

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS**

**Instituto de Ciências Exatas**

**Departamento de Química**

Mônica Grôppo Parma

**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**

Belo Horizonte

2021

UFMG/ICEX/DQ. 1.440<sup>a</sup>  
D. 782<sup>a</sup>

MÔNICA GRÔPPO PARMA

**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**

Dissertação apresentada ao Departamento de  
Química do Instituto de Ciências Exatas da  
Universidade Federal de Minas Gerais como  
requisito parcial para a obtenção do grau de  
Mestre em Química.

Orientadora: Dra. Heloisa de Oliveira  
Beraldo

Coorientadora: Dra. Isolda Maria de Castro  
Mendes

Belo Horizonte  
2021

Ficha Catalográfica

P253e Parma, Mônica Grôppo  
2021 Estudo do livro de compromisso da Irmandade de  
D 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 [manuscrito] / Mônica Grôppo Parma. 2021.  
[xix], 124 f. : il.

Orientadora: Heloisa de Oliveira Beraldo.  
Coorientadora: Isolda Maria de Castro Mendes.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de  
Minas Gerais - Departamento de Química.  
Inclui bibliografia.

1. Química inorgânica - Teses. 2. Iluminuras de  
livros e manuscritos - Conservação e restauração -  
Teses. 3. Pigmentos - Teses. 4. Espectroscopia de  
fluorescência - Teses. 5. Fluorescência de raio X. 6.  
Raman, Espectroscopia de - Teses. I. Beraldo, Heloisa  
de Oliveira, Orientadora. II. Mendes, Isolda Maria de  
Castro, Coorientadora. III. Irmandade de Nossa Senhora  
do Rosário dos Pretos (Vila Rica, MG) IV. Título.

CDU 043



UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS



**"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"**

**Mônica Grôppo Parma**

Dissertação aprovada pela banca examinadora constituída pelos Professores:

Profa. Heloisa de Oliveira Beraldo - Orientadora  
UFMG

Profa. Isolda Maria de Castro Mendes - Coorientadora  
UFMG

Profa. Cynthia Lopes Martins Pereira  
UFMG

Prof. Renato Pereira de Freitas  
IFRJ

Belo Horizonte, 27 de abril de 2021.

---

Documento assinado eletronicamente por **Renato Pereira de Freitas, Usuário Externo**, em 27/04/2021, às 17:08, 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 27/04/2021, às 17:16, 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 **Cynthia Lopes Martins Pereira, Professora do Magistério Superior**, em 27/04/2021, às 17:32, 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, Membro de comissão**, em 28/04/2021, às 16:31, 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?](https://sei.ufmg.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0)

[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 **0683187** e o código CRC **27A3D768**.

## AGRADECIMENTOS

Inicialmente agradeço aos meus pais, Ivanete e Elio, por terem aberto para mim as portas da educação e por terem acreditado e me apoiado há dois anos quando a realidade de agora ainda parecia um sonho distante. Agraço à minha irmã, Mariana, pela sinceridade e cumplicidade que cresce a cada dia. Agradeço à minha família, em especial à vó Celma, pelo amor que ultrapassa a distância.

Agradeço à Luísa por me (re)encontrar e decidir caminhar ao meu lado todos os dias. Nossa conexão, amor e amizade são mais que importantes. Não se esqueça que estarei te esperando para dançar depois que isso acabar. Agradeço ao Augusto e ao Raj pelos sorrisos e momentos compartilhados. Agradeço ao Ricardo pelo companheirismo, amizade instantânea e apoio para que os dias fossem mais leves e cheirosos. Agradeço ao Danilo e ao Matheus por serem meu porto seguro e me mostrarem que a verdadeira amizade resiste às adversidades da vida. Agradeço também aos Profs. Emílio e Vinícius por me guiarem durante meu percurso pela UFV e não me deixarem desistir da minha essência.

Agradeço à Prof. Heloisa Beraldo pela disponibilidade e confiança depositadas em mim. Agradeço especialmente à Prof. Isolda pela orientação, ensinamentos, companheirismo e, principalmente, por ter me acolhido como aluna e como amiga. Sou imensamente grata pela oportunidade de trabalhar com o que eu achava que era apenas um sonho.

Agradeço ao Arquivo Histórico da Paróquia do Pilar por permitir o acesso e estudo do livro de compromisso da Irmandade de N. S. do Rosário dos Pretos de Vila Rica; à Fundação de Arte de Ouro Preto (FAOP), ao Laboratório de Caracterização e Processamento de Nanopartículas da UFMG (LCPnano) pelos equipamentos de EDXRF e Raman disponibilizados e ao João Henrique Totaro pela tradução do artigo em latim.

Agradeço ao Departamento de Química da UFMG, aos professores e aos membros da banca por fazerem parte e contribuírem para a minha formação.

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

## RESUMO

A área de Conservação e Restauração de Bens Culturais engloba saberes multidisciplinares, a exemplo de análises documentais históricas e análises científicas. Antes que uma obra do patrimônio passe por qualquer processo de intervenção é necessário que *a priori* haja um estudo técnico a seu respeito, como por exemplo a determinação do suporte, a identificação da técnica, dos materiais pictóricos utilizados e dos possíveis processos de degradação presentes na obra em estudo. Um bem cultural de grande importância para a História do Estado de Minas Gerais são os chamados Livros de Compromisso das Irmandades Religiosas produzidos entre os séculos XVIII e XIX. Como essas Irmandades eram mecenas da arte, além do âmbito religioso, as decorações presentes nesses livros são capazes de refletir a cultura, as práticas e os comportamentos sociais predominantes na época. Existe hoje um diminuto número de estudos científicos referentes à identificação dos materiais colorantes utilizados na ornamentação desses manuscritos, gerando, como consequência, uma lacuna de dados concretos sobre o estado de conservação desses livros, a produção e a manipulação de materiais artísticos. Desse modo, no presente trabalho foram realizadas análises históricas documentais de um manual de escrita (5 – *Nova Escola para Aprender a Ler, Escrever, e Contar*) e sete tratados de pintura (1 – *Il Libro dell'Arte*; 2 – *Vidas dos Artistas*; 3 – *Arte da Pintura, Symmetria, E Perspectiva*; 4 – *Breve Tratado de Iluminação*; 6 – *The Handmaid to the Arts Teaching*; 7 – *Segredos Necessarios para os Officios, Artes, e Manufacturas, e para Muitos Objetos Sobre a Economia Domestica* e 8 – *Breve Tratado de Miniatura*) e análises físicas por fluorescência de raios X por dispersão de energia e espalhamento de luz Raman do livro de compromisso da Irmandade de Nossa Senhora do Rosário dos Pretos da Matriz de Nossa Senhora do Pilar de Vila Rica, datado de 1750 e pertencente ao Arquivo Histórico da Paróquia do Pilar, na cidade de Ouro Preto – MG, Brasil. Os adornos e as miniaturas presentes nesses manuscritos são fruto de um trabalho minucioso e detalhado, onde foi possível identificar materiais colorantes de origem orgânica (índigo e negros de carbono) e inorgânica (azurita, ocres de ferro, vermelhão e prussiatos). Através da análise conjunta das duas técnicas científicas e da análise documental também foi possível inferir o emprego de lacas orgânicas. Os escritos em marrom desse livro foram feitos com tinta ferrogálica, ao passo que os escritos em vermelho foram realizados com vermelhão. Misturas de pigmentos para a produção das tintas usadas nas miniaturas desse manuscrito foram frequentemente detectadas, como por exemplo a cor verde, presente em todo o livro e que foi composta a partir de pigmentos azuis e amarelos. Ao longo do manuscrito foram encontrados três tipos de materiais metálicos para decoração, identificados como sendo ouro em folha, prata

e latão em concha, que foram aplicados sem a utilização do bolo armênio como base de preparação. Nas áreas de douramento com latão foi ainda possível observar visualmente manchas verdes e escuras devidas à migração de íons cobre. Através da análise por espalhamento de luz Raman foi determinado o emprego de uma mistura das técnicas de pintura a têmpera e aquarela, utilizando os aglutinantes clara de ovo, goma arábica e cera de abelha. Essa técnica também permitiu a identificação de uma gama de compostos pertencentes à classe dos prussiatos, como o azul da Prússia, *Berlin green*, *Berlin white* e *Na-prussian white*, encontrados como uma mistura em tintas azul, verde e roxa. Além disso, foi verificado indício de restauração nesse manuscrito a partir da identificação do pigmento ftalocianina de cobre, descoberto apenas no século XX. Com exceção deste último, todos os compostos identificados pelas análises científicas estão de acordo com os citados em sete tratados de pintura dos séculos XV-XVIII. A partir da análise desses tratados, observou-se uma grande polissemia em torno dos nomes dos pigmentos, de modo que foi fundamental a interpretação científica de suas receitas, aliada a uma análise histórica dos seus usos. Sendo assim, do presente trabalho pode-se concluir que o artífice responsável pela pintura do livro de compromisso estudado tinha domínio da técnica de pintura em miniatura, foi possível inferir a ocorrência de um processo de restauração e evidenciar a importância de uma abordagem multidisciplinar para o estudo de obras do patrimônio.

**Palavras-chave:** manuscritos iluminados; pigmentos; Vila Rica; espectroscopia Raman; EDXRF



## ABSTRACT

Conservation and restoration of Cultural Heritage encompass multidisciplinary knowledge, such as historic documental and scientific analysis. Before any intervention in the Cultural Heritage work it is necessary an *a priori* technical study, to determine the support, to identify the technique and the employed pictorial material, as well as to evidence the degradation processes that are present in the piece of art in question. *Livros de Compromisso das Irmandades Religiosas* (Commitment Books of Religious Brotherhoods, free translation), written in the 18<sup>th</sup> and 19<sup>th</sup> century in the state of Minas Gerais, Brazil, are cultural assets of great importance. Besides the religious scope, these brotherhoods were patrons of the arts. From the study of the ornamentations in these books, it is possible to investigate some aspects of the cultural and social practices predominant at the time. There are few works on the identification of the dye materials used in the ornamentation of these manuscripts, which result in a lack of data on the production and manipulation of these materials, as well as on the conservation status of these books. Therefore, in the present work historical documentary analyses of one writing manual (5 – *Nova Escola para Aprender a Ler, Escrever, e Contar*) and seven painting treatises (1 – *Il Libro dell'Arte*; 2 – *Vidas dos Artistas*; 3 – *Arte da Pintura, Symmetria, E Perspectiva*; 4 – *Breve Tratado de Iluminação*; 6 – *The Handmaid to the Arts Teaching*; 7 – *Segredos Necessarios para os Offícios, Artes, e Manufacturas, e para Muitos Objetos Sobre a Economia Domestica* and 8 – *Breve Tratado de Miniatura*) were performed, along with an analysis based on energy dispersive X-ray fluorescence and Raman spectroscopy of the book *Compromisso da Irmandade de Nossa Senhora do Rosário dos Pretos da Matriz de Nossa Senhora do Pilar de Vila Rica*, written in 1750 and belonging to the Historical Archive of Paróquia do Pilar, in the city of Ouro Preto, Minas Gerais, Brazil. The adornments and miniatures in this manuscript resulted from a detailed and thorough work, and it was possible to identify organic (indigo and carbon black) and inorganic (azurite, iron ochers, vermilion and prussides) dye materials. Through the joint analysis of both scientific techniques used and the documentary analysis, it was also possible to infer the use of organic lakes. The brown dye used in the written parts of the book was made with iron gall ink, while the writings in red were made with vermilion. Pigment mixtures were often employed in the inks used in the miniatures of this manuscript, such as the green color, present throughout the book, which was composed of blue and yellow pigments. Three types of metallic materials were found along the manuscript, namely leaf gold, silver and shell brass, which were applied without Armenian bole as a base for the preparation. In the brass gilding areas, it was possible to visualize green spots due to migration of copper

ions. Raman spectroscopy analysis suggests that a mixture of tempera and watercolor painting techniques was employed using egg white, gum Arabic and beeswax as binders. It was also possible to identify several prussides compounds, such as Prussian blue, Berlin green, Berlin white and Na-Prussian white, found mixed in blue, green and purple inks. Besides, evidence of restoration was also found from the identification of copper phthalocyanine, a compound discovered in the 20<sup>th</sup> century. All the identified materials, except copper phthalocyanine, are in accordance with the descriptions of the eight studied painting treatises from the 15<sup>th</sup> to 18<sup>th</sup> century. Analyses of the painting treatises, revealed a great level of polysemy among the pigment's names, and the determination of their composition was based in the scientific understanding of the inks and materials, combined with a historical analysis of their uses. Our results suggests that the artist was an expert in the techniques of miniature painting. We also demonstrated that the book underwent restoration and demonstrated the relevance of a multidisciplinary approach in the study of Cultural Heritage works.

**Keywords:** illuminated manuscripts, pigments, Vila Rica, Raman spectroscopy, EDXRF

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1.</b> Imagem da Igreja de N. S. do Rosário, localizada em Ouro Preto – MG. Fotografia: Juliana Bruder.....	3
<b>Figura 2.</b> Imagem da pasta superior e da folha de rosto do livro de compromisso da Irmandade de N. S. do Rosário dos Pretos de Vila Rica (1750). Fonte: autoral. ....	4
<b>Figura 3.</b> Representação dos fenômenos ópticos da reflexão, refração, transmissão e absorção da radiação em uma camada do pigmento azul ultramarino. Disco de Newton representado à direita. Fonte: autoral. ....	8
<b>Figura 4.</b> Esquema simplificado dos tipos mais comuns de transições eletrônicas que podem ocorrer entre os OM de moléculas orgânicas. Escala arbitrária. Fonte: Adaptado de (BRILL, 1980). ....	14
<b>Figura 5.</b> (a) Correspondência entre os valores de absorção do gap de energia em elétron-volt e comprimento de onda; (b) cor apresentada pelo composto a partir do gap de energia absorvida. Fonte: Adaptado de (NASSAU, 1978). ....	17
<b>Figura 6.</b> Fases cristalinas do óxido de titânio nas formas anatásio e rutilo. Fonte: Adaptado de < <a href="http://www.webexhibits.org/pigments/indiv/technical/titaniumwhite.html">www.webexhibits.org/pigments/indiv/technical/titaniumwhite.html</a> >. Acesso em 15 mar. 2021.....	18
<b>Figura 7.</b> Representação e nomenclatura dos decaimentos radioativos responsáveis pela emissão de raios X característicos. Escala arbitrária. Fonte: Adaptado de (STUART, 2007). ....	20
<b>Figura 8.</b> Espalhamentos elástico (Rayleigh) e inelástico (Stokes e anti-Stokes) da radiação. Escala arbitrária. Fonte: Adaptado de (SALA, 1996). ....	22
<b>Figura 9.</b> Imagens dos tratados de pintura do século XV ao século XVIII estudados neste trabalho. Fonte: Tratados 1, 2 e 7 – autoral; Tratado 3 – <a href="http://www.purl.pt/777">www.purl.pt/777</a> , acesso em 30 abr. 2021; Tratado 4 – (MONTEIRO; CRUZ, 2010); Tratado 6 – <a href="http://www.archive.org/details/handmaidtoartsb00dossgoog">www.archive.org/details/handmaidtoartsb00dossgoog</a> , acesso em 30 abr. 2021; Tratado 8 – <a href="http://www.books.google.com.br">www.books.google.com.br</a> , acesso em 30 abr. 2021.....	23
<b>Figura 10.</b> Esquema representativo para a realização das medidas de EDXRF. Fonte: autoral. ....	25
<b>Figura 11.</b> Esquema representativo de preparação das amostras para análise por espalhamento de luz Raman. Fonte: autoral. ....	25
<b>Figura 12.</b> Folha de rosto e esboços de capitulares ensinadas no manual Nova Escola... de autoria de Manuel Andrade de Figueiredo (1722). Fonte: <a href="http://www.purl.pt/107">www.purl.pt/107</a> . Acesso em 30 abr. 2021.....	27
<b>Figura 13.</b> Mineral calamina em estado bruto. Fonte: <a href="https://www.mindat.org/gm/8129">https://www.mindat.org/gm/8129</a> . Acesso em 15 mar. 2021.....	33
<b>Figura 14.</b> Pedra de pórfiro e pedra de mármore, respectivamente. Fonte: <a href="http://pt.buy-marble.com/">http://pt.buy-marble.com/</a> . Acesso em 15 mar. 2021.....	37
<b>Figura 15.</b> Espécies <i>Rhamnus alaternus</i> L. (esquerda) e <i>Rhamnus cathartica</i> L. (direita). Fonte: <a href="https://en.wikipedia.org/">https://en.wikipedia.org/</a> . Acesso em 15 mar. 2021. ....	38
<b>Figura 16.</b> Irises – Vincent van Gogh. 1889. Óleo sobre tela (71 cm x 93 cm). Localização: Museu J. Paul Getty – LA, EUA. Fonte: <a href="http://www.artsandculture.google.com/asset/irises/DgFVFAJo_30MeQ?hl=pt-BR">www.artsandculture.google.com/asset/irises/DgFVFAJo_30MeQ?hl=pt-BR</a> . Acesso em 15 mar. 2021. ....	39

<b>Figura 17.</b> Árvore pau-Brasil no distrito de Taquaral de Minas, MG. Fotografia: Clinton Pêgo.....	40
<b>Figura 18.</b> Imagem do frontispício do compromisso da Irmandade de N. S. do Rosário dos Pretos de Vila Rica (1750) à esquerda e imagem da página correspondente ao primeiro capítulo desse compromisso. Fonte: autoral.....	44
<b>Figura 19.</b> À esquerda: fotografia da escrita com tinta vermelha no prefácio do manuscrito. À direita: fotografia de parte do texto contido no Capítulo 7 do Compromisso Rosario_OP. Fonte: autoral.....	46
<b>Figura 20.</b> Gráficos das contagens de Hg e S, à esquerda, e gráfico das contagens de Al, K e Si, à direita, obtidas por EDXRF nos pontos dos escritos em vermelho e papel em branco (ponto 180). .....	46
<b>Figura 21.</b> Gráfico das contagens de Cu, Fe e Ca obtidas por EDXRF nos pontos de papel em branco (preto) e nos pontos dos escritos em marrom (vermelho). .....	47
<b>Figura 22.</b> Gráfico das contagens de Al, K e S obtidas por EDXRF nos pontos de papel em branco (preto) e nos pontos dos escritos em marrom (vermelho). .....	48
<b>Figura 23.</b> Imagens dos pontos medidos por EDXRF com douramento em prata. Fonte: autoral. ....	49
<b>Figura 24.</b> Imagens à esquerda dos pontos medidos por EDXRF com douramento em ouro na frente (2–154) e imagens à direita de douramento em ouro no verso (22–144) e folha sem douramento (180). Fonte: autoral.....	49
<b>Figura 25.</b> Gráfico das contagens de Au e Cu obtidas por EDXRF nos pontos de douramento a ouro, papel em branco e suporte.....	50
<b>Figura 26.</b> Fotografia da frente e do verso de um fólio do manuscrito analisado mostrando áreas de migração e de danos. Fonte: autoral. ....	53
<b>Figura 27.</b> Imagens dos exemplos de molduras das páginas do livro Rosario_OP. Fonte: autoral. ....	53
<b>Figura 28.</b> Gráfico das contagens de Al, K, Mn e Si obtidas por EDXRF nos pontos de moldura e papel em branco (ponto 180). .....	54
<b>Figura 29.</b> Imagens dos pontos de cor vermelho/alaranjado medidos por EDXRF. Fonte: autoral. ....	56
<b>Figura 30.</b> Gráfico das contagens de Fe, Hg e Pb obtidas por EDXRF nos pontos de cores vermelho/alaranjado e do papel em branco (ponto 180).....	56
<b>Figura 31.</b> Imagens dos pontos de cor bonina medidos por EDXRF. Fonte: autoral. ....	57
<b>Figura 32.</b> Gráfico das contagens de Fe, Hg e Pb obtidas por EDXRF nos pontos de cor bonina e do papel em branco (ponto 180). .....	58
<b>Figura 33.</b> Imagens dos pontos de cor roxa medidos por EDXRF. Fonte: autoral. ....	58
<b>Figura 34.</b> Gráfico das contagens de Hg, Pb e Fe obtidas por EDXRF para os pontos de cor roxa e do papel em branco (ponto 180). .....	59
<b>Figura 35.</b> Imagens dos pontos de cor cinza/preto medidos por EDXRF. Fonte: autoral. ....	60
<b>Figura 36.</b> Gráfico das contagens de S, Si, Pb e K obtidas por EDXRF para os pontos de cor cinza e do papel em branco (ponto 180). .....	60
<b>Figura 37.</b> Imagens dos pontos de cor marrom medidos por EDXRF. Fonte: autoral. ....	60

<b>Figura 38.</b> Gráfico das contagens de Ca, Fe, Al, P, K, S, Si, Ba, Mn e Pb obtidas por EDXRF para os pontos de cor marrom e do papel em branco (ponto 180). .....	61
<b>Figura 39.</b> Imagens dos pontos de cor azul medidos por EDXRF. Fonte autoral. ....	62
<b>Figura 40.</b> Imagens dos pontos de cor verde escuro medidos por EDXRF. Fonte: autoral. ...	63
<b>Figura 41.</b> Imagens dos pontos de cor verde claro medidos por EDXRF. Fonte: autoral. ....	64
<b>Figura 42.</b> Fragmento de um almofariz de grafite. Acervo do Museu da Inconfidência, Ouro Preto – MG. Registro número 4281. Fonte: <a href="http://museudainconfidencia.acervos.museus.gov.br">http://museudainconfidencia.acervos.museus.gov.br</a> . Acesso em 15 mar. 2021. ....	72
<b>Figura 43.</b> Espectros de espalhamento de luz Raman ( $\lambda = 532$ nm) dos aglutinantes (a) cera de abelha; (b) proteína e (c) polissacarídeo identificados na amostra AZ2. ....	74
<b>Figura 44.</b> Detalhe do craqueamento da pintura de uma flor encontrada na página do Capítulo 22. Fonte: autoral. ....	74
<b>Figura 45.</b> Espectros de espalhamento de luz Raman ( $\lambda = 532$ nm) dos prussiatos na região de baixas frequências, a esquerda; e na região de altas frequências, a direita. (A) azul da Prússia solúvel; (B) azul da Prússia insolúvel?; (C) Berlin green; (D) e (E) Na-prussian white; (F) Na-prussian white com banda característica da calcita em $1090\text{ cm}^{-1}$ marcada com *; e (G) Berlin white. ....	75
<b>Figura 46.</b> Espectros de espalhamento de luz Raman ( $\lambda = 532$ nm) em diferentes potências de laser. À esquerda: azul da Prússia insolúvel padrão Sennelier. À direita: azul da Prússia solúvel na amostra AZ1. ....	77
<b>Figura 47.</b> Capítulo 8 do livro Rosario_OP. Os quadrados se referem aos locais onde foram retiradas amostras para análise por espalhamento de luz Raman. Elipses se referem aos locais de medidas de EDXRF. À direita, espectro de espalhamento de luz Raman ( $\lambda = 532$ nm) do azul de ftalocianina. Fonte: autoral. ....	79
<b>Figura A.1.</b> Espectro de EDXRF superpostos com subtração do <i>background</i> das medidas dos locais de folha sem decoração (em verde), dos escritos em marrom (em azul), dos escritos em vermelho (em vermelho) e do suporte (em preto). ....	108
<b>Figura A.2.</b> Espectro de EDXRF superpostos com subtração do <i>background</i> das medidas dos locais de douramento a ouro (em vermelho), da medida do papel em branco (em verde) e do suporte (em preto). ....	109
<b>Figura A.3.</b> Espectro de EDXRF superpostos com subtração do <i>background</i> das medidas dos locais de douramento em latão (em vermelho), da medida do papel em branco (em azul) e do suporte (em preto). ....	110
<b>Figura A.4.</b> Espectro de EDXRF superpostos com subtração do <i>background</i> das medidas dos locais de moldura frontispício (em vermelho), moldura dupla (em rosa), papel em branco (em azul) e do suporte (em preto). ....	111
<b>Figura A.5.</b> Espectro de EDXRF superpostos com subtração do <i>background</i> das medidas de cor vermelho/alaranjado (em vermelho), papel em branco (em azul) e do suporte (em preto). ....	112
<b>Figura A.6.</b> Espectro de EDXRF superpostos com subtração do <i>background</i> das medidas de cor bonina (em vermelho), papel em branco (em azul) e do suporte (em preto). ....	113
<b>Figura A.7.</b> Espectro de EDXRF superpostos com subtração do <i>background</i> das medidas de cor roxa (em roxo), papel em branco (em azul) e do suporte (em preto). ....	114

