application of Fourier Transform Infrared (FT-IR) spectroscopy in Heritage Science: from micro- to non-invasive FT-IR. In: **Physical Sciences Reviews**. Berlin, Boston: De Gruyter, 2019. p. 121–150. DOI: <https://doi.org/10.1515/9783110457537-006>.
- ROSI, Francesca; DAVERI, Alessia; MORETTI, Patrizia; BRUNETTI, Brunetto G.; MILIANI, Costanza. Interpretation of mid and near-infrared reflection properties of synthetic polymer paints for the non-invasive assessment of binding media in twentieth-century pictorial artworks. **Microchemical Journal**, [S. l.], v. 124, p. 898–908, 2016. DOI: 10.1016/j.microc.2015.08.019. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.microc.2015.08.019>.
- ROSSI, Gabriel. **Quartzitos e metaconglomerados auríferos da sequência da serra da Boa Vista, borda leste do Quadrilátero Ferrífero, MG, Brasil**. 2010. Universidade de São Paulo, Instituto de Geociências, [S. l.], 2010.
- ROTH, Klaus. Berliner Blau – Entdecker und Verräter. **Chemie in unserer Zeit**, [S. l.], v. 56,

n. 1, p. 34–49, 2021. DOI: 10.1002/ciuz.202100033. Disponível em: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/ciuz.202100033>.

ROWE, Sophie. The Effect of Insect Fumigation by Anoxia on Textiles Dyed with Prussian Blue. **Studies in Conservation**, [S. l.], v. 49, n. 4, p. 259, 2004. DOI: 10.2307/25487702. Disponível em: <https://www.jstor.org/stable/10.2307/25487702?origin=crossref>.

SAKURAI, Kenji; MIZUSAWA, Mari. X-ray diffraction imaging of anatase and rutile. **Analytical Chemistry**, [S. l.], v. 82, n. 9, p. 3519–3522, 2010. DOI: 10.1021/ac9024126.

SALA, Oswaldo. **Fundamentos da espectroscopia Raman e no infravermelho**. São Paulo: Editora da Universidade Estadual Paulista, 1996.

SALDANHA, José Mendes. Breve tratado de miniatura. **Jornal de Coimbra**, [S. l.], n. XXVIII–XXXII, 1814.

SAMAIN, Louise; GILBERT, Bernard; GRANDJEAN, Fernande; LONG, Gary J.; STRIVAY, David. Redox reactions in Prussian blue containing paint layers as a result of light exposure. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, [S. l.], v. 28, n. 4, p. 524–535, 2013. a. DOI: 10.1039/c3ja30359d.

SAMAIN, Louise; GRANDJEAN, Fernande; LONG, Gary J.; MARTINETTO, Pauline; BORDET, Pierre; SANYOVA, Jana; STRIVAY, David. Synthesis and fading of eighteenth-century Prussian blue pigments: A combined study by spectroscopic and diffractive techniques using laboratory and synchrotron radiation sources. **Journal of Synchrotron Radiation**, [S. l.], v. 20, n. 3, p. 460–473, 2013. b. DOI: 10.1107/S0909049513004585.

SAMAIN, Louise; GRANDJEAN, Fernande; LONG, Gary J.; MARTINETTO, Pauline; BORDET, Pierre; STRIVAY, David. Relationship between the synthesis of Prussian blue pigments, their color, physical properties, and their behavior in paint layers. **Journal of Physical Chemistry C**, [S. l.], v. 117, n. 19, p. 9693–9712, 2013. c. DOI: 10.1021/jp3111327.

SANTANA, Nilvânia de Souza. O Rio de Janeiro oitocentista sob a perspectiva do Correio Mercantil. **Contraponto**, Teresina, v. 10, n. 2, p. 187–207, 2021.

SAUNDERS, David; KIRBY, Jo. Light-Induced Damage: Investigating the Reciprocity Principle. In: ICOM COMMITTEE FOR CONSERVATION 11TH TRIENNIAL MEETING 1996, Edinburgh. **Anais** [...]. Edinburgh

SAUNDERS, David; KIRBY, Jo. A comparison of light-accelerated ageing regimes in some galleries and museums. **The Conservator**, [S. l.], v. 25, n. 1, p. 95–104, 2001. DOI: 10.1080/01410096.2001.9995168.

SCHREINER, Manfred; MELCHER, Michael; UHLIR, Katharina. Scanning electron microscopy and energy dispersive analysis: applications in the field of cultural heritage. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, [S. l.], v. 387, n. 3, p. 737–747, 2007. DOI: 10.1007/s00216-006-0718-5. Disponível em: <http://link.springer.com/10.1007/s00216-006-0718-5>.

SCIUTTO, G.; FRIZZI, T.; CATELLI, E.; ARESI, N.; PRATI, S.; ALBERTI, R.; MAZZEO, R. From macro to micro: An advanced macro X-ray fluorescence (MA-XRF) imaging approach for the study of painted surfaces. **Microchemical Journal**, [S. l.], v. 137, p. 277–284, 2018. DOI: 10.1016/j.microc.2017.11.003.

SEABRA, Vicente Coelho De. **Elementos de Chimica**. Coimbra: Na real officina da Universide, 1788.

**Secrets concernant les arts et métiers**. Tomo 2 ed. Paris: Chez Bossange & Compagnie, Libraires & Commissionnaires, 1791.

SENADO, Agência. **Imagens mostram ataques aos palácios dos três Poderes em Brasília**. 2023.

SHAW, Peter. **Chemical lectures, publickly read at London, in the years 1731 and 1732; and since at Scarborough, in 1733; for the improvement of arts, trades, and natural philosophy**. London: J. Shuckburgh, 1734.

SHEN, Qingming; JIANG, Jingyi; FAN, Mengxing; LIU, Shilei; WANG, Lianhui; FAN, Quli; HUANG, Wei. Prussian blue hollow nanostructures: Sacrificial template synthesis and application in hydrogen peroxide sensing. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, [S. l.], v. 712, p. 132–138, 2014. DOI: 10.1016/j.jelechem.2013.11.008.

SHKATULOV, A. I.; HOUBEN, J.; FISCHER, H.; HUININK, H. P. Stabilization of K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> in vermiculite for thermochemical energy storage. **Renewable Energy**, [S. l.], v. 150, p. 990–1000, 2020. DOI: 10.1016/j.renene.2019.11.119. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0960148119318130>.

SILVEIRA, Paula; FALCADE, Tiago. Applications of energy dispersive X-ray fluorescence technique in metallic cultural heritage studies. **Journal of Cultural Heritage**, [S. l.], v. 57, p. 243–255, 2022. DOI: 10.1016/j.culher.2022.09.008. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.culher.2022.09.008>.

SOLÉ, V. A.; PAPILLON, E.; COTTE, M.; WALTER, Ph; SUSINI, J. A multiplatform code for the analysis of energy-dispersive X-ray fluorescence spectra. **Spectrochimica Acta - Part B Atomic Spectroscopy**, [S. l.], v. 62, n. 1, p. 63–68, 2007. DOI: 10.1016/j.sab.2006.12.002.

STAHLII, Georgii Ernesti. **Experimenta, obsrevationes, animadversiones, CCC Numero, Chymicae et physicae**. Berolini.

STOKES, George G. XXX. On the Change of Refrangibility of Light. **Phil. Trans. R. Soc. of London**, [S. l.], v. 142, p. 463–562, 1852.

STUART, Barbara. **Analytical Techniques in Materials Conservation**. England: John Wiley & Sons, Ltd, 2007.

SUYATI, Linda; FADILAH NUR, Intan Dian; WIDODO, Didik Setiyo; GUNAWAN; RAHMANTO, W. H. Electrosynthesis of Al(OH)<sub>3</sub> by Al(s)|KCl(aq)||KCl(s)|C(s) system. **IOP Conference Series: Materials Science and Engineering**, [S. l.], v. 509, p. 012066, 2019. DOI: 10.1088/1757-899X/509/1/012066. Disponível em: <https://iopscience.iop.org/article/10.1088/1757-899X/509/1/012066>.

TELLES, Vicente Coelho de Seabra Silva. **Nomenclatura chimica, portugueza, franceza, e latina à que de adjunta o systema de caracteres chimicos adaptados a esta nomenclatura**. Lisboa: Typographia Chalcographica, Typoplastica e Litteraria do Arco do Cego, 1801.

THAUMATURGO, Nilton; LIARTH, R. S.; OLIVEIRA, Aline P.; MAYER, Rafael; PARMA, Mônica G.; PIMENTA, André R.; FREITAS, Renato P. “Operação Sol Poente”: avaliação das obras de Tarsila do Amaral recuperadas pela Polícia Civil/RJ. **Revista**

**Brasileira de Criminalística**, [S. l.], v. 13, n. 1, p. 47–57, 2024. DOI: 10.15260/rbc.v13i1.745.

THAUMATURGO, Nilton et al. Forensic analysis of Brazilian paintings of the 20th century by physicochemical techniques. **SSRN Electronic Journal**, [S. l.], n. November, 2022. DOI: 10.2139/ssrn.4114581.

