

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CONSTRUÇÃO CIVIL

**ANÁLISE DE MISTURAS DE PIGMENTOS DE PINTURAS POLICROMADAS BARROCAS
ATRAVÉS DE ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO POR TRANSFORMADA DE
FOURIER**

Autor: Hugo Marlon da Silva Nascimento

Orientadora: Prof^a. Dr.-Ing. Augusta Cerceau Isaac Neta

Belo Horizonte
Dezembro/2019.

Hugo Marlon da Silva Nascimento

**ANÁLISE DE MISTURAS DE PIGMENTOS DE PINTURAS POLICROMADAS BARROCAS
ATRAVÉS DE ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO POR TRANSFORMADA DE
FOURIER**

Dissertação apresentada na Escola de Engenharia da Universidade Federal de Minas Gerais para obtenção do título de Mestre em Construção civil. Área de concentração: Tecnologia da Construção. Linha de pesquisa: Materiais de Construção Civil.

Orientadora: Prof^ª. Dr.-Ing. Augusta Cerceau Isaac Neta

Belo Horizonte

Escola de Engenharia da UFMG

2019

N244a Nascimento, Hugo Marlon da Silva.
Análise de misturas de pigmentos de pinturas policromadas barrocas através de espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier [recurso eletrônico] / Hugo Marlon da Silva Nascimento. – 2019.
1 recurso online (41 f. : il., color.) : pdf.

Orientadora: Augusta Cerceau Isaac Neta.

Dissertação (mestrado) – Universidade Federal de Minas Gerais, Escola de Engenharia.

Bibliografia: f.37-41.

Exigências do sistema: Adobe Acrobat Reader.

1. Construção civil - Teses. 2. Espectroscopia de infravermelho – Teses. 3. Cor na arte – Teses. 4. Ciência do Patrimônio – Teses.
I. Isaac Neta, Augusta Cerceau. II. Universidade Federal de Minas Gerais. Escola de Engenharia. III. Título.

CDU: 691(043)

Nº 197

ATA DA DEFESA DE DISSERTAÇÃO DE Mestrado EM CONSTRUÇÃO CIVIL do aluno HUGO MARLON DA SILVA NASCIMENTO

Às 09:30 horas do dia 06 do mês de dezembro de 2019, reuniu-se, na Escola de Engenharia da Universidade Federal de Minas Gerais - UFMG, a Comissão Examinadora de Dissertação de Mestrado, aprovada *ad referendum* pelo coordenador do Curso de Mestrado em Construção Civil para o exame final, o trabalho intitulado "ANÁLISE DE MISTURAS DE PIGMENTOS DE PINTURAS POLICROMADAS BARROCAS ATRAVÉS DE TÉCNICAS ESPECTROSCÓPICAS E DE IMAGEM", do aluno HUGO MARLON DA SILVA NASCIMENTO, requisito final para a obtenção do Grau de MESTRE EM CONSTRUÇÃO CIVIL na área de concentração: TECNOLOGIA NA CONSTRUÇÃO CIVIL. Abrindo a sessão, a Presidente da Comissão, **Profa. Dra. Augusta Cerceau Issac Neta**, após dar a conhecer aos presentes o teor das Normas Regulamentares do Trabalho Final, passou a palavra ao candidato para apresentação de seu trabalho. Seguiu-se a arguição pelos examinadores, com a respectiva defesa do candidato. Logo após, a Comissão se reuniu, sem a presença do candidato e do público, para julgamento e expedição do resultado. Foram atribuídas as seguintes indicações:

(Aprov./Repr.)

Profa. Dra. Augusta Ceceau Issac Neta – UFMG (Orientadora) Aprovado
Prof. Dr. Eduardo Henrique Martins Nunes – UFMG Aprovado
Prof. Dr. Francisco Moura Filho – UNIFEI/TABIRA Aprovado

Pelas indicações acima, o candidato foi considerado APROVADO porém algumas correções foram sugeridas, conforme pareceres em anexo, e o candidato terá o prazo máximo de 60 (sessenta) dias para efetuá-las e entregar a versão final da dissertação na Secretaria do Mestrado em Construção Civil.

O resultado foi comunicado publicamente ao candidato pelo Presidente da Comissão. Nada mais havendo a tratar, o Presidente encerrou a reunião e lavrou a presente ATA, que será assinada por todos os membros participantes da Comissão Examinadora. Belo Horizonte, 06/dezembro/2019.

Augusta Cerceau Issac Neta
Francisco Moura Filho
Eduardo Henrique Martins Nunes

Obs.: Este documento não terá validade sem a assinatura e carimbo da Coordenadora do CMCC.

Eduardo Chahud **Prof. Dr. Eduardo Chahud**
Coordenador do Mestrado
Prof. Dr. Eduardo Chahud em Construção Civil da E.E.UFMG
Coordenador do Curso de Mestrado em Construção Civil
EE.UFMG

AGRADECIMENTOS

Este trabalho não seria possível sem a contribuição da minha família. Em primeiro lugar, agradeço a minha mãe Janete Antônia que desde o meu nascimento faz um esforço fora do comum para que eu siga um caminho virtuoso, além do apoio incondicional a todos os meus passos incluindo a continuação dos meus estudos. A minha esposa Juliana Angélica que me confortou quando necessário, e que sempre esteve ao meu lado durante esta jornada. Ao meu filho Augusto Ravi que nasceu durante este processo de amadurecimento, e me deu uma força extra, mostrando um significado para seguir meu caminho. As minhas Primas Daniela e Isabela Pena, que sempre acreditaram em mim, e contribuíram para a minha formação e continuação dos meus estudos, a minha Tia Isabel Pena que acreditou em mim. *In Memoriam* a minha querida avó Josefa Antônia que me ensinou a importância dos estudos.

Agradeço a minha orientadora Augusta Cerceau Isaac Neta, que me acolheu como membro da sua equipe, e me mostrou possibilidades fantásticas de atuação, assim como contribuições valiosas à minha pesquisa e à minha formação profissional.

Ao amigo/sócio Adilson que iniciou esta jornada ao meu lado. As trocas de informações foram valiosas e, principalmente, o apoio mútuo para continuarmos nossas pesquisas.

Agradeço também aos colegas de laboratório, Guilherme, Lorena, Paula, Moara e Rodolfo. Sem a contribuição de vocês, eu não teria conseguido. Também agradeço aos amigos Darlan e Tresor pelo companheirismo, durante esta jornada no DEMC.

Expresso minha gratidão ao Prof. Herman S. Mansur e Dra. Alexandra Mansur, do Centro de Nanociência, Nanotecnologia e Inovação - CeNano2I / CEMUCASI / UFMG pelas análises de Fluorescência de RaiosX e Infravermelho por Transformada de Fourier no Médio Comprimento de onda. Ao Laboratório de RaiosX do Departamento de Metalurgia da Escola de Engenharia da UFMG pelas análises de Difração de RaiosX. Ao Laboratório de Metalografia da Universidade Federal de Itajubá do Campus Itabira.

Aos Professores Francisco Moura Filho e ao Professor Márcio Lage ambos do LIMAV - Laboratório Interdisciplinar de Materiais Avançados da Universidade Federal de Itajubá – Campus Itabira.

Agradeço as professoras Dra. Carmen Couto Ribeiro e Dra. Maria Teresa Paulino Aguilar que marcaram a minha formação e me mostraram o caminho da aplicação da ciência.

Também agradeço ao secretário do mestrado Willian César, que sempre nos atendeu com extremo profissionalismo e prontidão.

E não menos importante aos técnicos de laboratório que nos auxiliaram durante esta pesquisa, em especial Alexandra Mansur e Fernanda Medeiros ambas do CeNano21 / CEMUCASI, ao Samuel Lima, do laboratório de Raio-X do DEMET/UFMG, ao Clécio Martins do Limav-UNIFEI/Itabira, e ao Jordano Siqueira do Laboratório de Metalografia da UNIFEI/Itabira.

“quando a educação não é libertadora, o sonho do oprimido é ser o opressor.”

Paulo Freire

RESUMO

Uma das áreas de estudo da ciência do patrimônio é a análise de amostras para a devida caracterização dos materiais e das técnicas utilizadas em obras de arte; este campo exige conhecimento em materiais, história das artes e história da arquitetura, teoria da conservação e restauração e processos físico-químicos. Neste trabalho, elaborou-se uma metodologia de análise qualitativa de misturas de pigmentos de pinturas policromadas barrocas. Fez-se uma abordagem experimental capaz de fornecer informações mais precisas sobre os materiais utilizados, possibilitando o desenvolvimento de estratégias de conservação e restauração mais adequadas. A metodologia foi executada com a reprodução de uma receita de têmpera barroca e caracterizada através de técnicas de análise físico-químicas, tais como Infravermelho por transformada de Fourier, Fluorescência de Raios-X, Difração de Raio-X, e Microscopia Eletrônica de Varredura com Espectroscopia por Dispersão de Energia. Os materiais historicamente utilizados em bens culturais podem ser de origem orgânica ou inorgânica e muitas vezes em misturas. Neste trabalho, a técnica de policromia barroca foi reproduzida utilizando misturas de pigmentos coloridos com pigmento branco, sendo eles fenacita azul de silicato de cobalto-zinco $((Co,Zn)_2SiO_4)$ e o pigmento branco óxido de zinco (ZnO). Para a adição do pigmento à têmpera, foi necessário criar a pasta dos pigmentos, que foi misturada à água destilada para formar a pasta com um triturador de vidro. A têmpera foi realizada com a mistura das pastas dos pigmentos a dois tipos de aglomerantes comuns à época (óleo de linhaça e gema de ovo) conforme receita apontada na literatura. Nos resultados é possível verificar a sobreposição de bandas devido às misturas dos materiais e que pequenas frações de pigmentos na misturas podem ser de difícil detecção na técnica de FTIR. Este trabalho apresenta uma discussão sobre a influência das misturas de materiais nos espectros obtidos pelo infravermelho e faz uma análise sobre o uso da técnica em obras de arte.

Palavras-Chaves: espectroscopia; policromia barroca; ciência do patrimônio; caracterização de materiais.

ABSTRACT

One of the areas of study of heritage science is an analysis of samples for the proper characterization of materials and techniques used in works of art; this field requires knowledge in materials, art history and architecture history, conservation and restoration theory and physical-chemical processes. In this paper a methodology for the quantitative analysis of mixtures of pigments on Baroque polychrome paintings was developed. An experimental approach was done, and it is able to provide accurate information about used materials, enabling the development of strategies best suited for conservation and restoration. The methodology was executed by reproducing a baroque tempera recipe, and it was characterized using physical-chemical analysis techniques, such as Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR), X Ray Fluorescence (XRF), X Ray Diffraction (XRD) and Scanning Electron Microscopy with Energy Dispersive Spectroscopy. Historically used materials in cultural assets may be of organic or inorganic origin, often in mixtures. In this paper, the Baroque polychrome technique was reproduced using mixtures of colored pigments with white pigment, being the colored ones: blue phenazine from cobalt-zinc silicate ((Co,Zn) 2SiO_4) and white pigment zinc oxide (ZnO). To add pigment to the tempera, it was necessary to compound a pigment paste, which was mixed with distilled water to form a paste using a glass crusher. The tempera was accomplished by mixing the pigment paste to two common binder types at the time (linseed oil and egg yolk) as prescribed by Smith (2004). In the results it is possible to verify the overlapping of bands due to the mixtures of the materials and that small fractions of pigments in the mixtures can be difficult to detect in the FTIR technique. This work presents a discussion about the influence of mixtures of material in the spectra obtained by infrared and makes an analysis of the use of the technique in works of art.