<b>Figura A.8.</b> Espectro de EDXRF superpostos com subtração do <i>background</i> das medidas de cor cinza/preto (em rosa), papel em branco (em azul) e do suporte (em preto). .....	115
<b>Figura A.9.</b> Espectro de EDXRF superpostos com subtração do <i>background</i> das medidas de cor marrom (em marrom), papel em branco (em azul) e do suporte (em preto). .....	116
<b>Figura A.10.</b> Espectro de EDXRF superpostos com subtração do <i>background</i> das medidas de cor azul (em azul), papel em branco (em vermelho) e do suporte (em preto). .....	117
<b>Figura A.11.</b> Espectro de EDXRF superpostos com subtração do <i>background</i> das medidas de cor verde claro (em verde), papel em branco (em vermelho) e do suporte (em preto). .....	118
<b>Figura A.12.</b> Espectro de EDXRF superpostos com subtração do <i>background</i> das medidas de cor verde escuro (em verde), papel em branco (em vermelho) e do suporte (em preto). .....	119
<b>Figura A.13.</b> Espectro de espalhamento de luz Raman ( $\lambda = 532$ nm) da mistura entre índigo e azul da Prússia (*) na amostra AZ1. ....	120
<b>Figura A.14.</b> Espectro de espalhamento de luz Raman ( $\lambda = 532$ nm) da azurita na amostra VD1. ....	120
<b>Figura A.15.</b> Espectro de espalhamento de luz Raman ( $\lambda = 532$ nm) do negro de carbono na amostra RX1. ....	120
<b>Figura A.16.</b> Espectro de espalhamento de luz Raman ( $\lambda = 532$ nm) de uma mistura com azurita na amostra AZ2. ....	120
<b>Figura A.17.</b> Espectro de espalhamento de luz Raman ( $\lambda = 532$ nm) do grafite na amostra VD2. ....	120
<b>Figura A.18.</b> Espectro de espalhamento de luz Raman ( $\lambda = 532$ nm) do carbonato de chumbo na amostra RX2. ....	120
<b>Figura A.19.</b> Espectro de espalhamento de luz Raman ( $\lambda = 532$ nm) da calcita na amostra VD1. ....	121
<b>Figura A.20.</b> Espectro de espalhamento de luz Raman ( $\lambda = 532$ nm) da barita na amostra VR2. ....	121
<b>Figura A.21.</b> Espectro de espalhamento de luz Raman ( $\lambda = 532$ nm) do anatásio na amostra AZ2. ....	121
<b>Figura A.22.</b> Espectro de espalhamento de luz Raman ( $\lambda = 532$ nm) de uma mistura de rutilo e negro de carbono na amostra VD3. ....	121
<b>Figura A.23.</b> Espectro de espalhamento de luz Raman ( $\lambda = 532$ nm) do vermelhão na amostra RX2. ....	121
<b>Figura A.24.</b> Espectro de espalhamento de luz Raman ( $\lambda = 532$ nm) do vermelhão na amostra VR2. ....	121
<b>Figura A.25.</b> Espectro de espalhamento de luz Raman ( $\lambda = 532$ nm) de algum corante orgânico na amostra RX2. ....	122
<b>Figura A.26.</b> Espectro de espalhamento de luz Raman ( $\lambda = 532$ nm) de algum corante orgânico na amostra VR2. ....	122
<b>Figura A.27.</b> Espectro de espalhamento de luz Raman ( $\lambda = 532$ nm) da hematita na amostra VD2. ....	122
<b>Figura A.28.</b> Espectro de espalhamento de luz Raman ( $\lambda = 532$ nm) da limonita/goethita na amostra LR1. ....	122

<b>Figura A.29.</b> Espectro de espalhamento de luz Raman ( $\lambda = 532$ nm) da hematita/goethita na amostra VD1.....	122
<b>Figura A.30.</b> Espectro de espalhamento de luz Raman ( $\lambda = 532$ nm) de alguma argila na amostra RX1.....	122
<b>Figura A.31.</b> Espectro de espalhamento de luz Raman ( $\lambda = 532$ nm) da sílica na amostra VD3.....	123
<b>Figura A.32.</b> Espectro de espalhamento de luz Raman ( $\lambda = 532$ nm) da whewellita na amostra AZ2.....	123
<b>Figura A.33.</b> Espectro de espalhamento de luz Raman ( $\lambda = 532$ nm) não identificado na amostra AZ2.....	123
<b>Figura A.34.</b> Espectro de espalhamento de luz Raman ( $\lambda = 532$ nm) não identificado na amostra AZ2.....	123
<b>Figura A.35.</b> Espectro de espalhamento de luz Raman ( $\lambda = 532$ nm) não identificado na amostra LR1.....	123
<b>Figura A.36.</b> Espectro de espalhamento de luz Raman ( $\lambda = 532$ nm) não identificado na amostra VD2.....	123
<b>Figura A.37.</b> Espectro de espalhamento de luz Raman ( $\lambda = 532$ nm) não identificado na amostra VR2.....	124

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1.</b> Sistemas cristalinos e elementos de simetria. Fonte: Adaptado de (GLASSER, 2001). .....	9
<b>Tabela 2.</b> Respostas de átomos ou moléculas frente às frequências da radiação eletromagnética absorvidas. Fonte: Adaptado de (BRILL, 1980). .....	11
<b>Tabela 3.</b> Exemplos de corantes orgânicos e seus núcleos fundamentais. ....	13
<b>Tabela 4.</b> Pigmentos orgânicos monoazos (PY1 e PY3) e seu núcleo fundamental para classificação. ....	14
<b>Tabela 5.</b> Mecanismo de produção de cor da azurita, azul da Prússia, azul ultramarino e azul de ftalocianina. ....	15
<b>Tabela 6.</b> Relação entre o diâmetro de uma partícula e sua opacidade frente à dispersão da luz. ....	19
<b>Tabela 7.</b> Tratados de pintura e um manual de escrita analisados. ....	23
<b>Tabela 8.</b> Exemplo de interpretação e tradução do tratado Arte da Pintura, Symmetria, E Perspectiva, de Philippe Nunes (1615). ....	29
<b>Tabela 9.</b> Prováveis correspondências entre os pigmentos azul de cabeça, cinzas azuis e verditer. ....	35
<b>Tabela 10.</b> Relação entre os termos "pau-Brasil" e "Brasil" nos tratados estudados. ....	41
<b>Tabela 11.</b> Contagens dos elementos Cu e Zn geradas pelas medidas de EDXRF nos locais de douramento com latão. As imagens desses locais são mostradas à direita. ....	51
<b>Tabela 12.</b> Análise elementar por EDXRF resumida do livro Rosario_OP separado por cores. ....	55
<b>Tabela 13.</b> Médias das proporções entre as contagens de cobre, ferro e cálcio obtidas por EDXRF nos pontos azuis e verdes. ....	64
<b>Tabela 14.</b> Resultados de EDXRF e espalhamento de luz Raman obtidos para a amostra bonina, RX1. ....	66
<b>Tabela 15.</b> Resultados de EDXRF e espalhamento de luz Raman obtidos para a amostra laranja, LR1. ....	66
<b>Tabela 16.</b> Resultados de EDXRF e espalhamento de luz Raman obtidos para a amostra vermelho, VR2. ....	67
<b>Tabela 17.</b> Resultados de EDXRF e espalhamento de luz Raman obtidos para a amostra roxo, RX2. ....	68
<b>Tabela 18.</b> Resultados de EDXRF e espalhamento de luz Raman obtidos para as amostras verdes VD1, VD2 e VD3. ....	68
<b>Tabela 19.</b> Resultados de EDXRF e espalhamento de luz Raman obtidos para as amostras azuis, AZ1 e AZ2. ....	70
<b>Tabela 20.</b> Divisão dos aglutinantes em quatro grupos baseado nas suas características espectroscópicas. ....	73
<b>Tabela 21.</b> Número de onda das bandas Raman e atribuições para os espectros dos diferentes prussiatos encontrados nas amostras analisadas. Laser 532 nm e potência 30-400 $\mu$ W. ....	75
<b>Tabela 22.</b> Sais citados em antigas receitas para produção do pigmento azul da Prússia. ....	77
<b>Tabela 23.</b> Número de onda das bandas Raman para os espectros de azul da Prússia padrão Sennelier e da amostra AZ1 em diferentes potências de laser ( $\lambda=532$ nm, verde). ....	78



<b>Tabela A.1.</b> Índices de refração de diversos pigmentos e materiais utilizados em obras de arte. Fonte: Adaptado de (BRILL, 1980). .....	92
<b>Tabela A.2.</b> Tradução das receitas para douramento em iluminuras encontradas em cinco tratados de pintura. ....	93
<b>Tabela A.3.</b> Materiais colorantes usados em iluminuras encontradas em seis tratados de pintura. Os números de referência de cada tratado estão de acordo com a numeração apresentada na Tabela 7. ....	99
<b>Tabela A.4.</b> Misturas utilizadas para iluminuras encontradas em cinco tratados de pintura. Os números de referência de cada tratado estão de acordo com a numeração apresentada na Tabela 7. ....	106

## LISTA DE ABREVIATURAS

<b>AZ1</b>	Amostra azul 1
<b>AZ2</b>	Amostra azul 2
<b>AZ2_1</b>	Composto <i>Na-prussian white</i> identificado na amostra azul 2
<b>AZ2_2</b>	Composto <i>Berlin white</i> identificado na amostra azul 2
<b>CCD</b>	<i>Charge-coupled device</i>
<b>cm</b>	Centímetros
<b>cps</b>	Contagem por segundo
<b>EDXRF</b>	<i>Energy dispersive X-ray fluorescence</i>
<b>eV</b>	Elétron-volt
<b>FAOP</b>	Fundação de Arte de Ouro Preto
<b>g</b>	Gramma
<b>Iphan</b>	Instituto do Patrimônio Histórico e Artístico Nacional
<b>keV</b>	Kilo elétron-volt
<b>L</b>	Litro
<b>LR1</b>	Amostra laranja 1
<b>MG</b>	Minas Gerais
<b>mL</b>	Mililitro
<b>mm</b>	Milímetro
<b><i>n</i></b>	Índice de refração
<b>NC</b>	Número de coordenação
<b>nm</b>	Nanômetro
<b>OM</b>	Orbital molecular
<b>pH</b>	Potencial hidrogeniônico
<b>R</b>	Resistência
<b>Rosario_OP</b>	Livro de compromisso da Irmandade de Nossa Senhora do Rosário dos Pretos de Vila Rica
<b>RX1</b>	Amostra bonina
<b>RX2</b>	Amostra roxo
<b>s</b>	Segundos
<b>Séc</b>	Século
<b>UNESCO</b>	<i>United Nations Educational, Scientific and Cultural Organization</i>

<b>UV-Vis</b>	Ultravioleta-Visível
<b>VD1</b>	Amostra verde 1
<b>VD2</b>	Amostra verde 2
<b>VD3</b>	Amostra verde 3
<b>VR2</b>	Amostra vermelho
<b>Z</b>	Número atômico
<b><math>\mu\text{A}</math></b>	Microampère
<b><math>\mu\text{W}</math></b>	Microwatt

## SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO .....	1
1.1.	PROBLEMA .....	5
1.1.1	<i>Objetivo geral</i> .....	5
1.1.2	<i>Objetivos específicos</i> .....	5
1.2	ESTRUTURA DA DISSERTAÇÃO .....	5
2	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA .....	6
2.1	COR E LUZ.....	6
2.1.1	<i>Breve descrição da radiação</i> .....	6
2.1.2	<i>Interação da radiação com a matéria e produção de cores</i> .....	7
2.1.3	<i>As cores na arte</i> .....	12
2.2	FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X POR DISPERSÃO DE ENERGIA .....	19
2.3	ESPALHAMENTO DE LUZ RAMAN.....	21
3	METODOLOGIA.....	22
3.1	TRATADOS DE PINTURA E MANUAL DE ESCRITA .....	22
3.1.1	<i>Manuscritos escolhidos</i> .....	22
3.1.2	<i>Tradução e interpretação dos tratados</i> .....	24
3.2	LIVRO DE COMPROMISSO.....	24
3.2.1	<i>Dados de catalogação do livro de compromisso</i> .....	24
3.2.2	<i>Fluorescência de raios X por dispersão de energia</i> .....	24
3.2.3	<i>Espalhamento de luz Raman</i> .....	25
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	26
4.1	ANÁLISE HISTÓRICO DOCUMENTAL DOS TRATADOS DE PINTURA.....	26
4.1.1	<i>Preparação do suporte</i> .....	29
4.1.2	<i>Técnica de pintura</i> .....	30
4.1.3	<i>Tinta para escrita dos manuscritos</i> .....	31
4.1.4	<i>Douramentos</i> .....	32
4.1.5	<i>Nome e composição dos materiais colorantes</i> .....	34
4.1.6	<i>Misturas de cores</i> .....	42
4.1.7	<i>Vernizes</i> .....	43
4.2	ANÁLISES FÍSICAS DO LIVRO DE COMPROMISSO .....	44
4.2.1	<i>Fluorescência de raios X por dispersão de energia</i> .....	45
4.2.2	<i>Espalhamento de luz Raman</i> .....	65
4.3	DISCUSSÃO.....	70
4.3.1	<i>Técnica de pintura</i> .....	72
4.3.2	<i>Os prussiatos</i> .....	74
4.3.3	<i>Indício de restauração</i> .....	79
5	CONSIDERAÇÕES FINAIS .....	80
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	83

ANEXO .....	92
APÊNDICES .....	93

## 1 INTRODUÇÃO

Reconhecida como Patrimônio Mundial pela Organização das Nações Unidas para a Educação, a Ciência e a Cultura (UNESCO) em 1980, a cidade de Ouro Preto é prestigiada por abrigar uma grande variedade de igrejas históricas com estilo Barroco e Rococó. O surgimento dessas igrejas data do século XVIII, época em que houve a formação de inúmeras irmandades religiosas leigas na Capitania de Minas Gerais. Em 1720 a cidade de Vila Rica, atual Ouro Preto, passou a ser a sede dessa Capitania, marcando o surgimento do que hoje é conhecido como estado de Minas Gerais (OLIVEIRA; CAMPOS, 2010).

Essas irmandades eram criadas por meio da iniciativa dos devotos que buscavam um ambiente propício para a expressão de suas religiosidades, visto que na época havia uma intensa segregação racial e social (AVILA; GOMES, 1988). Nesse sentido, para além de expressões religiosas como culto, cerimônias fúnebres e festejos, as irmandades também prestavam assistência médica, financeira e amparo político para os seus membros (ALMADA, 2006; OLIVEIRA; CAMPOS, 2010).

Essas questões eram consolidadas de forma escrita nos livros de compromissos, onde também eram firmadas as funções delegadas aos seus membros para que fosse mantida a ordem e coesão da irmandade. Na época do Brasil colônia houve um grande volume de produção desses livros, principalmente na Capitania de Minas Gerais (ALMADA, 2006; BOSCHI, 1986; COSTA, 2016). Muitos destes se perderam ao longo do tempo e/ou sofreram com o descaso das instituições de guarda para com a sua preservação, de modo que os que foram salvaguardados se encontram hoje sob a proteção de Arquivos Históricos, Arquivos Paroquiais, Arquivos Públicos, bibliotecas, museus, coleções particulares etc.

Os livros de compromissos são manuscritos que na maioria das vezes são compostos por um frontispício, um termo de abertura, uma folha de rosto e os capítulos referentes ao regimento da irmandade. Os textos eram feitos com letras elaboradas e, suas decorações, realizadas com pinturas que podiam ser iluminadas utilizando materiais metálicos como ouro, prata ou latão (ALMADA, 2006).

Essas pinturas feitas em manuscritos são comumente chamadas de miniaturas. Muitos estudos atuais relacionam esse termo com a grande utilização do pigmento mínium (vermelho de chumbo) para a realização das pinturas e decorações de manuscritos antigos (GONÇALVES, 2015; ALMADA, 2006). Segundo Vispré (1801), “*a miniatura só trabalha em pontinhos*”. Saldanha (1814) também explicita essa técnica como sendo “*uma pequena pintura feita com ponta do pincel por uma repetida imposição de pontos miúdos*”, técnica que hoje é chamada de pontilhismo. No entanto, uma técnica mista também poderia ser usada, “*a qual se pinta como*

*a de têmpera, estendendo, e unindo continuada e livremente as tintas com o pincel todo em umas partes, e em outras pontuando com a ponta somente, como na miniatura”* (SALDANHA, 1814).

A técnica de têmpera citada por Saldanha (1814) para a pintura das miniaturas é caracterizada pela mistura do material colorante com um ligante à base de clara de ovo e/ou gema de ovo. Caso o ligante empregado seja a goma arábica ou algum outro tipo de goma, como era amplamente citado em antigos tratados de pintura (ANONYMOUS, 1794; NUNES, 1615; SALDANHA, 1814), essa técnica é chamada de aquarela. Uma terceira técnica que pode ser confundida com a aquarela é a de guache, em que uma goma também é utilizada como ligante, no entanto é adicionado à essa mistura algum pigmento branco capaz de proporcionar maior opacidade à tinta (VELOSO, 2017).

Os antigos tratados de pintura possuem uma enorme relevância histórica, sendo uma das principais fontes de pesquisas documentais para o estudo de técnicas e materiais. As suas leituras, estudos e análises fornecem, além de informações fundamentais acerca das receitas das tintas e seus respectivos pigmentos, uma minuciosa metodologia quanto às técnicas de preparo e de utilização dos materiais colorantes empregados para diversos fins. Esses registros escritos perpassaram por séculos e se tornaram uma grande fonte de propagação e entendimento do fazer artístico ao longo do tempo. Alguns tratados, como o *Eléments de l’art de la teinture*, e *Elements of the art of dyeing* contribuíram não só para o desenvolvimento da arte, como também para o aprimoramento da ciência no século XVIII, visto que o seu autor era médico, químico e membro da Academia de Ciência da França (BERTHOLLET, 1791a, 1791b).

No início do século XVIII, a grande maioria da população de Vila Rica era composta por africanos que chegavam na colônia através do tráfico negreiro. Sendo usadas como mão de obra escrava por Portugal, essas pessoas realizavam a exploração das reservas auríferas encontradas na região durante a chamada “corrida do ouro” (OLIVEIRA; CAMPOS, 2010). Buscando formas de resistirem em meio à sociedade escravista, os negros fundaram as suas próprias irmandades, onde podiam manter vivas as suas raízes e heranças culturais (AVILA; GOMES, 1988; MELO; CAMPOS; AMARAL, 2020).

Dentre as irmandades de negros e, posteriormente, de crioulos fundadas na Capitania de Minas Gerais, destacam-se as de Nossa Senhora do Rosário, São José e Nossa Senhora das Mercês (OLIVEIRA; CAMPOS, 2010), sendo salientado por Avila e Gomes (1988) que a irmandade do Rosário foi a pioneira. Uma de suas representantes se encontra na cidade de Ouro Preto, antiga Vila Rica, tendo sido iniciada em 1715 e no ano seguinte passando a residir no bairro do Caquende. A igreja de Nossa Senhora do Rosário, mostrada na Figura 1, atualmente

se encontra na região do largo do Rosário. Sua construção foi iniciada em meados de 1762 e sua arquitetura é considerada uma clássica representante do barroco mineiro (IPHAN, [s.d.]).



**Figura 1.** Imagem da Igreja de N. S. do Rosário, localizada em Ouro Preto – MG. Fotografia: Juliana Bruder.

Quando visto do alto, o formato dessa igreja remete a um navio negreiro, fazendo com que sua construção e a sua irmandade possuam, além de um caráter religioso, uma simbologia e significados atrelados à resistência do povo negro. Como parte importante da História, a Igreja de N. S. do Rosário, juntamente com todo o seu acervo, foi tombada como obra do patrimônio pertencente ao Conjunto Arquitetônico e Urbanístico de Ouro Preto em 1939 (IPHAN, 2010). A irmandade de N. S. do Rosário dos Pretos possui um livro de compromisso de grande relevância e que apresenta notórias miniaturas em todos os seus fólios. Na Figura 2 é mostrada a imagem da sua pasta superior e da sua folha de rosto.

Apesar dessa irmandade já existir desde 1715, a elaboração de seu livro de compromisso é de autoria desconhecida e data de 1750. Segundo Almada (2006), cada irmandade da época possuía sua singularidade que era caracterizada por uma cor específica, sendo a irmandade do Rosário representada pela cor azul. Nesse sentido, observa-se de imediato o grande uso dessa cor para a ornamentação do seu livro de compromisso. O azul é uma cor que possui diversas simbologias que caracterizam a história e a cultura de diferentes sociedades, como por exemplo sua associação à riqueza e ao poder devido ao preço elevado de pigmentos como o azul



ultramarino, ou sua relação com o divino quando o manto de Maria passou a ser representado dessa cor (CORRÊA; KERN, 2018).



**Figura 2.** Imagem da pasta superior e da folha de rosto do livro de compromisso da Irmandade de N. S. do Rosário dos Pretos de Vila Rica (1750). Fonte: autoral.

Nesse sentido, uma análise material desses manuscritos iluminados pode fornecer dados sobre as suas produções e pode indicar as práticas de trabalho adotadas pelo artífice responsável por sua elaboração. Atrelada à análise historiográfica desses livros e à análise de antigos tratados de pintura, a identificação dos materiais colorantes permite inferências sobre rotas de comércio entre os países e viabiliza informações relevantes sobre a história e a cultura das sociedades existentes na Capitania de Minas Gerais no século XVIII.

A multiplicação de imagens impressas não resulta apenas em divulgação de idéias (sic) e estilos artísticos. A arte faz parte de um contexto cultural; difundir práticas estéticas e técnicas implica também a propagação de modos de vida e conceitos culturais, pois a modificação dos estilos, dos gostos e da estética relaciona-se à transformação dos comportamentos sociais (ALMADA, 2006, p. 23).

Além disso, o conhecimento proporcionado pelas análises científicas desses manuscritos é fundamental para efetivas práticas de restauração e/ou metodologias de conservação preventiva e curativa dessas obras do patrimônio (GONÇALVES, 2015; VELOSO, 2017).

## **1.1. PROBLEMA**

A grande maioria dos trabalhos sobre os manuscritos iluminados do século XVIII produzidos na Capitania de Minas Gerais são de carácter histórico. Esses manuscritos estão intimamente relacionados às irmandades religiosas existentes nos séculos XVIII a XIX e costumam possuir adornos e miniaturas para a decoração de suas páginas, onde pode ser encontrada uma gama de materiais colorantes. No entanto, poucos estudos científicos foram realizados e publicados até o momento a fim de identificar esses materiais colorantes, o que dificulta a obtenção de dados concretos sobre a produção e manipulação desses materiais no contexto do Brasil colônia, além de dificultar a escolha dos métodos de preservação e conservação mais adequados para essas obras.

### **1.1.1 Objetivo geral**

Este trabalho teve como objetivo identificar e caracterizar os materiais colorantes usados no livro de compromisso da Irmandade de Nossa Senhora do Rosário dos Pretos da Matriz de Nossa Senhora do Pilar de Vila Rica (1750). Para isso foram utilizadas as técnicas de fluorescência de raios X por dispersão de energia (EDXRF) e espalhamento de luz Raman. Para orientar essas análises e comparar com os resultados obtidos, foram realizados estudos históricos documentais de oito tratados de pintura do século XV – XVIII.

### **1.1.2 Objetivos específicos**

- Comparar os materiais e métodos referentes às miniaturas que foram encontrados nos sete tratados de pintura;
- Identificar a composição das tintas usadas no livro de compromisso estudado;
- Determinar a técnica de pintura empregada;
- Determinar possíveis causas de danos como rasgos e manchas presentes no livro;
- Correlacionar os materiais encontrados no livro de compromisso estudado com os materiais citados nos tratados de pintura;
- Valorizar e possibilitar uma maior compreensão da História de Minas Gerais.

## **1.2 ESTRUTURA DA DISSERTAÇÃO**

Na introdução deste trabalho foi realizada a contextualização histórica e a apresentação do livro de compromisso da Irmandade de N. S. do Rosário dos Pretos de Vila Rica, nosso objeto de estudo. Em seguida foram apresentados o problema que buscamos resolver, assim como os objetivos a ele atrelados.

Como fundamentação teórica necessária para a interpretação dos resultados, em um primeiro momento foi apresentada a relação existente entre a cor e a luz. Assim, realizou-se uma breve descrição da radiação e sua interação com a matéria, descrevendo alguns fenômenos físicos relacionados às cores, como a transmissão, absorção, reflexão e refração. Evidenciando o fenômeno da absorção, foram descritos os mecanismos de produção de cores em materiais colorantes empregados no mundo da arte, como os corantes e os pigmentos. Neste último caso, foram abordados parâmetros que influenciam nas suas cores, a exemplo das fases cristalinas e a granulometria dos pigmentos. No segundo item desse tópico foram apresentadas as teorias das técnicas físicas de EDXRF e espalhamento de luz Raman.

A metodologia descrita foi dividida em duas partes, a primeira correspondente à escolha e à tradução dos oito tratados antigos de pintura analisados. A segunda parte, referente ao livro de compromisso estudado neste trabalho, apresenta os seus dados de catalogação e as metodologias usadas para as análises físicas por EDXRF e espalhamento de luz Raman.

Os resultados e discussões se iniciam apresentando os resultados e discussões referentes à análise histórico documental dos oito tratados de pintura, tendo sido feita uma separação temática entre: preparação do suporte, técnica de pintura, tinta para escrita, douramento, materiais colorantes, mistura de cores e vernizes. Em seguida, os resultados das análises físicas do livro de compromisso foram apresentados, assim como as discussões que foram pautadas na correlação dos resultados das análises físicas com as análises dos tratados de pintura.

Por fim, foram descritas as considerações finais do trabalho. Ao final são apresentadas as referências bibliográficas utilizadas, o anexo e os apêndices citados ao longo do texto.

## **2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA**

### **2.1 CORE E LUZ**

#### **2.1.1 Breve descrição da radiação**

*“Light is common to paintings and nature, and is our conduit into the world of the paintings. It is not surprising, then, to see that a study of the dynamics of light and color in nature is the key to understanding events in a painting.” (TAFT; MAYER, 2000, p. 43)*

As primeiras tentativas de explicar a dinâmica do mundo e da natureza começaram de maneira empírica com os filósofos atomistas (séc. VI a.C.) na Grécia antiga. No que se refere à óptica, até o século XVI esse conceito fazia alusão à visão humana e acreditava-se que a radiação era constituída de diminutas partículas, ou corpúsculos. A partir do século XVII os

estudos com enfoque na natureza da luz começaram a ganhar corpo no mundo renascentista (BRONOWSKI, 1979).

Contrapondo a teoria corpuscular da luz, a teoria ondulatória emergiu no meio científico. Nesse contexto, em 1864 a hipótese de que a luz apresenta um comportamento semelhante ao de uma onda do tipo eletromagnética começou a ser inferida (HALLIDAY; RESNICK; WALKER, 2012). Expandindo as ideias vigentes até o momento, no início do século XX surge a teoria quântica, gerando o ambiente intelectual propício para o surgimento da definição atual de radiação.