THOMPSON, Lewis. N° I. Preparation of Prussian Blue. **Transactions of the Society, Instituted at London, for the Encouragement of Arts, Manufactures, and Commerce**, [S. l.], v. 52, n. I, p. 24–27, 1837.

UDVARDI, Beatrix; KOVÁCS, István J.; FANCSIK, Tamás; KÓNYA, Péter; BÁTORI, Miklósné; STERCEL, Ferenc; FALUS, György; SZALAI, Zoltán. Effects of Particle Size on the Attenuated Total Reflection Spectrum of Minerals. **Applied Spectroscopy**, [S. l.], v. 71, n. 6, p. 1157–1168, 2017. DOI: 10.1177/0003702816670914. Disponível em: <http://journals.sagepub.com/doi/10.1177/0003702816670914>.

VAN DER SNICKT, Geert; LEGRAND, Stijn; SLAMA, Ina; VAN ZUIEN, Eva; GRUBER, Gerlinde; VAN DER STIGHELEN, Katlijne; KLAASSEN, Lizet; OBERTHALER, Elke; JANSSENS, Koen. In situ macro X-ray fluorescence (MA-XRF) scanning as a non-invasive tool to probe for subsurface modifications in paintings by P.P. Rubens. **Microchemical Journal**, [S. l.], v. 138, p. 238–245, 2018. DOI: 10.1016/j.microc.2018.01.019.

VANDELLI, Domingos. Varias observações de Chimica, e Historia natural, Flor de anil, ou azul da Prussia fossil das Minas geraes. In: **Memorias da Academia Real de Sciencias de Lisboa**. [s.l: s.n.].

VANDENABEELE, P.; CASTRO, K.; HARGREAVES, M.; MOENS, L.; MADARIAGA, J. M.; EDWARDS, H. G. M. Comparative study of mobile Raman instrumentation for art analysis. **Analytica Chimica Acta**, [S. l.], v. 588, n. 1, p. 108–116, 2007. DOI: 10.1016/j.aca.2007.01.082.

VANDENABEELE, Peter; DONAIS, Mary Kate. Mobile spectroscopic instrumentation in archaeometry research. **Applied Spectroscopy**, [S. l.], v. 70, n. 1, p. 27–41, 2016. DOI: 10.1177/0003702815611063.

VELLOSO, Fr. José Marianno da Conceição. **Alografia dos alkalis fixos vegetal ou potassa**. Lisboa: Officina de Simão Thaddeo Ferreira, 1798.

VELOSO, Bethania Reis. **Tecnologia de construção de livros de compromisso das Irmandades Religiosas em Minas Gerais no século XIX**. 2017. Universidade Federal de Minas Gerais, [S. l.], 2017.

VETTER, Wilfried; SCHREINER, Manfred. Characterization of Pigment-Binding Media Systems - Comparison of Non-invasive In-situ Reflection FTIR with Transmission FTIR Microscopy. [S. l.], n. January 2018, 2017. DOI: 10.1002/chemv.201600066.

VIANNA, Letícia C. R. Patrimônio imaterial. In: GRIECO, Bettina; TEIXEIRA, Luciano; THOMPSON, Analucia (org.). **Dicionário IPHAN de Patrimônio Cultural**. 2. ed. Rio de Janeiro, Brasília: IPHAN/DAF/Copedoc, 2016.

VIEIRA, Pedro Antonio. A inserção do “Brasil” nos quadros da economia-mundo capitalista no período 1550-c.1800: uma tentativa de demonstração empírica através da cadeia mercantil do açúcar. **Economia e Sociedade**, [S. l.], v. 19, n. 3(40), p. 499–527, 2010.

VOGEL, Arthur Israel. **Química analítica qualitativa**. 5. ed. São Paulo: Editora Mestre Jou, 1981.

WALKER, Joan; HODGKINS, Robyn; BERRIE, Barbara. On the Surface: Reflectance FTIR Spectroscopy in Cultural Heritage Research. **Microscopy and Microanalysis**, [S. l.], v. 27, n. S1, p. 2800–2804, 2021. DOI: 10.1017/s1431927621009806.

WARE, Mike. Prussian blue: Artists' pigment and chemists' sponge. **Journal of Chemical Education**, [S. l.], v. 85, n. 5, 2008. DOI: 10.1021/ed085p612.

WEBER, J. A. **Chemische Erfahrungen bey meinem und andderen Fabriken in Deutschland**. Neuwied: Johann Ludwig Bebra, 1793.

WOODWARD, John. Præparatio cærulei prussiæ ex germaniâ missa ad Johannem Woodward, M. D. Prof. Med. Gresh. R. S. S. **Phil Trans R Soc London**, [S. l.], v. 33, n. 381, p. 15–17, 1724. Disponível em: <https://royalsocietypublishing.org/doi/pdf/10.1098/rstl.1724.0005>.

WU, Feng; MISRA, Manjusri; MOHANTY, Amar K. Challenges and new opportunities on barrier performance of biodegradable polymers for sustainable packaging. **Progress in Polymer Science**, [S. l.], v. 117, p. 101395, 2021. DOI: 10.1016/j.progpolymsci.2021.101395. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0079670021000423>.

YAMANE, Kazuyuki; SATO, Hiroyuki; ICHIKAWA, Yukio; SUNAGAWA, Kazuhiko; SHIGAKI, Yoshiki. Development of an industrial production technology for high-molecular-weight polyglycolic acid. **Polymer Journal**, [S. l.], v. 46, n. 11, p. 769–775, 2014. DOI: 10.1038/pj.2014.69. Disponível em: <https://www.nature.com/articles/pj201469>.

YOUNGS, Ian. **Van Gogh's Sunflowers back on display after oil protesters threw soup on it**. 2022.

ZAKARIA, Mohamed B.; CHIKYOW, Toyohiro. Recent advances in Prussian blue and Prussian blue analogues: synthesis and thermal treatments. **Coordination Chemistry Reviews**, [S. l.], v. 352, p. 328–345, 2017. DOI: 10.1016/j.ccr.2017.09.014.

ZAMBIAZI, Priscilla J. et al. Electrocatalytic water oxidation reaction promoted by cobalt-Prussian blue and its thermal decomposition product under mild conditions. **Dalton Transactions**, [S. l.], v. 49, n. 45, p. 16488–16497, 2020. DOI: 10.1039/d0dt02220a.

ZORN, Christian; KAMINSKI, Nando. Temperature–humidity–bias testing on insulated-gate bipolartransistor modules – failure modes and acceleration due to high voltage. **IET Power Electronics**, [S. l.], v. 8, n. 12, p. 2329–2335, 2015. DOI: 10.1049/iet-pel.2015.0031. Disponível em: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1049/iet-pel.2015.0031>.

## APÊNDICES

## APÊNDICE A – Sínteses do azul da Prússia no século XVIII

---

*Præparatio cærulei prussiaci ex germaniâ missa – Johannem Woodward (1724)*

---

**Texto original:**

“ Tartari crudi & Nitri crudi Siccati ad ziiii. Pulverisentur minutissime, & commisceantur, deinde admoto ígneo carbone detonentur, & habebis Salis Tartati extemporanei ziiii. Dum adhuc calidum est hoc Sal, pulverisetur subtilissime, & addantur sanguinis Bovini probe exsiccati & subtiliss. pulv. ziiii. Hæc, bene mixta, indantur crucibulo, ut tertia pars vacua sit; imposito dein opérculo igni committatur, & circumdetur crucibulum carbonibus, ut sensim ardescat, & matéria fine præpropera accensione flammam concipiat & ignescat. In hoc ignis gradu teneatur matéria, donec flamma & accensio remittat; augeatur demum ignis, ut valve candeat materia, & parum flammæ e crucibulum, & materiam mortario ingestam leviter contere, & ad manus habeto aquæ ferventissimæ pluvialis libras 4 ponderis civilis, cui materiam, adhuc ferventem, immittas, & per semihoræ spatium coque; decoctum per linteum coletur, & matéria remanens nigra, aquæ portioni denuo affusa, igni iterum apponatur, coquatur, & percoletur; id quod eousque continuandum, donec falfedo & acrimonia omnis e matéria sit elixiviata, & aqua redeat insipida. Humores amnes in linteo & matéria resíduos, fortiter exprime, & ubi singula in unum colligeris, igni iterum committe, & ad remanentiam 4 librarum evapora, & ulterior usui ferva, sub. No. I.

“ Porro Vitrioli Anglici ad albedinem leviter calcinati zi. solvatur in Aquæ pluvial: zvi. filtretur per chartam & signetur: No. 2.