Keywords: *spectroscopy, baroque polychrome, heritage science, material characterization.*

SUMÁRIO

LISTA DE TABELAS	01
LISTA DE FIGURAS.....	02
LISTA DE GRÁFICOS.....	03
LISTA DE ABREVIÇÕES E SIGLAS.....	04
1. INTRODUÇÃO	05
2. OBJETIVOS	07
2.1 <i>Objetivos Gerais</i>	07
2.2 <i>Objetivos específicos</i>	07
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	08
3.1 <i>Ciência do Patrimônio</i>	08
3.2 <i>Policromia Barroca</i>	09
3.3 <i>Técnicas de Caracterização de Materiais</i>	15
4. Materiais e Métodos	13
4.1 <i>Materiais e preparação de amostras</i>	13
4.2 <i>Caracterização química e estrutural</i>	17
4.3 <i>Coleta e preparação de amostras</i>	19
4. RESULTADOS	24
5. DISCUSSÃO	35
6. CONCLUSÃO.....	38
7. BIBLIOGRAFIA.....	39

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Descrição e identificação dos pigmentos fornecidos pelo fabricante Kremer Pigmente GmbH CO. KG.	13
Tabela 2: Identificação e composição das amostras de camadas pictóricas... ..	15
Tabela 3: Resumo de bandas presentes nos bancos de dados utilizados para esta pesquisa referente aos pigmentos	19
Tabela 4: Resumo das bandas presentes nos bancos de dados - Materiais Utilizados na Preparação da Base, Têmpera e Proteção.	20
Tabela 5: Resultado da Análise do XRF em Porcentagem (%) de massa.....	22
Tabela 6: Resultado de análise de EDS das amostras em corte estratigráfico das Têmperas aplicadas em placa de madeira e protegidas com verniz Damar com as misturas fracionadas dos pigmentos Azul Cobalto com Branco de Zinco. ..	27

LISTA DE IMAGENS

- Imagem 1:** Placa com a reprodução da têmpera com pigmentos Azul escuro de cobalto, branco de zinco e descrições dos compostos utilizados na emulsão da têmpera e verniz..... 16
- Imagem 2:** Corte estratigráfico de têmpera com mistura de branco de zinco e cobalto azul escuro aplicada sob gesso em placa de madeira com ampliação de 2000 vezes. 26

LISTA DE GRÁFICOS

Gráfico 1: Resultado de análise de Espectrometria de Fluorescência de Raio-X por dispersão em comprimento de onda (WDXRF).	23
Gráfico 2: Resultado de análise de Difração de Raio-X do pigmento Branco de Zinco.	24
Gráfico 3: Resultado de análise de Difração de Raio-X do pigmento Azul Escuro de Cobalto.	25
Gráfico 04: Resultado de análise de EDS das amostras em corte estratigráfico das Têmperas aplicadas em placa de madeira e protegidas com verniz Damar com as misturas fracionadas dos pigmentos Azul escuro de Cobalto com Branco de Zinco.	27
Gráfico 5: Resultado de análise de FTIR de misturas fracionadas dos pigmentos Azul escuro de Cobalto com Branco de Zinco.....	29
Gráfico 6: Resultado de análise de FTIR das Pastas aplicadas em placa de madeira e protegidas com verniz Damar com as misturas fracionadas dos pigmentos Azul escuro de Cobalto com Branco de Zinco.	30
Gráfico 7: Resultado de análise de FTIR das Têmperas aplicadas em placa de madeira e protegidas com verniz Damar com as misturas fracionadas dos pigmentos Azul escuro de Cobalto com Branco de Zinco.	32

LISTA DE ABREVIATURAS

ABNT = Associação Brasileira de Normas Técnicas

CAMEO = Conservation and Arts Materials Encyclopedia Online

CEMUCASI = Centro Multidisciplinar de Caracterização de Superfícies e Interfaces

CeNano² = Centro de Nanociência, Nanotecnologia e Inovação

DEMC = Departamento de Engenharia de Materiais e Construção

DEMET = Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais

DRX = Difração de Raios X

EEUFMG = Escola de Engenharia da Universidade Federal de Minas Gerais

EDS = Energy Dispersive Spectroscopy

FTIR = Fourier Transform Infrared Spectroscopy

IPHAN = Instituto do Patrimônio Histórico e Artístico Nacional

LIMAV = Laboratório Interdisciplinar de Materiais Avançados

MEV = Microscópio Eletrônico de Varredura

MFA Boston = Museum of Fine Arts, Boston

UFBA = Universidade Federal da Bahia

UFES = Universidade Federal do Espírito Santo

UFMG = Universidade Federal de Minas Gerais

ULisboa = Universidade de Lisboa

UNICAMP = Universidade Estadual de Campinas

UNIFEI = Universidade Federal de Engenharia de Itajubá

USP = Universidade de São Paulo

XRF = X-Ray Fluorescence

1. INTRODUÇÃO

A Ciência do Patrimônio (CP) é uma área de atuação que faz a ponte entre as Ciências Humanas e as Ciências Exatas, através de estudos científicos abrangendo aspectos físico-químicos que dão suporte à Conservação-Restauração de obras de valor artístico e histórico. Esta abordagem científica tem permitido o desenvolvimento de novas metodologias de investigação dos bens culturais e o planejamento de intervenções mais adequadas.

Particularmente, a CP tem propiciado um expressivo progresso no conhecimento sobre as obras de arte e o *modus operandi* dos artistas, por meio do uso de ferramentas poderosas de caracterização de materiais. No âmbito internacional, tal progresso tem sido possível devido ao uso de técnicas avançadas de caracterização de materiais, como o Espalhamento Raman Ressonante Intensificado por Superfície (SERS), que permite a identificação de compostos em concentrações extremamente baixas. Além de outras ferramentas analíticas e de imagem para o mapeamento composicional 2D e 3D usando técnicas espectroscópicas como Microscopia Raman Confocal e Fluorescência de Raios X utilizando luz síncrotron.

No Brasil, a CP tem contribuído – e poderá contribuir ainda mais – como planejamento de estratégias de conservação-restauração de obras de arte. O Estado de Minas Gerais, e o País como um todo, possui um enorme acervo de arte sacra barroca. Dentre os estilos de pintura em arte barroca, destaca-se a policromia; caracterizada pela aplicação decamadas de pinturas com variações de cores e tonalidades em objetos. Os tipos de pigmentos/ou corantes utilizados para a produção de uma determinada obra de arte depende não somente do período no qual foi produzida, mas também de sua localização geográfica.

Diante da complexidade da policromia barroca, o planejamento de intervenções em pinturas de obras de arte definitivamente não é uma tarefa fácil. Antes de estabelecer uma metodologia, ressalta-se a necessidade de datar o período de produção do objeto e conhecer o seu estado de conservação. Além disto, a dificuldade em identificar qualitativamente e quantitativamente misturas de pigmentos (e de outros materiais), associado à pequena quantidade de amostras (por se tratar de obras com importância cultural e história), tem motivado os

pesquisadores/profissionais da área de CP a estudarem e desenvolverem novas metodologias de caracterização destes materiais.

Este trabalho tem como objetivo principal avaliar o efeito de misturas de pigmentos com outros materiais normalmente utilizados em pinturas policromadas de arte barroca sobre os espectros obtidos pela técnica de espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (do inglês, Fourier-TransformInfraredSpectroscopy – FTIR). Pretende-se, assim, fornecer informações para a criação de uma abordagem experimental que seja capaz de analisar os espectros de FTIR de misturas de pigmentos e inferir as quantidades relativas dos pigmentos utilizados.

2. OBJETIVOS

2.1 Objetivos Gerais

Este trabalho teve como objetivo principal avaliar a influência de misturas de pigmentos de pinturas policromadas barrocas sobre os espectros obtidos pela técnica FTIR. Como materiais modelos, foram avaliadas misturas de pigmento azul (fenacita azul de silicato de cobalto-zinco) e pigmento branco (óxido de zinco).

2.2 Objetivos Específicos

- Avaliar o efeito de diferentes tonalidades do pigmento azul nos espectros obtidos pela técnica de FTIR.
- Verificar a influência do aglutinante no qual os pigmentos foram dispersos, óleo de linhaça e gema d ovo, sobre os espectros FTIR

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Ciência do Patrimônio

A Ciência do Patrimônio (do inglês, *Heritage Science*) é uma área de atuação dedicada a estudos da *práxis* na conservação e restauração de bens culturais. Os estudos desta área necessitam de conhecimento em diversas áreas do conhecimento, tais como: técnicas artísticas, teoria da conservação e restauração, história, materiais, processos físico-químicos e técnicas de caracterização de materiais. Sendo, esta, uma abordagem multidisciplinar envolvendo as Ciências Naturais (exatas) e as Ciências Humanas, a Ciência do Patrimônio demanda uma equipe de pesquisadores multidisciplinar.

ROSADO (2015), afirma que “o estudo da Conservação-Restauração forneceu elementos importantes sobre a dialética das Ciências Naturais e Humanas na solução dos problemas metodológicos referentes à conservação das obras pictóricas”. Por um lado, as Ciências Humanas contribuem para questões de valores diversos, a importância histórica, entre outras questões de âmbito teórico, enquanto as Ciências Naturais contribuem no desenvolvimento das práticas e análises necessárias para manutenção do acervo e aplicação correta dos materiais e das intervenções em objetos.

ROSADO (2015) aponta a necessidade de separar as profissões Artista e Restaurador por possuírem atribuições, olhares e saberes distintos. Adicionalmente, chama a atenção para o grande controle estatal dos processos de restauração de obras de interesse público, na França e na Itália, com o intuito de garantir a utilização de procedimentos corretos e evitar intervenções desastrosas.

THURROWGOOD (2016) afirma que para preservar de forma adequada as obras de arte e de valor histórico, informações mais precisas sobre a composição química dos materiais e dos eventuais mecanismos de deterioração são essenciais.

“A identificação e o estudo de materiais de pintura é um aspecto da ciência do patrimônio que recebeu uma atenção considerável na literatura recente. O estudo dos materiais e técnicas usados pelos artistas criativos é de grande interesse, não só para que investigue o histórico (material) desses objetos e o *modus operandi* dos artistas da

época, mas também em vista do tratamento de conservação em si. Um estudo técnico completo fornece informações decisivas para a seleção da estratégia de conservação e a melhora do conhecimento geral sobre os complexos processos de deterioração associados aos antigos trabalhos de arte” VAN DER SNICKT Et. al (2011).

3.2 Policromia Barroca

SERRATE (2011) afirma que *policromia* ou *policromada* é o estado de um objeto que apresenta pintura com cores variadas, resultado da utilização de diferentes pigmentos e/ou corantes. SOUZA (1996) apresenta em seu trabalho as técnicas e os materiais tipicamente utilizados na policromia barroca aplicada em madeira. O autor afirma que a constituição química varia de acordo com a localização geográfica do local de produção, devido à variação dos materiais disponíveis e a cronologia que apresenta uma evolução histórica na utilização de técnicas e materiais.

SOUZA (1996) define *estratigrafia* como a sequência de camadas numa pintura ou policromia de escultura, geralmente, notadas em ordem numérica crescente, do suporte até a camada mais externa, que pode ser uma folha metálica, um verniz, uma veladura ou uma camada de tinta. Tipicamente, as camadas utilizadas são: o suporte (material em que foi realizada a talha ou escultura), o encolamento (feito a partir de uma cola protéica), a base de preparação (usualmente, Sulfato de Cálcio, Carbonato de Cálcio ou Caolim), seguidas da camada pictórica e da camada de proteção (pode ser verniz ou veladura). Quando existe a presença de douramentos ou prateamentos é necessário a camada de bolo, que é constituído principalmente de óxido de ferro hidratado. O bolo apresenta um aspecto liso que possibilita a reflexão da luz pelo douramento e, portanto, o brilho metálico.

“A constituição química da policromia de esculturas em madeira depende e varia segundo a localização geográfica do local de produção, que influencia os materiais como pigmentos, cargas, colas, e também segundo os artistas e escultores, que podem ou não seguir determinadas escolas e/ou mestres. A cronologia também é muito importante, uma vez que a tecnologia de produção de materiais cargas,

corantes, pigmentos, colas, e mesmo folhas de ouro, prata e estanho mudou através da história, manifestando-se frequentemente através de diferentes características físicas, ópticas e físico-químicas do material em questão” SOUZA (1996).

NUNES (1767) explica que a *pintura a têmpera* se diferencia da *pintura a óleo* pelo aglutinante utilizado, e que o uso da técnica escolhida (têmpera ou pintura a óleo) pode depender do pigmento utilizado, como por exemplo, o verde escuro de anil, que não utiliza aglutinante para a sua aplicação. Através deste extrato do tratado do século XVIII podemos confirmar a vasta variação de técnicas e materiais utilizados pelos artistas. FERREIRA (1794) apresenta diversas receitas de têmperas, encolamentos, e outras técnicas necessárias na aplicação da policromia, inclusive a receita de azul de ultramar:

“Colocar várias vezes em brasa o lápis lazuli ao fogo, apague-o com água ou vinagre forte. Calcinando assim muitas vezes o lápis lazuli, e reduzindo em bocados, umedeça-o com água, ou vinagre, ou espírito de vinho, e pise-o até que esteja reduzido a pó impalpável. Lava-se este pó em água, e faz-se secar livre de pó para empregar o modo seguinte. Toma um arrátel (459g ou 16 onças) de óleo de linhaça puro, outro de cera amarela, outro de colofana, outro de resina, e duas onças (56,7g) de almecega branca; misture estes materiais e faça-os ferver brandamente no óleo de linhaça por meia hora, depois cõa-o em um pano de linho, e deixa-o assentar. Junta-se a esta massa metade em peso do pó do lápis lazuli, e amassa-o tudo por muito tempo, quando tudo estiver bem misturado amassa-o novamente com água quente que lhe lançarás por cima, e deixa-o assentar alguns dias. Depois que visualizar o azul ao fundo, tira-lhe a água e deixa-o secar, que é o ultramar” FERREIRA (1794).