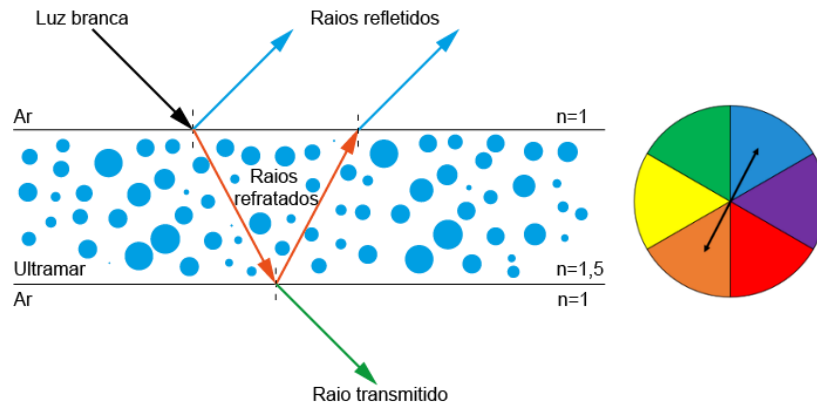
A partir de um grande trabalho de síntese entre as teorias ondulatória e quântica, a radiação, e conseqüentemente a luz, é agora entendida como tendo um comportamento dual, apresentando tanto propriedades de onda como de partícula. A equação quântica para a descrição da radiação é mostrada abaixo, em que  $E$  é energia,  $n$  é um número inteiro,  $h$  é a constante de Planck ( $6,626 \times 10^{-34} \text{ m}^2 \cdot \text{kg} \cdot \text{s}^{-1}$ ),  $\lambda$  é comprimento de onda,  $c$  é a velocidade da luz no vácuo ( $3,000 \times 10^8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ ) e  $\nu$  é a frequência da radiação.

$$E = \frac{nhc}{\lambda} \text{ ou } E = nh\nu \quad (\text{Equação 1})$$

A radiação é formada por uma gama de ondas eletromagnéticas que apresentam diferentes comprimentos de onda e frequências. Esses valores podem ser agrupados de modo a compor faixas do espectro eletromagnético, a exemplo das regiões do ultravioleta, do visível ou dos raios X.

### **2.1.2 Interação da radiação com a matéria e produção de cores**

Quando a radiação incide sobre a superfície de um material ocorrem diversos fenômenos físicos, que podem ser resumidos como sendo refração/transmissão, reflexão e absorção. Os resultados dessas interações podem ser captados por nossos olhos na forma de imagem, ou por equipamentos na forma de imagens ou gráficos. Na Figura 3 é mostrado um esquema em que a luz branca incide sobre uma camada do pigmento azul ultramarino, ocorrendo os fenômenos da reflexão, refração e transmissão. A absorção foi representada pelas cores dos raios, considerando que o comprimento de onda refletido, correspondente à cor observada, está correlacionado ao comprimento de onda complementar que foi absorvido segundo o disco de Newton.



**Figura 3.** Representação dos fenômenos ópticos da reflexão, refração, transmissão e absorção da radiação em uma camada do pigmento azul ultramarino. Disco de Newton representado à direita.  
Fonte: autoral.

Esses eventos, que serão explicados na sequência, apresentam as suas intensidades relacionadas entre si por meio da lei da conservação de energia, nesse caso chamada Lei de RAT (Equação 2). A intensidade da radiação é definida como o fluxo de energia (potência) por unidade de área. Em um único evento, a soma da intensidade da radiação gerada simultaneamente pelos fenômenos citados deve ser equivalente à intensidade da radiação incidida inicialmente. Esses fenômenos estão intimamente vinculados às características da superfície do material, sua natureza química e o tipo de radiação incidente (BRILL, 1980).

$$I_0 = I_{refletida} + I_{absorvida} + I_{transmitida} \quad (\text{Equação 2})$$

As cores que observamos podem ser produzidas quando a radiação visível sofre esses três fenômenos físicos. Por exemplo, a dispersão da luz branca quando passa por um prisma se deve à refração, produzindo as cores do arco-íris. Em outros casos as cores surgem por conta da absorção seletiva de alguns comprimentos de onda, pela reflexão ou ainda, no caso dos filmes finos e materiais anisotrópicos, pela interferência da luz (BRILL, 1980; NASSAU, 1980).

Quando a superfície do material é composta por partículas ou moléculas espaçadas em dimensões que tendem ao comprimento de onda da luz, outros fenômenos capazes de produzir cores podem ocorrer, como a difração. Isso explica as cores apresentadas pelas asas de alguns besouros e pelo mineral opala (BRILL, 1980; NASSAU, 1980).

- **Transmissão / Refração**

A refração surge a partir da mudança da velocidade da luz ao ultrapassar a interface entre dois meios. A distinção entre esses meios se deve ao índice de refração ( $n$ ), definido como a razão entre a velocidade da luz no vácuo ( $c$ ) e a velocidade da luz no meio ( $v$ ).

$$n = \frac{c}{v} \quad (\text{Equação 3})$$

O caminho percorrido pelo raio de luz refratado segue a Lei de Snell (Equação 4), em que  $\theta_1$  é o ângulo do feixe incidente,  $\theta_2$  é o ângulo do raio refratado em relação à normal ao plano de incidência e  $n_1$  e  $n_2$  são os índices de refração dos dois meios.

$$n_1 \cdot \text{sen}\theta_1 = n_2 \cdot \text{sen}\theta_2 \quad (\text{Equação 4})$$

### O caso dos sistemas cristalinos

Os valores de índice de refração de um cristal dependem da sua orientação cristalográfica frente à radiação incidente. Em geral, a célula unitária de um cristal pode apresentar até três valores diferentes (a, b e c). Para cada parâmetro que se destaca dos demais, a radiação pode interagir de forma diferente naquela direção, tendo sua velocidade alterada (BRILL, 1980; KLEIN; DUTROW, 2012). Desse fato decorre que alguns pigmentos podem apresentar caráter óptico dependendo das medidas da célula unitária que forma sua estrutura cristalográfica. A Tabela 1 apresenta as restrições para classificação dos sete sistemas cristalinos conhecidos.

**Tabela 1.** Sistemas cristalinos e elementos de simetria. Fonte: Adaptado de (GLASSER, 2001).

Sistema cristalino	Forma da célula unitária*		Elementos de simetria característicos
Triclínico	$a \neq b \neq c^{**}$	$\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$	Nenhum
Monoclínico	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$	Um eixo de ordem dois
Ortorrômboico	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	Três eixos de ordem dois perpendiculares entre si
Tetragonal	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	Um eixo de ordem quatro
Trigonal	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$	Um eixo de ordem três
Hexagonal	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$	Um eixo de ordem seis
Cúbico	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	Quatro eixos de ordem três, perpendiculares entre si, ao longo da diagonal do cubo

\* a, b e c se referem aos comprimentos das arestas do cristal,  $\alpha = b \perp c$ ;  $\beta = a \perp c$ ;  $\gamma = a \perp b$ .

\*\* Ou seja, sem restrição.

$\neq$ : não necessariamente igual a.

O sistema cúbico é isotrópico, apresentando apenas um índice de refração ( $n$ ). Sistemas que apresentam os parâmetros a e b iguais, como o tetragonal, hexagonal e romboédrico (trigonal), são chamados de uniaxiais e seus cristais apresentam dois índices de refração diferentes ( $\varepsilon$  e  $\omega$ ). Quando os parâmetros a, b e c da célula unitária não apresentam restrições, como nos sistemas ortorrômboico, monoclínico e triclínico, os cristais irão apresentar três índices

de refração diferentes ( $\alpha$ ,  $\beta$  e  $\gamma$ ) e são chamados de biaxiais (BRILL, 1980; KLEIN; DUTROW, 2012).

O índice de refração médio para os cristais uniaxiais e biaxiais pode ser calculado pelas Equações 5 e 6.

$$n_{\text{médio}}^{\text{uni}} = \frac{2\omega + \varepsilon}{3}; \quad n_{\text{médio}}^{\text{bia}} = \frac{\alpha + \beta + \gamma}{3} \quad (\text{Equações 5 e 6})$$

Uma tabela contendo os índices de refração de vários materiais importantes no mundo da arte é apresentada na Tabela A.1 do anexo.

### **Polarização da luz**

Todas as faixas de radiação do espectro eletromagnético são passíveis de sofrerem polarização, desde as ondas de rádio até os raios  $\delta$ . Isso significa que a radiação incidente, inicialmente dispersa em todas as direções – chamada de não polarizada – pode ser transmitida ou refletida de modo a selecionar uma ou mais direções de propagação da onda eletromagnética, que passa a ser agora chamada de onda polarizada (HALLIDAY; RESNICK; WALKER, 2012).

Algumas formas de polarizar a radiação compreendem a absorção, como ocorre com os filtros polarizadores tipo Polaroides; ou a reflexão, incidindo a radiação sobre uma superfície transparente. A polarização é viável de ocorrer de forma linear, circular ou elíptica, e pode ser total ou parcial (HALLIDAY; RESNICK; WALKER, 2012; KLEIN; DUTROW, 2012).

A polarização da luz foi descoberta no século XVII por Huygens (1626-1695) ao fazer experimentos com o mineral calcita, também chamado de Espato da Islândia. Como pigmentos anisotrópicos transmitem a luz de maneiras distintas dependendo de sua orientação, eles podem ser identificados utilizando um microscópio óptico de luz polarizada (TAFT; MAYER, 2000).

- **Reflexão e/ou espalhamento**

Ao incidir sobre uma superfície qualquer, a radiação sofre reflexão de modo que os raios incidentes e refletidos estejam no mesmo plano. Os ângulos dos raios incididos devem ser equivalentes aos ângulos dos raios refletidos. Se a superfície utilizada for polida, a reflexão será do tipo especular, ao passo que em uma superfície rugosa a reflexão será difusa e em múltiplas direções.

Pensando apenas nos fenômenos de reflexão e refração, dependendo do ângulo de incidência, quando a radiação passa de um meio mais refringente (com maior  $n$ ) para outro menos, pode ser observada tanto a reflexão quanto a refração, como mostrado na Figura 3. A

partir de um certo ângulo de incidência, o raio refratado não é mais observado (ângulo crítico), ocorrendo apenas o fenômeno da reflexão interna total, em que 100% da radiação é refletida dentro do material. O ângulo crítico pode ser calculado pela lei de Snell (Equação 4) considerando o ângulo do raio refratado igual a 90° (HALLIDAY; RESNICK; WALKER, 2012).

Quanto maior a capacidade de reflexão de um material, maior a sua opacidade, visto que uma pequena parte da radiação será capaz de penetrar além de sua superfície e ser transmitida. Do contrário, a maior transparência de um material está relacionada com a maior transmissão da radiação e, conseqüentemente, menor reflexão. Essa análise pode ser estendida para uma camada de tinta, que irá variar seu poder de recobrimento (opacidade) a partir da capacidade de reflexão dos seus constituintes (BRILL, 1980; CRUZ, 2004; ORNA, 1980a).

- **Absorção**

Quando a radiação é absorvida pela matéria vários eventos são passíveis de ocorrer, como transições eletrônicas, vibracionais e rotacionais. É possível verificar que cada faixa de comprimento de onda do espectro eletromagnético é capaz de induzir diferentes respostas dos átomos ou moléculas, o que é apresentado na Tabela 2.

**Tabela 2.** Respostas de átomos ou moléculas frente às frequências da radiação eletromagnética absorvidas. Fonte: Adaptado de (BRILL, 1980).

Comprimento de onda (nm)	Frequência (Hz)	Região	Resposta do átomo ou molécula
$(3 \times 10^{14}) - (3 \times 10^{11})$	$10^3 - 10^6$	Áudio	Nenhuma
$(3 \times 10^{11}) - (3 \times 10^9)$	$10^6 - 10^8$	Rádio	Translação molecular e reorientação nuclear
$(3 \times 10^9) - 10^5$	$10^8 - (3 \times 10^{12})$	Microondas	Rotação molecular e reorientação eletrônica
$10^5 - 700$	$(3 \times 10^{12}) - (4 \times 10^{14})$	Infravermelho	Vibração molecular e efeitos diretos de calor
$700 - 400$	$(4 \times 10^{14}) - (7 \times 10^{14})$	Visível	Transições eletrônicas de baixa energia na camada de valência
$400 - 10$	$(7 \times 10^{14}) - (3 \times 10^{16})$	Ultravioleta	Transições de alta energia na camada de valência
$10 - 0,03$	$(3 \times 10^{16}) - 10^{19}$	Raios X	Transições eletrônicas nas camadas mais internas e difração atômica
$0,03 - (3 \times 10^{-4})$	$10^{19} - 10^{23}$	Raios $\delta$	Transições nucleares

Nota-se que à medida que o comprimento de onda da luz tende a dimensões atômicas e subatômicas, eventos cada vez mais inerentes ao mundo quântico começam a ocorrer, o que



permite não só a identificação e caracterização das moléculas, mas também as suas análises elementares.

De modo geral, as cores geradas pelo fenômeno da absorção dependem da constituição da superfície em análise e são devido à absorção seletiva da radiação, que possui energia suficiente para promover transições eletrônicas nos seus átomos. Ao retornarem para seus estados fundamentais, os elétrons irão liberar fótons de energia com comprimentos de onda na região do visível, proporcionando a cor observada (cor complementar ao comprimento de onda absorvido, como mostrado na Figura 3).

### **2.1.3 As cores na arte**

Com relação às tintas, suas cores se devem a um componente que pode ser de dois tipos – pigmento ou corante – e que são distinguidos e classificados quanto às suas características físicas, principalmente a solubilidade.

Os pigmentos podem ser orgânicos ou inorgânicos e são considerados praticamente insolúveis no meio em que são dispersos. Por sua vez, os corantes são geralmente orgânicos e são capazes de se dissolver no meio. Como consequência dessa dissolução, os corantes perdem suas estruturas de partícula ou de cristal e, conseqüentemente, suas características físicas (HERBST; HUNGER, 2004), portanto a cor exibida por eles se deve fundamentalmente ao fenômeno da absorção química. A insolubilidade dos corantes pode ser alcançada pela modificação dos grupos ligantes nas suas estruturas, formação de lacas – complexação de sais metálicos por estruturas orgânicas – e formação de complexos metálicos sem grupos ligantes polares (HERBST; HUNGER, 2004).

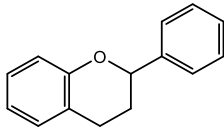
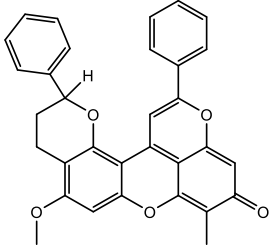
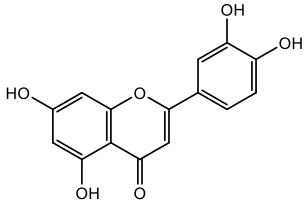
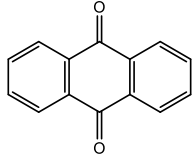
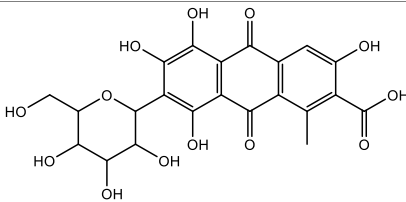
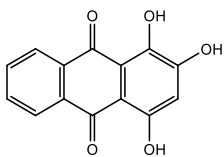
- **Corantes**

Os corantes são conhecidos desde a antiguidade. As plantas e animais/insetos encontradas na natureza foram por um bom tempo a base de muitas tintas, no entanto a partir de 1856 estas fontes naturais foram oportunamente substituídas devido ao desenvolvimento das indústrias químicas (HERBST; HUNGER, 2004; ISENMANN, 2013; MELO; MELO; CLARO, 2006).

Algumas moléculas orgânicas responsáveis pelas cores pertencem à classe dos flavonoides – como o dracorubim e luteolina – ou são formadas por antraquinonas poli substituídas – a exemplo do ácido carmínico, purpurina, entre outros. Na Tabela 3 são apresentados esses compostos e os núcleos fundamentais de suas respectivas classes. Xantonas, carotenoides e polifenóis também são frequentes. Devido aos grupamentos hidroxila (-OH),

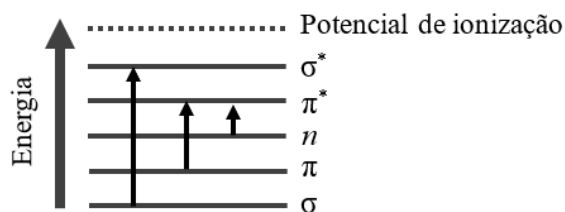
carbonila ( $>C=O$ ) e amina ( $>NH$  ou  $-NH_2$ ) ligados à cadeia carbônica, a maioria dos corantes orgânicos são sensíveis ao pH do meio em que são solubilizados, podendo desse modo ter suas cores variando entre o vermelho e o azul.

**Tabela 3.** Exemplos de corantes orgânicos e seus núcleos fundamentais.

Núcleo fundamental	Exemplos	
		
Flavonoide	Dracorubim	Luteolina
		
Antraquinona	Ácido carmínico	Purpurina

Cromóforos são grupos de átomos presentes nas estruturas químicas que são responsáveis por transições eletrônicas a partir da absorção da radiação na região do UV-Vis. Alguns grupos que se enquadram nessa categoria são os seguintes: grupo azo ( $-N=N-$ ), carbonila ( $>C=O$ ) e o grupo imina ( $>C=N-$ ). Uma característica comum a todos os corantes orgânicos é a presença de ligações duplas intercaladas por ligações simples, formando um sistema de ligações  $\pi$  conjugadas que também funcionam como cromóforo (MELO; MELO; CLARO, 2006; NASSAU, 1998).

Sendo os corantes orgânicos formados basicamente por átomos de C, O, H, e em alguns casos heteroátomos como o N, as transições eletrônicas nos seus orbitais moleculares se resumem a transições do tipo s-p e p-p. Na Figura 4 é mostrado um esquema simplificado desses orbitais moleculares (OM), em que  $n$  se refere aos orbitais não ligantes,  $\sigma$  é o símbolo referente aos orbitais que fazem ligações simples, e  $\pi$  corresponde aos orbitais com simetria para formarem ligações duplas ou triplas. O asterisco que acompanha alguns símbolos indica os orbitais antiligantes.



**Figura 4.** Esquema simplificado dos tipos mais comuns de transições eletrônicas que podem ocorrer entre os OM de moléculas orgânicas. Escala arbitrária. Fonte: Adaptado de (BRILL, 1980).

- **Pigmentos orgânicos e inorgânicos**

Os pigmentos orgânicos são em grande parte insolúveis no meio, a exemplo dos pigmentos amarelos Hansa PY1 e PY3, que possuem estrutura orgânica do tipo monoazo (HERBST; HUNGER, 2004). Estes são apresentados na Tabela 4.

**Tabela 4.** Pigmentos orgânicos monoazos (PY1 e PY3) e seu núcleo fundamental para classificação.

Núcleo fundamental	Exemplos	
Azo	Hansa Yellow PY1	Hansa Yellow PY3

Já os pigmentos inorgânicos possuem em sua composição elementos que se encontram em uma maior área da tabela periódica. Grandes particularidades se tornam evidentes nesses compostos, principalmente devido à presença dos metais representativos e dos metais de transição com seus orbitais d de valência. Nesses casos, os fenômenos ópticos de reflexão, refração e absorção são influenciados por aspectos como a estrutura cristalina do composto, a presença de radicais, a geometria em torno do metal central, o tipo de metal e o seu estado de oxidação presente no complexo (BRILL, 1980; NASSAU, 1998).

Esses fatores listados acima determinam os tipos de transições eletrônicas que podem ocorrer como consequência da absorção seletiva da radiação pelo composto, como por exemplo as transições do tipo d-d, transições envolvendo centros de cores e transições de transferência de carga. As duas primeiras podem ser explicadas pela Teoria do Campo Ligante, enquanto que para a última é necessária a Teoria do Orbital Molecular. Na Tabela 5 podem ser observados os

mecanismos que explicam a cor azul de três pigmentos inorgânicos (azurita, azul da Prússia e azul ultramarino) e um pigmento orgânico (azul de ftalocianina).

**Tabela 5.** Mecanismo de produção de cor da azurita, azul da Prússia, azul ultramarino e azul de ftalocianina.

Pigmento	Fórmula molecular	Mecanismo de produção de cor
Azurita	$2\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$	Transição d-d
Azul da Prússia	$\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$	Transferência de carga metal-metal
Azul ultramarino	$(\text{Na}, \text{Ca})_8(\text{AlSiO}_4)_6(\text{SO}_4, \text{S}, \text{Cl})_2$	Centro de cor
Azul de ftalocianina	$\text{C}_{32}\text{H}_{16}\text{N}_8\text{Cu}$	Transições eletrônicas permitidas localizadas principalmente na parte orgânica

Para que uma transição eletrônica ocorra na região do visível é necessário que ela possua um valor de energia que esteja entre 1,7 eV e 3,1 eV. Além de apresentar energia de transição nessa faixa, alguns pigmentos manifestam características típicas de materiais semicondutores (MADELUNG, 2004; NASSAU, 1998). Como os cristais dos pigmentos são formados por uma rede composta por um grande número de átomos, íons ou moléculas, uma abordagem mais assertiva para a explicação das suas cores pode ser feita utilizando a Teoria das Bandas, apesar de também ser válida uma interpretação via mecanismo de transferência de carga. A seguir serão explicados os quatro tipos de mecanismos que podem fornecer cor aos pigmentos inorgânicos. A explicação para a cor do pigmento orgânico azul de ftalocianina foi dada anteriormente na parte referente aos corantes orgânicos.

### Transição do tipo d-d

A ocorrência de orbitais do tipo d na última camada da configuração eletrônica de um elemento é característica dos metais de transição da tabela periódica. As transições eletrônicas entre orbitais d semipreenchidos do metal central, como o cobre presente na azurita, são viáveis de ocorrerem devido às suas degenerescências ocasionadas pelos ligantes no complexo metálico. Dependendo do número de grupos coordenados (NC) ao átomo central, diversas geometrias podem ser observadas, como a tetraédrica (NC = 4) e a octaédrica (NC = 6), apresentada pela azurita (BELOKONEVA; GUBINA; FORSYTH, 2001).

Complexos octaédricos centrossimétricos possuem transições d-d proibidas segundo as regras do spin e de Laporte; ainda assim pequenas bandas de absorção (com pequenos valores de absorvidade molar,  $\epsilon$ ) podem ser encontradas nos espectros desses compostos devido à remoção temporária do centro de simetria do complexo. Em contrapartida, complexos com

geometria tetraédrica não possuem centro de simetria, situação que não viola a regra de Laporte e faz com que a intensidade das bandas de absorção referentes às transições d-d seja maior do que a intensidade das apresentadas pelo campo octaédrico (LEVER, 1968).

### **Transição de transferência de carga**

Esse tipo de transição eletrônica ocorre em grande parte quando elementos que apresentam grande potencial de ionização e grande afinidade eletrônica estão presentes. Quando esses dois fatores se combinam a ligação química entre esses elementos sofre variação de polarizabilidade, podendo ser considerada uma transição de oxirredução (BRILL, 1980).

A transferência de carga é uma transição permitida eletronicamente e capaz de gerar bandas intensas nos espectros de absorção com valores de absorvidade molar com  $\epsilon \gg 1000 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ . Essa transição ocorre entre orbitais moleculares essencialmente localizados no metal e no ligante, ou entre dois metais com estados de oxidação diferentes em um processo de ressonância, como é o caso do azul da Prússia (BRILL, 1980; LEVER, 1968):

- Do metal para o ligante:  $M^+ L^- \xrightarrow{h\nu} M^{2+} L^{2-}$
- Do ligante para o metal:  $M^+ L^- \xrightarrow{h\nu} M L$
- Entre dois metais diferentes:  $M_a^{2+} M_b^{3+} \xrightarrow{h\nu} M_a^{3+} M_b^{2+}$
- Entre um mesmo metal:  $Fe_a^{2+} Fe_b^{3+} \xrightarrow{h\nu} Fe_a^{3+} Fe_b^{2+}$

A transição em que o ligante, com grande densidade eletrônica, transfere sua carga para o metal é a mais comum de ocorrer por ser eletronicamente mais favorável (BRILL, 1980; LEVER, 1968). Salvo exceções como o azul da Prússia, os pigmentos inorgânicos coloridos por esse mecanismo exibem cores intensas entre o amarelo e o vermelho, que denotam da grande absorção da radiação nos comprimentos de onda do verde ao violeta (BRILL, 1980; CRUZ, 2004).

### **Centro de cor**

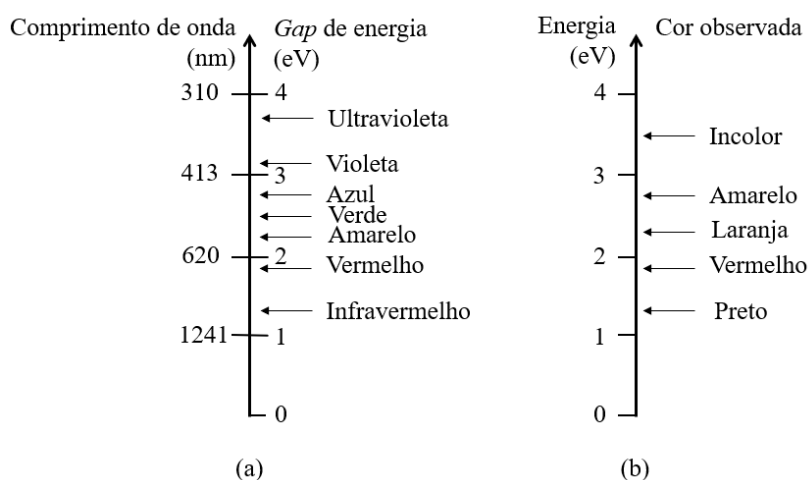
Outra forma de produção das cores apresentadas pelos pigmentos inorgânicos é quando a estrutura cristalina do composto tem cavidades vazias, como pode acontecer em matrizes silicatadas, a exemplo do azul ultramarino. Eventualmente essas vacâncias podem ser preenchidas por radicais que podem surgir nas formas de átomos, ânions, cátions ou até mesmo moléculas que possuem elétrons desemparelhados (NASSAU, 1978).