“ Denique Aluminis crudi zviii. Solvatur in libris 4. aquæ ferventissimæ ad omnimodam Aluminis consumptionem, hoc rite peracto, adjunge solutionem Vitrioli sub No. 2. affervatam, quæ ex igne fervens ingeratur ollæ satis magnæ & amplæ, & cum lixivio No. I. feorsim bene fervefacto, combinetur. Fiet ex continenti magna ebullitio, & apparebit color viridis montani seu chrysocollæ; effundatur alternis vicibus, durante ebullitione, ex uno vase in aliud, qua cessante, quieti committe. Tum linteo insinuetur, ut aquositas transeat, color vero in linteo remaneat, si igitur nihil humiditatis amplius distillet, cum spathula lignæ linteo in ollam novam minorem remove; superfunde postea spiritus salis comm. ziii. & statim apparebit color cæruleus pulcherrimus: quæ probe mixta per noctem quiescant, quo facto aquæ pluvialis magna quantitas addatur, in gyrum moveatur spathula, & posteaquam resedit matéria, aqua decantetur, & recens aqua superfundatur, & eousque labor reiteretur, donec omnis acrimonia fit desumpta, & aqua insipida desluat; hoc pacto præcipitatum tuum summè cæruleum linteo expanso ingere, ut aqua distillet, sensimq; color calore leni exficetur ufui.

“ Calcinatió magni momenti est in hoc opere, nam color cyaneus & cæruleus obscurus ortum fuum thahit a calcinatione levi, mediocri, & forti sanguinis arefacti cum sale Tartari, & inde diversitas coloris.

“ Lixivia ferventissima uno eodemque festinatissimo actu sunt confundenda.”

---

---

**Tradução de João Totaro:**

Quatro onças de tártaro cru e quatro onças de nitro cru seco devem ser finamente pulverizadas e misturadas, detonadas [ignificadas] com carvão e terá quatro onças de álcali extemporâneo [improvisado, repentino]. Enquanto o sal estiver quente, deve ser finamente pulverizado e acrescido a quatro onças de sangue bovino seco e finamente cominuído.

Esses (compostos) bem misturados são colocados num crucíbulo ao volume de dois terços; depois de fechado com tampa, o recipiente deve ser levado ao fogo, cercado de carvão de modo que se aqueça gradualmente e o conteúdo queime sem explosões violentas. O material deve ser mantido nesse fogo [a oferta estável de calor] até que as chamas e as emissões [de gases?] arrefeçam. O fogo é em seguida aumentado (e assim mantido) até que o material brilhe intensamente e poucas chamas emanem do crucíbulo. Este deve então ser retirado do fogo e o material de seu interior deve ser cuidadosamente cominuído num almofariz; tenham-se à mão quatro libras de água (de chuva) fervente, às quais se lance o pó [obtido no almofariz] ainda quente, e leva [a mistura] a ferver pelo intervalo de meia hora; o decocto deve ser apurado em filtro [de linho] e o material negro remanescente, lançado em quantidade adicional de água a ser novamente submetida ao fogo, cozido (fervida) e filtrado; desse modo deve-se continuar até que toda a salsugem e acidez tenha sido removida e a água esteja insípida.

No linho, espreme bem todo o líquido e os resíduos do material e quando tiveres recolhido tudo, leva novamente ao fogo e reduz até restarem quatro libras e reserva, sob [a identificação de] número 1, para uso posterior.

Uma onça de vitríolo verde suavemente calcinado até a alvura deve ser dissolvido em seis onças de água (de chuva); passe-se através de filtro de papel e designe-se como número 2.

Tomem-se oito onças de alúmen cru. Deve(m) ser dissolvida(s) em quatro libras de água fervente até que se consuma completamente o alúmen, após o que acrescenta a solução de vitríolo [marcada sob o] número 2 fervida, a qual do fogo é tirada a ferver e colocada em recipiente de grande capacidade e combinada com o lixívio [marcado sob o] número 1 fervido. Haverá desse conteúdo grande efervescência e surgirá a cor verde montanha ou de crisocola; [o conteúdo] deve ser vertido alternadamente de um recipiente a outro enquanto ferver, após o que é deixado a descansar. Então deve ser passado através de um filtro [de linho], de modo que o líquido o atravesse e o material colorido fique retido; quando não mais houver líquido a passar, remove [o material retido] do linho com uma espátula de madeira para um novo recipiente menor; acrescenta então duas ou três onças de espírito de sal comum e súbito surge um pigmento de belíssimo azul: o qual deve ser homogeneizado e deixado descansar pela noite, após o que a grandes quantidades de água [de chuva] é adicionado, movendo-se a espátula em círculos, e posteriormente deixa-se o material em repouso, para que a água seja decantada, e seja acrescentada outra quantidade de água, e o [mesmo] procedimento seja conduzido novamente, até que todo o amargor seja removido, e a água [daí] recolhida esteja insípida; feito isso, teu precipitado de intenso azul transfere a uma peça de linho esticada, para que a água destile gradualmente e faz com que o pigmento seja seco sob calor brando. A calcinação é o passo importante nesse procedimento, pois o pigmento ciano [é de] tom azul segundo a calcinação do sangue seco com sal de tártaro seja ligeira, moderada ou forte, no que resulta diversidade de cores. Os lixiviados em alta fervura devem ser misturados rapidamente um ao outro.

---

**Texto original (p. 78):**

“ *The Prussian blue may be prepared in perfection by the following process. Take of blood any quantity; and evaporate it to perfect dryness. Of this dry blood, powdered, take six pounds, and of the best pearl-ashes two pounds: mix them well together in a glass or stone mortar; and then put the mixt matter into large crucibles or earthen-pots; and calcine it in the furnace described, p. 22; the top of the crucible or pot being covered with a tile, or other such convenient thing, but not luted. The calcination should be continued, so long as any flame appears to issue from the matter; or rather till it become very slender and blue; for if the fire be very strong, a small flame would arise for a very long time. When the matter has been sufficiently calcined, take the vessels which contain it out of the fire; and, as quickly as possible, throw it into two or three gallons of water; and, as it soaks there, break it with a wooden spatula, that no lumps may remain. Put it then in a proper tin-vessel, and boil it for the space of three quarters of an hour or more; and filter it while hot through paper in the tin cullenders described, p. 27; and pass some water through the filter when it is run dry, to wash out the remainder of the lixivium of the blood and pearl-ashes; the earth remaining in the filter may be then thrown away. In the mean time, dissolve of clean alum four pounds, and of green vitriol or copperas two pounds, in three gallons of water. Add this solution gradually to the filtered lixivium, so long as any effervescence appear to arise on the mixture; but when no ebullition or ferment follows the admixture, cease to put in more. Let the mixture then stand at rest, and a green powder will be precipitated: from which, when it has thoroughly subsided, the clear part of the fluid must be poured off, and fresh water put in its place, and stirred well about with the green powder; and, after a proper time of settling, poured off like the first. Take then of spirit of salt double the weight of the green vitriol which was contained in the quantity of solution of vitriol and alum added to the lixivium, which will soon turn the green matter to a blue colour; and, after some time, add a proper quantity of water, and wash the colour in the same manner, as has been directed for lake, ζc.; and when properly washed, proceed in the same manner to dry it in lumps of convenient size.*”

**Tradução:**

O azul da Prússia pode ser preparado com perfeição pelo seguinte processo. Pegue qualquer quantidade de sangue; e evapore-a até a secura perfeita. Deste sangue seco, em pó, pegue seis libras, e das melhores cinzas de pérolas duas libras: misture-as bem em um vidro ou almofariz de pedra; e então coloque a matéria misturada em grandes cadinhos ou potes de barro; e calcine isso no forno descrito, p. 22; o topo do cadinho ou pote sendo coberto com uma telha, ou outra coisa conveniente, mas não cimentada. A calcinação deve continuar, desde que qualquer chama pareça sair da matéria; ou melhor, até que se torne muito fino e azul; pois se o fogo for muito forte, uma pequena chama surgirá por muito tempo. Quando a matéria estiver suficientemente calcinada, retire do fogo os recipientes que a contêm; e, o mais rápido possível, jogue-o em dois ou três galões de água; e, enquanto estiver de molho, quebre-o com uma espátula de madeira, para que não fiquem grumos. Coloque-o então em um recipiente de estanho/latão adequado e ferva-o pelo espaço de três quartos de hora ou mais; e filtre-o ainda quente através de papel nos coadores de estanho descritos, pág. 27; e passe um pouco de água pelo filtro quando estiver seco, para lavar o restante da lixívia do sangue e das cinzas de pérolas; a terra restante no

---

filtro pode então ser jogada fora. Nesse meio tempo, dissolva quatro libras de alume limpo, e de vitríolo verde ou cobre, duas libras, em três galões de água. Adicionar esta solução aos poucos à lixívia filtrada, até que apareça alguma efervescência na mistura; mas quando não houver ebulição ou fermento após a mistura, pare de colocar mais, deixe a mistura repousar e um pó verde será precipitado: do qual, quando tiver diminuído completamente, a parte clara do fluido deve ser derramada e água fresca colocada em seu lugar, e mexida bem com o pó verde; e, após um tempo adequado de assentamento, derrame como o primeiro. Pegue então espírito de sal o dobro do peso de vitríolo verde que estava contido na quantidade de solução de vitríolo e alume adicionada à lixívia, que logo transformará a matéria verde em uma cor azul; e, depois de algum tempo, adicione uma quantidade adequada de água e lave a tinta da mesma maneira, conforme indicado para a laca, ζc.; e quando devidamente lavado, proceder da mesma forma para secá-lo em pedaços de tamanho conveniente.”