As incertezas e as variações na utilização de técnicas e materiais, juntamente com a escassez de informações sobre as práticas da policromia barroca, fazem com que a identificação prévia dos materiais e do *modus operandi* dos artistas seja imprescindível para que se possa estabelecer intervenções apropriadas em obras de arte e de valor histórico. ROHE et al. (2016) afirma que um método ideal para a identificação de pigmentos e corantes em pinturas históricas a óleo deve ser

extremamente sensível, seletivo, minimamente invasivo, e aplicável a uma ampla gama de cores.

3.3 Técnicas de Caracterização de Materiais

Dentre as várias técnicas de caracterização química e estrutural de materiais destaca-se a Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (*Fourier-transform Infrared Spectroscopy*, FTIR) como constante para a identificação dos materiais utilizados em amostras de policromia.

“A melhoria em termos de resolução espectral e limite de detecção obtida com a transição de IR dispersiva para instrumentos FTIR permitiu o uso generalizado desta técnica como ferramenta adequada para estudo e conservação de materiais de patrimônio cultural. Posteriormente, o desenvolvimento no início dos anos 80 do microscópio FTIR representou uma inovação poderosa para a análise microdestrutiva de pequenas amostras” PRATI Et. al (2016).

Outra técnica constantemente utilizada para a análise elementar dos materiais é a fluorescência de raios X (*X-ray Fluorescence* - XRF). Além do FTIR, XRF, outras técnicas analíticas têm sido constantemente aplicadas no estudo de materiais relevantes ao patrimônio cultural, como a espectroscopia Raman e espectroscopia no infravermelho-visível (UV-Vis).

ROH et. al (2016) explica que a identificação de misturas de pigmentos em pinturas históricas a óleo é um grande desafio na área da Ciência do Patrimônio. Esta complexidade se deve ao fato destas pinturas serem compostas por pigmentos orgânicos e inorgânicos, aglutinantes, vernizes e colas. Somado à isto, os processos de degradação – seja pela presença de microrganismos, exposição à radiação solar ou intempéries – tornam a análise destes materiais ainda mais desafiadora.

ROH et. al (2016) investigou os materiais utilizados para a obtenção de tonalidades verdes em pinturas a óleo, que são misturas de pigmentos azuis (por exemplo, azul da Prússia e índigo) com pigmentos orgânicos amarelos. Devido a degradação natural do pigmento amarelo presente nestas misturas de pigmentos verdes, a identificação dos pigmentos azuis e amarelos a partir de uma amostra pequena é

especialmente importante e desafiadora. Para a identificação dos pigmentos utilizados, ROH e seus colaboradores reproduziram uma coloração esverdeada e utilizaram a técnica *Surface-Enhanced Raman Scattering* (SERS) para a identificação dos pigmentos azuis e amarelos.

Segundo PRONTI et. al (2017), o branco de chumbo, o branco de zinco e o branco de titânio têm sido os pigmentos brancos mais empregados em pinturas desde a antiguidade. Estes pigmentos podem ser misturados entre si, para a obtenção de um determinado aspecto do branco, e com pigmentos coloridos, produzindo uma determinada tonalidade de cor. Os pigmentos brancos têm sido, inclusive, utilizados como referência para especificar a data da produção das obras de arte. Por exemplo, as pinturas do final do século XVIII deixaram de apresentar o branco de chumbo devido à descoberta de seu efeito maléfico à saúde, passando a empregar o branco de zinco.

Vale ressaltar que os dados obtidos a partir de técnicas espectroscópicas referentes aos pigmentos brancos e coloridos são, em geral, encontrados em artigos científicos e estão disponíveis na internet. Entretanto, os espectros referentes a misturas de pigmentos (e outros materiais) são ainda pouco divulgados. Além disto, a análise da fração de cada um dos pigmentos utilizados em uma dada mistura a partir de um espectro PRONTI e colaboradores apresentam uma abordagem na qual várias técnicas analíticas foram combinadas – espectroscopia de refletância, espectrofluorimetria, refletância multiespectral e imagem de fluorescência UV – de forma a possibilitar a identificação de misturas de pigmentos brancos e dos meios de aglutinantes.

Conforme apresentado nesta referência bibliográfica, pode se perceber que é necessária uma abordagem holística na prática de análises de materiais utilizados na policromia. Um dos desafios desta área é a análise de misturas de materiais, principalmente pigmentos, sejam diferentes pigmentos brancos, ou misturas de outras tonalidades, além da percepção de que a origem destes materiais podem ser orgânicos ou inorgânicos.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

Para o desenvolvimento deste trabalho foi desenvolvida uma metodologia de forma a permitir a análise do efeito de *misturas de pigmentos* (e outros materiais) normalmente utilizados em obras de arte barroca sobre espectros de FTIR. De forma complementar, foram utilizadas as técnicas de XRF e XRD, bem como SEM-EDS.

4.1 Materiais e preparação de amostras

Para o desenvolvimento deste trabalho, os pigmentos foram adquiridos pela fabricante Kremer Pigmente GmbH CO. KG (em Aichstetten, na Alemanha), sendo eles *Branco de Zinco* (óxido de zinco, ZnO) e *Azul-cobalto* (fencita azul de silicato de cobalto-zinco, $(\text{Co,Zn})_2\text{SiO}_4$). A tabela 1 mostra o código utilizado pelo fabricante referente a cada um destes pigmentos, bem como algumas propriedades físicas. Os aglutinantes e a cola de pele de coelho foram adquiridos na Casa do Restaurador (em Belo Horizonte/MG). O óleo de linhaça refinado e clarificado era do fabricante DalerRowney (em Bracknell, no Reino Unido) e o verniz Damar do fabricante Indústria Tintas Corfix (em Porto Alegre/RS).

Tabela 1: Descrição e identificação dos pigmentos fornecidos pelo fabricante Kremer Pigmente GmbH CO. KG. Fonte: Acervo do autor

AMOSTRAS	CÓDIGO*	FÓRMULA QUÍMICA	MASSA (g)	MASSA $\text{H}_3\text{BO}_3(\text{g})$
Azul-cobalto	45700	$(\text{Co,Zn})_2\text{SiO}_4$	4,0056	1,0064
Branco de Zinco	46300	ZnO	4,0130	1,0059

*Códigos do fornecedor

A têmpera foi feita seguindo os procedimentos descritos por SMITH (2004), que utilizou uma emulsão de óleo de linhaça e gema de ovo. Foi dada especial atenção aos procedimentos e cuidados recomendados pelo autor para a aplicação da têmpera na placa com gesso e cola de pele de coelho. Vale ressaltar que SMITH

indica algumas receitas com ovo inteiro ou somente a gema de ovo; aqui, foi utilizada a segunda opção. Utilizou-se, assim, a gema de ovo, o óleo de linhaça e o verniz Damar, nas seguintes proporções:

- 3 partes de gema de ovo,
- 1 ½ parte de água destilada,
- 1 parte de óleo de linhaça e
- 1 parte de verniz Damar.

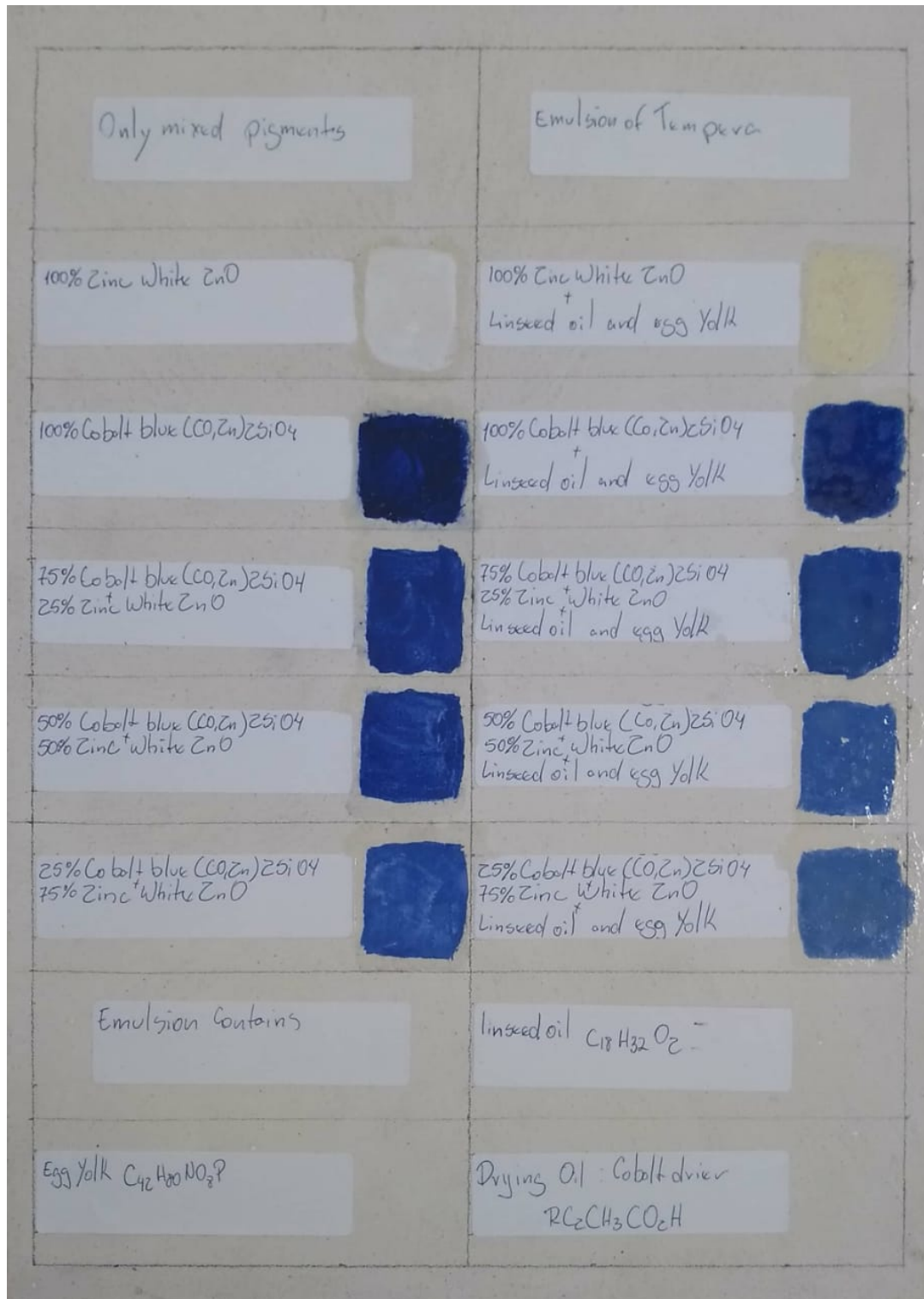
Após a aplicação da têmpera no gesso e sua secagem, finalizou-se com uma demão de verniz Damar para a proteção final da pintura.

A tabela 2 apresenta a identificação e a descrição das amostras de camada pictórica que foram preparadas, misturando-se diferentes frações em volume do pigmento branco, 0%, 25%, 50%, 75% e 100%, como o azul-cobalto. Desta forma, amostras com 4 tonalidades de azul foram produzidas. Adicionalmente, amostras de misturas de pigmentos combinadas com óleo de linhaça e gema de ovo também foram produzidas, possibilitando avaliar a influência destes compostos orgânicos sobre os espectros de FTIR. A imagem 1 mostra a placa com toda as amostras de têmpera composta pelos pigmentos azul-cobalto e branco de zinco produzidas.