Os compostos com centros de cor possuem cores intensas que também decorrem de um mecanismo de transferência de carga; no entanto, nesse caso, essa transferência irá envolver os radicais, que são responsáveis pela absorção de comprimentos de onda do espectro eletromagnético correspondentes à região do visível. No caso do azul ultramarino, o ânion que exerce esse papel é o  $S_3^-$  (BRILL, 1980; CRUZ, 2004).

## Semicondutores

Em uma rede cristalina existe um grande número de átomos e, conseqüentemente, um grande número de orbitais moleculares que se combinam em níveis de energia muito próximos uns dos outros, formando o que se chama de banda. A banda de valência é a banda menos energética que contém os elétrons – aqui entendidos como vinculados ao cristal como um todo. Logo acima se encontra a banda de condução, formada pelos orbitais moleculares vazios. A diferença de energia entre essas duas bandas é chamada de *gap* e seu valor está relacionado à distinção entre materiais condutores, semicondutores e isolantes (MIESSLER; FISCHER; TARR, 2014).

O *gap* de energia dos pigmentos minerais que possuem ânions dissulfetos, como o  $HgS$  (2,03 eV) e  $As_2S_3$  (2,6 eV), caem na região visível do espectro e, além disso, esses compostos exibem propriedades semicondutoras (MADELUNG, 2004). Dentro da Teoria das Bandas, esses pigmentos apresentam uma banda de absorção da radiação (e não um máximo), causada pela absorção de todos os fótons com energias maior ou igual ao valor do *gap* do cristal. Disso decorre que as cores apresentadas por esses pigmentos variam do preto ao incolor, transitando entre o vermelho, laranja e amarelo, como mostrado na Figura 5 (NASSAU, 1978; ORNA, 1980b).



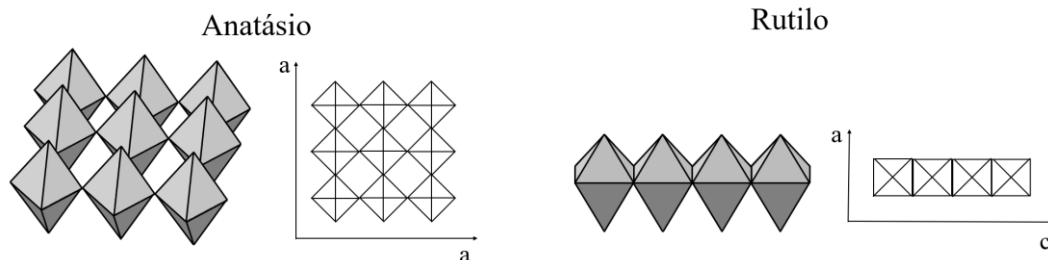
**Figura 5.** (a) Correspondência entre os valores de absorção do *gap* de energia em elétron-volt e comprimento de onda; (b) cor apresentada pelo composto a partir do *gap* de energia absorvida. Fonte: Adaptado de (NASSAU, 1978).

- **Parâmetros que influenciam nas cores**

### Fase e sistema cristalino

Como já discutido anteriormente, o modo como os átomos ou moléculas de um composto estão ordenados irá formar as células unitárias que compõem a rede cristalina. O vermelhão (HgS), em sua forma mais comum, possui sistema cristalino trigonal e apresenta a cor vermelha, ao passo que sob forte influência da radiação seus átomos sofrem um rearranjo e ocorre uma mudança de sistema cristalino, exibindo a cor preta em função da sua nova configuração em um sistema cúbico (CRUZ, 2004).

Considerando um mesmo sistema cristalino, as suas células unitárias podem estar ordenadas de formas diferentes, como no caso do óxido de titânio ( $\text{TiO}_2$ ), ilustrado na Figura 6, que apresenta dois polimorfos no sistema cristalino tetragonal: o rutilo e o anatásio. Essa variação na estrutura cristalina gera como consequência a distorção dos orbitais do metal e dos ligantes, acarretando diferentes combinações dos mesmos. Desse modo, o óxido de titânio exibe coloração escura para o rutilo, ao passo que a forma anatásio possui a cor branca (BRILL, 1980).



**Figura 6.** Fases cristalinas do óxido de titânio nas formas anatásio e rutilo. Fonte: Adaptado de <[www.webexhibits.org/pigments/indiv/technical/titaniumwhite.html](http://www.webexhibits.org/pigments/indiv/technical/titaniumwhite.html)>. Acesso em 15 mar. 2021.

### Granulometria

Os pigmentos usados em pinturas antigas apresentavam grãos com tamanhos superiores a 1000 nm (BRILL, 1980; GUELI et al., 2017). A granulometria desses pigmentos está relacionada com as suas capacidades de dispersar a luz visível. A dispersão mais efetiva ocorre quando o diâmetro da partícula se equipara à metade do comprimento de onda da luz incidente, fazendo com que o pigmento apresente opacidade máxima e uma cor menos saturada (BRILL, 1980; CRUZ, 2004; ORNA, 1980a). Quando a granulometria é menor que o comprimento de onda da luz visível, o pigmento exibe grande transparência, pois as partículas não são um empecilho suficiente para impedir o fenômeno da transmissão (CRUZ, 2004). Na Tabela 6 é apresentado um resumo do exposto acima.

**Tabela 6.** Relação entre o diâmetro de uma partícula e sua opacidade frente à dispersão da luz.

<b>Diâmetro da partícula (d)</b>	<b>Dispersão</b>	<b>Opacidade</b>
$d \ll \lambda_{\text{luz}}$	Mínima	Mínima
$d \sim \lambda_{\text{luz}}$	Máxima	Máxima
$d \gg \lambda_{\text{luz}}$	Aumenta com a diminuição da granulometria ( $d \rightarrow \lambda_{\text{luz}}$ )	Aumenta com a diminuição da granulometria ( $d \rightarrow \lambda_{\text{luz}}$ )

No entanto, além da dispersão, a absorção da luz visível também influencia a intensidade da cor apresentada pelo pigmento, o que pode ser inferido pelo seu coeficiente de absortividade molar ( $\epsilon$ ). Como já discutido anteriormente, esse parâmetro está relacionado à geometria do complexo e ao tipo de transição eletrônica envolvida no processo, de modo que quanto maior o  $\epsilon$ , mais intensa é a cor observada (LEVER, 1968). Assim sendo, a cor dos pigmentos que possuem alto valor de  $\epsilon$  não é dependente da sua granulometria, a exemplo do azul da Prússia, que possui uma cor intensa independente do seu grau de moagem (CRUZ, 2004).

No entanto, pigmentos que possuem transições d-d e apresentam baixo valor de  $\epsilon$ , como a azurita e a malaquita, terão suas cores dependente da granulometria de seus grãos. Quando finamente moídos, estes pigmentos irão apresentar uma maior taxa de dispersão da luz frente à absorção, aparentando-se mais opacos e com coloração pouco intensa. Por outro lado, os pigmentos considerados semicondutores terão uma maior taxa de absorção da luz quanto menor a sua granulometria, fazendo com que exibam cores mais intensas (CRUZ, 2004; LAGORIO, 2004).

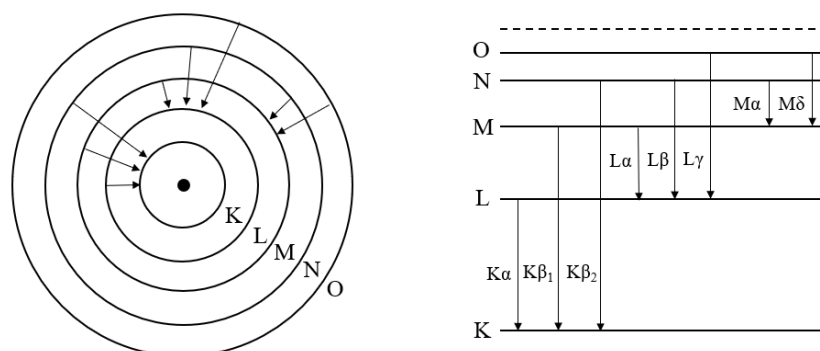
## **2.2 FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X POR DISPERSÃO DE ENERGIA**

Fisicamente, a fluorescência é o fenômeno que ocorre quando a radiação incidente na amostra é absorvida pelos seus átomos, resultando em uma radiação emitida (fluorescente) de menor energia e, conseqüentemente, de maior comprimento de onda (HARRIS; BERTOLUCCI, 1989). Esse termo foi definido pela primeira vez por George Stokes (1819-1903) em uma alusão ao nome do mineral fluorita após a observação da mudança de sua coloração em função da sua fluorescência natural sob radiação ultravioleta (STOKES, 1852). A fluorescência também ocorre na faixa dos raios X, caracterizando-se como uma técnica de análise elementar não destrutiva.



Dentro de um equipamento portátil de fluorescência de raios X por dispersão de energia (EDXRF), a produção de raios X pode ocorrer por meio de um radioisótopo ou dentro de um tubo de raios X contendo um ânodo que pode ser constituído de elementos como ródio, tungstênio, molibdênio etc. Nesse último caso, a incidência de elétrons de alta energia no ânodo irá desencadear uma série de fenômenos físicos como a transmissão, difração, espalhamento elástico e inelástico, efeito Auger e a fluorescência de raios X. Os elétrons que serão apenas desviados irão gerar um contínuo (*bremsstrahlung*) no espectro obtido, ao passo que os elétrons arrancados irão produzir raios X primários característicos (LIFSHIN; SNYDER, 1999).

Esses raios X característicos do ânodo serão bombardeados na amostra em análise e, caso tenham energia suficiente, elétrons mais energéticos dos átomos que constituem a amostra podem ser ejetados devido ao efeito fotoelétrico. Naturalmente, a fim de preencher a vacância gerada, irão ocorrer decaimentos radioativos dos elétrons das camadas mais externas do átomo para uma mais interna, causando a emissão de raios X, agora chamados de raios X secundários (LIFSHIN; SNYDER, 1999). Na Figura 7 é mostrada uma representação dos possíveis decaimentos radioativos que podem ocorrer em um átomo.



**Figura 7.** Representação e nomenclatura dos decaimentos radioativos responsáveis pela emissão de raios X característicos. Escala arbitrária. Fonte: Adaptado de (STUART, 2007).

Esses raios X secundários apresentam valores de energia característicos dos átomos da amostra, que são detectados pelo equipamento de fluorescência de raios X por dispersão de energia. A sensibilidade de detecção dos elementos químicos pode variar dependendo das condições empregadas durante as medidas, como os valores de corrente, tensão e utilização de vácuo, causando a diminuição da resistência do ar. Normalmente, sem o emprego de vácuo, os equipamentos mais comuns são capazes de detectar elementos com  $Z \geq 11$ , a partir do sódio. Além disso, a intensidade dos picos característicos dos elementos no espectro varia com a sua concentração na amostra analisada e com seu número atômico (LIFSHIN; SNYDER, 1999; STUART, 2007).

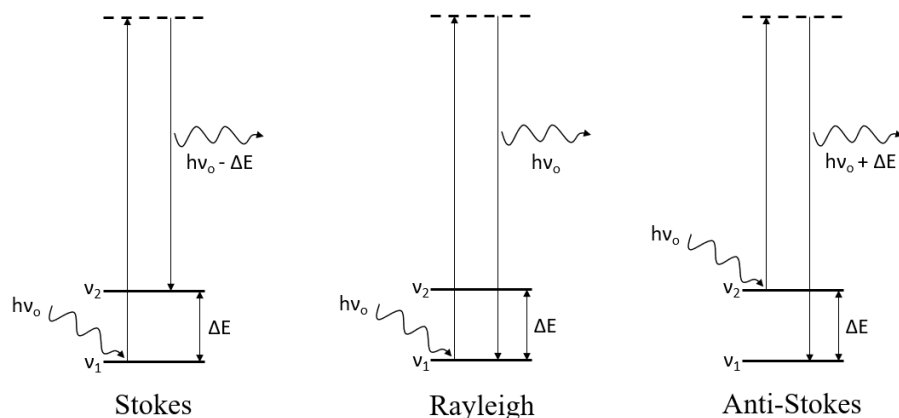
Devido à sua simplicidade e seu caráter não destrutivo, essa técnica apresenta grande relevância em diversas áreas, como na análise científica do patrimônio cultural (JANSSENS et al., 2000). Utilizando princípios análogos da EDXRF, técnicas mais recentes de mapeamento e imagens multiespectrais foram desenvolvidas a fim de proporcionar um maior entendimento da obra em estudo (BERGMANN; KNOX, 2009; STOUT; KUESTER; SERACINI, 2012).

### **2.3 ESPALHAMENTO DE LUZ RAMAN**

Espalhamento de luz Raman é uma técnica de caracterização espectroscópica baseada no espalhamento da luz que é incidida na amostra, sendo capaz de fornecer informações estruturais de moléculas inorgânicas e orgânicas. O efeito Raman já havia sido previsto teoricamente desde 1923. No entanto, apenas em 1928 foram feitas uma série de publicações por Chandrasekhana V. Raman e Kariamanikkam S. Krishnan demonstrando a ocorrência e explicando esse efeito a partir da radiação emitida pelo sol (KRISHNAN, 1928; RAMAN, 1928a, 1928b).

A fonte de radiação utilizada nos equipamentos atuais é um laser monocromático com comprimentos de onda que variam entre as faixas do visível e do ultravioleta. Ao interagir com a amostra, a radiação incidente irá afetar os modos de vibração das moléculas. Como esses modos possuem diferentes energias e, considerando dois estados vibracionais distintos, a diferença entre suas energias apresenta um certo valor de frequência. Este valor é equivalente à frequência da radiação espalhada pela molécula, que será detectada pelo equipamento. Para que um modo vibracional possua frequência ativa no Raman é necessário que haja variação da sua polarizabilidade elétrica, ou seja, a radiação incidente deve ser capaz de variar o seu momento de dipolo induzido (SALA, 1996).

O espalhamento da radiação incidente na amostra pode ocorrer de duas formas: com conservação de energia nos chamados choques elásticos (espalhamento Rayleigh); ou sem conservação de energia devido aos choques inelásticos. Uma representação de cada caso é mostrada na Figura 8. Quando ocorre um choque inelástico, a radiação espalhada pode apresentar frequência maior que a do feixe monocromático incidente, gerando picos de deslocamento anti-Stokes; ou, de forma oposta, pode gerar picos em que a radiação espalhada possui frequência menor que a do feixe incidente. Esse último caso caracteriza a fluorescência, como explicado acima, sendo esse deslocamento chamado de deslocamento Stokes em homenagem a George Stokes (HARRIS; BERTOLUCCI, 1989; STOKES, 1852).



**Figura 8.** Espalhamentos elástico (Rayleigh) e inelástico (Stokes e anti-Stokes) da radiação. Escala arbitrária. Fonte: Adaptado de (SALA, 1996).

Os picos correspondentes aos deslocamentos Stokes são mais prováveis de ocorrerem, visto que os estados de menor energia ( $v_1$ ) apresentam uma população de elétrons maior do que os estados mais energéticos ( $v_2$ ), o que pode ser explicado pela distribuição de Boltzmann. Essa maior probabilidade está diretamente relacionada ao fato de que os picos do tipo Stokes possuem maior intensidade quando comparados aos picos do tipo anti-Stokes (HARRIS; BERTOLUCCI, 1989; SALA, 1996).

Essa técnica possui um largo emprego nos estudos de obras do patrimônio cultural, pois possibilita, por exemplo, as suas datações e autenticação a partir da identificação de pigmentos, corantes, aglutinantes e vernizes (GUTIÉRREZ-NEIRA et al., 2013; KOŠAŘOVÁ et al., 2016). Entretanto, a grande maioria dos compostos orgânicos apresentam grande fluorescência na região do ultravioleta-visível, o que acaba por encobrir seus espectros Raman e impedir as suas identificações. Essa limitação pode ser superada a partir do uso de técnicas complementares de análise e/ou do aperfeiçoamento da técnica tradicional de espalhamento de luz Raman (CONTI et al., 2020; EL BAKKALI et al., 2013; LEE; MEISEL, 1982).

### 3 METODOLOGIA

#### 3.1 TRATADOS DE PINTURA E MANUAL DE ESCRITA

##### 3.1.1 Manuscritos escolhidos

A escolha dos tratados de pintura e do manual de escrita pesquisados neste trabalho (Tabela 7 e Figura 9) teve como fator relevante as suas importâncias históricas no contexto do Brasil como colônia de Portugal. Os estudos dos manuscritos portugueses (3, 5, 7 e 8) foram realizados em fonte direta, estando escritos em português arcaico. O estudo do tratado 4, *Breve Tratado de Iluminação*, também de origem portuguesa, foi realizado a partir de uma transcrição do mesmo publicada por Monteiro e Cruz (2010). Os tratados 1 e 2 são de origem italiana e

foram analisados a partir de suas respectivas traduções para o inglês e para o português; o tratado 6 é de origem inglesa e foi analisado a partir de sua versão original em inglês arcaico.

**Tabela 7.** Tratados de pintura e um manual de escrita analisados.

	Tratado	Autor	Data
1	<i>Il Libro dell'Arte</i>	Cennino Cennini	XV
2	<i>Vidas dos Artistas</i>	Giorgio Vasari	1550
3	<i>Arte da Pintura, Symmetria, E Perspectiva</i>	Philippe Nunes	1615
4	<i>Breve Tratado de Iluminação</i>	Religioso da Ordem de Cristo	XVII
5	<i>Nova Escola para Aprender a Ler, Escrever, e Contar</i>	Manuel Andrade de Figueiredo	1722
6	<i>The Handmaid to the Arts Teaching</i>	-	1758
7	<i>Segredos Necessarios para os Officios, Artes, e Manufaturas, e para Muitos Objetos Sobre a Economia Domestica</i>	-	1794
8	<i>Breve Tratado de Miniatura</i>	José Mendes de Saldanha	1814



**Figura 9.** Imagens dos tratados de pintura do século XV ao século XVIII estudados neste trabalho. Fonte: Tratados 1, 2 e 7 – autoral; Tratado 3 – [www.purl.pt/777](http://www.purl.pt/777), acesso em 30 abr. 2021; Tratado 4 – (MONTEIRO; CRUZ, 2010); Tratado 6 – [www.archive.org/details/handmaidtoartsb00dosgoog](http://www.archive.org/details/handmaidtoartsb00dosgoog), acesso em 30 abr. 2021; Tratado 8 – [www.books.google.com.br](http://www.books.google.com.br), acesso em 30 abr. 2021.

Dentre esses tratados foi feito um recorte de pesquisa para os materiais e métodos referentes às iluminuras, também chamadas de miniaturas. Nessa categoria está englobado o livro de compromisso da Irmandade de N. S. do Rosário dos Pretos de Vila Rica, nosso objeto de estudo.

### **3.1.2 Tradução e interpretação dos tratados**

As partes analisadas foram interpretadas e traduzidas para o português utilizando a linguagem científica atual a fim de facilitar a leitura e a comparação entre os textos. Foram utilizados como referência o *Diccionario da língua portugueza*, escrito por Rafael Bluteau e reformulado por Antonio de Moraes da Silva (1789); a enciclopédia *Painting Materials* (1966); o dicionário *Pigment Compendium* (2004); os handbooks *Artists' Pigments*, v. 1, 2 e 3 (2012); além de artigos correlatos.

## **3.2 LIVRO DE COMPROMISSO**

### **3.2.1 Dados de catalogação do livro de compromisso**

O Livro de Compromisso da Irmandade de Nossa Senhora do Rosário dos Pretos da Matriz de Nossa Senhora do Pilar de Vila Rica, v. 3044, pertence ao Arquivo Histórico da Paróquia do Pilar de Ouro Preto, na cidade de Ouro Preto – MG, Brasil. Para simplificação, daqui em diante esse livro será chamado de Rosario\_OP.

### **3.2.2 Fluorescência de raios X por dispersão de energia**

As medidas de EDXRF foram adquiridas no laboratório da Fundação de Arte de Ouro Preto (FAOP), em Ouro Preto – MG, utilizando o equipamento portátil Tracer 5<sup>i</sup> (Bruker) com ânodo de Ródio. As condições empregadas no equipamento foram tensão de 40 keV, corrente de 20  $\mu$ A, sem utilização de filtro e sem vácuo, com tempo de aquisição de 30 s. Foram realizadas análises tanto em locais dos fólhos que continham ornamentação, quanto em locais sem decoração, totalizando 180 medidas *in situ* ao longo de todo o livro. Um suporte foi posicionado atrás do local de cada medida, no verso do fólho, para padronização do *background* como mostrado na Figura 10. Atentou-se para que o espectro puro do suporte não interferisse nos espectros dos locais em análise. Todos os 180 espectros adquiridos foram subtraídos de seus respectivos *backgrounds* utilizando o *software* Artax Spectra versão 8.0.0.476. A identificação dos elementos presentes em cada medida se deu por comparação com os espectros obtidos das partes dos fólhos sem nenhuma ornamentação e descarte de possíveis interferências da pintura contidas no verso.

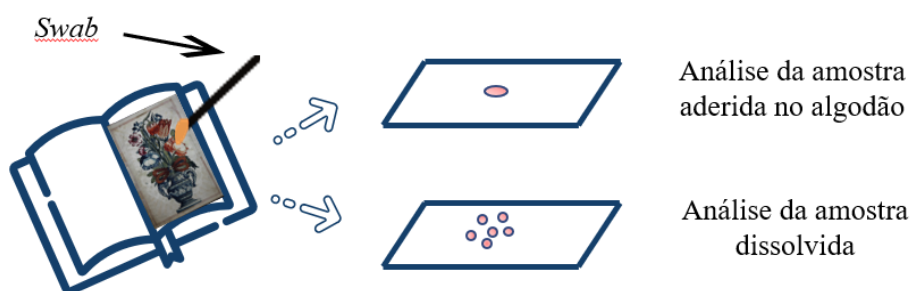


**Figura 10.** Esquema representativo para a realização das medidas de EDXRF. Fonte: autoral.

### 3.2.3 Espalhamento de luz Raman

A coleta de micro amostras foi realizada em 9 locais (3 verdes, 2 azuis, 1 roxo, 1 bonina, 1 vermelho e 1 laranja). Um *swab* com haste de plástico foi umedecido com uma gota de água deionizada e passado delicadamente por cima da pintura, tomando cuidado para não causar alterações visíveis e danos à obra. Desse modo, as amostras retiradas correspondem à camada mais superficial da pintura.

Para a realização das medidas de espalhamento de luz Raman, foram adotados dois métodos de procedimentos diferentes e independentes de preparo de amostra que são mostrados na Figura 11. Inicialmente, com a ajuda de um bisturi, cortou-se um pequeno fragmento do algodão do *swab* que continha amostra, etapa esta que foi comum aos dois procedimentos. Em seguida, para o primeiro método, o fragmento foi colocado sobre uma lâmina de vidro e foi realizada a análise direta da amostra aderida no algodão. O segundo método consistiu em transferir a amostra contida no algodão para a superfície da lâmina de vidro, onde foi realizada a sua análise. Para isso, pingou-se uma gota de água deionizada ( $R = 18,2 \text{ M}\Omega\cdot\text{cm}$ ) em cima do fragmento de algodão para solubilizar a amostra. Ao final, o algodão foi retirado e a amostra solubilizada e transferida para a lâmina de vidro foi deixada secando à temperatura ambiente.



**Figura 11.** Esquema representativo de preparação das amostras para análise por espalhamento de luz Raman. Fonte: autoral.

As medidas dos fragmentos coletados do livro foram feitas no laboratório LCPnano (Departamento de Física – UFMG). Utilizou-se um Microscópio Raman Confocal (WITec), modelo Alpha300RA, composto por uma câmera CCD e um microscópio ótico (modo de operação *bright field*). As condições empregadas foram 3–30 acumulações com tempo de 15–60 s, lente objetiva de 100×, linha de comprimento de onda de 532 nm e grade de difração de 600 linhas/mm. Para o tratamento dos dados foi utilizado o *software* Project FOUR 4.1.

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 ANÁLISE HISTÓRICO DOCUMENTAL DOS TRATADOS DE PINTURA

As informações registradas nos antigos tratados de pintura são uma rica fonte de referências sobre as técnicas e os pigmentos utilizados pelos artistas e artífices de antigamente, o que serve de base e de comparação para as análises científicas realizadas nos dias de hoje. Isto posto, a identificação desses pigmentos em bens culturais apresenta contribuições para a área de Conservação e Restauração de Bens Culturais, autenticidade e datação de obras de arte, preservação da História, assim como a elucidação de possíveis rotas de comércio entre países em épocas remotas. É possível que os tratados de pintura tenham circulado entre diferentes regiões geográficas e os artistas tenham tido acesso aos manuscritos de seus antecedentes, o que pode ser evidenciado pela correspondência entre os materiais e métodos mencionados nos tratados analisados neste trabalho.

Em *Vidas dos Artistas*, de Vasari, são descritas as “*vidas, obras, estilos e condições*” dos artistas, principalmente florentinos, ligados às artes da pintura, escultura e arquitetura sob uma ótica renascentista de pura ode à perspectiva. São descritos proêmios de 133 artistas, sendo notabilizada apenas uma única mulher, a escultora Properzia de’ Rossi. Dentre os demais, são descritas a vida de um miniaturista, Abade de São Clemente (Bartolomeo della Gatta); e um iluminador florentino, Gherardo, mas nada é dito sobre as suas técnicas ou métodos de trabalho. No capítulo referente à pintura, fala-se sobre essa arte em suportes de madeira, alvenaria ou tela, não sendo a iluminação em papel ou pergaminho especificada em nenhum momento, a não ser para se dizer que esta arte é diferente de todas as outras (VASARI, 2011).