---

*The Handmaid to the Arts Teaching* – Robert Dossie (1758), v.2

**Texto original (p. 424):**

*“The original recipe for the making Prussian blue, as published by Dr. Woodward.*

*“Take any quantity of blood, and evaporate it do dryness, continuing the heat till it become “black, but avoiding the burning any part of it to ashes. Powder the dry matter, and mix “it thoroughly with an equal weight of pearl-ashes, and calcine the mixture in an iron pot “or crucible, on which a cover is put. The calcination must be continued so long as the “matter emits any flame, the fire being raised to a considerable degree of heat at the end “of the operation, and the matter must be then powdered, and put, while yet hot, into “twelve times its weight of water, which must be again set on fire to boil for the space of “three quarters of an hour, or more. The fluid must then be filtered off through a thin “flannel bag, from the part remaining undissolved; through which remaining part fresh “water should be passed, before it be taken out of the filtering bag, to extract as much as “possible of the solution; and the water, thus passed through, should be added to the “quantity before filtered; after which, what is retained in the bag bay be thrown away. In “the meantime a solution should be made of allum and copperas calcined to whiteness, in “the proportion of two pounds of the allum, and two ounces of the calcined vitriol, to each “pound of the pearl-ashes used with the blood, which solution must be made by boiling “the allum and copperas in five times their weight of water, and then filtering them “through flannel or paper, where great nicety is required. When the solution of the allum “and copperas is thus prepared, it must be added to the lixivium filtered off from the “calcined blood and pearl-ashes, from which mixture, the precipitation of a blackish “green matter will soon ensue. After the precipitated matter has subsided to the botton of “the vessel, and the fluid appears clear over it, separate it from the green sediment, first “by pouring off all that will run clear out of the vessel, and afterwards by straining off the “remainder, and the put the green matter again into a vessel that will contain as much “fluid as it was before mixt with. Add spirit of salt to it afterwards, in the proportion of “six ounces to every pound of the pearl-ashes used, and the green matter will then soon “appear to be converted into a beautiful blue. Water must then be added to wash off the “spirit of salt, which must be renewed several times till it come off perfectly sweet, and “the last quantity must then be strained off, and the blue sediment dried in lumps of a*

---

---

*“moderate size. The produce will be about three ounces for every pound of the pearl-ashes employed.”*

*This recipe was omitted in the first part of this work for want of room, and another inserted, where the proportions of the ingredients are more accurately adapted to each other, in order to make a saving in the expence. But this recipe will produce an equally fine colour, and if the produce be desired to be made either of a lighter or darker hue, it may be done by increasing the proportion of the pearl-ashes to the blood to give a lighter kind, or the spirit of salt to the pearl-ashes to give a deeper kind; but the quantity will in the latter case be proportionably diminished.*

*The straining or filtering the lixivium through flannel is not so good a method as the doing it through paper, especially where the colour is wanted of a very great brightness and purity, and the water is best separated from the great sediment first produced, and afterwards from the blue one by the same means; but in these cases a fine linen cloth much worn, though whole, should be laid over the paper. The colour, when reduced to a proper consistence, may be laid on chalk-stones to dry, and a moderate heat may be also used for greater expedition, when required; but great care should be taken not to burn the matter. The calcination may be performed in a reverberatory furnace, such as is used by the chymists, or in the furnace where metals are melted; for the crucible or pot containing the matter may either be surrounded by the coals, or placed over them, provided a sufficient heat be given to it. But where larger quantities are to be calcined, they may be very cheaply and commodiously managed in the potters or tobacco-pipe-makers furnaces, being put into them along with the earthen ware and pipes. And if the calcined matter in such case cannot be conveniently necessary, if the matter be well powdered afterwards, before it be put into the water.”*

---

**Tradução:**

A receita original para fazer azul da Prússia, publicada pelo Dr. Woodward.

"Tome qualquer quantidade de sangue e evapore-o até a secura, continuando o calor até que fique preto, mas evitando queimar qualquer parte dele em cinzas. Polvilhe a matéria seca e misture-a completamente com um peso igual de cinzas de pérola, e calcinar a mistura em panela ou cadinho de ferro, sobre o qual é colocada uma tampa. A calcinação deve ser continuada enquanto a matéria emitir alguma chama, sendo o fogo elevado a um grau considerável de calor ao final da operação, e a matéria deve ser então pulverizada e colocada, ainda quente, em doze vezes seu peso de água, que deve ser novamente levada ao fogo para ferver pelo espaço de três quartos de hora ou mais, filtrada através de um saco de flanela fino, da parte não dissolvida; por onde a parte restante deve passar água fresca, antes de ser retirada do saco filtrante para extrair o máximo possível da solução; e a água, assim passada, deve ser adicionado à quantidade antes da filtragem; depois disso, o que estiver retido pode ser jogado fora. Nesse meio tempo, uma solução deve ser feita de alúmen e cobre, calcinados até a brancura, na proporção de duas libras de alúmen e duas onças de vitríolo calcinado, para cada libra de cinzas peroladas usadas com o sangue, cuja solução deve ser feito fervendo o alúmen e o cobre em cinco vezes o seu peso de água, e depois filtrando-os através de flanela ou papel, onde é necessário grande cuidado. Quando a solução de alúmen e cobre é assim preparada, ela deve ser adicionada ao lixívo filtrado do sangue calcinado e das cinzas peroladas, da qual, mistura, ocorrerá a precipitação de uma matéria verde-escura. Depois que a matéria precipitada tiver baixado para o fundo do vaso e o fluido parecer claro sobre ele, separe-o do sedimento verde,

---

---

primeiro despejando tudo o que escorrer do vaso e depois queimando o restante. e, em seguida, coloque a matéria verde novamente em um recipiente que conterà tanto fluido quanto antes da mistura. Adicione espírito de sal a ele depois, na proporção de seis onças para cada libra de cinzas peroladas usadas, e a matéria verde logo parecerá ser convertida em um belo azul. Em seguida, deve-se acrescentar água para lavar o espírito do sal, que deve ser renovado várias vezes até ficar persistentemente doce, e a última quantidade deve ser filtrada e o sedimento azul seco em pedaços de tamanho moderado. A produção será de cerca de três onças para cada libra de cinzas peroladas empregadas.”

Esta receita foi omitida na primeira parte deste trabalho por falta de espaço, e inserida outra, onde as proporções dos ingredientes se adaptam com maior precisão entre si, de forma a poupar nos gastos. Mas esta receita produzirá uma cor igualmente fina, e se o produto for preparado para ser feito de um tom mais claro ou mais escuro, isso pode ser feito aumentando a proporção das cinzas da pérola para o sangue para dar um tipo mais claro, ou o espírito de sal às cinzas da pérola para dar um tipo mais profundo; mas a quantidade será, neste último caso, proporcionalmente diminuída.

A filtração ou coagem do lixívio através de flanela não é um método tão bom quanto fazê-lo através de papel, especialmente onde a cor é desejada com um brilho e pureza muito grandes, e a água é mais bem separada do grande sedimento produzido primeiro, e depois do azul pelos mesmos meios; mas nesses casos um pano de linho fino muito gasto, embora inteiro, deve ser colocado sobre o papel. A cor, quando reduzida a uma consistência adequada, pode ser colocada em pedras de giz para secar, e um calor moderado também pode ser usado para maior expedição, quando necessário; mas muito cuidado deve ser tomado para não queimar a matéria. A calcinação pode ser realizada em um forno reverberatório, como o usado pelos químicos, ou no forno onde os metais são derretidos; pois o cadinho ou pote contendo a matéria pode ser cercado pelas brasas ou colocado sobre elas, desde que um calor suficiente seja dado a ele. Mas onde quantidades maiores devem ser calcinadas, elas podem ser muito baratas e cômodas, administradas nos fornos dos oleiros ou fabricantes de cachimbos de tabaco, sendo colocadas neles junto com a louça de barro e os cachimbos. E se a matéria calcinada em tal caso não puder ser convenientemente necessária, se a matéria for bem pulverizada depois, antes de ser colocada na água.

---

## APÊNDICE B – Técnicas de análises físico-químicas: referencial teórico

### Fluorescência de raios X por dispersão de energia (EDXRF)

A técnica de EDXRF possui caráter elementar e é uma técnica não destrutiva (podendo ser também não invasiva) de análise, tendo seu uso bastante difundido na área do patrimônio cultural como, por exemplo, para identificação da composição de artefatos arqueológicos, pigmentos usados em quadros, papéis de parede e manuscritos históricos (CASTRO et al., 2013; MOUNIER et al., 2018; PARMA; MENDES; BERALDO, 2020; SILVEIRA; FALCADE, 2022). O desenvolvimento de equipamentos portáteis de EDXRF a partir da década de 70 também favoreceu o uso dessa técnica para a realização de análises *in situ*, evitando o deslocamento das obras (CANEVA; FERRETTI, 2000; GIGANTE; CESAREO, 1998).