Tabela 2. Identificação e composição das amostras de camadas pictóricas. Fonte: Acervo do autor

AMOSTRAS	PIGMENTOS	AGLUTINANTES
1	100% $(\text{Co,Zn})_2\text{SiO}_4$	-
2	75% $(\text{Co,Zn})_2\text{SiO}_4$ + 25% ZnO	-
3	50% $(\text{Co,Zn})_2\text{SiO}_4$ + 50% ZnO	-
4	25% $(\text{Co,Zn})_2\text{SiO}_4$ + 75% ZnO	-
5	100% ZnO	-
6	100% $(\text{Co,Zn})_2\text{SiO}_4$	Óleo de linhaça e gema de ovo
7	75% $(\text{Co,Zn})_2\text{SiO}_4$ + 25% ZnO	Óleo de linhaça e gema de ovo
8	50% $(\text{Co,Zn})_2\text{SiO}_4$ + 50% ZnO	Óleo de linhaça e gema de ovo
9	25% $(\text{Co,Zn})_2\text{SiO}_4$ + 75% ZnO	Óleo de linhaça e gema de ovo
10	100% ZnO	Óleo de linhaça e gema de ovo

Imagem 1: Placa com as amostras de têmpera que utilizaram os pigmentos azul-cobalto e branco de zinco. As quatro tonalidades de azul foram replicadas; a emulsão de óleo de linhaça e gema de ovo foram adicionadas, finalizando com o verniz. Fonte: Acervo próprio do Autor



4.2 Caracterização química e estrutural

Os pigmentos puros foram caracterizados utilizando XRF para a análise quantitativa dos elementos químicos presentes no material, XRD para a conferência das fases cristalinas e FTIR para conferência das bandas presentes no pigmento puro.

As amostras foram caracterizadas utilizando o espectrômetro modelo WDXRF Supermini 200 da Rigaku. Foram utilizadas as seguintes condições operacionais: tensão de 50 Kv, corrente de 4mA e potência de 200 W, atmosfera de vácuo, o qual apresenta tubo de Raio-X de Paládio (Pd) e faz varredura do Flúor (F) ao Urânio (U), com filtro de Zircônio, detectores de metais pesados (SC-Simulator), e materiais leves (PC), três cristais difratores (LiF200 – Ti ao U; PET – AL ao Ti; GE – P ao Ca), em temperatura de forno de 20°C e umidade controlada.

As análises foram realizadas pelo método qualitativo EZSCAN long e EZSCAN normal durante cada análise, com tempo de 15 a 40 minutos e os resultados foram dados em porcentagem (%) massa de cada elemento identificado; O equipamento não é passível de identificar materiais leves como nitrogênio (N), Carbono (C), Hidrogênio (H), e o Oxigênio (O) está na faixa de transição, também não sendo possível sua detecção.

As fases cristalográficas foram identificadas por Difração de Raio-X (XRD) com o equipamento Empyrean, PANalytical, com aplicação de radiação de Cu-K α a 40 kV e 30 mA, tamanho do passo de 0,01° e tempo por passo de 3,0 segundos.

Foram realizadas na primeira etapa a análise das misturas com a fração de 50% do volume de pigmento branco óxido de zinco (ZnO) nos demais pigmentos conforme tabela 4. As ligações químicas dos pigmentos puros foram analisadas no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR), onde foi utilizado o equipamento Nicolet 6700 da Thermo Fischer e foram realizadas duas réplicas de cada ensaio (pigmento), além da análise do verso das amostras como controle. A leitura da amostra foi realizada in natura (partículas), sem adição de outros materiais, neste equipamento a leitura foi realizada na faixa de 4000 a 675 cm⁻¹, na resolução de 2cm⁻¹ e 32 varreduras.

A análise das temperas reproduzidas assim como a tréplica dos pigmentos puros foram realizadas por ATR – Micro – FT - IR através do equipamento VERTEX 70 da Bruker, com réplicas de todas as amostras (pigmentos puros e têmperas). A leitura da amostra foi realizada in natura (partículas), sem adição de outros materiais, neste equipamento a leitura foi realizada na faixa de 4000 a 250 cm^{-1} , na resolução de 2 cm^{-1} e 64 varreduras. O ensaio da análise comparativa das misturas das amostras de 1 a 26 foram realizadas por ATR – Micro – FT – IR no equipamento VERTEX 70 da Bruker, com réplicas em todas as amostras (pigmentos puros e têmperas).

O parâmetro supracitado foi replicado para a análise das misturas fracionárias das misturas de pigmentos nas proporções de 25%, 50%, 75% e 100% de Branco de zinco misturados ao Azul Escuro de Cobalto, em três grupos de amostras, sendo o primeiro grupo misturados e masserados, o segundo grupo com a pasta das misturas adquirida com água destilada aplicada a base de madeira, e a reprodução da têmpera com as misturas nas frações indicadas adicionadas a emulsão com aglomerantes também aplicada a base de madeira, indicados pela tabela 1.

Para análise dos resultados por ensaio em Infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), utilizaram-se três bancos de dados de fontes reconhecidas, sendo eles o Banco de Dados de “ART-FT-IR spectra of conservation-related materials in the MID-IR and FAR-IR Region” do Instituto de Química da Universidade de Tartu, o bando de dados da CAMEO (Conservation & Art Materials Encyclopedia Online) desenvolvido pelo MFU (Museum of Fine Arts de Boston) e indicado na base de dados do Getty Institute, e a base de dados disponibilizada pelo trabalho da pesquisadora Dra. Signe Varur também do instituto de Química da Universidade de Tartu.

Foi considerado baixo comprimento de onda as bandas apresentadas na região de 250-650 do infravermelho, e na região do médio comprimento de onda a região de 650-4000 no infravermelho, isso devido às leituras dos aparelhos utilizados. A tabela 3 apresenta um resumo das bandas esperadas de serem encontradas nos pigmentos conforme as referências dos três bancos de dados. Pelos padrões adotados, os bancos de dados utilizados não apresentam bandas na região de 650-4000. Observa-se, portanto que nenhum dos três bancos de dados apresenta bandas na região de médio comprimento de onda no infravermelho.

Tabela 3: Resumo de bandas presentes nos bancos de dados utilizados para esta pesquisa referente aos pigmentos. Fonte: Acervo do Autor

MATERIAL	FAR-IR Posição (cm⁻¹)	MID-IR Posição (cm⁻¹)
Azul-cobalto	177, 225, 235, 288, 358, 455, 477, 495, 545, 549, 639	
Branco de Zinco	384, 431, 472	

A análise dos pigmentos puros se faz necessário para conferência das bandas apresentadas pelos materiais analisados, verificando se o material utilizado está de acordo com o que indica a literatura.

A ênfase maior do trabalho foi à discussão e a análise dos resultados dos ensaios de FTIR com a mistura, a pasta e com a têmpera, verificando o comportamento do espectro apresentado, principalmente com a sobreposição de bandas e alterações das mesmas no espectro.

Embora não tenha sido realizado os ensaios de FTIR aos aglomerantes puros utilizados na têmpera, serão utilizadas as informações indicadas pelos bancos de dados utilizados e observadas à presença das bandas no espectro apresentado pelas análises. A tabela 4 apresenta a síntese das informações coletadas e reunidas dos materiais utilizados na têmpera.

Tabela 4: Resumo das bandas presentes nos bancos de dados - Materiais Utilizados na Preparação da Base, Têmpera e Proteção. Fonte: Acervo do Autor

MATERIAL	FAR-IR	MID-IR
Gesso	596	667, 729, 879, 1005, 1108, 1445, 1620, 1683, 2324, 3242, 3402, 3526
Cola de Pele de Coelho	342, 525, 617	850, 921, 974, 1032, 1080, 1101, 1199, 1238, 1335, 1403, 1449, 1539, 1627, 2852, 2874, 2930, 3070, 3279
Gema de Ovo	417, 514	698, 816, 922, 970, 1065, 1083, 1162, 1233, 1395, 1456, 1537, 1632, 1743, 2853, 2923, 3013, 3070, 3280
Óleo de Linhaça	459, 581	798, 865, 914, 967, 1025, 1068, 1098, 1160, 1237, 1376, 1417, 1461, 1655, 1742, 2853, 2923, 3010
Verniz Damar	364, 413, 467, 530, 581	660, 754, 827, 888, 921, 1008, 1044, 1078, 1109, 1145, 1181, 1244, 1284, 1307, 1377, 1453, 1640, 1704, 2867, 2928, 3076, 3446

O método apresentado pode ser aplicado ao estudo de policromia barroca, mas são necessários alguns cuidados, as análises de XRD e XRF só são possíveis para aplicação em obras de arte com a utilização de equipamento portátil, já que as leituras em equipamentos de bancada precisam de quantidades superiores as possíveis de serem coletadas em obras de arte e painéis pictóricos. Assim como os ensaios FTIR devem ser adquiridos volumes mínimos para a eficaz leitura da amostra. Existem ainda a ressalva de que os espectros adquiridos em equipamentos

portáteis não entregam a mesma qualidade dos de um equipamento de mesa. Os equipamentos portáteis são recomendados por uma questão técnica na coleta de amostras em obras de arte, que precisam ser o menos invasivo possível, devido ao valor histórico cultural dos objetos.

4.3 Coleta e preparação de Amostras

Para a análise de DRX e XRF foram coletadas os pigmentos do recipiente original da Kremer, e acondicionadas em eppendorfs com os volumes solicitados pelos técnicos responsáveis pelas análises, sendo 1g para o ensaio de Difração de Raio-x e 3g para o ensaio de Fluorescência de raio-x.

Para a Fluorescência de raio-x os pigmentos puros foram utilizados na produção das pastilhas necessárias para a realização do ensaio, que utilizou como aglomerante o ácido bórico PA para formar pastilhas compactas e sem dispersão de pó. Utilizou-se a proporção aproximada de 4:1 (pigmento/aglomerante) para a produção de uma pastilha de 30 mm, sendo formado em uma prensa AMEF com capacidade de 346,7 MPa sendo utilizado 277,4 MPa dessa capacidade para formar pastilhas bem compactas.

As placas devidamente preparadas e secas foram submetidas à coleta de amostras de partículas das misturas e têmperas conforme a Tabela 1. As partículas coletadas foram acomodadas em eppendorfs, para a análise em FTIR, as amostras foram masseradas em almofariz de pedra ágata antes de serem levadas ao cristal de leitura do equipamento.

Os cortes estratigráficos foram extraídos das têmperas com as frações de 50% de pigmento Branco de Zinco com 50% dos demais pigmentos e uma com têmpera com 100% de pigmento branco de zinco, e retirado da placa conforme sugere D'ARS FIGUEIREDO JUNIOR (2012) que indica um corte em formato triangular de aproximadamente 05 mm cada lado e posteriormente embutidos em resina acrílica e polidos para levar ao microscópio óptico e observar as camadas de cada amostra.

5. RESULTADOS

Os pigmentos puros foram submetidos aos ensaios de XRD e XRF para uma conferência quanto à pureza e verificação da composição química. Foi possível identificar traços de elementos químicos que não constam na fórmula química dos pigmentos utilizados (volumes apresentados estão dentro do tolerável). Foi possível confirmar a presença dos elementos das fórmulas químicas dos pigmentos analisados, assim como as fases cristalográficas esperadas. É importante ressaltar que a técnica de XRF não faz leituras de elementos leves, e as proporções apresentadas podem não ser exatas.

A Tabela 5 apresenta os elementos encontrados nos pigmentos puros analisados por XRF, apresentando os materiais de acordo com o esperado e sem a presença aparente de contaminantes, em negrito está indicado os elementos com maior volume no material.

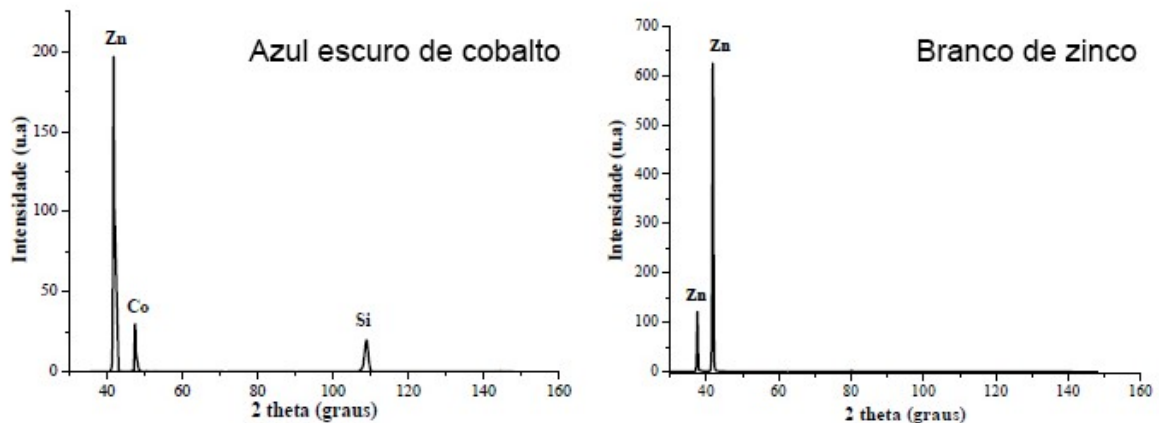
Tabela 5: Resultado da Análise do XRF em Porcentagem (%) de massa. Fonte: Resultado de Análise realizada pelo CEMUCASI/EEUFMG CeNano²I/DEMET/UFMG

Amostra	Cobalt Blue Dark	Zinc White
Si	17.2	---
Co	32.8	---
Zn	49.6	99.8

A análise de varredura do XRF identificou os principais elementos presentes nos pigmentos, apresentando a fórmula química conforme esperado. O Gráfico 1 apresenta os picos dos elementos químicos apresentados no ensaio. Conforme já discutido anteriormente, o ensaio não identifica elementos leves, neste caso, não apresenta o oxigênio elemento presente nas fórmulas químicas de alguns dos pigmentos.