Para um melhor manejo da perspectiva na pintura é aconselhado que primeiro sejam feitos esboços do desenho, os quais poderiam ser feitos com lápis vermelho<sup>1</sup> ou pedra negra<sup>2</sup>.

---

<sup>1</sup> “Pedra vinda da Alemanha que, por ser macia, pode ser cortada e apontada facilmente.” (VASARI, 2011, p. 45). “Óxido de ferro vermelho nativo” (SALDANHA, 1814).

<sup>2</sup> Pedra “que vem dos montes da França, com a qual se trabalha tal como com a vermelha.” (VASARI, 2011, p. 45).

Sobre papéis coloridos, os esboços se iniciariam com o delineamento da imagem utilizando uma pena, seguido do seu sombreamento com a pena embebida em tinta diluída com água e depois realizada a iluminação do desenho com alvaiade misturado com goma usando um pincel fino. Outra técnica de iluminação apresentada é a de deixar vazios os espaços que se queira clarear (técnica usada na aquarela tradicional), fazendo com que o próprio papel em branco sirva de elemento na composição final (VASARI, 2011).

Um manual de grande importância no contexto do século XVIII para a produção dos livros de compromisso na Capitania de Minas Gerais é o *Nova Escola para aprender a ler, escrever e contar* (FIGUEIREDO, 1722), apresentado na Figura 12, em que “*Manuel Andrade de Figueiredo estabelece um elo entre a arte da caligrafia, a poesia e a atividade de educador*” (ALMADA, 2006, p. 25). Este manual possui quatro tratados cujos ensinamentos principais são: 1) instruções para ensinar a ler; 2) instruções para ensinar a escrever; 3) instruções de ortografia portuguesa e 4) instruções de aritmética. Em seu segundo tratado existem algumas considerações relevantes sobre o uso das tintas utilizadas para escrita em papel ou pergaminho, contudo não faz nenhuma referência acerca da iluminação ou ornamentação em miniaturas.



**Figura 12.** Folha de rosto e esboços de capitulares ensinadas no manual *Nova Escola...* de autoria de Manuel Andrade de Figueiredo (1722). Fonte: [www.purl.pt/107](http://www.purl.pt/107). Acesso em 30 abr. 2021.



Muitas informações sobre a pintura de miniatura em suportes de papel puderam ser encontradas nos outros seis tratados analisados. Estes fornecem métodos e orientações acerca da obtenção dos pigmentos, metodologias de ilustração, receitas de preparação para a tintura do papel, dicas sobre a melhor têmpera, orientações sobre como realizar sombreamento de cores nas figuras e metodologias de douramento.

Em *Il Libro dell'Arte*, Cennini não indica exatamente quais eram os pigmentos utilizados para iluminuras, salientando apenas que todos os pigmentos utilizados em painel podem também servir para uso em iluminação. Além disso, aparecem os termos *fat color* e *lean color* utilizados para se referirem aos pigmentos e tintas. Estes possuem uma tradução inexata, não tendo uma correspondência em português. Baseado na leitura do referido tratado e em discussões sobre o mesmo, esses termos foram aqui entendidos como se referindo à consistência da tinta, intimamente ligada à granulometria do pigmento, de modo que *fat color* seria uma tinta bastante homogênea e “encorpada”, com pigmentos de pequena granulometria (como argila úmida), ao passo que *lean color* corresponderia a uma tinta com pigmentos de granulometria maior e menos aglutinada (como areia úmida) (CENNINI; THOMPSON, 1954).

Em alguns casos específicos podem ser encontradas referências ao longo do tratado *Il Libro dell'Arte* sobre o uso de algum pigmento que seja limitado ou preferível para miniaturas, como o sangue de dragão, arzica, azul ultramarino, ouro mosaico, açafraão e verdete. Já nos tratados *Arte da Pintura...*, *Breve Tratado de Iluminação*, *The Handmaid to the Arts Teaching*, *Segredos Necessarios...* e em *Breve Tratado de Miniatura*, os nomes de todos os pigmentos que servem para miniaturas aparecem listados no começo ou no decorrer de seus textos.

Para melhor análise dos tratados, foram realizadas traduções e interpretações das partes referentes à pintura de miniaturas. Nos tratados portugueses analisados é comum encontrar unidades de medida já em desuso nos dias atuais. Na tradução das receitas foi utilizada a correspondência atual para essas medidas, que são: canada = 1,4 L; onça = 28,688 g; oitavas = 3,586 g; arratel = 459 g; polegada = 27,5 mm; e quartilho = 350 mL (LOPES, 2005). Um exemplo de tradução e interpretação é apresentado na Tabela 8 para comparação com o escrito original. Os demais textos seguiram o mesmo raciocínio.

Do exemplo de tradução apresentado é possível observar que nem todos os pigmentos são tratados da mesma forma, sendo dadas diferentes orientações para o preparo de cada grupo especificado pelo autor. Em *The Handmaid to the Arts Teaching*, *Segredos Necessarios...* e em *Il Libro dell'Arte* também pode ser notado que os autores são bastante meticolosos nesse quesito, aconselhando os artistas e artífices desde quais são os melhores materiais para se fazer um pincel até o modo certo de se moer cada pigmento.

**Tabela 8.** Exemplo de interpretação e tradução do tratado *Arte da Pintura, Symmetria, E Perspectiva*, de Philippe Nunes (1615).

<i>Arte da Pintura, Symmetria, E Perspectiva – Philippe Nunes (1615)</i>	
Original	Tradução
<p>(Página 62) <i>Modo como fe lauaõ as tintas.</i>            As tintas que fe lauaõ &amp; apuraõ fem fe moer, faõ eftas. Cinzas. Maficote. Aluayade. Zarquão. Tomaraõ goma Arabica de molho, &amp; efpeza como mel, &amp; tomarão as tintas hua por hua, &amp; em hua altamia, ou qualquer tigela vidrada, &amp; com o dedo polegar moeraõ a cor muito bem com efa goma. E depois lançarheaõ agoa clara pouqua &amp; pouqua, &amp; iraõ desfazendo a goma atè fer muito folta. Depois em quanto fe dis hum Credo a deixem acentar, &amp; logo vazem a agoa em outra porfolana, &amp; deixena estar hum quarto, logo a vazaraõ em outra, a qual estará compondofe húa noite toda &amp; notefe que o pé deftas tintas he o que ferue, tirado do branco, &amp; Maficote, &amp; Zarquão, que não preftaõ (Página 63) mais que para Pintores. Depois tomay eftas porfolanas &amp; tiraylhe levemente as cores, &amp; guardaias, pórque huas faõ mais claras, &amp; outras mais efcuras.</p> <p>As cores que fe moem lauaõ &amp; apuraõ, faõ eftas. Azul de cabeça. Vermelhão. Verde terra. Depois de moydas fe lauaõ, como já dife das outras, mas feijão muito bem moydas na pedra.</p> <p>As cores que fe moem com agoa de goma fem mais purificação, faõ Ocre claro. Anil. Bolo Armenico. Ferrugem peneirada &amp; bem feca.</p> <p>Ocre efcuro. Laca, Sinopera fe moem tambem com goma, &amp; depois lhe lançaõ hua pouqua dagoa com hu dedo de mel, pouqua coufa, ou afucre candil.</p> <p>O Machim telaõ primeiro de molho em ourina de moço virgem, ou fumo de lima, &amp; com ella o moeraõ em lugar de agoa, &amp; com goma fevzarà. Verde bexiga com agoa tal fe contenta.</p>	<p>(Página 62) <i>Modo como se lavam as tintas</i>            As tintas que se lavam e purificam sem se moer são essas. Cinzas, Massicote, Alvaiade e Zarcão. Deixar a goma arábica de molho até ficar com uma consistência espessa como o mel e, em uma altamia (vasilha vidrada) ou qualquer tigela vidrada, amassar com o polegar os pigmentos um a um, separadamente com essa goma (homogeneizando o pigmento na goma). Em seguida, adicionar água limpa aos poucos até que a goma fique mais solta (de forma que o pigmento seja disperso na mistura). Deixar a mistura em repouso por alguns segundos (tempo de um Credo). Logo o sobrenadante será vertido em outro recipiente de porcelana e deixado em repouso por um quarto (de hora?). Então, o sobrenadante será novamente transferido para outro recipiente de porcelana e deixado em repouso por mais uma noite. Note-se que o pé dessas tintas (o que decantou) é o que serve. No caso do branco (Alvaiade), Massicote (amarelo) e Zarcão (alaranjado/vermelho), o pé da primeira altamia não serve (Página 63) para os pintores. Depois pegar as porcelanas e transferir com cuidado as cores (precipitados) para guardá-las, pois umas são mais claras do que as outras.</p> <p>As cores que se moem, lavam e apuram são essas: Azul de Cabeça, Vermelhão e Terra Verde. Esses pigmentos devem ser mais moídos do que os demais com a utilização de uma pedra. Preparação da tinta segue então os mesmos procedimentos que para “os pigmentos que não se moem”.</p> <p>As cores que se moem em água de goma sem mais purificação são o Ocre Claro, Anil, Bolo Armênico e Ferrugem peneirada e bem seca.</p> <p>Ocre escuro, Laca e Sinopla também se moem com goma arábica, sendo em seguida misturados com um pouco de água e um pouco de mel ou açúcar candil (açúcar em cristais grandes, mais ou menos um dedo).</p> <p>O Maquim deve ser primeiro deixado de molho em urina de moço virgem ou sumo de limão, e com ela o moeraõ no lugar da água, e com goma se usará. Para o Verde Bexiga é necessário apenas misturá-lo com água.</p>

#### 4.1.1 Preparação do suporte

A primeira etapa para a produção de uma pintura é a preparação do seu suporte. No caso da miniatura, tem-se a utilização do suporte de papel ou pergaminho, que devem ter uma

superfície preferencialmente branca, homogênea, lisa e tratada de modo a impedir que as tintas se dispersem indesejavelmente por suas fibras.

Em *Breve Tratado de Miniatura* é dito que o papel de melhor qualidade é o proveniente da França com grã muito fina, sendo o produzido na Holanda usado como segunda opção. Caso o papel utilizado não seja tão bom quanto os sugeridos acima, este deveria ser preparado passando-se por sua superfície uma esponja limpa embebida em água de pedra hume e, depois de seco, levado para ser batido por um encadernador de livros. São listados nesse tratado outros materiais que poderiam ser usados no lugar da pedra hume, como “*pó de goma de sandaraca, goma graxa, goma de peixe, goma arábica e açúcar cãndi, verniz de clara de ovo, água etc*” (SALDANHA, 1814).

No tratado *Segredos Necessarios...* pode ser encontrada uma receita para preparar papelão, papel ou pergaminho para pintar à têmpera. Este preparo deveria ser feito dando uma primeira demão de cola de peixe e a segunda demão com a cor desejada para o papel. Em seu verso também é recomendado passar uma camada de goma com cola de peixe. Neste tratado podem ainda ser encontradas diversas receitas para a obtenção de papel pintado com outras cores além do branco.

Um método similar ao apresentado acima foi encontrado em *The Handmaid to the Arts Teaching*, em que o preparo do papel deveria ser feito com uma demão da mistura entre cola de peixe, *size* com branco de pérola e algum pigmento caso fosse desejada alguma cor específica. No verso do papel é indicado dar uma demão com “*amido fervido com água até uma consistência moderada, e tornado ainda mais tenaz pela adição de um pouco de cola de peixe*”. Por fim, quando o papel estivesse quase seco indica-se colocá-lo dentro de um livro para sofrer pressão e alisar a sua superfície. No entanto, é dito ainda que para a pintura em aquarela deve-se evitar tratar o papel com água de alúmen ( $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ ). A solução desse composto apresenta pH ácido capaz de interferir na tonalidade de alguns corantes orgânicos, como o tornassol.

#### **4.1.2 Técnica de pintura**

Nos tratados é observada a expressão “temperar as tintas”, que significa misturar com os pigmentos o aglutinante mais adequado para a pintura de miniaturas. De modo geral, as têmperas mais recorrentes nos tratados analisados são a clara – por vezes também a gema – de ovo, a goma arábica, o óleo de figueira e a cola de peixe. Em *Il Libro dell' Arte* é também citado o uso da cola de farmacêutico para temperar uma mistura dos pigmentos terra verde, branco de chumbo e ocre.

Visto que, além da coloração, a consistência final da tinta é fundamental para a perfeita elaboração do trabalho, em *Breve Tratado de Miniatura* é dada a receita para a produção da “água gomada”. Este aglutinante deveria ser compostos pela dissolução de meia onça (14,344 g) de goma arábica e duas oitavas (7,172 g) de açúcar cândi em oito onças (229,504 g) de água. As correspondências das unidades estão de acordo com Lopes (2005), como dito anteriormente. Depois de homogeneizada, a solução deveria ser coada e guardada em vidro tampado para posterior uso.

Neste tratado e em *The Handmaid to the Arts Teaching* é salientada a importância da adição de açúcar cândi ou mel nas misturas com a intenção de proporcionar maior viscosidade, plasticidade e impedir craquelados na pintura. Este tipo de situação pode acontecer por motivos variados, como a má preparação do suporte, a técnica de pintura usada, as condições de secagem ou a baixa elasticidade da tinta depois de seca; além de fatores externos como choques físicos, alta incidência de radiação ultravioleta e grande variação da umidade relativa do ar (PAUCHARD; GIORGIUTTI-DAUPHINÉ, 2020).

### 4.1.3 Tinta para escrita dos manuscritos

No tratado *Arte da Pintura...*, *The Handmaid to the Arts Teaching* e no manual *Nova Escola...* é especificado o uso de uma tinta preta para a escrita em papel e em pergaminho, chamada tinta ferrogálica, que poderia ser feita por dois diferentes métodos: um tendo como solvente a água; o outro, o vinho. A melhor receita apontada em *Nova Escola...* para a preparação de tinta ferrogálica foi interpretada, traduzida e as unidades de medida aparecem com suas respectivas correspondências:

Em uma canada (1,4 L) de água de chuva, ou cisterna, lançam-se quatro onças (114,752 g) de galhas finas das mais pequenas, pesadas, crespas e denegridas, feitas em três ou quatro pedaços cada uma, quatro onças (114,752 g) de caparroça<sup>3</sup> da mais verde feita em pó, e se lhe juntarem uma casca de romã vermelha feita em bocadinhos, ajudará a fazer bom preto, uma onça (28,688 g) de goma arábica, outra de açúcar cândi, ou do branco, a que chamam batido. Tudo estará de infusão em vasilha vidrada, que não tenha servido, por tempo de doze dias, em os quais será mexida de manhã e tarde com pau de figueira, e no fim deles se tirará a tinta coada por pano ralo, e no precipitado que ficou, se lançará meia canada (0,7 L) de água por outros tantos dias, que mexida na forma sobredita se tirará uma tinta tão boa quanto a primeira. Recolhida a tinta em vidro, se lhe deitará três (10,758 g) ou quatro oitavas (14,344 g) de pedra hume virgem em pó (FIGUEIREDO, 1722, p. 29).

Uma discussão acerca de pré-suposições quanto ao emprego da tinta ferrogálica em manuscritos da Era Moderna é apresentada por Bicchieri et al. (2008). Em seu trabalho foi feita

---

<sup>3</sup> Sulfato de ferro (FeSO<sub>4</sub>).

a identificação da hemateína nas letras de um manuscrito do século XVIII. Esse corante é encontrado no extrato da planta *logwood* (*Hematoxylon campechianum*), que tem seu uso citado para a preparação de uma tinta preta indicada para escrita no tratado *The Handmaid to the Arts Teaching*. Em outro trabalho realizado por El Bakkali et al. (2013), identificou-se ainda o uso da tinta ferrogálica misturada a pigmentos negros de carbono para a composição das tintas usadas para a escrita.

Outras tintas pretas citadas em *Nova Escola...* com a finalidade da escrita no manuscrito podem ser feitas pela mistura de pó dos sapatos, índigo da Índia, goma arábica e açúcar; ou com tinta da China moída em goma arábica. No tratado *Segredos Necessarios...* são apresentadas quatro diferentes receitas para o preparo dessa tinta da China, uma utilizando caroços de damasco, outra fumo de óleo de nozes e duas usando pós de escodar<sup>4</sup> como materiais pigmentantes.

Além das tintas pretas, no tratado *The Handmaid to the Arts Teaching* aparece também uma tinta vermelha para escrita. Essa tinta poderia ser feita pelo extrato de pau-Brasil em vinagre, acrescido de goma arábica, alúmen e açúcar branco. Outra receita dada para essa tinta vermelha é a da mistura de vermelhão com clara de ovo, açúcar branco ou cãndi e álcool de vinho. Para esse último caso é ainda especificado que a goma arábica costuma ser usada no lugar da clara de ovo, no entanto a melhor têmpera para essa tinta é de um *size* de cola de peixe com mel.

#### **4.1.4 Douramentos**

O douramento consiste na aplicação de materiais metálicos como ouro, prata ou latão na pintura com a intenção de deixá-la reluzente, técnica que serviu de inspiração para o termo “iluminura” adotado no século XIII. Embora não tenha sido especificado para uso em papel ou pergaminho, o douramento com latão, uma liga de cobre e zinco, aparece nos tratados *The Handmaid to the Arts Teaching* e *Segredos Necessarios...*

Em *Segredos Necessarios...* pode ser encontrado o termo “tombaque” que, segundo sua receita, seria preparado a partir da mistura de cobre e zinco metálicos em proporções que podiam variar. Por outro lado, o termo “latão” empregado neste tratado corresponde a uma mistura entre cobre metálico e pedra de calamina (Figura 13), formada por três minerais que apresentam zinco em sua constituição.

---

<sup>4</sup> Negro de fumo (ANONYMOUS, 1794; SALDANHA, 1814).



**Figura 13.** Mineral calamina em estado bruto. Fonte: <https://www.mindat.org/gm/8129>. Acesso em 15 mar. 2021.

Nos tratados analisados, os usos mais recorrentes dos douramentos, principalmente com ouro, eram destinados para as letras (capitulares), desenhos (vinhetas) ou bordas (margens ornamentadas) da página. As traduções das receitas encontradas estão descritas na Tabela A.2 (Apêndice). Em *Arte da Pintura...* é descrita a utilização dos metais na forma de folhas extremamente finas, chamadas de “pães de ouro”; ou como pó, chamado de “ouro em concha”, que, nesse caso, deveria ser obtido moendo o metal com uma pequena porção de sal cozido. Em *Breve Tratado de Iluminação*, o ouro ou a prata em concha seriam obtidos macerando o metal com sal ou salitre, mel e goma arábica, ao passo que em *The Handmaid to the Arts Teaching* é citada apenas a sua maceração com mel. Após a maceração, o ouro em concha deveria ser lavado várias vezes para a retirada de impurezas e das substâncias adicionadas para o seu preparo. Desse modo, o material metálico estaria pronto para ser misturado a um aglutinante.

O mordente mais comum citado nas receitas para douramento é feito com a adição da clara de ovo, porém em *The Handmaid to the Arts Teaching* é dito que na maioria dos casos pode ser utilizada a água de goma arábica ou o *size* feito a partir de pergaminho ou de couro de luvas, ou seja, a partir de colágeno de proteína animal. Outros mordentes citados com menor frequência foram variedades diversas de gomas, cola de peixe, açúcar, mel, leite de figueira e azeite.

Antes da aplicação da folha de metal no suporte de papel, este deveria ser preparado com uma mistura que tornasse a sua superfície lisa e aderente. Nos tratados puderam ser constatadas diferentes receitas para essa finalidade, que variavam quanto às misturas utilizadas. A base de preparação tradicional para douramento em folha utilizava bolo armênio adicionado à clara de ovo. No entanto, outros métodos poderiam ser utilizados, como um *size* feito de gesso *sottile* e branco de chumbo adicionado à clara de ovo e açúcar cãndi, sugerido em *Il Libro*

*dell'Arte*. Neste tratado também é apontado o uso da terra verde finamente moída (*fat color*) como base de preparação em alternativa ao uso do bolo armênio.

Com o suporte devidamente preparado e brunido, deveria ser feita a aplicação da folha metálica de maneira muito sutil com a ajuda de um pedaço de algodão ou pincel. Por fim, o local dourado deveria ser brunido com um instrumento chamado de dente de lobo, podendo também ser utilizado miolo de pão ou uma pedra de ágata.

#### **4.1.5 Nome e composição dos materiais colorantes**

A partir das análises dos tratados de pintura, é importante evidenciar que nesses documentos bibliográficos de caráter histórico não aparecem as palavras ‘pigmento’, ‘corante’, ‘tinta’ e ‘cor’ do modo como as empregamos atualmente. Ou seja, não há uma distinção entre essas quatro palavras e os seus respectivos significados, o que pode gerar uma interpretação confusa.

É interessante notar a variação quanto ao nome das tintas citadas, o que deixa evidente a falta de um sistema de nomenclatura e classificação que servisse de base para os escritores, artistas, calígrafos e artífices. Esse pensamento é razoável visto que, de modo análogo na Ciência, o início da classificação química só começou a ocorrer no final do século XVIII com Lavoisier (HENDRY, 2005). Sofrendo influências do conhecimento científico emergente na época, o século XVIII é um marco para a notória diferença linguística encontrada nos tratados de pintura. Os tratados anteriores a esse período apresentam uma linguagem mais usual e com poucas referências à linguagem científica, ao passo que os tratados produzidos a partir do séc. XVIII possuem um caráter mais técnico, empregando termos como “decantação”, “precipitação” e “solução” (ANONYMOUS, 1758).

Na Tabela A.3 (Apêndice) estão listadas as denominações das tintas para iluminuras encontradas em cada tratado analisado e as suas prováveis correspondências químicas. As informações quanto às técnicas de preparação e propriedades dos pigmentos descritas nos tratados, como cor, tamanho do grão (moagem), densidade (decantação) e dureza, são critérios que podem ajudar a esclarecer essas atribuições.

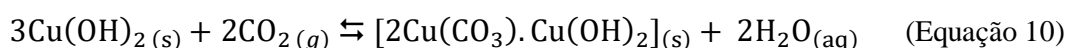
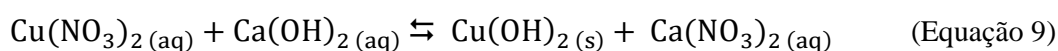
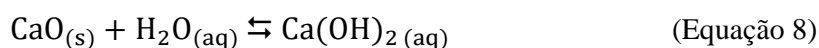
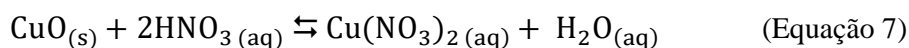
Nesse sentido, um exemplo de confusão envolve a azurita, em que existe uma discussão acerca das suas possíveis nomenclaturas na literatura antiga analisada. A Tabela 9 visa ajudar a elucidar melhor essas variantes. Nos tratados de origem portuguesa – (3) *Arte da Pintura...*, (4) *Breve Tratado de Iluminação*, (7) *Segredos Necessarios...* e (8) *Breve Tratado de Miniatura* – aparece o termo cinzas azuis que muitos autores consideram sinônimo da azurita (EASTAUGH et al., 2004; GETTENS; STOUT, 1966; ROY, 2012). No tratado (8) é

especificado que o pigmento cinzas azuis da Inglaterra é obtido a partir da reação do cobre em meio ácido seguida da sua precipitação com cal (CaO).

**Tabela 9.** Prováveis correspondências entre os pigmentos azul de cabeça, cinzas azuis e *verditer*.

Referência	Denominação	Especificações	Provável correspondência
1	Azurite	“ <i>É uma cor natural</i> ”. “ <i>Deve trabalhar um pouco deste azul com água, muito moderadamente e levemente</i> ”	Azurita
3	Azul de Cabeça	“ <i>As cores que se moem, lavam e apuram são essas: azul de cabeça...</i> ”	Azurita de pior qualidade
4	Azul de Cabeça	“ <i>É quase o mesmo que chamam Ultramarino, que é de estremada cor, e algum tanto grosso</i> ”. “ <i>As cores que se moem, lavam ou apuram são essas: azul de cabeça...</i> ”	Azurita de pior qualidade
3	Cinzas azuis	“ <i>As tintas que se lavam e apuram sem se moer são essas. Cinzas...</i> ” Usado em uma demão por baixo da camada de Azul Ultramarino	Azurita
4	Cinzas azuis	“ <i>Das cores que se apuram e lavam sem se moerem: Cinzas de azul...</i> ”	Azurita
7	Cinzas azuis	-	Azurita
8	Cinzas azuis da Inglaterra	“ <i>Óxido de cobre pelo ácido nítrico. Prepara-se precipitando uma dissolução de cobre feita no ácido nítrico (água forte) por meio de água de cal; ou melhor ainda pela cal viva em pó [...]</i> ”	Azurita sintética
6	<i>Verditer</i>	“ <i>É a mistura de giz e cobre precipitado [...] em água forte</i> ”	Azurita sintética

Uma tentativa de representação química desse processo é sugerida na sequência de reações mostradas abaixo. Inicialmente o cobre na forma de óxido deveria ser solubilizado em meio ácido formando como produto o nitrato de cobre (Equação 7). Quando adicionada em meio aquoso, a cal irá formar a cal hidratada (Ca(OH)<sub>2</sub>), como mostrado pela Equação 8:



Sendo assim, o nitrato de cobre formado inicialmente irá reagir com a cal hidratada, precipitando o hidróxido de cobre (Equação 9). Este, uma vez em contato com o gás carbônico presente no ar, poderá lentamente formar uma mistura de carbonatos básicos de cobre, sendo



assim possível a obtenção da azurita (Equação 10). Essa variedade sintética da azurita também aparece no tratado (6) *The Handmaid to the Arts Teaching* com o nome de *verditer*.