O termo fluorescência foi usado pela primeira vez em 1852 por George Stokes (1819-1903) em seu artigo *On the change of refrangibility of light*:

*In false dispersion, which is merely a phenomenon of reflexion, the dispersed light has of course the same refrangibility as the incident light. In true dispersion heterogeneous dispersed light arises from a homogeneous beam incident on the body by which the dispersion is produced.*

*27. In those bodies, whether solid or liquid, which possess in a high degree the power of internal dispersion, the colour thence arising may be seen by exposing the body to ordinary daylight, looking at it in such a direction that the regularly reflected light does not enter the eye, and excluding transmitted light by placing a piece of black cloth or velvet behind, or by some similar contrivance. It has been usual to speak of the colour so exhibited as displayed by reflexion. As however the cause now appears to be so very different from ordinary reflexion, it seems objectionable to continue to use that term without qualification, and I shall accordingly speak of the phenomenon as dispersive reflexion\*. Thus dispersive reflexion is nothing more than internal dispersion considered as viewed in a particular way.*

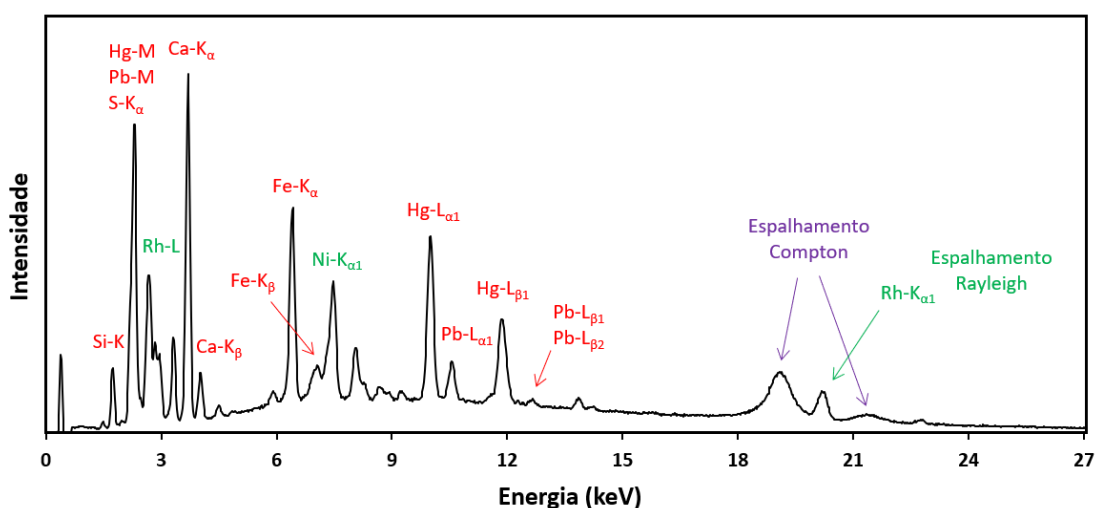
*\*I confess I do not like this term (dispersive reflexion). I am almost inclined to coin a word, and call the appearance fluorescence from fluor-spar, as the analogous term opalescence is derived from the name of the mineral (opal). (STOKES, 1852).*

Esse fenômeno ocorre quando a radiação emitida apresenta menor energia do que a radiação incidente na amostra (HARRIS; BERTOLUCCI, 1989; STOKES, 1852). Quando a radiação incidente se encontra na faixa dos raios X, eventos de nível atômico, como o efeito fotoelétrico, podem ocorrer, propiciando decaimentos de elétrons de um estado excitado para estados de menor energia. Nesses processos de decaimento são emitidas radiações chamadas de raios X característicos dos átomos constituintes da amostra (LIFSHIN; SNYDER, 1999).

Os equipamentos de EDXRF mais comuns não são capazes de detectar elementos de baixo número atômico ( $Z \leq 10$ ), não sendo, portanto, possível a identificação direta de compostos orgânicos através desta técnica. Apesar da baixa sensibilidade de detecção, elementos leves como o sódio ( $Z = 11$ ), o magnésio ( $Z = 12$ ) e o alumínio ( $Z = 13$ ) podem ser observados nos espectros de fluorescência. A sensibilidade dos equipamentos varia com as condições de medida, como corrente e tensão, utilização de vácuo ou de gás hélio e a fonte de energia empregada. No caso do uso fontes de elétrons e luz síncrotron, elementos a partir do carbono ( $Z = 6$ ) podem ser identificados (LIFSHIN; SNYDER, 1999; SILVEIRA; FALCADE, 2022; STUART, 2007).

Na Figura B1 é mostrado um exemplo de espectro de EDXRF obtido com um equipamento portátil. Em vermelho estão identificados picos de elementos característicos da amostra; e em verde, de componentes do equipamento como a fonte (tubo de ródio), colimadores de níquel e detector de silício (*silicon drift detector*). Como esses elementos também podem estar presentes nas amostras um cuidado extra para a determinação correta destes elementos é necessário. Os picos marcados em violeta são devido ao espalhamento *Compton* sofrido pelo ródio. Outros eventos como ocorrência de picos “soma”, pico escape e sobreposição de linhas espectrais de diferentes elementos também podem ser observados as vezes nos espectros.

**Figura B1.** Espectro de EDXRF em escala linear do “Livro de Compromisso da Irmandade de Nossa Senhora do Rosário dos Pretos da Matriz de Nossa Senhora do Pilar de Vila Rica” (1750).

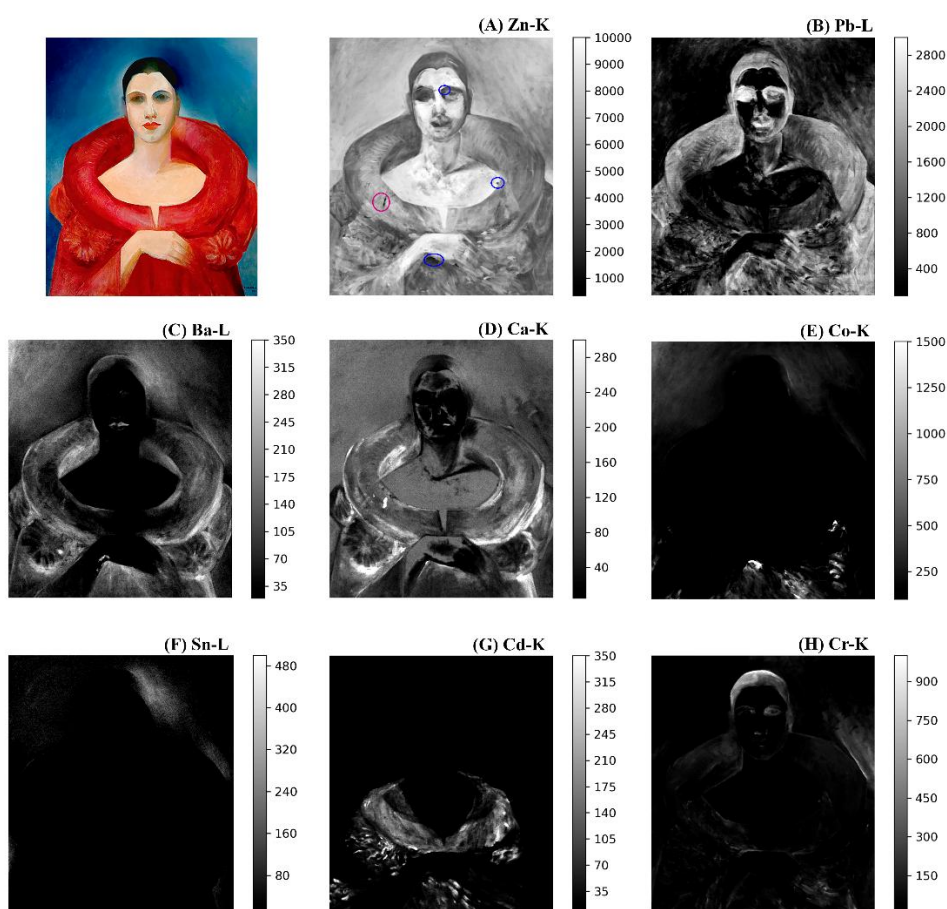


Fonte: a autora, 2025.