Gráfico 1: Resultado de análise de Espectrometria de Fluorescência de Raio-X por Dispersão em comprimento de onda (WDXRF).

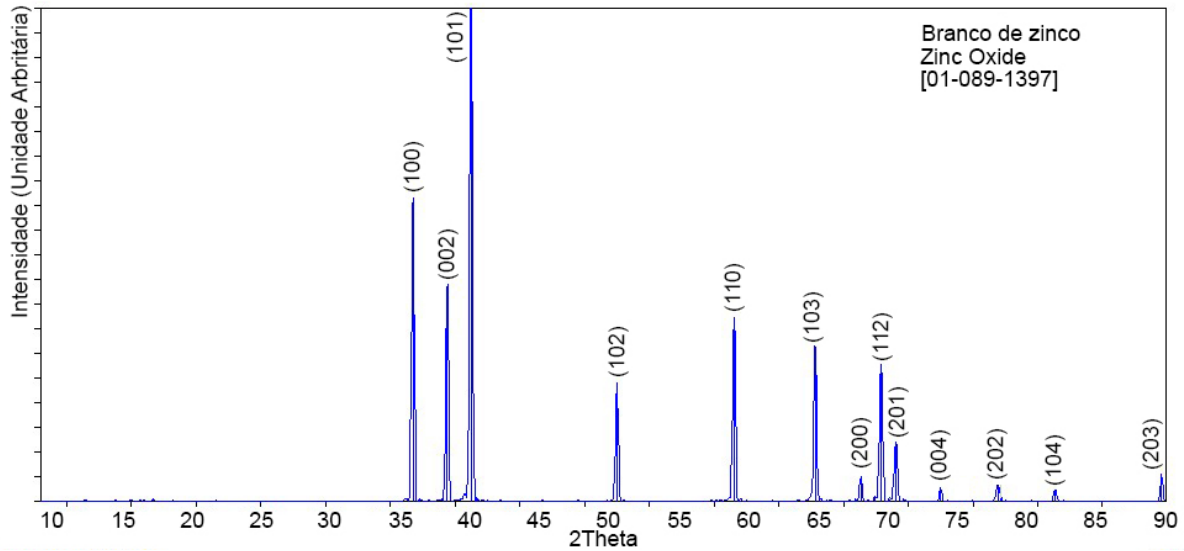
Fonte: Resultado de análise realizada pelo CEMUCASI/EEUFMG CeNano²I/DEMET/UFMG



As fases cristalinas dos pigmentos submetidos por difração de Raio-X também apresentaram resultados conforme o esperado. No gráfico 2 é possível observar a compatibilidade do pigmento branco (óxido de zinco) indicado como “Zinc Oxide” na ficha catalográfica de registro [00-089-1397], indicando a simetria hexagonal, e os planos cristalográficos conforme apresentado no gráfico.

Gráfico 2: Resultado de análise de Difração de Raio-X do pigmento Branco de Zinco.

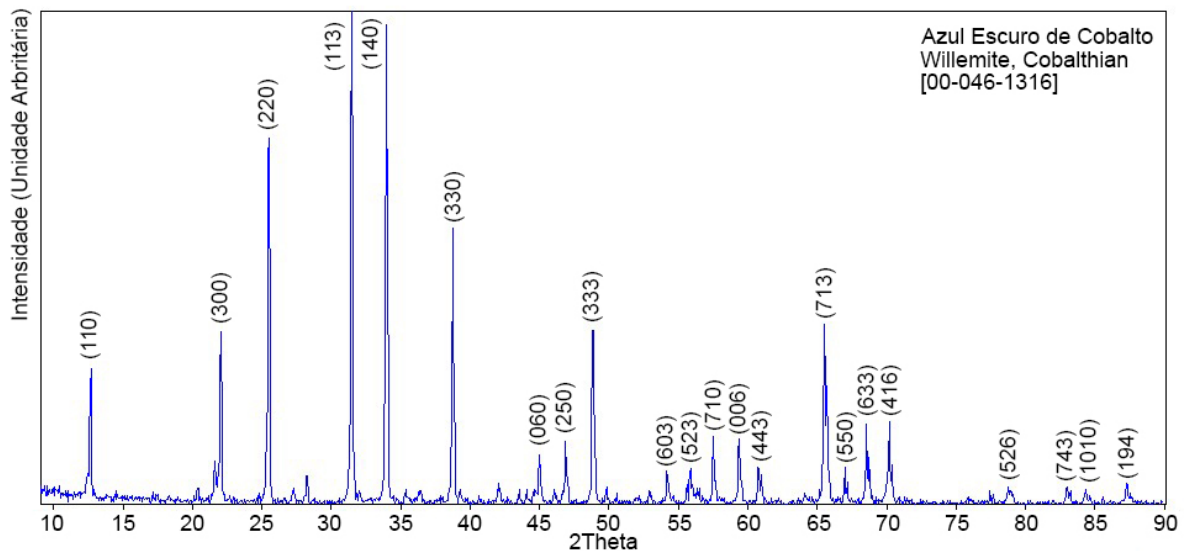
Fonte: Resultado de análise realizada pelo Laboratório de Raio-X do DEMET/UFMG



No gráfico 3 é possível observar a compatibilidade do pigmento azul (fenancita azul de silicato de cobalto-zinco) indicado como “*Willimite, Cobaltian*” na ficha catalográfica de registro [00-046-1316], indicando a simetria romboédrica, e os planos cristalográficos conforme apresentado no gráfico.

Gráfico 3: Resultado de análise de Difração de Raio-X do pigmento Azul Escuro de Cobalto.

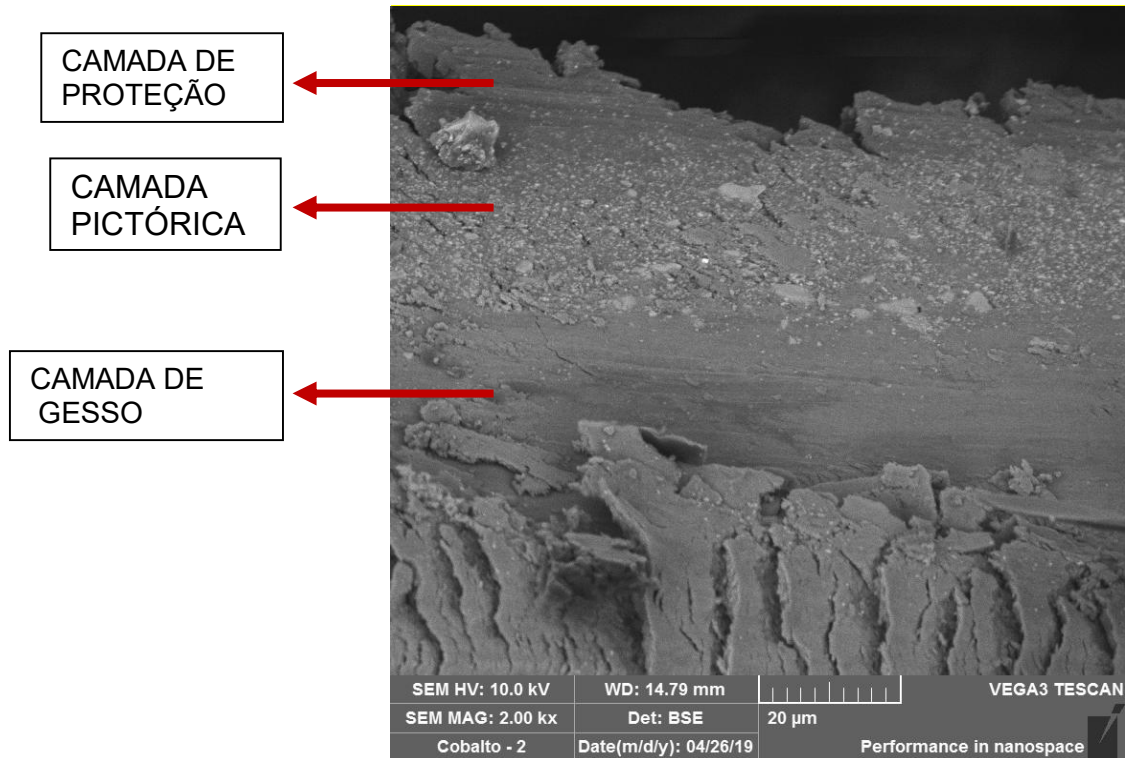
Fonte: Resultado de análise realizada pelo Laboratório de Raio-X do DEMET/UFMG



Foram realizadas as análises no Microscópio eletrônico de varredura (MEV) com imagem do corte estratigráfico da mistura de 50% branco de zinco e 50% Azul Cobalto, sendo uma de 2000 vezes, e varredura na região da camada pictórica, o corte foi realizado com coleta da amostra por fratura sem polimento para que não houvesse contaminação ou transmissão de materiais pelas camadas. As leituras foram realizadas na potência de 10 Kv pelo microscópio eletrônico de varredura modelo VEGA3 da marca TESCAN, equipado com espectroscopia de Raio-x por Dispersão de Energia (EDS). Para este o ensaio as amostras foram metalizadas com recobrimento a ouro, para ampliar o sinal no EDS.

Imagem 2: Corte estratigráfico de têmpera com mistura de branco de zinco e azul cobalto aplicada sob gesso em placa de madeira com ampliação de 2000 vezes.

Fonte: Acervo do Autor.



A imagem 2 mostra o corte estratigráfico de amostra coletada, onde é possível verificar as camadas de proteção com verniz damar, a camada pictórica com a têmpera e a mistura dos pigmentos, e a camada de gesso. Também é possível verificar visualmente a granulometria dos pigmentos e a sua dispersão na têmpera. O gráfico 4 e a Tabela 6 são o resultado da espectroscopia por dispersão de energia (EDS). É possível atribuir aos elementos Zinco e Cobalto a presença dos pigmentos branco de zinco e azul cobalto. Os volumes acentuados de Oxigênio e Carbono podem ser atribuídos aos materiais orgânicos presentes na camada pictórica como a gema de ovo e o óleo de linhaça. O traço aparente de Cálcio pode ser atribuída a partículas de gesso. O volume acentuado de Alumínio e o traço de Magnésio podem ser atribuídos ao suporte do equipamento.

Gráfico 04: Resultado de análise de EDS das amostras em corte estratigráfico das Têmperas aplicadas em placa de madeira e protegidas com verniz damar com as misturas fracionadas dos pigmentos Azul Cobalto com Branco de Zinco.