Nos tratados (3), (4) e (7) não há muitas informações a respeito das cinzas azuis, a não ser que não devem ser muito moídas. Esta orientação está de acordo com as propriedades da azurita mineral, que possui sua cor intimamente relacionada à sua granulometria e dispersão da luz (BRILL, 1980; LAGORIO, 2004). Em *Il Libro dell'Arte* é orientado que tanto a azurita quanto a malaquita devem ser moídas com leveza e o mínimo possível, pois, do contrário, podem se tornar cinzas e opacas.

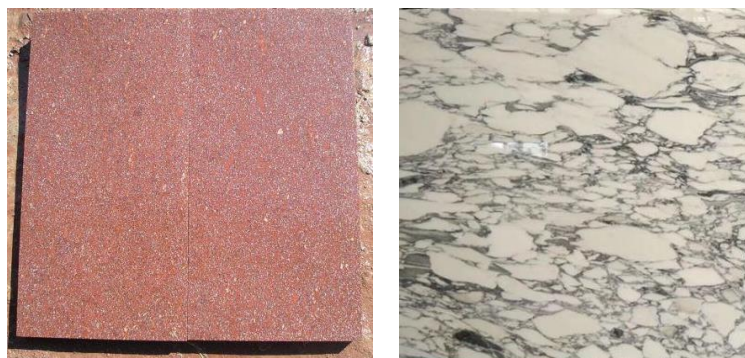
Tendo isso em vista, o azul de cabeça que aparece nos tratados (3) e (4) pode corresponder ao azul ultramarino ou a um tipo de azurita (CRUZ, 2007b). Nesses dois tratados é indicado que esse pigmento deve ser bem macerado, de modo que, se tratando da azurita, o azul de cabeça apresentaria uma menor granulometria e, conseqüentemente, uma coloração menos azul do que as referidas cinzas azuis.

O azul ultramarino apenas não aparece listado em *Arte da Pintura...*, ao passo que em *Segredos Necessarios...* e *The Handmaid to the Arts Teaching* é aconselhado utilizar esse pigmento de forma que seja finamente moído, assim como descrito em *Il Libro dell'Arte*. Em *Breve Tratado de Iluminação* é especificado que este pigmento não precisa ser muito macerado, além de que nunca deve ser misturado com clara de ovo, pois essa têmpera não dará boa aparência à tinta preparada com este azul. Esse fato é devido à diferença entre os índices de refração do pigmento e o aglutinante usado. Para índices com valores não muito próximos, como o azul ultramarino ( $n = 1,5$ ) e a clara de ovo ( $n \sim 1,0$ ), a luz apresentará grande dispersão e a tinta terá uma cor mais opaca (BRILL, 1980; TAFT; MAYER, 2000).

A moagem dos pigmentos deveria ser feita sobre uma pedra que não foi especificada nem em *Arte da Pintura...* e nem em *Breve Tratado de Iluminação*, mas referida como sendo a pedra de pórfiro (Figura 14) em *Il Libro dell'Arte*. Os pórfiros são uma categoria de rocha ígnea com composição dupla, sendo possível visualizar uma matriz silicatada em maior quantidade e com granulometria menor, incrustada com grandes cristais de minerais (*fenocristais*), por exemplo o quartzo e/ou o feldspato (KLEIN; DUTROW, 2012).

Em *Il Libro dell'Arte* é dito ainda que essa pedra é a melhor para moagem por ser mais forte e sólida que as demais, como por exemplo a serpentina ou o mármore. Este último tipo é a que aparece indicada em *Segredos Necessarios...* No entanto, em *Il Libro dell'Arte* é salientado que o mármore é a pior para moagem de cores. Uma exceção é em relação à moagem da hematita, do *giallorino* e da pedra Lápis-lazúli, às quais sugere-se que sejam moídas primeiro em um graal de bronze, pois, devido às suas durezas, seriam capazes de quebrar a placa de

pórfiro (CENNINI; THOMPSON, 1954). Somente em *Breve Tratado de Miniatura* é sugerida a moagem por cima de uma vidraça que não seja fina.



**Figura 14.** Pedra de pórfiro e pedra de mármore, respectivamente. Fonte: <http://pt.buy-marble.com/>. Acesso em 15 mar. 2021.

Outra questão em relação à nomenclatura surge em torno do termo sinopla. Em *Segredos Necessarios...* esse nome é visto como sinônimo de laca, sendo apresentadas três receitas distintas para a preparação de sua tinta utilizando o pau-Brasil como colorante. Já em *Il Libro dell'Arte*, um pigmento vermelho de óxido de ferro com estrutura amorfa é chamado de sinopla ou pórfiro, termos que são usados como sinônimos nesse caso (CENNINI; THOMPSON, 1954). Provavelmente a correspondência feita entre esses dois vocábulos seja em alusão à coloração avermelhada que a pedra de pórfiro pode apresentar (Figura 14).

Em relação às questões em torno da nomenclatura, os pigmentos inorgânicos de função óxido não estão imunes. O pigmento amarelo de chumbo e estanho apresenta duas variedades (CRUZ, 2007a), o tipo I ( $Pb_2SnO_4$ ) e o tipo II ( $Pb(Sn,Si)O_3$ ), com a segunda variedade se diferenciando da primeira por possuir uma contaminação com silício (EASTAUGH et al., 2004; ROY, 2012). Nos tratados de origem portuguesa é encontrado o termo massicote, que pode ser considerado correspondente ao pigmento amarelo de chumbo e estanho tipo I. Isto permanece verdade até, sem dúvidas, o início do século XVIII, quando essa terminologia passa então a se referir ao monóxido de chumbo (CRUZ, 2007a; EASTAUGH et al., 2004; ROY, 2012).

O amarelo de chumbo e estanho tipo II seria, todavia, correlato ao maquim (CRUZ, 2007a; EASTAUGH et al., 2004; ROY, 2012), pigmento que pode ser encontrado em *Arte da Pintura...* e em *Breve Tratado de Iluminação*. De acordo com Cruz (2007a), a partir do século XVIII este pigmento também apresenta uma mudança de significado, passando a ser correlato do nanquim, chamado de tinta da China. Isso pode ser verificado no *Diccionario da língua portuguesa*, em que a definição de maquim aparece como “*tinta negra de que usão os Pintores*” (BLUTEAU, 1789, p. 56). No entanto, no final do século XIX podem ser encontradas fontes

em que esse termo ainda fazia referência ao amarelo de chumbo e estanho, possuindo, assim, um significado bastante ambíguo.

*Il Libro dell'Arte* é o único tratado, dentre os estudados, que cita um pigmento amarelo denominado *giallorino*, encontrado nas encostas de grandes vulcões. Por se tratar de um termo específico dos antigos tratados de origem italiana, muito se discute acerca da composição desse pigmento. Para Roy (2012), este termo seria correspondente ao massicote, enquanto para Eastaugh et al (2004) equivaleria a um pigmento sem composição conhecida, mas que possui em sua constituição os elementos chumbo, estanho e antimônio. Há ainda autores que relacionam o *giallorino* ao amarelo de chumbo e estanho e/ou ao amarelo de Nápoles (EASTAUGH et al., 2004; FELLER, 2012; SALDANHA, 1814). Este último aparece citado em *Segredos Necessarios...*, *Breve Tratado de Miniatura* e *The Handmaid to the Arts Teaching*. Apesar de já ser conhecido desde a antiguidade (EASTAUGH et al., 2004), o amarelo de Nápoles teve sua popularidade ressurgida nos primeiros anos do século XVII, firmando a sua permanência no cenário artístico no século XVIII principalmente devido à baixa no uso do amarelo de chumbo e estanho (SANTOS; CRUZ, 2009).

No verbete “*sap green*” do livro *The Pigment Compendium* é indicada a existência de receitas antigas que sugerem um uso diverso de plantas para a feitura dessa tinta. A tinta verde bexiga, citada em *Arte da Pintura...* é feita a partir de sementes de aspargos, arruda ou erva moura, sendo englobada na categoria do “*sap green*”. Segundo Eastaugh et al. (2004) o *sap green* é feito principalmente a partir dos frutos maduros da planta *Rhamnus cathartica* L. (Figura 15), como aparece indicado em *Breve Tratado de Miniatura*.



**Figura 15.** Espécies *Rhamnus alaternus* L. (esquerda) e *Rhamnus cathartica* L. (direita). Fonte: <https://en.wikipedia.org/>. Acesso em 15 mar. 2021.

As plantas da espécie *Rhamnus* foram bastante utilizadas na produção de tintas no passado, dando origem a diferentes cores de acordo com o tempo de maturação da colheita da sua baga. Além do “*sap green*” mencionado anteriormente, no tratado *Segredos Necessarios...*

são citadas as tintas grão de Avinhão e estil de grão. A primeira, de acordo com o próprio tratado, apresentaria uma cor “amarelo limão” e poderia ser produzida a partir de várias espécies do gênero *Rhamnus*, como *R. infectoria* ou *R. alaternus* (Figura 15). A segunda tinta, nomeadamente estil de grão, teria em sua composição o mesmo grão de Avinhão mencionado acima, no entanto esses grãos deveriam ser colhidos da espécie *R. cathartica* L. quando apresentassem a coloração amarela. Outra alternativa para a sua produção seria utilizando a arzica (*Reseda luteola*) (EASTEAGH et al., 2004), planta também conhecida como “lírio dos tintureiros”, “Gauda” ou “Weld”, que aparece descrita no tratado *Il Libro dell’Arte*.

A planta *Chrozophora tinctoria*, mais conhecida como tornassol, teve a estrutura orgânica do composto responsável pela sua cor descoberta recentemente (NABAIS et al., 2020). Essa planta é citada em *Arte da Pintura...* e *Breve Tratado de Iluminação* com o nome de catassol, tinta que apresenta uma tonalidade vermelha em meio ácido e, em meio básico, torna-se azul (CRUZ, 2007b; GETTENS; STOUT, 1966). Apesar de no tratado *Arte da Pintura...*, único a especificar a feitura dessa tinta, serem empregados lírios e pedra hume, a sua metodologia está de acordo com a empregada para a produção do tornassol, o que corrobora com a ideia de que nesse caso os termos catassol e tornassol são correlatos (CRUZ, 2007b).

Outra receita apresentada em *Arte da Pintura...* é para a feitura da tinta “verde lírio”, em que deveriam ser utilizadas flores de lírio que possuíam as pétalas roxas. Em *Segredos Necessarios...* e *Breve Tratado de Miniatura* aparece o termo “verde íris”, sinônimo de verde lírio (CRUZ, 2007b). A indicação da cor roxa da flor sugere que, nesse caso, a planta *Iris germânica* seja a espécie mais provável a ser utilizada (EASTEAGH et al., 2004). Na Figura 16 é mostrada essa planta a partir de sua representação em uma pintura feita por Van Gogh.



**Figura 16.** Irises – Vincent van Gogh. 1889. Óleo sobre tela (71 cm x 93 cm). Localização: Museu J. Paul Getty – LA, EUA. Fonte: [www.artsandculture.google.com/asset/irises/DgFVFAJo\\_30MeQ?hl=pt-BR](http://www.artsandculture.google.com/asset/irises/DgFVFAJo_30MeQ?hl=pt-BR). Acesso em 15 mar. 2021.

Alguns materiais colorantes encontrados a partir de análises científicas de artefatos constituintes do patrimônio foram considerados uma adaptação Brasileira aos materiais utilizados na Europa, como a laca produzida a partir da árvore pau-Brasil (Figura 17), o urucum, a tabatinga e o caulim. Estes dois últimos são tipos de argila branca, amplamente encontradas na região de Minas Gerais, usadas para fins de preparação do suporte empregado na pintura (CIANCIARULO, 2014).



**Figura 17.** Árvore pau-Brasil no distrito de Taquaral de Minas, MG. Fotografia: Clinton Pêgo.

O uso do pau-Brasil (*P. echinata*) para tingimento era corriqueiro aos índios Brasileiros antes mesmo da colonização portuguesa, e o mesmo pode-se dizer acerca do urucum (*Bixa orellana* L.). Como os índios não tinham acesso a nenhum conhecimento provindo do outro lado do Atlântico antes da chegada dos portugueses ao Brasil, esses materiais não podem ser, em um primeiro momento, considerados um tipo de adaptação Brasileira. Além disso, a espécie *C. braziliensis* já era conhecida como “Brasil” antes de 1500 (GETTENS; STOUT, 1966), data em que Cabral desembarcou em Pindorama<sup>5</sup>. Este fato pode ser constatado no tratado *Il Libro dell’Arte* ao ser citado o termo “brazil” para se referir a um material colorante vermelho.

A partir do momento em que os colonizadores tiveram conhecimento e acesso aos corantes encontrados no Brasil, principalmente o extraído do pau-Brasil, este se popularizou, passando a ser exportado para a Europa e incorporado na paleta de pintura de diversos artistas. Isso pode ser observado através da constante aparição de seu nome em tratados e manuais de pintura posteriores ao século XVI (ANONYMOUS, 1758; BERTHOLLET, 1791b;

---

<sup>5</sup> Denominação dada pelos índios ao atual território Brasileiro.

BLUTEAU, 1789; MONTEIRO; CRUZ, 2010; NUNES, 1615). O urucum também teve grande importância mundial para a tinturaria (SANTOS, 2009), além do seu emprego nos ramos da culinária, cosméticos e medicina fitoterápica (RADDATZ-MOTA et al., 2017).

Em torno dos nomes “pau-Brasil” ou “Brasil” gira uma das maiores polissemias encontradas nos tratados analisados. Em fontes do século XV ao século XVII são encontrados quatro diferentes significados para o termo “Brasil”, que pode se referir ao corante extraído de plantas (sem maiores especificações) ou às espécies *Caesalpinia bonduc*, *Biancaea sappan* ou *PauBrasilia echinata* (PAPAVERO, 2016). A capacidade tintureira do pau-Brasil<sup>6</sup>, espécie nativa Brasileira, deve-se ao corante vermelho Brasileína, que também pode ser encontrado em outras plantas da família Fabaceae, como na espécie *Biancaea sappan*<sup>7</sup>, nativa do sudeste da Ásia, e na espécie *Caesalpinia braziliensis*<sup>8</sup> (DAPSON; BAIN, 2015; EASTAUGH et al., 2004).

Na Tabela 10 podem ser observadas as diferentes denominações existentes nos oito tratados estudados para se referirem às tintas em que aparecem esses vocábulos. As referências estão de acordo com a numeração apresentada na Tabela 7 para os respectivos tratados.

**Tabela 10.** Relação entre os termos "pau-Brasil" e "Brasil" nos tratados estudados.

Termo Relacionado	Denominação da Tinta	Referência
-	Brasil	1
Brasil	Brazil	4
	Rosa pink	8
	Brasil	3
Pau-Brasil	Roseta	3
	Laca	7
	Laca de Brazilwood	8
	Vermelho escuro	7
	Tinta que imita o Carmim	7
	Sinopla	7

Apesar de aparentemente serem utilizadas as mesmas fontes corantes, visto que é difícil saber a qual espécie exatamente se referia cada autor, a diferença entre as tintas acima se deve ao modo de preparo de cada uma delas. Por exemplo, para se obter a tinta roseta especificada em (3) *Arte da Pintura...*, deveriam ser misturadas raspas de pau-Brasil, vinho branco, pedra hume e cal virgem; ao passo que para a tinta Brasil, especificada neste mesmo tratado, usar-se-iam pau-Brasil, goma arábica, água ardente, pedra hume e pimenta. Já para a preparação da

<sup>6</sup> antiga *Caesalpinia echinata*, atual *PauBrasilia echinata*.

<sup>7</sup> Antiga *Caesalpinia sappan* L.

<sup>8</sup> syn. *Caesalpinia violacea*.

tinta brazil, indicada em (4) *Breve Tratado de Iluminação*, esta seria feita pela mistura entre Brasil (pau-Brasil), vinho e goma. Nesse sentido, as diferenças de tonalidade apresentadas por essas tintas são provavelmente devidas às variações do pH da mistura.

O pigmento azul da Prússia é considerado o primeiro composto organometálico sintetizado, tendo sido descoberto entre os anos de 1704 e 1707 (EASTAUGH et al., 2004). Em 1710 foi publicado o primeiro artigo que fazia menção a um novo pigmento azul inventado alguns anos antes em Berlim, fazendo alusão ao azul da Prússia (KIRBY, 1993). Apesar de a receita desse pigmento ter sido publicada apenas em 1724 por John Woodward, na Inglaterra (WOODWARD, 1724), vários trabalhos relatam seu uso em obras datadas desde 1712 (EASTAUGH et al., 2004; KIRBY, 1993). Desse modo, sua menção nos tratados de pintura começou a ocorrer principalmente a partir da segunda metade do século XVIII (ANONYMOUS, 1758, 1794; SALDANHA, 1814).

#### **4.1.6 Misturas de cores**

Na maioria das vezes, as receitas de fabricação das tintas encontradas nos tratados não apresentaram apenas um pigmento em sua composição, mas sim uma mistura de materiais feita a partir dos conhecimentos prévios dos artistas em relação às cores. Em *Breve Tratado de Miniatura* é evidenciada a importância dessa “ciência” de compor as cores. A quantidade de cada pigmento também é de grande importância, como indicado para a feitura de uma cor negra que deveria ser composta pelas cores azul:amarelo:vermelho na proporção de 4:1:1 (SALDANHA, 1814).

Algumas das misturas encontradas nos tratados de pintura analisados estão descritas na Tabela A.4 (Apêndice). As referências estão de acordo com a numeração apresentada na Tabela 7 para os tratados analisados. Em *Breve Tratado de Miniatura* e *Breve Tratado de Iluminação* são encontradas muitas orientações para a pintura propriamente dita, com dicas de sobreposição, realce e sombreamento de cores.

Da análise da tabela com as misturas é possível observar a alta correspondência entre as receitas encontradas em *Arte da Pintura...* e em *Breve Tratado de Iluminação*. Dessa mesma forma, outras correspondências entre os dois manuscritos podem ser observadas ao longo das obras, como as orientações para moagem dos pigmentos e as têmperas indicadas. Sendo ambos contemporâneos e de origem portuguesa, é factível pensar que as circunstâncias em torno de suas produções eram semelhantes, contribuindo para essa igualdade entre seus conteúdos.

Dentre as inúmeras e variadas receitas para a produção da cor desejada pelo artista, nota-se que existem misturas específicas que dependem da sua finalidade, por exemplo, se serão

usadas para o tingimento inicial do papel ou para a realização da miniatura. A cor vermelha é a única que possui receitas de misturas para a produção das molduras das páginas com douramento (Tabela A.2 do apêndice), o que foi encontrado exclusivamente nos tratados *Arte da Pintura...* e *Breve Tratado de Iluminação*, sendo esta outra característica em comum entre as duas obras. Uma mistura dada em *Il Libro dell'Arte* é a dos pigmentos branco de chumbo grosseiro e hematita, a qual diz-se servir para o tingimento do papel de roxo, ou cor de *Turnsole*. Gettens e Stout (1966) indicam que esta denominação faz referência à planta *C. tinctoria*, ou catassol, como já dito sugerir uma cor vermelha (ou azul dependendo do pH).

#### 4.1.7 Vernizes

Por fim, em *Breve Tratado de Iluminação* aparece apenas uma receita de verniz para ser utilizado em iluminura, sendo feita a partir de água ardente, graxa pura e terebintina. O tratado *Segredos Necessarios...* lista a existência de quatro tipos de vernizes para essa finalidade, ao passo que os demais tratados não mencionam nada a respeito desse assunto.

Dos vernizes citados em *Segredos Necessarios...*, um deles é o verdete destilado; sendo os demais chamados de “verniz da China”, “verniz para papel” e “outro verniz para papel pintado”. O primeiro tipo deveria ser produzido pela mistura de uma onça de alambre<sup>9</sup> branco, uma dragma de alcanfor<sup>10</sup> e cinco onças de espírito de vinho. O segundo tipo consiste em primeiro dar uma demão de cola clara sobre o papel e posterior aplicação do verniz, feito de óleo de alfazema e resina na proporção de 3:1. A última receita para verniz é de uma mistura de goma arábica dissolvida em água, sandarac dissolvida em água ardente quente, um pouco de açúcar cãndi e clara de ovo.

Após a análise bibliográfica e a discussão realizada acima foi possível a obtenção de uma visão mais nítida acerca do que se espera encontrar nas análises físicas realizadas nas iluminuras presentes no livro de compromisso Rosario\_OP e em outros manuscritos iluminados do século XVIII. É possível que os tratados de pintura tenham circulado entre diferentes regiões geográficas e os artistas e artífices tenham tido acesso aos manuscritos de seus antecedentes, o que pode ser evidenciado pela grande correspondência entre os materiais e métodos mencionados nos tratados analisados nesse trabalho, principalmente os de origem portuguesa. Os nomes das tintas/pigmentos também apresentam uma mistura de idiomas, sendo por vezes variantes do espanhol, francês e português.

---

<sup>9</sup> “Suco destilado de uma árvore que tem virtude atrativa” (BLUTEAU, 1789, p. 49).

<sup>10</sup> “Suco resinoso branco, transparente, sólido, seco, friável, muito volátil e de um cheiro penetrantíssimo” (BLUTEAU, 1789, p. 52).



## 4.2 ANÁLISES FÍSICAS DO LIVRO DE COMPROMISSO

Apesar de existir uma grande variedade de nomes, a quantidade de materiais colorantes disponíveis para os artistas no século XVIII era limitada. Os materiais de origem inorgânica tinham como base principalmente íons metálicos como cálcio, ferro, cobre, chumbo, arsênio e mercúrio, elementos que podem ser detectados pela técnica de EDXRF. Com o equipamento portátil utilizado neste trabalho, elementos de número atômico menor que o alumínio não foram detectados, sendo utilizada a técnica de espalhamento de luz Raman para a identificação de materiais colorantes orgânicos e inorgânicos. Com exceção dos espectros apresentados ao longo do texto, os demais espectros obtidos a partir dessas duas técnicas de análise se encontram no apêndice deste trabalho.

O livro Rosario\_OP é composto por 24 capítulos distribuídos ao longo de 31 fólios decorados, sendo que em quase todos são encontradas decorações com miniaturas. Na imagem da esquerda mostrada Figura 18 aparece o frontispício do livro de compromisso estudado, em que pode ser vista a decoração ocupando toda a extensão da página. Isso também ocorre em outras quatro páginas que apresentam vasos decorados azuis com um arranjo de flores preso por um laço duplo de cor vermelha.



**Figura 18.** Imagem do frontispício do compromisso da Irmandade de N. S. do Rosário dos Pretos de Vila Rica (1750) à esquerda e imagem da página correspondente ao primeiro capítulo desse compromisso. Fonte: autoral.

Para além de uma questão estética, nas páginas que contém o regimento da irmandade, as miniaturas indicam o início (capitulares de Manuel Andrade de Figueiredo) e o fim (vinhetas representando flores) de cada capítulo. Com exceção da folha de rosto e do frontispício que possuem uma margem mais ornamentada, as demais páginas apresentam uma margem de linhas duplas pintada em vermelho com elementos decorativos na porção central (imagem da direita da Figura 18).

#### 4.2.1 Fluorescência de raios X por dispersão de energia

Apesar de a análise por EDXRF não fornecer dados a respeito de compostos orgânicos, a presença destes pode ser indiretamente sugerida pela identificação dos elementos Al, S e K nos espectros. O alúmen de potássio,  $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ , também chamado de pedra hume, é um sal inorgânico capaz de promover a precipitação de corantes orgânicos por meio da sua complexação com o alumínio. Se o precipitado formado não for lavado corretamente, além do alumínio, resquícios de enxofre e potássio podem ser identificados na tinta.

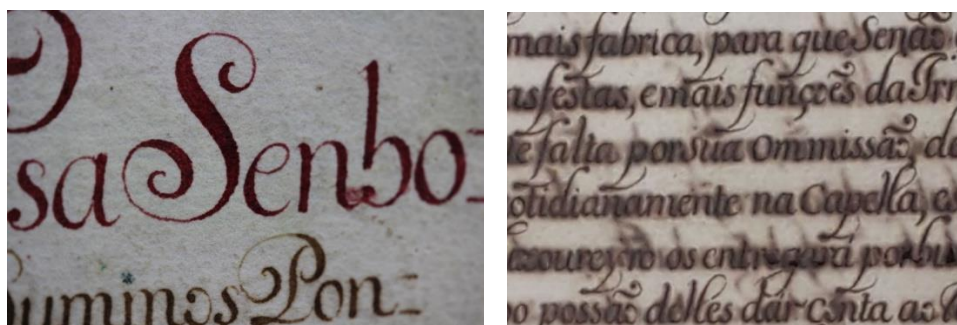
Essa informação pode ser confirmada através da análise dos tratados de pintura, como pode ser visto na receita a seguir retirada do tratado *Segredos Necessarios...*, em que são dadas as instruções para a obtenção do pigmento carmim. Como apresentado anteriormente, a correspondência da unidade de medida está de acordo com Lopes (2005). A partir de uma solução contendo a tintura de carmim desejada,

[...] coe a solução e misture dois arráteis (917,9136 g) de pedra hume dissolvida em água, coe novamente a mistura e, se a mistura coada ainda sair carregada de tintura, ferva-a novamente com uma nova dissolução de pedra hume, que lhe dará uma consistência adequada para não deixar que o carmim passe pelo coador. Lava-se essa massa muitas vezes com água fresca para dissolver e retirar os sais que podem ficar misturados com a tintura. Por fim, deixe a tinta secar e a reduza a um pó muito fino (ANONYMOUS, 1794, p. 62). Tradução da autora.