### Macro mapeamento por fluorescência de raios X (MA-XRF)

Uma técnica de análise por fluorescência de raios X por dispersão de energia que tem propiciado um novo entendimento sobre a materialidade de obras do patrimônio cultural é o macro mapeamento (MA-XRF) (ALFELD; DE VIGUERIE, 2017; PEREIRA et al., 2021; SCIUTTO et al., 2018; VAN DER SNICKT et al., 2018). Nessa técnica são obtidos milhares de espectros XRF de áreas diminutas criando, através de softwares, imagens elementares em escala de cinza de cada elemento identificado na área estudada. No caso da pesquisa de obras do patrimônio, as imagens geradas permitem um olhar mais amplo sobre a obra, expondo pontos de restauro, áreas de retoques, arrependimento, permitindo a inferência de pigmentos e a realização de correlações entre mapas elementares, facilitando a interpretação dos resultados em comparação com a EDXRF (MENDES et al., 2022; VAN DER SNICKT et al., 2018). Um exemplo desses resultados é mostrado na Figura B2.

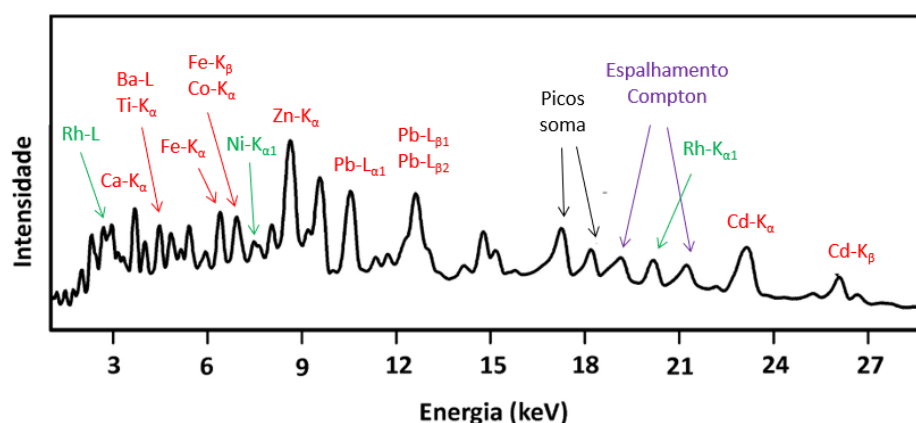
**Figura B2.** Mapas elementares da obra “Autorretrato (*Manteau Rouge*)”, de Tarsila do Amaral (1923).



Fonte: (PARMA et al., 2023).

Na técnica de MA-XRF são adquiridos espectros pixel a pixel à medida que a obra é mapeada, gerando um espectro soma, a exemplo do mostrado na Figura B3. Este espectro corresponde ao somatório de todos os espectros de XRF coletados durante a análise. Assim como no espectro de EDXRF de uma única área, no espectro soma aparecem os picos característicos dos elementos que compõem a obra, e picos de espalhamento *Compton*, picos de elementos constituintes do equipamento e picos soma. Nas Figuras B1 e B3 estes picos são apresentados com as mesmas cores para facilitar a comparação entre os espectros gerados pelas duas técnicas.

**Figura B3.** Espectro soma em escala logarítmica de um cubo de dados de MA-XRF da obra “Autorretrato (*Manteau Rouge*)”, de Tarsila do Amaral (1923).



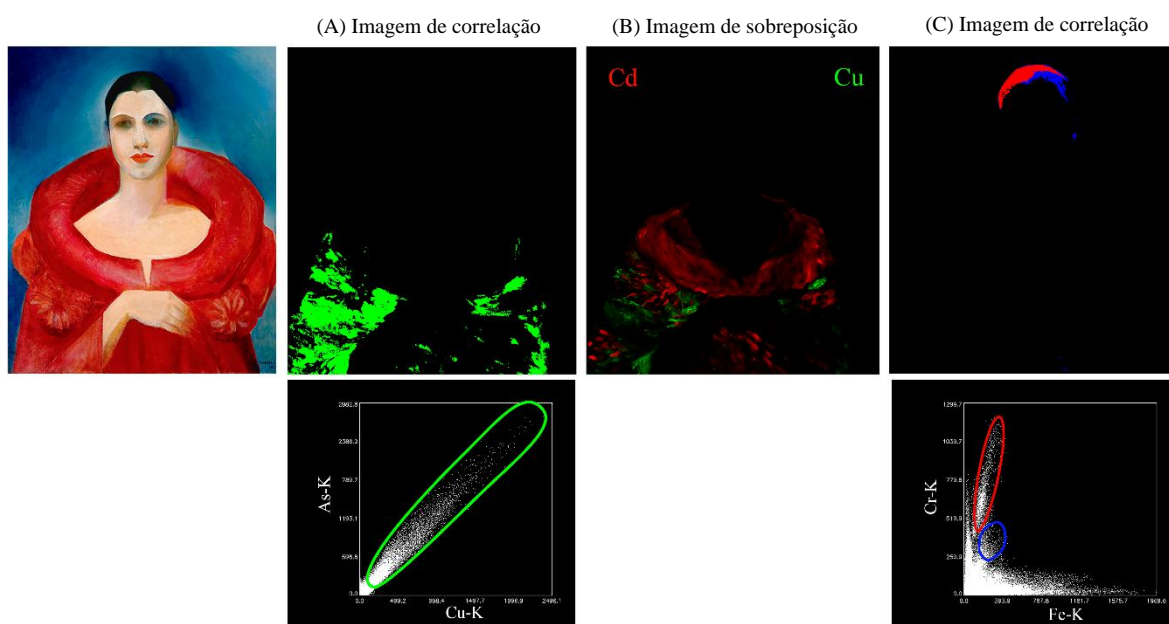
Fonte: a autora, 2025.

Ao final da análise de macro mapeamento, o equipamento gera um cubo de dados em que é realizado um processo de *fitting* capaz de fornecer imagens da distribuição dos elementos químicos na obra (Figura B2). A menor área integrada do pico de um elemento presente no espectro de XRF corresponde ao menor valor de intensidade de um pixel, associado à cor preta, enquanto a maior área integrada do pico corresponde ao maior valor de intensidade de um pixel, exibindo a cor branca (FREITAS et al., 2019; PIMENTA et al., 2021).

Para uma interpretação correta dos mapas elementares é necessário levar em consideração a ocorrência de picos soma, sobreposições de linhas espectrais de diferentes elementos químicos e a presença de pigmentos contendo elementos com alto número atômico. Estes eventos podem influenciar a variação da escala de cinza e, conseqüentemente, mascarar e/ou sugerir erroneamente a presença de algum elemento químico.

Gráficos de correlações entre mapas elementares podem ser plotados gerando imagens de falsa cor (Figura B4), promovendo novas interpretações. Cada ponto do gráfico de correlação corresponde a um espectro de XRF coletado em um pixel da imagem de distribuição dos elementos. Grupos de pontos podem ser marcados no gráfico com diferentes cores, sendo possível fazer com que esses respectivos pontos também sejam marcados no mapa elementar, criando assim uma imagem de falsa cor da correlação desejada. Uma discussão mais detalhada dos resultados obtidos da obra “Autorretrato (*Manteau Rouge*)”, de Tarsila do Amaral (1923) se encontra nos trabalhos realizados por nosso grupo de pesquisa e referenciados aqui (PARMA et al., 2022, 2023).

**Figura B4.** Imagens de falsa cor, gráficos de correlação e imagem de sobreposição da obra “Autorretrato (*Manteau Rouge*)”.



Fonte: a autora, 2025.

### Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

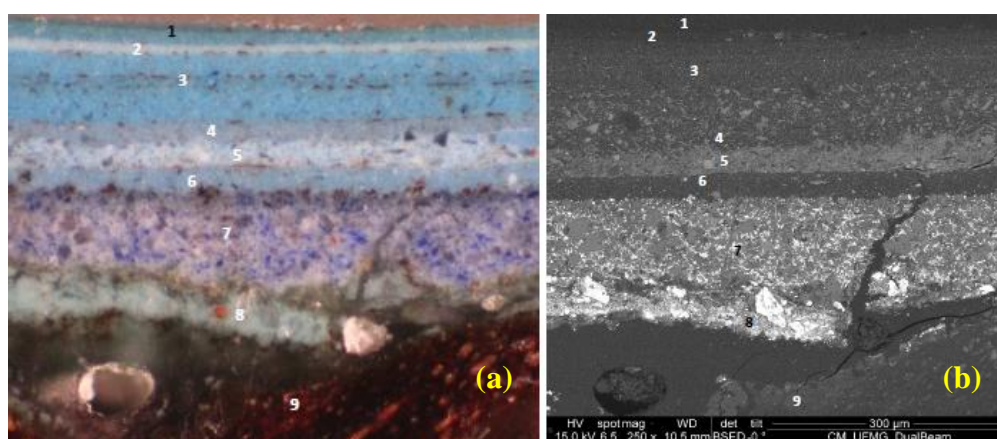
Na microscopia eletrônica de varredura a amostra analisada é irradiada por um feixe de elétrons, fazendo com que durante esse processo de interação ocorrem diversos eventos físicos. Na técnica de MEV são utilizados detectores capazes de coletar sinais de emissão de elétrons secundários (SE) e elétrons retro espalhados (BSE). Quando um detector de raios X característicos é acoplado ao equipamento de MEV, a técnica recebe o nome de microscopia eletrônica de varredura acoplada com a microanálise de energia dispersiva de raios X (MEV-

EDS), sendo capaz de fornecer informações sobre a constituição elementar e a distribuição dos elementos químicos na amostra (GOLDSTEIN et al., 2003).