Fonte: Acervo do Autor

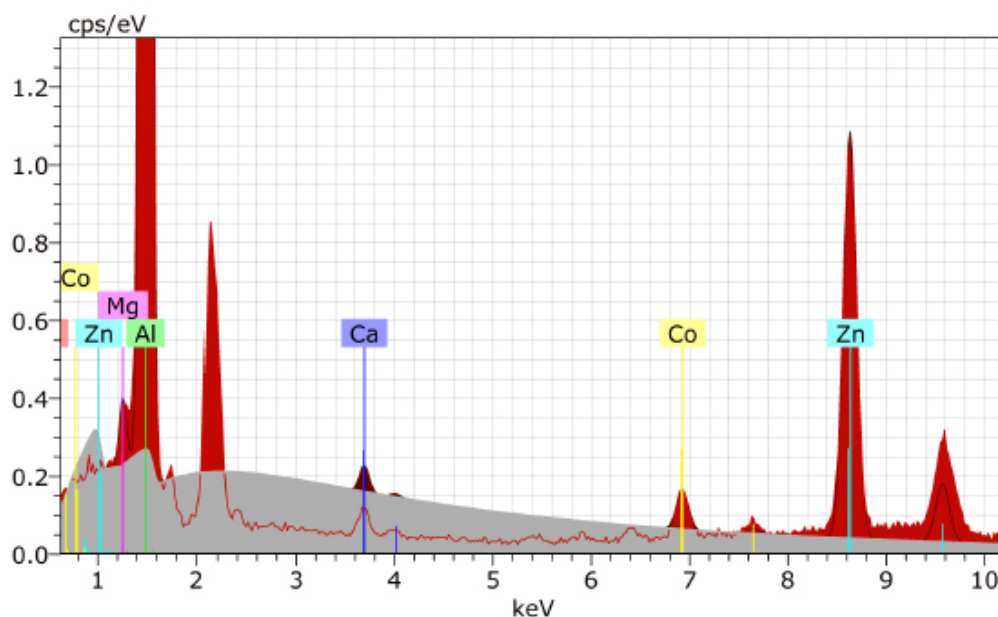


Tabela 06: Resultado de análise de EDS das amostras em corte estratigráfico das Têmperas aplicadas em placa de madeira e protegidas com verniz Damar com as misturas fracionadas dos pigmentos Azul Cobalto com Branco de Zinco. Fonte: Acervo do Autor

Spectrum: Acquisition

Element	Series	unn. C [wt.%]	norm. C [wt.%]	Atom. C [at.%]	Error (1 Sigma) [wt.%]
Oxygen	K-series	7.39	7.68	10.69	1.17
Aluminium	K-series	38.27	39.80	32.83	1.86
Calcium	K-series	0.25	0.26	0.14	0.04
Zinc	K-series	24.39	25.37	8.63	0.71
Magnesium	K-series	0.48	0.50	0.46	0.06
Cobalt	K-series	1.08	1.12	0.42	0.07
Carbon	K-series	24.30	25.27	46.82	3.76
Total:		96.16	100.00	100.00	

O ensaio dos pigmentos puros no Infravermelho por Transformada de Fourier foi realizado inicialmente no equipamento Nicolet 6700 da ThermoFischer com leitura a partir de 600 cm^{-1} , neste caso muitas bandas importantes não seriam detectadas, e principalmente o pigmento branco de zinco, que possui a sua banda mais intensa na região de 384 cm^{-1} . Portanto optou-se por buscar equipamento capaz de fazer leituras em baixo comprimento de onda, sendo necessária a análise pelo equipamento MicroFTIR Vertex 70 da Bruker.

Para uma análise completa do comportamento de misturas de pigmento, da pasta e da têmpera foi escolhido o pigmento Azul escuro de cobalto, por representar uma oportunidade de estudo de um pigmento utilizado comumente no período barroco, e de difícil análise quando submetido a ensaio de FTIR.

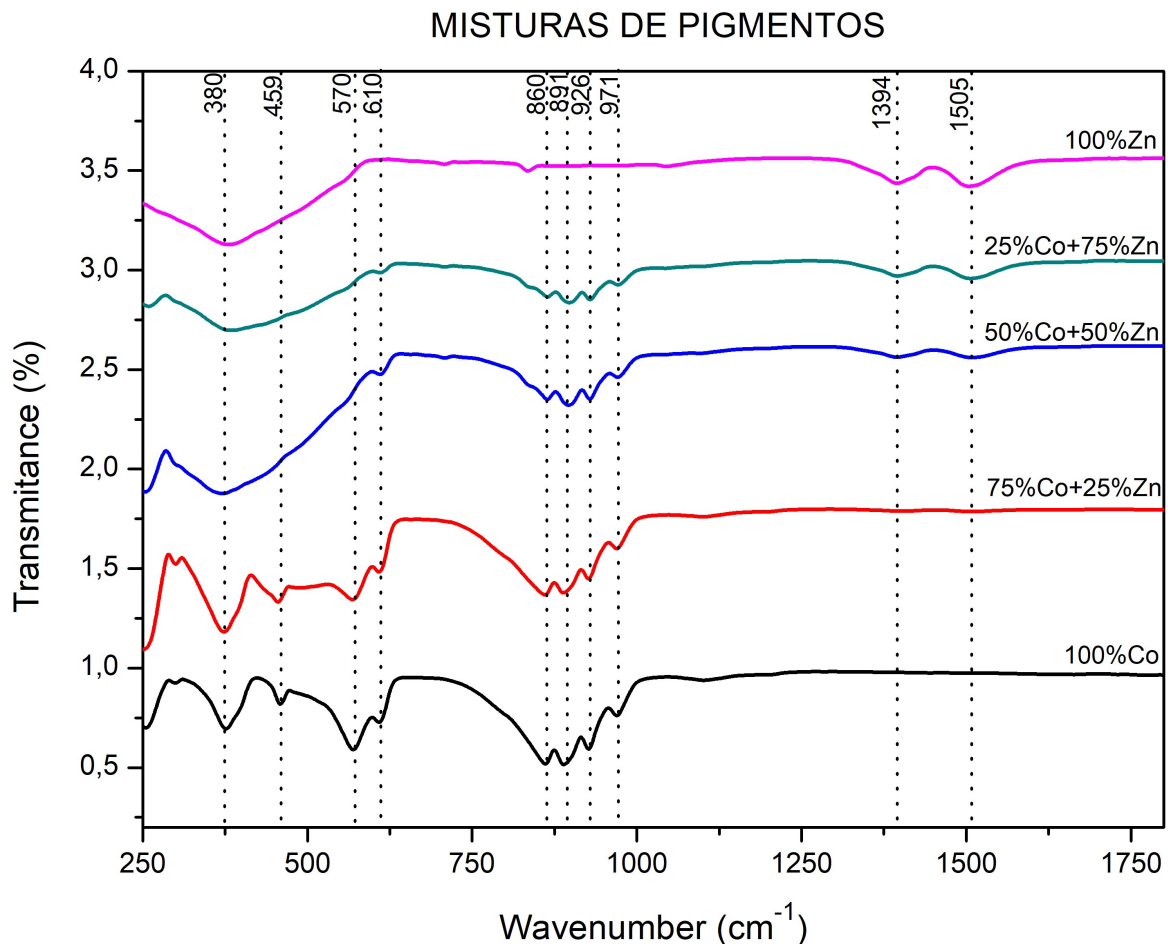
O gráfico 5 apresenta os resultados da análise dos pigmentos Azul Cobalto ($(\text{Zn}, \text{Co})_2\text{SiO}_4$) e Branco de Zinco (ZnO) puros e misturados em proporções de 25%, 50%, 75% com leitura na região de 250 cm^{-1} a 1800 cm^{-1} . A banda de absorção na região de 380 cm^{-1} pode ser atribuída aos estiramentos da ligação Zn-O presente em ambos os pigmentos (VAHUR et al. 2010).

As bandas de absorção na região de 459 cm^{-1} a 610 cm^{-1} podem ser atribuídas aos estiramentos de ligações Co-O presente no pigmento Azul Cobalto, esta região também pode ser atribuída aos estiramentos de ligações Si-O-Si ou de O-H, ambos encontrados na literatura e presentes no pigmento Azul Cobalto. As bandas de absorção de alta intensidade na região de 860 cm^{-1} a 970 cm^{-1} podem ser atribuídas aos estiramentos das ligações Si-O presente no pigmento Azul Cobalto (JOVANOVSKI e MAKRESKI, 2016.; YONGVANICH et al. 2018.).

As bandas de absorção de baixa intensidade na região de 1354 cm^{-1} a 1505 cm^{-1} podem ser atribuídas a estiramentos de ligação O-H, o que indica absorção de água no pigmento Branco de Zinco, esta banda não é possível de detectar no espectro de 75% e 100% de cobalto (ORTEGA-ZARZOSA, 2002).

Gráfico 05: Resultado de análise de FTIR de misturas fracionadas dos pigmentos Azul escuro de Cobalto com Branco de Zinco.

Fonte: Acervo do Autor



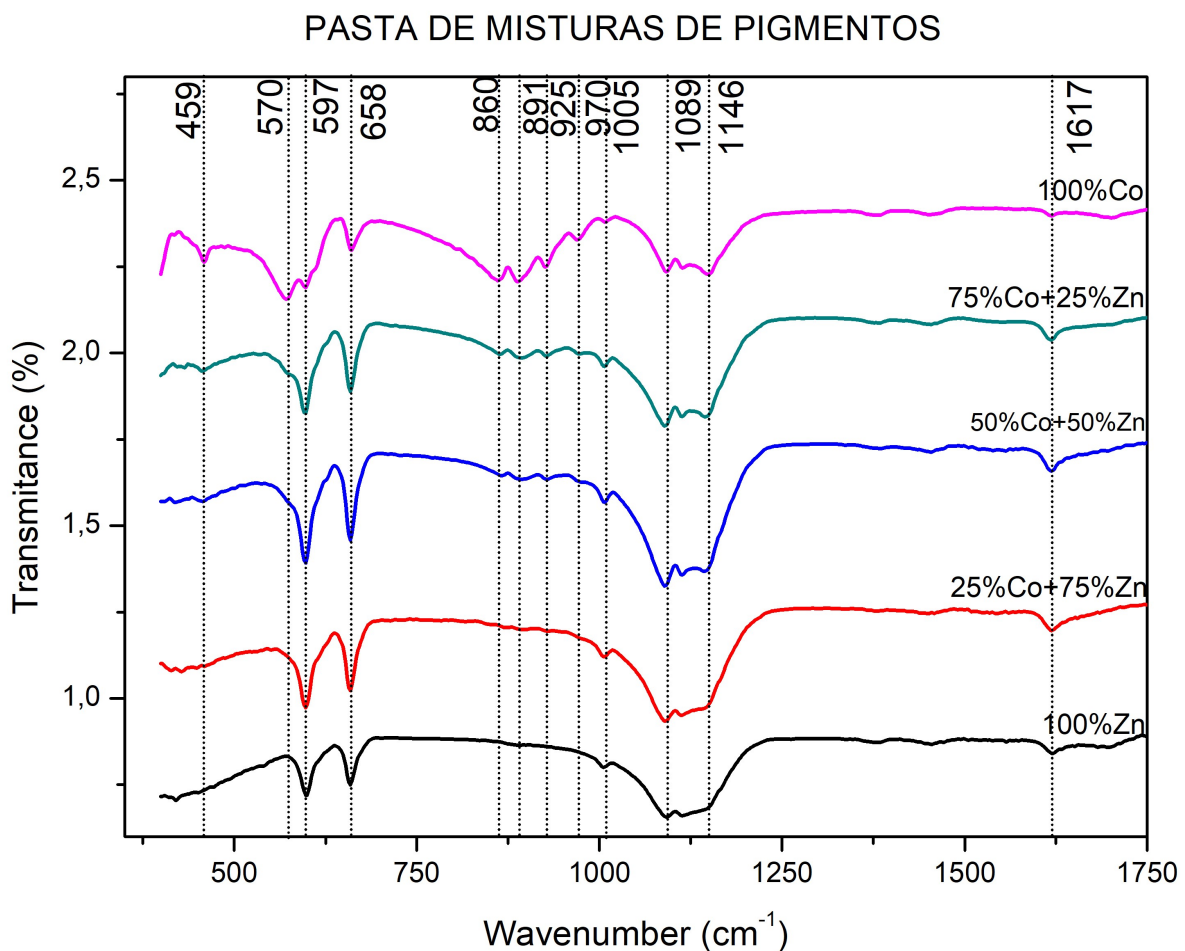
O Gráfico 6 apresenta o resultado das análises de Infravermelho por transformada de Fourier das pastas aplicadas em base de madeira preparada com gesso e cola protéica de pele de coelho e protegidas com verniz Damar. As bandas de absorção de alta intensidade na região de 597 cm⁻¹ a 658 cm⁻¹ e a de baixa intensidade na região de 1005 cm⁻¹ podem ser atribuídas aos estiramentos de ligações S-O presentes no gesso (POURIA, 2012.; BISHOP, 2014.; LA RUSSA, 2017.).

As bandas de absorção de alta intensidade na região de 1089 cm⁻¹ a 1146 cm⁻¹ podem ser atribuídas aos estiramentos de ligações C-O-C presentes no verniz damar (BARBOSA, 2007.; NEVIN, 2009.).

A banda de absorção de baixa intensidade na região de 1617 cm^{-1} pode ser atribuída à ligação O-H presente no gesso (POURIA, 2012.; BISHOP, 2014.; LA RUSSA, 2017.).