A determinação do enxofre e do arsênio na grande maioria dos espectros obtidos é incerta quando pigmentos à base de chumbo e mercúrio estão presentes, principalmente nas medidas referentes às cores vermelho e roxo, pois as linhas espectrais  $K_\alpha$  do S coincidem com as linhas  $M_\alpha$  do Pb e do Hg. Da mesma forma, as linhas  $K_\alpha$  do As coincidem com as linhas  $L_\alpha$  do Pb e do Hg.

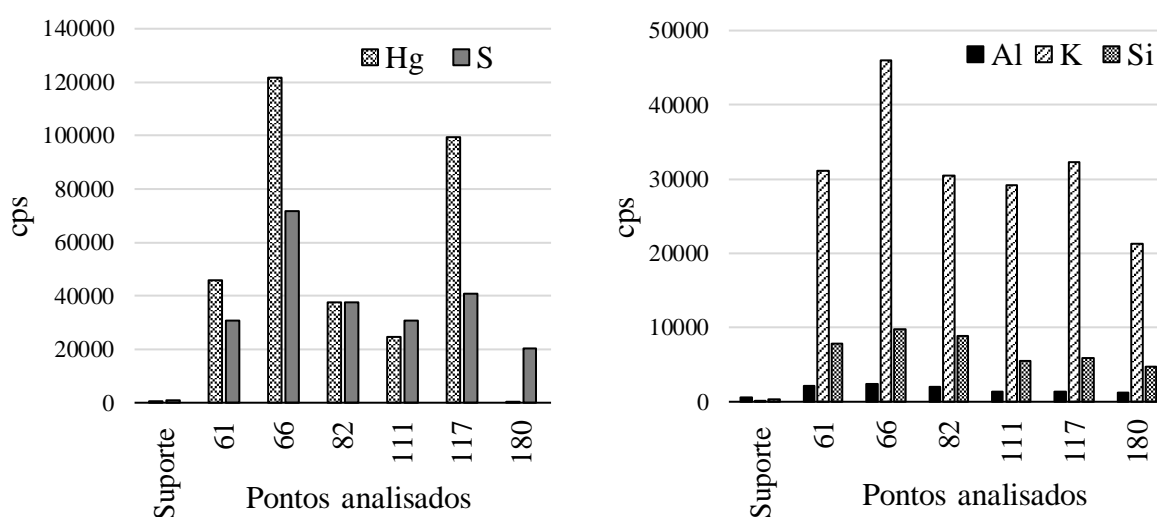
#### 4.2.1.1 Análise das tintas utilizadas na escrita do manuscrito

Para a escrita do manuscrito foram observados dois tipos de tinta, uma vermelha para os títulos dos capítulos e a primeira linha do texto, e outra marrom escura para o restante do texto (Figura 19).



**Figura 19.** À esquerda: fotografia da escrita com tinta vermelha no prefácio do manuscrito. À direita: fotografia de parte do texto contido no Capítulo 7 do Compromisso Rosario\_OP. Fonte: autoral.

Os espectros obtidos nos pontos de tinta vermelha sugerem essencialmente a utilização do pigmento vermelhão, o que está de acordo com uma receita indicada para essa finalidade no tratado *The Handmaid to the Arts Teaching*. Além do mercúrio e do enxofre, outros elementos foram detectados nesses locais como o potássio, silício e o alumínio, mostrados no gráfico da Figura 20.

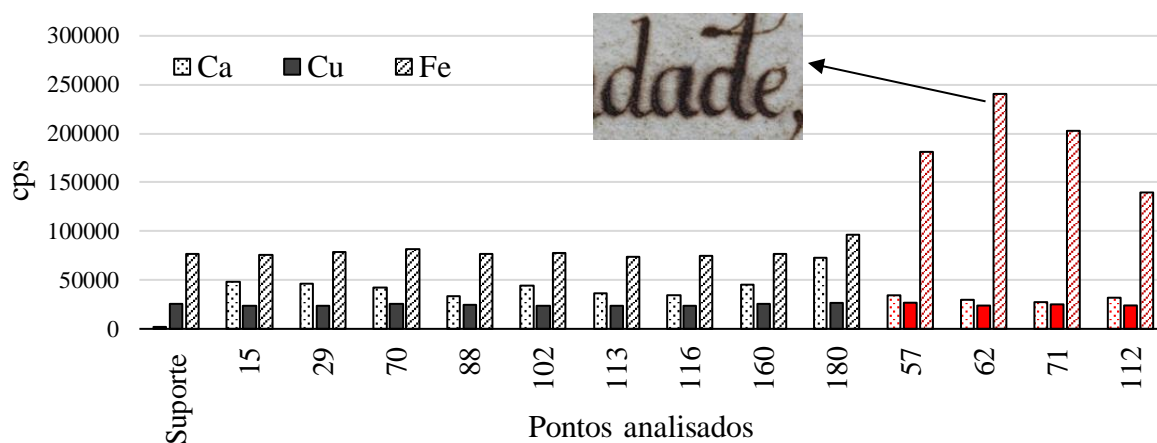


**Figura 20.** Gráficos das contagens de Hg e S, à esquerda, e gráfico das contagens de Al, K e Si, à direita, obtidas por EDXRF nos pontos dos escritos em vermelho e papel em branco (ponto 180).

Em um aspecto visual, o texto escrito com tinta marrom apresenta halos ao redor das letras e migração da tinta para o verso do papel (Figura 19, à direita), o que são indícios do uso

de tinta ferrogálica. Como visto anteriormente no manual *Nova Escola ...*, essa tinta era feita a partir de um sal de ferro. A migração do íon metálico entre as fibras do papel promove a formação dos halos observados e a posterior perda do suporte (LIU; KRALJ CIGIĆ; STRLIČ, 2017).

A análise elementar por EDXRF (Figura A.1 do apêndice) realizada nas áreas destes textos indicou uma contagem mais alta de ferro, como pode ser visualizado na Figura 21, corroborando com a ideia de que a tinta analisada é de fato a tinta ferrogálica. Para efeito de comparação, foram incluídas as contagens de cobre, ferro e cálcio para as medidas realizadas no suporte, em pontos do papel sem decoração e nos pontos de escrita marrom (indicadas em vermelho no gráfico).

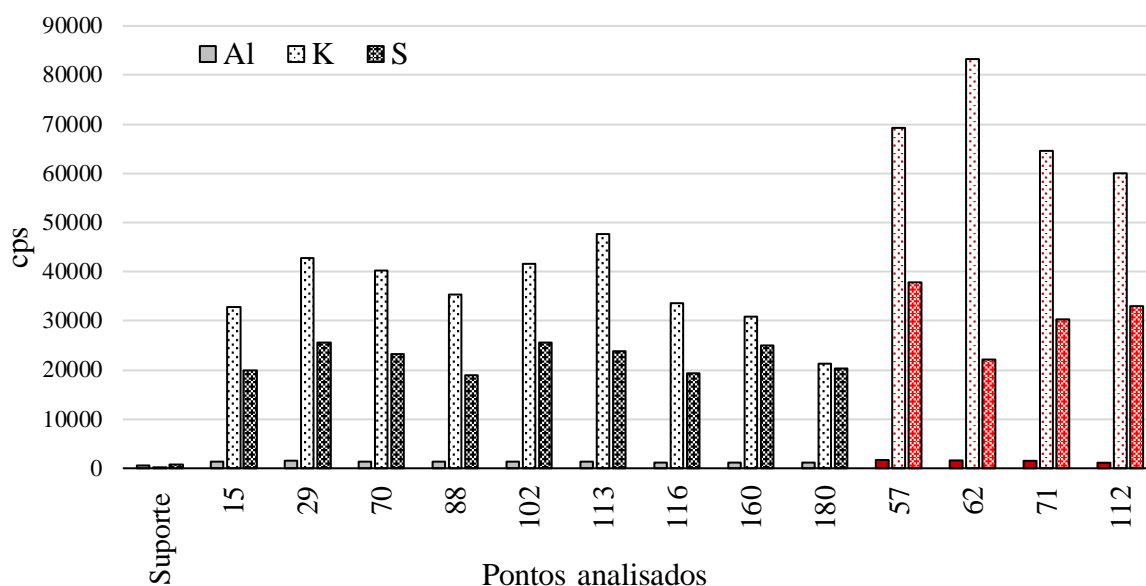


**Figura 21.** Gráfico das contagens de Cu, Fe e Ca obtidas por EDXRF nos pontos de papel em branco (preto) e nos pontos dos escritos em marrom (vermelho).

Analisando os pontos do suporte e das áreas de papel sem decoração, o único elemento que sofreu variação foi o cálcio, indicando que todo o cobre e ferro detectados no papel em branco são referentes ao suporte colocado por baixo de cada medida realizada. O ponto 180 apresentou uma maior contagem de ferro, pois no local do seu verso havia uma área de texto com tinta marrom. Por outro lado, as contagens de cálcio foram maiores nas medidas do papel sem decoração, indicando que o cálcio observado não é devido à composição da tinta, mas sim do preparo do suporte de papel de trapo ou da própria feitura do fólio.

Já na região entre 0-5 keV dos espectros de EDXRF, observam-se traços de alumínio, silício e fósforo nas medidas referentes às letras marrom, sendo mais significativa a presença de enxofre e do potássio nesses locais (Figura 22). Estes dois últimos elementos quando associados ao alumínio indicam a presença do alúmen, que deveria ser adicionado à tinta

ferrogálica, como descrito na receita retirada do manual *Nova Escola...* que foi apresentada no tópico 4.1.3 do Capítulo 4 deste trabalho.



**Figura 22.** Gráfico das contagens de Al, K e S obtidas por EDXRF nos pontos de papel em branco (preto) e nos pontos dos escritos em marrom (vermelho).

#### 4.2.1.2 Análise dos douramentos encontrados no manuscrito

Áreas de douramento estão presentes em diversos fólios do livro *Rosario\_OP*, principalmente no frontispício e na folha de rosto. Assim como verificado em outros estudos de manuscritos iluminados do séc. XVIII (GONÇALVES, 2015; PARMA; MENDES; BERALDO, 2020), foram encontrados três materiais metálicos usados nos douramentos do livro estudado, que são o ouro, a prata e o latão. A identificação desses metais evidencia a importância desse livro de compromisso para a irmandade e para o contexto histórico de Minas Gerais (ALMADA, 2006).

#### Prata

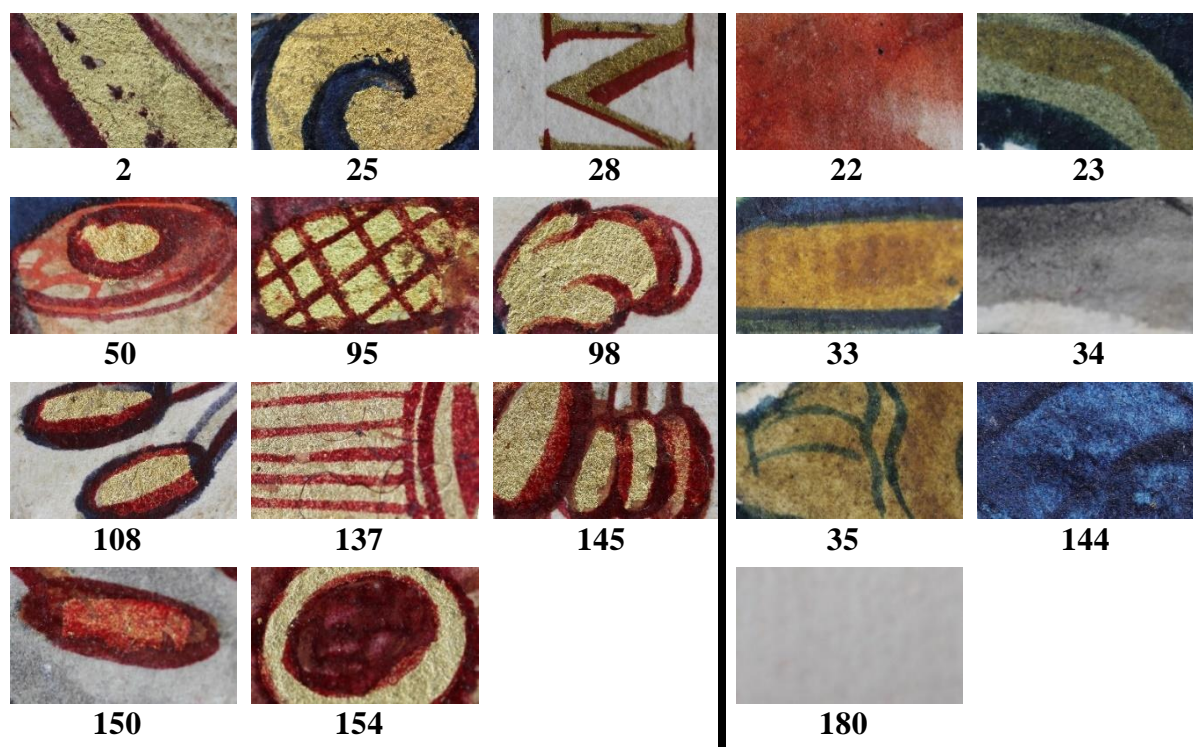
Douramento com prata – chamado de prateamento – foi detectado por EDXRF em 3 pontos, mostrados na Figura 23. A sua aparência é de uma tonalidade cinza devida à oxidação natural do metal. O prateamento foi aplicado diretamente no papel, sem base de preparação com bolo armênio e/ou gesso. Como aparece nos tratados analisados, a prata poderia ser aplicada na forma de folha ou em concha, no entanto, devido à sua degradação, apenas com a análise visual e análise elementar não foi possível identificar qual método foi usado nesses casos.



**Figura 23.** Imagens dos pontos medidos por EDXRF com douramento em prata. Fonte: autoral.

## Ouro

Pela análise dos espectros de EDXRF (Figura A.2 do apêndice) o douramento com folha de ouro foi detectado em 11 pontos na frente e em 6 pontos no verso da folha, que podem ser vistos na Figura 24.

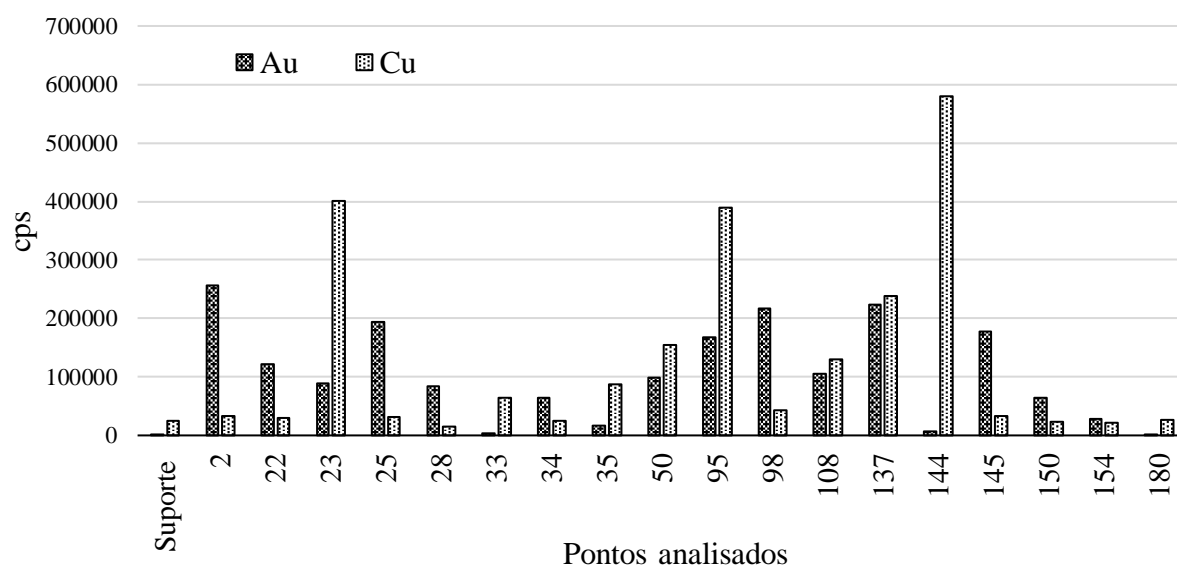


**Figura 24.** Imagens à esquerda dos pontos medidos por EDXRF com douramento em ouro na frente (2–154) e imagens à direita de douramento em ouro no verso (22–144) e folha sem douramento (180). Fonte: autoral.

Nos locais de douramento onde há perdas em suas bordas (Imagem 2, Figura 24) é visível a camada de papel do suporte, sugerindo que a aplicação da folha de ouro foi realizada sobre o papel sem base de preparação, que geralmente era feita com gesso e/ou bolo armênio. Pelas medidas de EDXRF não foi possível determinar os elementos característicos dessa base de preparação (Al, Si e Fe), visto que nesses locais também foram empregadas delimitações dos desenhos com uma tinta vermelha que pode ser à base de ferro e alumínio silicatos.

Não foram realizadas outras análises para identificar se a técnica usada foi a de douramento a água ou a óleo, pois para isso seria necessária a retirada de uma quantidade maior de amostra. O tipo de aplicação da folha de ouro encontrado no livro *Rosario\_OP*, sem o uso do bolo armênio, foi descrito em alguns tratados estudados, como em uma receita contida em *Arte da Pintura...*, em que a aplicação da folha de ouro deveria ser feita sobre uma camada de clara de ovo e uma gota de azeite (Tabela A.2 do apêndice).

A folha de ouro para douramento vendida no mercado de materiais artísticos geralmente corresponde a uma liga que varia entre 22-24 quilates e apresenta traços de cobre em sua composição. Como pode ser visto na Figura 25, nas medidas realizadas no livro *Rosario\_OP*, o cobre é um elemento traço em relação ao ouro, de modo que em alguns pontos as suas contagens são mais baixas que as contagens do papel de referência (ponto 180) e do suporte. Os pontos que apresentaram contagens elevadas de cobre são devidos ao uso de pigmentos contendo esse elemento em partes azuis e verdes na frente e/ou no verso do fólio. No tratado *The Handmaid to the Arts Teaching* é salientado que o ouro para douramento pode ser adulterado com cobre, o que deve ser evitado em grandes quantidades, visto que o douramento poderá se tornar verde como consequência da oxidação desse metal.

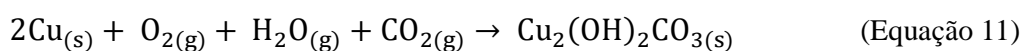


**Figura 25.** Gráfico das contagens de Au e Cu obtidas por EDXRF nos pontos de douramento a ouro, papel em branco e suporte.

## Latão

Além de metais nobres, foi identificado o uso de latão, uma liga de cobre e zinco, para o douramento em diversos pontos do manuscrito, como no manto da imagem de Nossa Senhora,


em detalhes dos vasos de flor, e nos detalhes das fitas vermelhas usadas para prender o arranjo de flores. Em todos esses locais foi possível identificar o douramento em concha. Os douramentos com latão se apresentaram visivelmente oxidados, com uma coloração esverdeada, devido à sua reação com o ar e formação de carbonatos básicos de cobre. A formação desses produtos é mostrada abaixo em uma reação geral.




Com os valores das contagens dos elementos gerados pelas medidas de EDXRF (Figura A.3 do apêndice), foi calculada a proporção entre Cu/Zn dos pontos com latão. Os dados são apresentados na Tabela 11, em que foram usados os valores após correção do *background*. O padrão utilizado foi preparado anteriormente pelo nosso grupo de pesquisa e consta de um douramento com folha de ouro falso vendida no mercado de materiais artísticos (PEREIRA, 2014). Pelos valores apresentados na Tabela 11 é possível notar que a maioria das proporções dos pontos com latão estão em torno de 7. Os pontos que apresentaram um significativo desvio positivo em relação à maioria foram os referentes a detalhes do vaso de flor azul (16 e 42).

**Tabela 11.** Contagens dos elementos Cu e Zn geradas pelas medidas de EDXRF nos locais de douramento com latão. As imagens desses locais são mostradas à direita.

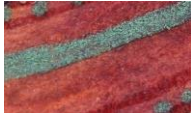
Ponto	Cu	Zn	Cu/Zn
13	948810	128123	7,4
16	806086	32743	24,6
18	722383	100854	7,2
31	479572	62848	7,6
41	1111506	132090	8,4
42	824875	30137	27,4
43	414687	43337	9,6
178	624215	85045	7,3
Padrão	257494	42343	6,1




**13**




**16**




**18**



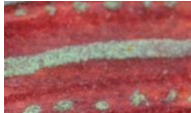
**31**




**41**



**42**



**43**



**178**

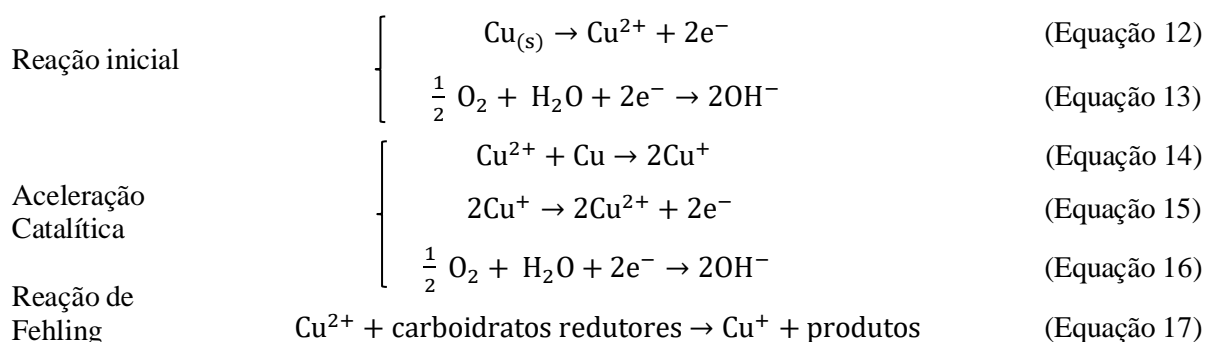
Comparando estes dois valores com os de outras duas medidas (30 e 181) realizadas em locais dos vasos de flor que não possuíam detalhes em latão, estas últimas também apresentaram altas contagens de cobre. Quando feita a proporção entre Cu/Fe, obteve-se valor igual a 1,5 para a medida 181 e 1,7 para a medida 30, sendo considerado que o verso da medida 181 contém



escrita com tinta ferrogálica. Esses valores indicam que possivelmente foi utilizada uma mistura de pigmentos contendo ferro e cobre para a pintura do vaso de flor, o que justifica a discrepância apresentada pelas medidas 16 e 42 na Tabela 11. Todavia, a análise por espalhamento de luz Raman de uma amostra retirada da camada mais superficial da pintura de um dos vasos de flor não identificou o composto de cobre (Tópico 4.2.2.1 do Capítulo 4 deste trabalho). Uma suposição é a de que foi dada uma primeira demão de uma tinta com azurita e a segunda demão, mais superficial, realizada com azul da Prússia.

Inúmeros estudos já foram feitos a respeito do processo de degradação do latão e de pigmentos à base de cobre, como o verdete, em suporte de papel e pergaminho (AHN et al., 2014; BANIK, 1989; HORN et al., 2020; RICCIARDI; PALLIPURATH; ROSE, 2013). Na presença de cobre metálico esse processo é mais intenso. Naturalmente essa liga sofre corrosão quando exposta ao ar, sendo esse processo favorecido no caso da aplicação do latão para douramento quando este é misturado com aglutinantes como cola para pergaminho, cola de peixe e clara de ovo em meio ácido (KOURIL et al., 2016).

Para meio alcalino, um mecanismo foi proposto por Banik et al (1982), em que íons cobre são responsáveis por auto catalisar a corrosão do latão, acelerando a degradação da liga e do suporte. A sequência de reações sugeridas pelo autor na referência citada é mostrada nas Equações 12-17. Em uma reação paralela, são formados hidróxidos alcalinos a partir da presença de sais oriundos do processo de fabricação do papel e de suas fibras. Os hidróxidos alcalinos levam à despolimerização da celulose na presença de oxigênio e à degradação oxidativa das fibras em um processo conhecido como Reação de Fehling (BANIK; STACHELBERGER; WÄCHTER, 1982).



A degradação do suporte é observada inicialmente com a aparência esverdeada do verso do papel devido à migração de íons cobre da superfície para o interior das fibras. Em seguida, a cor verde dá lugar a uma cor castanha e a uma evidente diminuição da resistência do suporte,

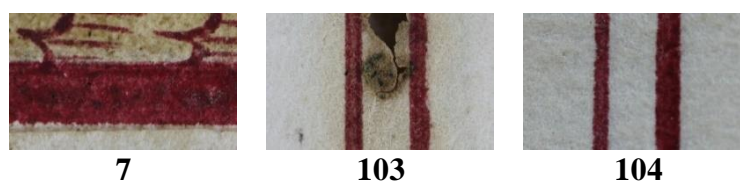
que pode levar à destruição e perda do suporte (MAIRINGER et al., 1980). Na Figura 26 é mostrada a frente e o verso de um fólio do manuscrito em que se observam áreas castanhas e bem delimitadas onde houve a migração de íons cobre usado para o douramento do laço de fita, detalhes do vaso de flor e pontos da decoração entre as margens vermelhas.



**Figura 26.** Fotografia da frente e do verso de um fólio do manuscrito analisado mostrando áreas de migração e de danos. Fonte: autoral.