Informações sobre a topografia da amostra podem ser fornecidas pelos elétrons secundários (elétrons que sofrem espalhamento inelástico) de baixa energia (~2-5 eV). Os elétrons retro espalhados (elétrons espalhados elasticamente) possuem energia acima de 50 eV e fornecem imagens de composição baseado na variação do número atômico dos elementos presentes na amostra. Elementos com maior número atômico são capazes de retro espalhar uma maior quantidade de elétrons, exibindo uma coloração mais clara e brilhante, ao passo que elementos mais leves exibem coloração escuras na imagem gerada (GOLDSTEIN et al., 2003).

A MEV começou a ser aplicada para análises de obras do patrimônio cultural principalmente a partir da segunda metade do séc. XX (BURNSTOCK; JONES, 2000; SCHREINER; MELCHER; UHLIR, 2007). Essa é uma técnica de análise invasiva, mas não destrutiva, sendo necessária retirada de amostra. O preparado é realizado aderindo a amostra sobre uma superfície condutora, como a fita de carbono. Dependendo da condição de análise (alto vácuo), ainda pode ser realizada a deposição de uma superfície condutora sobre a amostra. Uma forma bastante utilizada para a investigação de repinturas em esculturas, retábulos e pinturas parietais, como as encontradas em igrejas históricas, é o preparo de amostra na forma de corte estratigráfico<sup>4</sup>. A análise por MEV do corte estratigráfico evidencia processos de construção e intervenção da obra, expondo desde a sua camada de tinta superficial até a sua base de preparação, como mostrado na Figura B5.

**Figura B5.** (a) Fotografia com microscópio de luz visível e (b) imagem de elétrons retro espalhados (MEV).



Fonte: adaptado de (Mendes, 2017).

<sup>4</sup> Seção transversal de um fragmento de amostra geralmente embutido em resina epóxi.

Outras possibilidades da técnica é a determinação da granulometria de um pigmento e a investigação da estrutura e morfologia de superfícies. Nesse caso, podem ser evidenciados defeitos e áreas deterioradas em objetos metálicos como esculturas e moedas antigas (BURNSTOCK; JONES, 2000; JUNIOR; ASEVEDO; BARBOSA, 2014), além de informações sobre técnicas de douramento (LE GAC et al., 2015). Para suportes de papel a MEV é útil para a identificação do seu material constituinte a partir da análise das fibras presentes na amostra, que apresentam diferentes formas e padrões. Processos de tratamento do papel e/ou indícios de sua fabricação também podem ser inferidos a partir de elementos chave identificados pela MEV-EDS (BICCHIERI et al., 2019).

### **Difração de raios X (DRX)**

A difração de raios X é uma técnica de análise não destrutiva e invasiva, pois necessita que haja retirada de uma quantidade expressiva de amostra, o que raramente é possível em obras do patrimônio cultural. Como forma de contornar esse entrave, atualmente tem surgido novos equipamentos que permitem análises *in situ* de forma não invasiva e não destrutiva baseados nesse mesmo princípio, a exemplo da micro difração de raios X (micro-DRX), a difração de raios X com luz síncrotron e o macro mapeamento por difração de raios X (MA-DRX) (DE MEYER et al., 2019; GONZALEZ et al., 2020; HIRAYAMA et al., 2018; JANSSENS et al., 2016).

O fenômeno da difração ocorre quando as ondas espalhadas por uma superfície sofrem interferências construtivas ou destrutivas umas com as outras. William L. Bragg (1890–1971) demonstrou que o processo de espalhamento responsável pela difração também pode ocorrer quando a radiação na região dos raios X interage com um material que contém uma estrutura cristalográfica definida. Nesse caso, os raios X são refletidos ao interagirem com os planos cristalográficos presentes na estrutura de um cristal. A distância entre esses planos pode ser calculada a partir da lei de Bragg (Equação B1), em que o ângulo da radiação incidente ( $\theta$ ) em um determinado comprimento de onda ( $\lambda$ ) está relacionado com a distância entre um conjunto de planos presentes no cristal ( $d$ ) (LIFSHIN; SNYDER, 1999).

$$n \cdot \lambda = 2d \cdot \sin\theta \quad (\text{Equação B1})$$

A partir da DRX é possível obter informações estruturais, como a distinção entre diferentes fases cristalinas de um composto e a composição de uma mistura complexa,

principalmente dos seus constituintes inorgânicos. Em análises de obras do patrimônio cultural essas informações são úteis para a identificação de minerais associados a pigmentos e para a determinação de fases cristalinas que apresentam diferentes estabilidades, como é o caso do pigmento vermelhão (HgS) e do branco de titânio (TiO<sub>2</sub>). Este último é comumente empregado como pigmento moderno e muito usado na área de conservação e restauração (CHARNOCK et al., 2003; SAKURAI; MIZUSAWA, 2010; STUART, 2007). Dependendo da fase do TiO<sub>2</sub> (anatásio e/ou rutilo) identificada é possível inferir datas e proveniência da tinta, visto que esse pigmento passou por diferentes processos de produção no início do séc. XX (FITZHUGH, 2012).

### **Espectroscopia Raman**

A espectroscopia Raman é uma técnica vibracional de caracterização que fornece informações estruturais de moléculas inorgânicas e orgânicas, tendo adquirido grande relevância na área do patrimônio cultural a partir da década de 70 (VANDENABEELE; DONAIS, 2016). Esta técnica é baseada no espalhamento da radiação que é incidida na amostra, sendo para isso utilizados laser monocromáticos na região do visível ( $\lambda = 457 \text{ nm}$ ,  $532 \text{ nm}$ ,  $633 \text{ nm}$  e  $785 \text{ nm}$ ) e do ultravioleta ( $\lambda = 1064 \text{ nm}$ ) (SALA, 1996). Um cuidado que se deve ter ao utilizar esse tipo de análise é em relação à escolha do laser, capaz de influenciar na forma do espectro obtido; e da sua potência, que pode causar danos reversíveis (MORETTI; GERVAIS, 2018) ou irreversíveis (BERTRAND et al., 2015) à amostra.

Assim como a técnica de DRX, a espectroscopia Raman é eficiente para a diferenciação de fases cristalográficas de um mesmo mineral. A técnica de espectroscopia Raman auxilia datações e autenticações de obras a partir da identificação de compostos anacrônicos à determinadas épocas (FARIA; PUGLIERI, 2016; GUTIÉRREZ-NEIRA et al., 2013; KOŠAŘOVÁ et al., 2016) e permite investigações de processos de alteração de aglutinantes (NEVIN et al., 2008) e processos de degradação de pigmentos (OSTICIOLI; MENCAGLIA; SIANO, 2017; PÉREZ-ALONSO; CASTRO; MADARIAGA, 2006).

Uma limitação dessa técnica que nas últimas décadas tem sido contornada com o emprego de nanopartículas de prata, ouro ou cobre aderidas à amostra, é a fluorescência na região do ultravioleta-visível dos compostos orgânicos (CONTI et al., 2020; MUEHLETHALER; LEONA; LOMBARDI, 2016; PUGLIERI; MADDEN; ANDRADE, 2021; RICCI et al., 2018). Além disso, muitas vezes é necessário a retirada de microamostras para que essa análise seja realizada, o que nem sempre é permitido em obras do patrimônio

cultural. Desse modo, a espectroscopia Raman é comumente empregada como uma técnica complementar às demais técnicas não destrutivas de análise, o que também é uma forma de contornar as suas limitações.

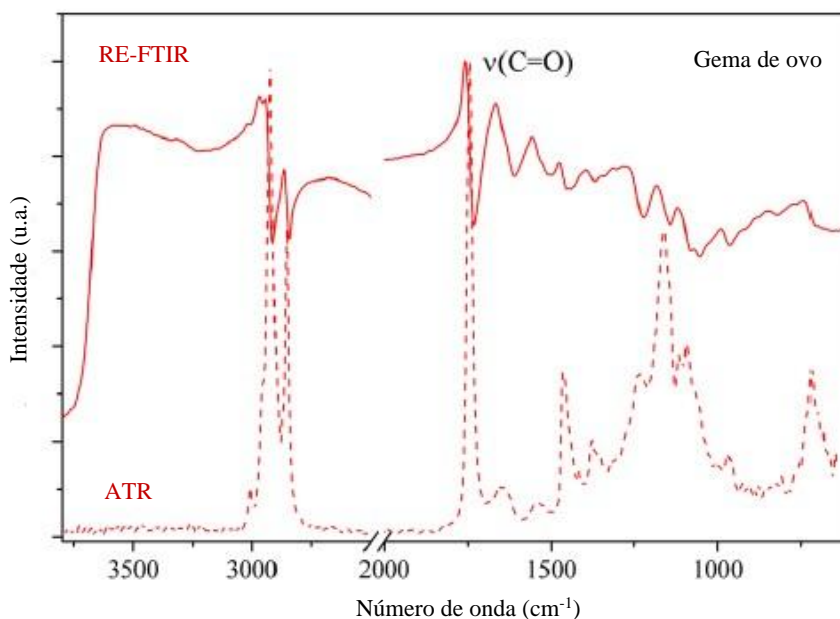
O desenvolvimento de equipamentos portáteis para análises *in situ* tem ganhado relevância nos últimos 20 anos (LAUWERS et al., 2014; VANDENABEELE; DONAIS, 2016). A obtenção de espectros de qualidade comparável aos obtidos pelo equipamento no laboratório ainda são um desafio, pois depende de uma série de fatores, como o ajuste de interferência da luz ambiente, estabilidade, resolução espectral, limite de detecção, relação sinal/ruído etc. (COLOMBAN, 2012; VANDENABEELE et al., 2007). Alguns equipamentos mais modernos de microscopia Raman permitem o mapeamento de pequenas áreas.