Gráfico 06: Resultado de análise de FTIR das Pastas aplicadas em placa de madeira e protegidas com verniz Damar com as misturas fracionadas dos pigmentos Azul escuro de Cobalto com Branco de Zinco.

Fonte: Acervo do Autor.



O Gráfico 7 apresenta o resultado das análises de Infravermelho por transformada de Fourier das têmperas aplicadas em base de madeira preparada com gesso e cola protéica de pele de coelho e protegidas com verniz Damar. As bandas de absorção na região de 1089 cm^{-1} a 1146 cm^{-1} se apresentam com ainda mais intensidade no gráfico 7, isso pode ser atribuído a adição do óleo de linhaça, que pertence ao

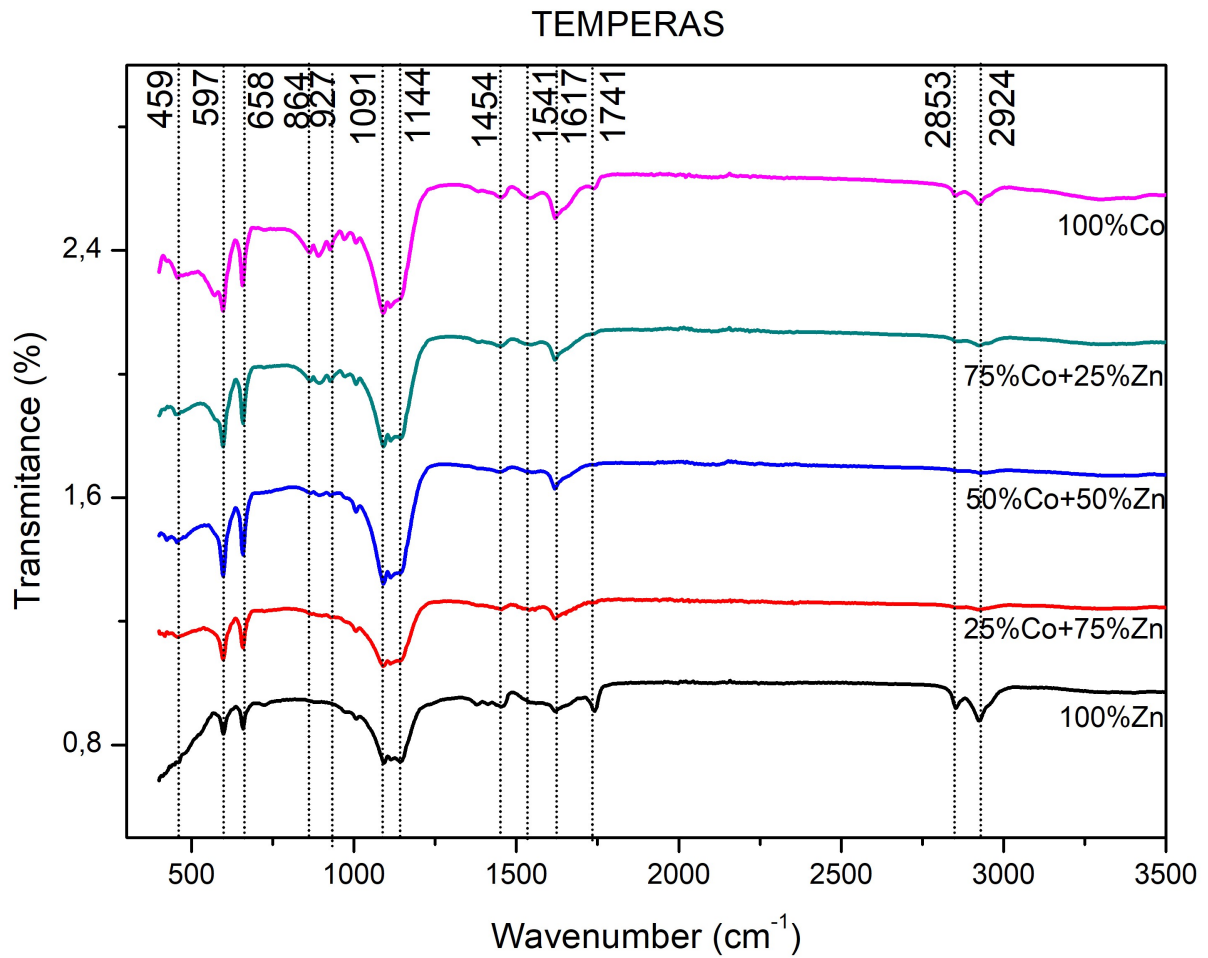
mesmo grupo de éster do verniz damar e apresentam a mesma configuração típica (BARBOSA, 2007.; MAZZEO, 2008.; DAS, 2015.).

A banda de absorção de média intensidade na região de 1454 cm^{-1} pode ser atribuída aos estiramentos de ligações CH_2 , a região de 1741 pode ser atribuída aos estiramentos de ligações $\text{C}=\text{O}$, presentes no Óleo de Linhaça (BARBOSA, 2007. MAZZEO, 2008. DAS, 2015.).

A banda de absorção de média intensidade na região de 1541 cm^{-1} pode ser atribuída aos estiramentos de ligação $\text{C}=\text{O}$ e N-H , configuração típica de proteínas presente na gema de ovo (BARBOSA, 2007. MAZZEO, 2008. DAS, 2015.).

A banda de absorção de média intensidade na região de 2853 cm^{-1} e 2924 cm^{-1} podem ser atribuídas aos estiramentos de ligações CH_2 , presentes no óleo de linhaça e gema de ovo (BARBOSA, 2007. MAZZEO, 2008. DAS, 2015.).

Gráfico 07: Resultado de análise de FTIR das Têmperas aplicadas em placa de madeira e protegidas com verniz Damar com as misturas fracionadas dos pigmentos Azul escuro de Cobalto com Branco de Zinco. Fonte: Acervo do Autor



6. DISCUSSÃO

A têmpera por natureza é um material de alta complexidade para se analisar em FTIR, tanto pelo número de componentes (gema de ovo, óleo de linhaça, pigmentos) quanto a preparação da base a ser aplicada e sua devida proteção (gesso, cola de pele de coelho e verniz Damar). O estudo em questão foi capaz de evidenciar inúmeras bandas sobrepostas e coincidentes.

A utilização da técnica XRF se fez necessária para analisar possíveis contaminações no material, além de verificar os volumes dos elementos presentes no material. Foi oportuno, por exemplo, analisar que o volume de zinco é maior do que do cobalto no pigmento azul.

O resultado do ensaio de XRD nos mostra que o pigmento Branco de Zinco está livre de contaminações. O resultado do pigmento Azul Cobalto também se mostrou livre de contaminações, e apresenta dois nomes para sua fase cristalográfica romboédrica, isso ocorre devido a característica do material, a fenacita azul de silicato de cobalto e zinco ($(\text{Co}, \text{Zn})_2\text{SiO}_4$) é resultado da substituição de íons metálicos do cátion Co_2 com o Zn_2 isomorfologicamente em locais tetraédricos da Willemita (Zn_2SiO_4), essa substituição é que dará a coloração azul do material (CHANDRAPPA, 1999.).

A identificação de minerais baseadas em características morfológicas e vibracionais de cópia espectral pode levar a identificações inadequadas. Portanto, o ensaio de XRD e o estudo de suas fases cristalográficas devem ser levados em consideração para uma caracterização mais enfática (JOVANOVSKI, 2017.).

A morfologia e um estudo elemental do corte estratigráfico têmpera aplicada foram possíveis de serem obtidas pelas técnicas de SEM-EDS. É possível verificar pontos com maior luminescência na imagem, podem ser atribuídos aos pigmentos, com características não uniformes e tamanhos irregulares, esta condição pode estar relacionada com a trituração dos pigmentos e a não uniformidade dos mesmos (YONGVANICH, 2018.).

O estudo dos espectros vibracionais moleculares obtidos pela técnica de FTIR foi analisado em três situações, nas quais foi possível analisar o comportamento dos espectros das misturas dos pigmentos com a adição de aglomerantes e da base de

preparação em que foi aplicada. O primeiro estudo se deu pelas misturas fracionárias de pigmentos puros (sem adição de água ou aglomerante), o resultado apresenta no espectro do pigmento branco de zinco puro, a banda forte de ligações Zn-O e a banda que apresenta absorção de água, é possível afirmar que essa absorção só está presente no pigmento branco porque nas misturas de 75% e do pigmento azul cobalto puro não apresenta bandas de absorção na região de água.

O Gráfico 05 apresenta nos espectros de 25% Azul Cobalto com 75% Branco de Zinco e no espectro de 50% de cada pigmento é possível verificar que a banda de alta intensidade e base larga na região de 380 cm^{-1} podendo ser atribuída a ligações de Zn-O se sobrepõem as bandas de absorção das regiões de 459 cm^{-1} e de 570 cm^{-1} . Nos espectros de 75% Azul Cobalto com 25% de Branco de Zinco e no espectro de 100% Azul Cobalto a banda de absorção na região de 380 cm^{-1} está presente, entretanto sua configuração típica apresenta base mais estreita, este resultado foi atribuído as ligações Zn-O do Azul de Cobalto. A banda de absorção de alta intensidade na região de 860 cm^{-1} a 970 cm^{-1} pode ser atribuída a presença de silicatos (SiO_4), que possui como configuração típica um sinal acentuado em quatro bandas de absorção, esta região pode ser atribuída as ligações Si-O-Si presentes no Azul Cobalto (ORTEGA-ZARZOSA, 2002.; VAHUR et al. 2010.; JOVANOVSKI e MAKRESKI, 2016.; YONGVANICH et al. 2018.).

.O Gráfico 6 é relativo as pastas aplicadas a base de gesso com cola de coelho e protegidas com verniz damar. Em geral, As bandas referentes aos pigmentos aparecem com menor intensidade, esta configuração pode ser atribuída aos volumes de outros materiais adicionados a mistura. As bandas de absorção da região de 597 cm^{-1} a 658 cm^{-1} e 1005 cm^{-1} podem ser atribuídas as ligações S-O presentes no gesso, estas bandas se sobrepõem a banda da região de 610 cm^{-1} que podem ser atribuídas as ligações de Si-o-Si e O-H presentes no Azul cobalto. A banda de absorção de alta intensidade na região de 1089 cm^{-1} a 1146 cm^{-1} apresentam configuração típica do grupo éster, podendo ser atribuída ao verniz damar. (BARBOSA, 2007.; NEVIN, 2009.; POURIA, 2012.; BISHOP, 2014.; LA RUSSA, 2017.).

O estudo dos espectros das misturas de pigmentos nas têmperas apresentado no gráfico 7 se diferencia pela a adição do óleo de linha e da gema de ovo. A Região

das bandas de absorção de na região de 1091 cm^{-1} a 1144 cm^{-1} estão ainda mais intensas em relação aos espectros da pasta, essa condição pode ser atribuída às ligações de C-O-C do grupo éster somadas. Outras bandas de absorção que podem estar coincidentes estão na região de 2853 cm^{-1} a 2924 cm^{-1} que podem ser atribuídos a ligações CH_2 tanto do óleo de linhaça quanto da gema de ovo (BARBOSA, 2007.; MAZZEO, 2008.; DAS, 2015.).

O desenvolvimento de metodologias para a utilização de técnicas complementares e do FTIR podem ser de grande valia para o estudo de materiais e técnicas utilizados em bens culturais. Estas técnicas podem ser amplamente empregadas por museus ou laboratórios graças à facilidade de uso e quantidades limitadas de amostras oriundas de obras de arte (PRATI, 2009.).

A Complementação dos estudos elementares da técnica de XRF, e as informações das fases cristalográficas do XRD junto ao estudo de espectroscopia do FTIR são a metodologia importante para uma identificação mais abrangente de materiais orgânicos e inorgânicos utilizados por artistas e do estado atual (VAN DER SNICKT 2011).

7. CONCLUSÃO

A reprodução das técnicas de pintura comuns ao período barroco, na tentativa de simulação conforme receitas disponíveis na literatura e reunidas neste trabalho mostram-se adequadas para o entendimento do comportamento do espectro do material quando submetidos a técnicas espectroscópicas, principalmente, quando analisados por etapas como foi realizado, onde é possível verificar a influência da mistura dos materiais no espectro.