### **Espectroscopia no infravermelho**

Assim como o espalhamento de luz Raman, a espectroscopia no infravermelho é uma técnica vibracional e uma ferramenta muito utilizada para a identificação de materiais inorgânicos, como pigmentos; e de origem orgânica, como vernizes, aglutinantes e lacas (GRIFFITHS; HASETH, 2007). Os primeiros estudos, ainda rudimentares, sobre análises de obras de arte policromadas através dessa técnica datam do final de 1950 (CASADIO; TONIOLO, 2001). O desenvolvimento de equipamentos móveis de FTIR teve início nos anos 80, sendo que uma de suas primeiras aplicações para análise *in situ* de artefatos arqueológicos foi em 1990 (VANDENABEELE; DONAIS, 2016).

Um emprego mais efetivo do FTIR na área de análises do patrimônio cultural começou a partir da evolução de dispositivos que facilitaram o preparo de amostras, a exemplo do modo de refletância total atenuada (ATR) (PRATI et al., 2013). Além do ATR, outros modos comumente usados nessa área são os de transmissão e de refletância externa. Na Figura B6 é apresentado um comparativo dos espectros obtidos nos modos de ATR e refletância externa (RE).

**Figura B6.** Espectro no infravermelho nos modos ATR (linha pontilhada) e RE (linha contínua).



Fonte: adaptado de (NODARI; RICCIARDI, 2019).

Os espectros obtidos nos três modos muitas vezes diferem entre si, dificultando a comparação entre os seus resultados. Assim, para uma correta interpretação dos espectros é importante um conhecimento prévio da amostra analisada, como sua composição elementar, local de medida, histórico de restauro da obra etc. (WALKER; HODGKINS; BERRIE, 2021). Uma forma de auxiliar a interpretação dos espectros é a realização de padrões, utilização de banco de dados e a comparação com espectros relatados na literatura (INVERNIZZI et al., 2018; IZZO et al., 2020; ROSI et al., 2016; VETTER; SCHREINER, 2017).

No modo de refletância externa, os espectros normalmente abrangem as regiões do infravermelho médio (4000-400 cm<sup>-1</sup>) e infravermelho próximo (7000-4000 cm<sup>-1</sup>). O sinal coletado pelo equipamento de FTIR corresponde à radiação que é refletida pela superfície da amostra e apresenta contribuição das reflexões especular e difusa. Essa é uma desvantagem da técnica, pois impossibilita a aplicação de tratamentos matemáticos como o *Kramers-Kronig*. Sua vantagem é que a refletância externa é um tipo de análise não destrutiva e realizada *in situ* com equipamentos portáteis (ESTUPIÑÁN MÉNDEZ; ALLSCHER, 2022; MILIANI et al., 2010; WALKER; HODGKINS; BERRIE, 2021).

### **Análise termogravimétrica (TGA)**

A análise termogravimétrica é um método de caracterização de análise térmica baseada na alteração de massa sofrida por uma amostra à medida em que ela é submetida a altas temperaturas (até 2000 °C) a partir de uma rampa de aquecimento. Baseada em três parâmetros principais, massa, temperatura e tempo, a TGA é capaz de fornecer diversos tipos de informações, como grau de hidratação da amostra, padrão de decomposição térmica, estudos de transição de fases, estudos cinéticos, grau de absorção, dessorção e adsorção etc (BROWN, 2004; COATS; REDFERN, 1963; PRIME et al., 2009).

O equipamento de análise termogravimétrica é constituído de um forno que possui uma termobalança de precisão acoplada em um porta-amostra, normalmente cadinhos de alumina, onde se coloca a amostra a ser analisada. O ambiente de análise pode ocorrer sob atmosfera ambiente, atmosfera com gás inerte, atmosfera com gases, vácuo ou pressão controlada (BROWN, 2004; COATS; REDFERN, 1963).

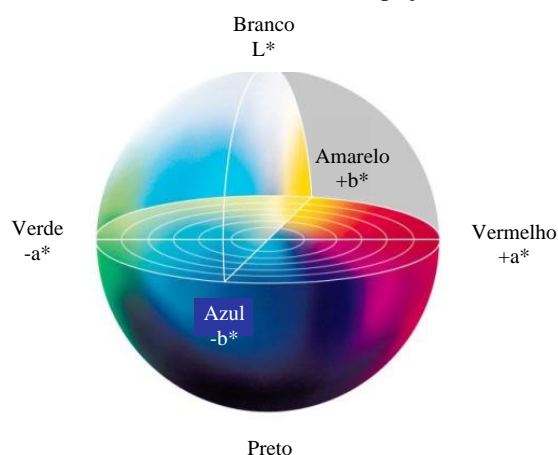
Os dados coletados a partir da análise são plotados em um gráfico de temperatura x massa (ou porcentagem de massa inicial), chamado de curva TGA. Através de métodos matemáticos contidos no *software* do equipamento, pode-se realizar a primeira derivada da curva TGA, obtendo-se a curva DTG. Essa curva apresenta pontos de inflexão obtidos a partir da derivação das inclinações presentes na curva TGA, correspondentes às perdas de massa (BROWN, 2004; COATS; REDFERN, 1963).

### **Colorimetria: espaço de cor CIE L\*a\*b\***

A percepção da cor pelo olho humano é de certo subjetiva. Na tentativa de criar uma forma objetiva de medição da cor, diferentes métodos matemáticos baseados em diversos sistemas de coordenadas começaram a surgir, como os sistemas XYZ, RGB, CYMK, L\*a\*b\* etc. Dentre esses, o L\*a\*b\* é o mais abrangente e preciso, não sofrendo interferência do material analisado e nem do dispositivo que está sendo usado na medida.

O espaço de cor L\*a\*b\* foi desenvolvido em 1976 pela *Commission Internationale de l'Eclairage* (CIE) e descreve a cor a partir de três parâmetros: L\*, correspondente à luminosidade; e a\* e b\*, que apresentam informações sobre a cromaticidade a partir das cores azul, amarelo, verde e vermelho. Esses parâmetros são representados em um sistema de coordenadas tridimensional, em que os eixos não se apresentam de forma linear (Figura B7) (CIE STANDARD, 2008; LUO, 2015).

**Figura B7.** Sistema de coordenadas do espaço de cor  $L^*a^*b^*$ .



Fonte: adaptado de [www.nixsensor.com/blog/measure-color-accuracy](http://www.nixsensor.com/blog/measure-color-accuracy). Acesso em 30 mar. 2024.

O parâmetro  $L^*$  pode variar de 0 (preto) a 100 (branco). Os parâmetros  $a^*$  e  $b^*$  se baseiam no modelo de cores opostas e variam entre valores positivos e negativos, a saber:  $+a^*$  (tendência para o vermelho) até  $-a^*$  (tendência para o verde);  $+b^*$  (tendência para o amarelo) até  $-b^*$  (tendência para o azul) (CIE STANDARD, 2008; LUO, 2015).

Diferenças entre quaisquer duas cores,  $\Delta E^*$ , dentro do sistema  $L^*a^*b^*$  podem ser obtidas tratando cada cor como um ponto dentro do sistema de coordenadas tridimensional, calculando assim a distância euclidiana entre eles a partir da fórmula mostrada na Equação B2 (CIE STANDARD, 2008; LUO, 2015). A exemplo de tintas, o valor de  $\Delta E$  é um indicativo do grau de esmaecimento dessas amostras quando submetidas a diferentes ambientes. De acordo com esse sistema de medidas, o olho humano normalmente é capaz de distinguir uma diferença de cor que apresenta valor de  $\Delta E^* > 3,0$ , enquanto valores de  $\Delta E^* < 1,0$  são imperceptíveis aos olhos dos seres humanos.

$$\Delta E^* = \sqrt{\Delta L^{*2} + \Delta a^{*2} + \Delta b^{*2}} \quad (\text{Equação B2})$$