O estudos dos espectros obtidos por ensaios vibracionais se mostram altamente complexos de se analisar misturas de pigmentos, principalmente quando há pequenas proporções, no caso de 25% as bandas de absorção relativas aos pigmentos só foram perceptíveis quando misturados puros. A influência dos pigmentos nos espectros obtidos pelas pastas e temperas são muito suaves, principalmente pela sobreposição de bandas.

A técnica de FTIR pode ser uma ferramenta muito útil no estudo de materiais e técnicas utilizados em obras de arte. Entretanto se faz necessário a utilização das técnicas complementares para uma análise mais eficaz, podendo ser confrontadas as informações vibracionais do FTIR, as análises elementais do XRF, as imagens da microscopia SEM-EDS e das fases cristalográficas junto ao XRD.

Este trabalho contribui com o fomento de informações sobre teoria de conservação e restauro, técnicas e materiais de pintura do período barroco, colaborando com a atualização de literatura sobre o tema. Reúne um banco de dados com bandas de infravermelho comuns a materiais utilizados em técnicas de policromia barroca, que podem ser úteis para profissionais e pesquisadores desta área do conhecimento.

8. BIBLIOGRAFIA

ALBERTIN, F.; Astolfo, A.; Stampanoni, M.; Peccenini, E.; Hwu, Y.; Kaplan, F.; Margaritondo, G..Ancient administrative handwritten documents: X-ray analysis and imaging. **Journal of synchrotron radiation**, v. 22, n. 2, p. 446-451, 2015.

BISHOP, J. L., LANE, M. D., DYAR, M. D., KING, S. J., BROWN, A. J., SWAYZE, G. A. Spectral properties of Ca-sulfates: Gypsum, bassanite, and anhydrite. **American Mineralogist**, v. 99, n. 10, p. 2105-2115, 2014.

CHANDRAPPA, G. T.; GHOSH, S.; PATIL, K. C. Synthesis and Properties of Willemite, Zn_2SiO_4 , and $M^{2+}: Zn_2SiO_4$ (M= Co and Ni). **Journal of Materials Synthesis and Processing**, v. 7, n. 5, p. 273-279, 1999.

CHOUDHARY, R.; KOPPALA, S.; SWAMIAPPAN, S. Bioactivity studies of calcium magnesium silicate prepared from eggshell waste by sol-gel combustion synthesis. **Journal of Asian Ceramic Societies**, v. 3, n. 2, p. 173-177, 2015.

COSENTINO, A.. FORS spectral database of historical pigments in different binders. **53 TECHNICAL**, p. 54-65, 2014.

DAS, Rakesh; PRAMANIK, Nilkamal; KUNDU, Patit P. Spectroscopic characterization and microbial degradation of engineered bio-elastomers from linseed oil. **Journal of Polymer Engineering**, v. 35, n. 3, p. 287-301, 2015.

GONZÁLEZ-VIDAL, J.; PÉREZ-PUEYO, R.; SONEIRA, M.J..Automatic classification system of Raman spectra applied to pigments analysis. **Journal of Raman Spectroscopy**, v. 47, n. 12, p. 1408-1414, 2016.

JOVANOVSKI, Gligor; MAKRESKI, Petre. Minerals from Macedonia. XXX. Complementary use of vibrational spectroscopy and X-ray powder diffraction for spectra-structural study of some cyclo-, phyllo-and tectosilicate minerals. A review. **Macedonian Journal of Chemistry and Chemical Engineering**, v. 35, n. 2, p. 125-155, 2016.

LA RUSSA, M. F., FERMO, P., COMITE, V., BELFIORE, C. M., BARCA, D., CERIONI, A., RUFFOLO, S. A. The Oceanus statue of the Fontana di Trevi (Rome): The analysis of black crust as a tool to investigate the urban air pollution and its impact on the stone degradation. **Science of the Total Environment**, v. 593, p. 297-309, 2017.

MAZZEO, Rocco, PRATI, S., QUARANTA, M., JOSEPH, E., KENDIX, E., GALEOTTI, M.. Attenuated total reflection micro FTIR characterisation of pigment–binder interaction in reconstructed paint films. **Analytical and bioanalytical chemistry**, v. 392, n. 1-2, p. 65-76, 2008.

MONICO, L.; ROSI, F.; MILIANI, C.; DAVERI, A.; BRUNETTI, B.G.. Non-invasive identification of metal-oxalate complexes on polychrome artwork surfaces by reflection mid-infrared spectroscopy. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 116, p. 270-280, 2013.

MORGADINHO, D. S.; DOS SANTOS ANTUNES, F.. Estudo integrado a propósito da conservação e restauro de um altar portátil com representação simbólica da Paixão, Morte e Ressurreição de Jesus Cristo. **Revista CPC**, n. 14, p. 106-138, 2012.

NEVIN, A., COMELLI, D., OSTICIOLI, I., TONIOLO, L., VALENTINI, G., & CUBEDDU, R. Assessment of the ageing of triterpenoid paint varnishes using fluorescence, Raman and FTIR spectroscopy. **Analytical and bioanalytical chemistry**, v. 395, n. 7, p. 2139-2149, 2009.

ORTEGA-ZARZOSA, G. ARAUJO-ANDRADE, C., COMPEAN-JASSO, M. E., MARTINEZ, J. R., RUIZ, F. Cobalt oxide/silica xerogels powders: X-ray diffraction, infrared and visible absorption studies. **Journal of sol-gel science and technology**, v. 24, n. 1, p. 23-29, 2002.

PRATI, S; SCIUTTO, G.; BONACINI, I.; MAZZEO, R. New frontiers in application of FTIR microscopy for characterization of cultural heritage materials. In: **Analytical Chemistry for Cultural Heritage**. Springer, Cham, 2017. v. 473. p. 129-160.

PRONTI, L.; CANDIDA, A.; MÉNAGER, F. M.; VIEILLESCZES, C.; PIACENTINI, M. Spectral behavior of white pigment mixtures using reflectance, ultraviolet—fluorescence spectroscopy, and multispectral imaging. **Applied spectroscopy**. v. 71, n. 12, p. 2616-2625, 2017.

POURIA, A., BANDEGANI, H., POURBAGHI-MASOULEH, M., HESARAKI, S., ALIZADEH, M.. Physicochemical properties and cellular responses of strontium-doped gypsum biomaterials. **Bioinorganic chemistry and applications**, v. 2012, 2012.

RIZZUTTO, Marcia Almeida. Métodos físicos e químicos para estudo de bens culturais. **Revista Cadernos do Ceom**, v. 28, n. 43, p. 67-76, 2015.

ROH, J. Y.; MATECKI, M. K.; SVOBODA, S. A.; WUSTHOLZ, K. L. Identifying pigment mixtures in art using SERS: a treatment flowchart approach. **Analytical chemistry**, v. 88, n. 4, p. 2028-2032, 2016.

ROSI, F.; Burnstock, A.; Van den Berg, K. J.; Miliani, C.; Brunetti, B. G.; Sgamellotti, A.. A non-invasive XRF study supported by multivariate statistical analysis and reflectance FTIR to assess the composition of modern painting materials. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 71, n. 5, p. 1655-1662, 2009.

VAN DER SNICKT, G.; MILIANI, C.; JANSSENS, K.; BRUNETTI, B. G.; ROMANI, A.; ROSI, F.; WALTER, P.; CASTING, J.; De NOLF, W.; KLAASSEN, L.; LABARQUE, I.; WITTERMANN, R. Material analyses of 'Christ with singing and music-making Angels', a late 15th-C panel painting attributed to Hans Memling and assistants: Part I. non-invasive in situ investigations. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v. 26, n. 11, p. 2216-2229, 2011.

THURROWGOOD, D.; PATERSON, D.; DE JONGE, M. D.; KIRKHAM, R.; THURROWGOOD, S.; HOWARD, D. L. A hidden portrait by Edgar Degas. **Scientific reports**, v. 6, p. 29594, 2016.

VAHUR, S.; TEEARU, A.; PEETS, P.; JOOSU, L.; LEITO, I. ATR-FT-IR spectral collection of conservation materials in the extended region of 4000-80 cm⁻¹. **Analytical and bioanalytical chemistry**, v. 408, n. 13, p. 3373-3379, 2016.

VAHUR, S.; TEEARU, A.; LEITO, I. ATR-FT-IR spectroscopy in the region of 550–230 cm⁻¹ for identification of inorganic pigments. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 75, n. 3, p. 1061-1072, 2010.

VAN HOE, C. J. G.; ROO, M.; VAN DER VERR, G.; VAN DER LAAN, S. R. A SEM-EDS study of cultural heritage objects with interpretation of constituents and their distribution using PARC data analysis. **Microscopy and Microanalysis**, v. 17, p. 656-660, 2011.

YONGVANICH, N., SUPANICHWATIN, K., PENGLAN, J. TRIAMNAK, N. Synthesis and Characterizations of (CoxMg (2- x)) SiO4 Forsterite Ceramic Pigments from Mirror Waste. **Materials**, v. 11, n. 7, p. 1210, 2018.

BARBOSA, Luiz Cláudio de Almeida. Espectroscopia no infravermelho na caracterização de compostos orgânicos. **Viçosa: UFV**, v. 189, 2007.

DERRICK, M. R.; STULIK, D.; LANDRY, J. M. **Infrared spectroscopy in conservation science. Scientific tools for conservation.** The Getty Conservation Institute, Los Angeles, USA. 1999.

FERREIRA, SimaoTaddeo (Ed.). **Segredos necessários para os officios, artes e manufacturas e para muitos objectos sobre a economia domestica, extrahidos da Encyclopedia, da EncyclopediaMethodica, da Encyclopedia prática, e das melhores obras que tratão até agora estes objetos.** Officina de Simão Thaddeo Ferreira, Lisboa. 1794.

NUNES, Filippe. **Arte da pintura, simmetria, e perspectiva composta por Filippe Nunes, natural de Villa-Real.** Officina de João Baptista Alvares. Lisboa. 1767. Disponível em:<https://archive.org/stream/artedapinturasymnune#page/n3/mode/2up>. Acesso em 22 Março. 2019.

ASKELAND, Donald R.; PHULÉ, Pradeep P. **CIÊNCIA E ENGENHARIA DOS MATERIAIS.** CENGAGE Learning. Boston. 2008.

CULLITY, Bernard D.; STOCK, Stuart R. **ELEMENTS OF X-RAY DIFRACTION.** Prentice Hall, New Jersey. 2001.

D'ARS FIGUEIREDO JUNIOR, João C. **QUÍMICA APLICADA A CONSERVAÇÃO DE BENS CULTURAIS MÓVEIS.** São Jerônimo, Belo Horizonte. 2012.

ROSADO, Alessandra; GONÇALVES, Willi de Barros. **CIÊNCIAS DO PATRIMÔNIO: Horizontes Transdisciplinares.** Arquivo Público Mineiro, Belo Horizonte. 2015.

SMITH, Ray. **Manual Prático do Artista: Equipamento materiais procedimentos técnicas.** Traduzido por Luiz Carvalho. Ambientes & Costumes, São Paulo. 2004.

ROSADO, Alessandra. “CONSERVAÇÃO-RESTAURAÇÃO: Exercício de Interdisciplinaridade”, in: **CIÊNCIAS DO PATRIMÔNIO: Horizontes**

Transdisciplinares, organizado por Alessandra Rosado e Willi de Barros Gonçalves, 5-8. **Arquivo Público Mineiro**, Belo Horizonte. 2015.

SERRATE, Júlia Wanguestel. **Caracterização química de materiais pictóricos usados em escultura policromada: estudo de caso de uma escultura capixaba**. 2011. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Espírito Santo.

SOUZA, Luiz Antônio Cruz. Evolução da tecnologia de policromia nas esculturas em Minas Gerais no século XVIII: o interior inacabado da Igreja Matriz de Nossa Senhora da Conceição, em Catas Altas do Mato Dentro, um monumento exemplar. **Catas Altas do Mato Dentro, um monumento exemplar, tese de Doutorado, Departamento de Química-Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte**, 1996.

Institute of Chemistry University of Tartu. 2018. **“Database of ATR-FT-IR spectra of various materials.”** Acessado em 05 de maio de 2019. http://lisa.chem.ut.ee/IR_spectra/oil_color/

Museum of Fine Arts, Boston. 2018. **“ConservationAndArtsMaterialsEncyclopedia Online”** acessado em 05 de maio de 2019. http://cameo.mfa.org/wiki/Category:Materials_database

The Getty Research Institute. n.d. **“Conservation, Science, and Technology – Featured Databases.”** Acessado em 05 de maio de 2019. http://www.getty.edu/research/tools/article_databases/science.html