#### 4.2.1.3 Molduras das páginas

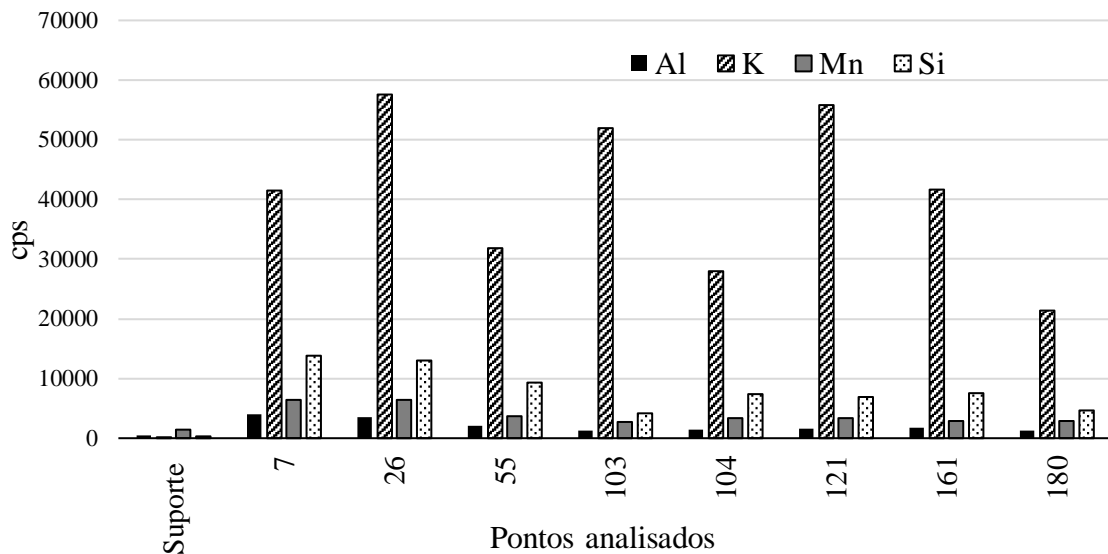
No livro de compromisso Rosario\_OP foram encontradas duas variedades de molduras, como pode ser visto nas imagens da Figura 27.



**Figura 27.** Imagens dos exemplos de molduras das páginas do livro Rosario\_OP. Fonte: autoral.

A imagem 7 é referente à página do frontispício, cuja moldura é mais rica em detalhes do que as molduras das demais páginas, com exceção da folha de rosto, que também apresentou moldura mais decorada. As outras páginas do livro apresentam moldura simples com linhas duplas pintadas em vermelho, a exemplo da imagem 104. Entre as duas linhas dessas margens, nas porções superior, inferior, direita e esquerda, podem ser notados pequenos trechos com decoração, como apresentado na imagem 103.

As medidas de EDXRF das duas molduras com ornamentação mais detalhada (Figura 28, pontos 7 e 26) apresentou altas contagens de mercúrio, alumínio, enxofre e potássio, o que sugere o uso de uma mistura entre vermelhão (HgS) e alguma laca para a feitura da tinta vermelha. A detecção do alumínio e elementos como o silício e manganês nesses pontos também pode sugerir o uso de argilominerais. A maior contagem de ferro desses pontos, em relação ao suporte, indica o uso do bolo armênio.



**Figura 28.** Gráfico das contagens de Al, K, Mn e Si obtidas por EDXRF nos pontos de moldura e papel em branco (ponto 180).

Nas receitas para a feitura de molduras vermelhas em livros (Tabela A.4 do apêndice) foram encontradas misturas entre alguma laca, vermelhão, pigmentos à base de ferro (ocres ou bolo armênio) e ouro. Nos locais das medidas de EDXRF das molduras do livro estudado não foi encontrado ouro, porém foram obtidas pequenas contagens de cobre e zinco na proporção Cu/Zn igual a 6,3 para a medida 7 (moldura do frontispício), e 5,1 para a medida 26 (moldura da folha de rosto). Como discutido acima na parte referente aos douramentos (Tópico 4.2.1.2), essas proporções estão de acordo com a apresentada para o latão. Desse modo, uma hipótese que pode ser sugerida é que na parte de coloração ocre da imagem 7 foi usada uma tinta contendo latão em concha.

Nos espectros de EDXRF de pontos como o da imagem 104, correspondente ao segundo tipo de moldura encontrada no livro do Rosario\_OP, foram identificados os elementos mercúrio e enxofre, indicando o uso do vermelhão. Os trechos de decoração dessas margens chamam a atenção por ser possível observar áreas de migração, além de danos como rasgos e perda de suporte. Nesses pontos foi detectado cobre e apenas traços de zinco. Nesse sentido, duas hipóteses podem ser inferidas quanto à decoração e degradação do suporte de papel: a

primeira é de que foi usado algum pigmento à base de cobre; e a segunda é do uso de latão. Por apresentar rasgos no fôlio, foi feita a aplicação de papel japonês nesses locais (margem da Figura 26) quando o livro foi submetido a uma restauração anterior ao estudo aqui realizado.

#### 4.2.1.4 Análise dos materiais colorantes encontrados no manuscrito

Visualmente pode ser notado que no livro Rosario\_OP foram utilizadas as cores vermelho/alaranjado, bonina, cinza/preto, roxo, azul e verde para a pintura das miniaturas, sendo notório o largo emprego do azul em todas as páginas. Nas discussões a seguir não foram feitas distinções entre os pigmentos de origem mineral ou de origem sintética, como nos casos da azurita/*verditer* e do vermelhão/cinábrio, pois não foram realizadas análises científicas capazes de diferenciar as duas formas.

Na Tabela 12 encontra-se um resumo geral dos elementos detectados por EDXRF na maioria dos espectros de cada grupo de cores, desconsiderando os elementos que podem ser provenientes do verso da medida. A inferência da presença dos elementos mais leves como Al, Si, P e S foi menos precisa, pois houve variações entre as medidas de cada grupo, como pode ser visto nos seus espectros superpostos contidos nas Figuras A.5 – A.12 do apêndice.

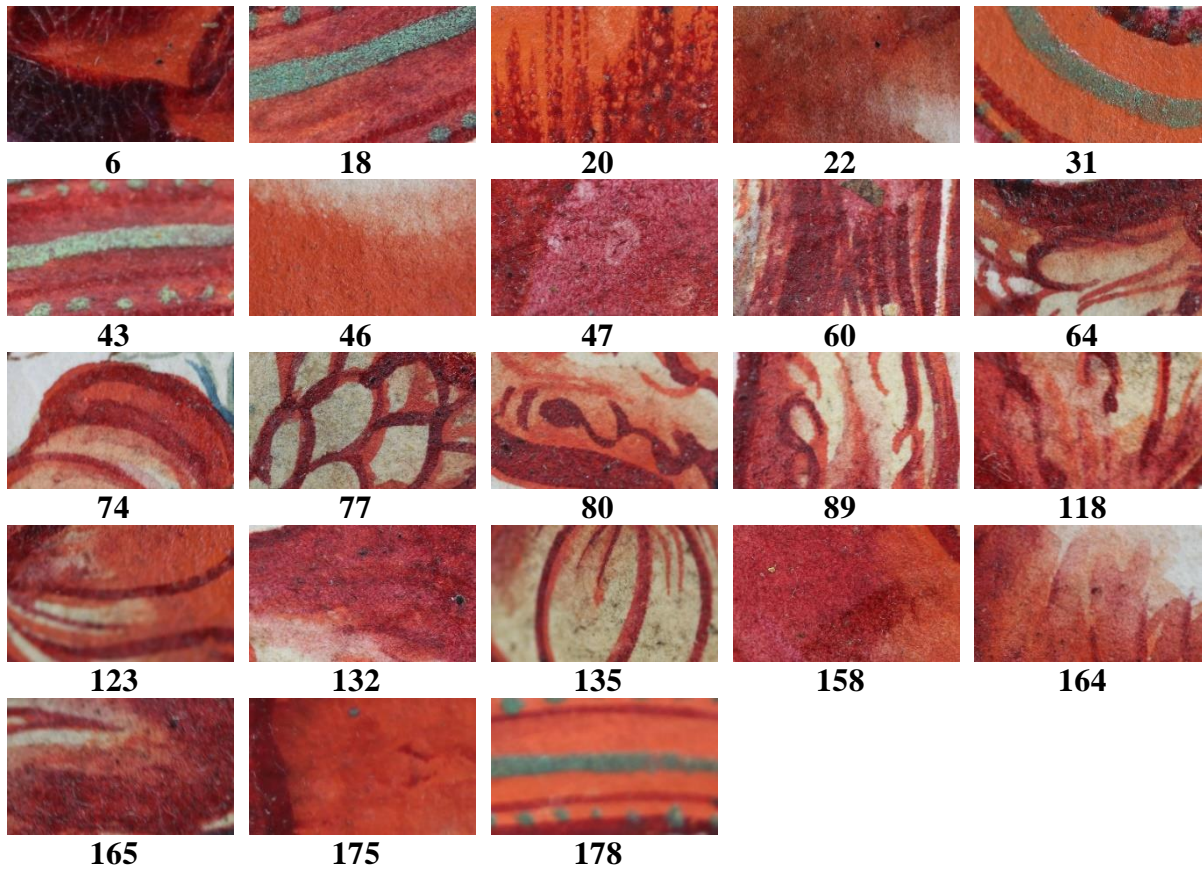
**Tabela 12.** Análise elementar por EDXRF resumida do livro Rosario\_OP separado por cores.

<b>Cores</b>	<b>Elementos EDXRF</b>
Papel	Al, Si, S, K, Ca, Mn, As, Pb
Vermelho/alaranjado	Al, Si, Ca, Pb, Hg
Bonina	Al, Si, Ca, Fe, Pb, Hg
Roxo	Al, Si, Ca, Fe, Pb, Hg
Cinza/Preto	Si, S, K, Pb
Marrom	Al, Si, P, S, Ca, Ba, Mn, Fe
Azul	Al, Si, P, S, Cl, Ca, Fe, Cu, Pb, As
Verde	Al, Si, P, Cl, Ca, Fe, Cu, Pb, As

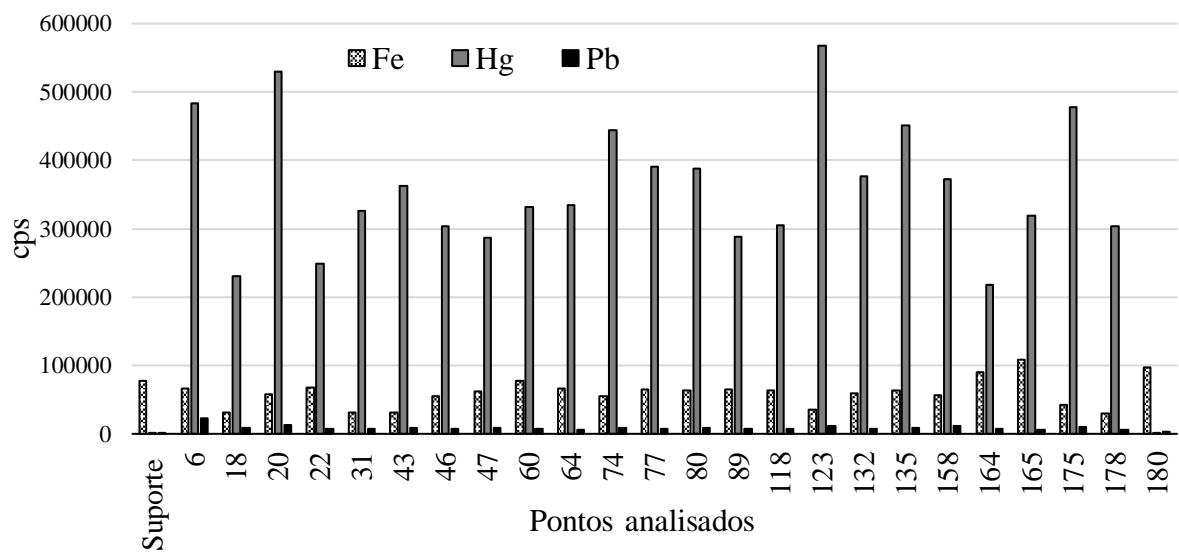
#### Vermelho e alaranjado

As medidas correspondentes aos pontos de cores vermelho e alaranjado foram agrupadas e analisadas em conjunto, pois na grande maioria dos casos foram encontradas misturas de composição similares para essas duas cores, cujas imagens se encontram na Figura 29. Esses pontos apresentaram espectros de EDXRF semelhantes (Figura A.5 do apêndice), com uma contagem de ferro menor do que a da folha sem decoração, uma contagem mais baixa de chumbo e contagens mais altas de mercúrio (Figura 30). A presença de mercúrio indica principalmente o uso do pigmento vermelhão (HgS) nessas cores, ao passo que a ausência de

ferro e a baixa contagem de chumbo descartam a possibilidade de um uso significativo de pigmentos vermelhos à base de ferro e dos pigmentos mímio e/ou branco de chumbo.



**Figura 29.** Imagens dos pontos de cor vermelho/alaranjado medidos por EDXRF. Fonte: autoral.

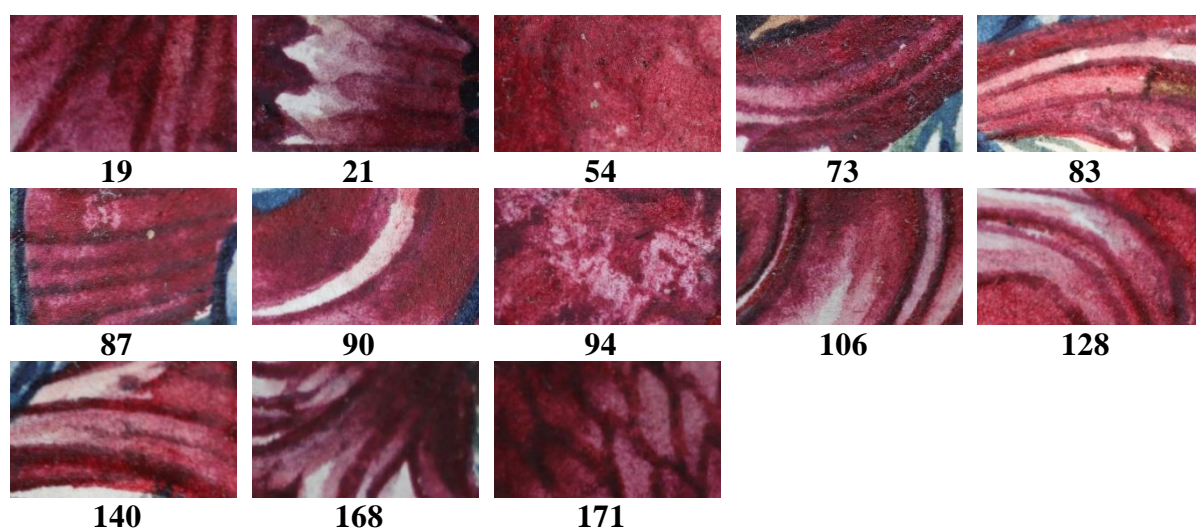


**Figura 30.** Gráfico das contagens de Fe, Hg e Pb obtidas por EDXRF nos pontos de cores vermelho/alaranjado e do papel em branco (ponto 180).

Elementos como cobre e ouro detectados em alguns espectros são devidos aos seus empregos no local do verso das medidas. Além disso, a relação entre cobre e zinco evidente nos espectros de EDXRF das medidas 18, 31, 43 e 178 correspondem aos pontos com douramento em latão.

### Bonina

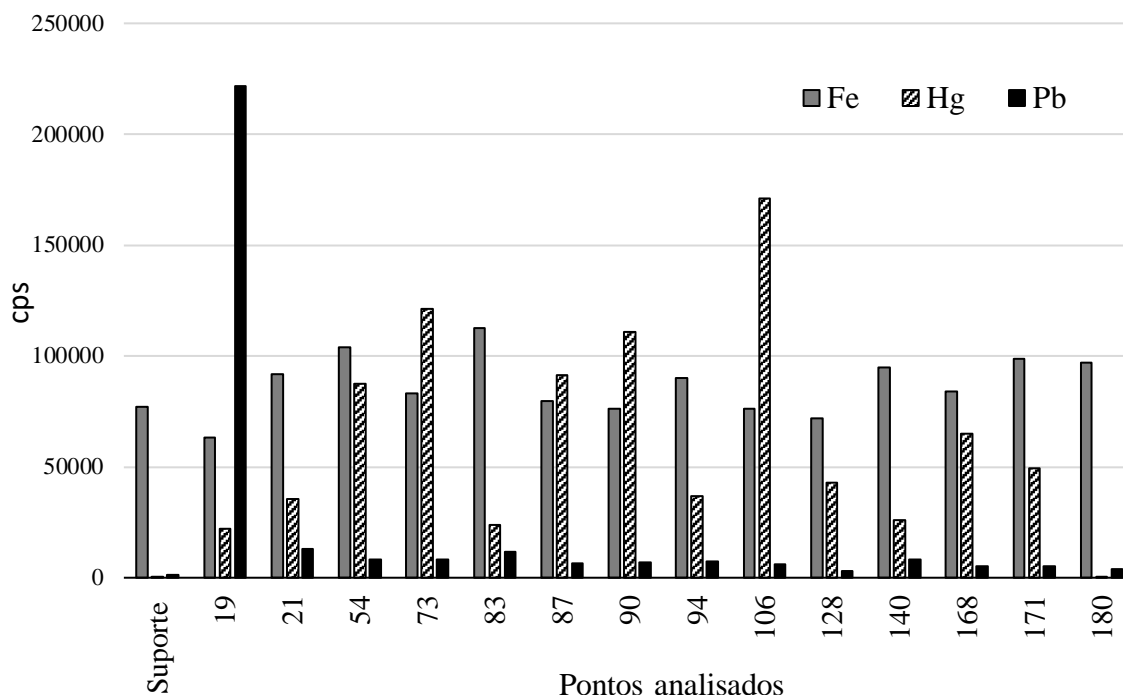
Na Figura 31 são apresentadas as imagens dos pontos em bonina onde foram feitas as medidas de EDXRF (Figura A.6 do apêndice).



**Figura 31.** Imagens dos pontos de cor bonina medidos por EDXRF. Fonte: autoral.

Nos espectros desses pontos foi identificado mercúrio, indicando o pigmento vermelhão como um dos materiais colorantes presente na composição da tinta. Além disso, os elementos detectados alumínio, potássio e, indiretamente o enxofre, são um forte indício do uso de lacas orgânicas para a composição dessa cor. O cobre identificado nos espectros pode ser devido à pintura do verso da folha ou de detalhes em azul como os que aparecem nas imagens 73, 83, 87, 90 e 140. As contagens mais baixas de ferro e contagens pequenas de chumbo em relação ao papel sem decoração sugerem que pigmentos à base desses elementos não foram importantes para a obtenção dessa cor (Figura 32).

Comparando com as cores vermelho e alaranjado, os pontos em bonina apresentaram contagens mais altas de cálcio, o que pode indicar a presença de pigmentos branco (*lime white* ou branco mate) e/ou preto (negro de ossos), a fim de proporcionar, respectivamente, opacidade ou o tom escuro encontrado nessas tintas.

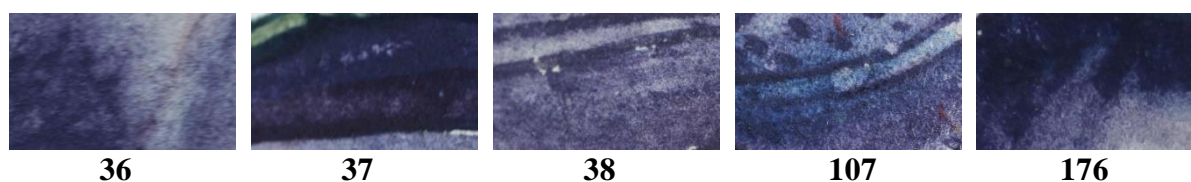


**Figura 32.** Gráfico das contagens de Fe, Hg e Pb obtidas por EDXRF nos pontos de cor bonina e do papel em branco (ponto 180).

A partir da análise dos tratados de pintura, não foi encontrada indicação de uma tinta bonina, no entanto várias misturas para a obtenção de uma cor vermelha foram sugeridas entre vermelhão e lacas vermelhas. Nesse sentido, em *Breve Tratado de Iluminação* se encontra a mistura entre vermelhão, laca e branco, o que, apesar de não ser descrito no tratado, pode apresentar uma cor bonina caso seja adicionado um pigmento preto à essa mistura.

### Roxo

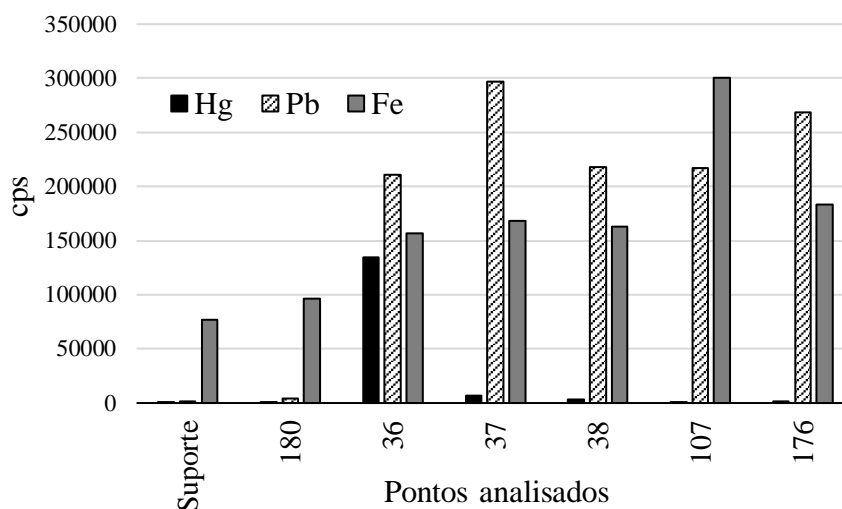
A cor roxa não foi largamente empregada nas miniaturas do livro em estudo, tendo sido adquiridas 5 medidas de EDXRF em pontos distintos para a análise dessa tinta, mostrados na Figura 33. Seus espectros superpostos são apresentados na Figura A.7 do apêndice.



**Figura 33.** Imagens dos pontos de cor roxa medidos por EDXRF. Fonte: autoral.

Visualmente pode ser notado que a cor roxa tende para uma tonalidade azul e o gráfico de distribuição dos elementos presente na Figura 34 evidencia uma contagem de ferro mais alta

obtida nos pontos analisados. Esse elemento indica que essa cor pode ter sido composta por alguma mistura contendo pigmentos azuis, como o azul da Prússia, e pigmentos vermelhos (ocres).



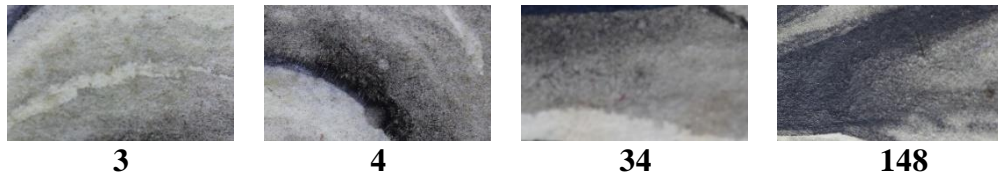
**Figura 34.** Gráfico das contagens de Hg, Pb e Fe obtidas por EDXRF para os pontos de cor roxa e do papel em branco (ponto 180).

O mercúrio não foi um elemento que se destacou nas medidas realizadas nesses pontos, com exceção da medida 36 que possui vermelho em seu verso, o que pode ser devido à migração do vermelhão ou do seu uso em quantidades ínfimas. Isto é razoável, visto que o vermelhão é um pigmento com grande poder de cobertura e a cor roxa não tende para um tom avermelhado. A cor roxa apresentou contagens mais altas de chumbo do que a cor bonina e vermelho/alaranjado, o que pode ser devido ao uso de pigmentos como o branco de chumbo e/ou minio. Além disso, a presença de alumínio e potássio, constituintes do alúmen, sugerem também a adição de alguma laca à essa mistura.

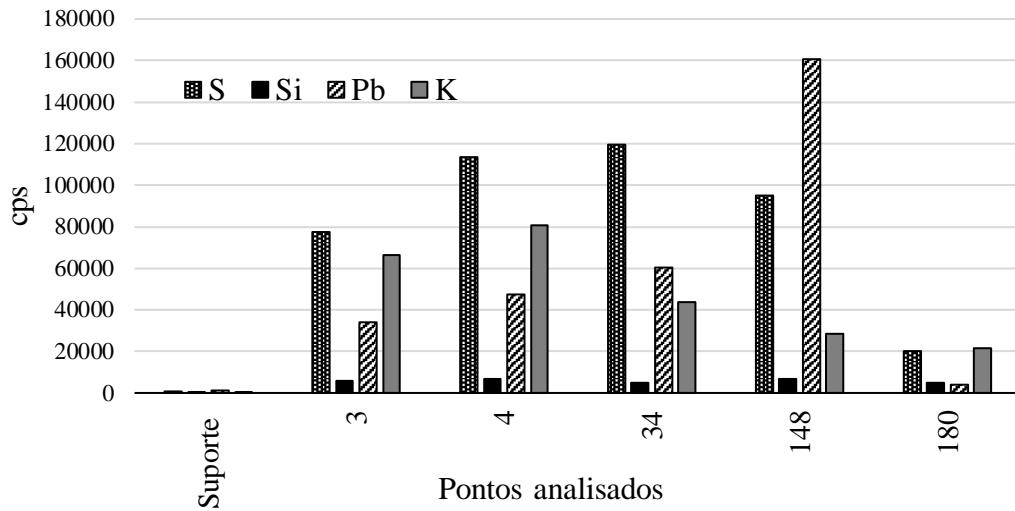
### Cinza/preto

Quatro pontos cinza/preto foram medidos por EDXRF no manuscrito estudado e seus espectros superpostos se encontram na Figura A.8 do apêndice. As imagens desses pontos são mostradas na Figura 35. Nos seus espectros foram identificados apenas os elementos enxofre, potássio, silício e chumbo (Figura 36). De acordo com as análises dos tratados de pintura feitas anteriormente, esses elementos detectados estão em concordância com os pigmentos negro de fumo e branco de chumbo.





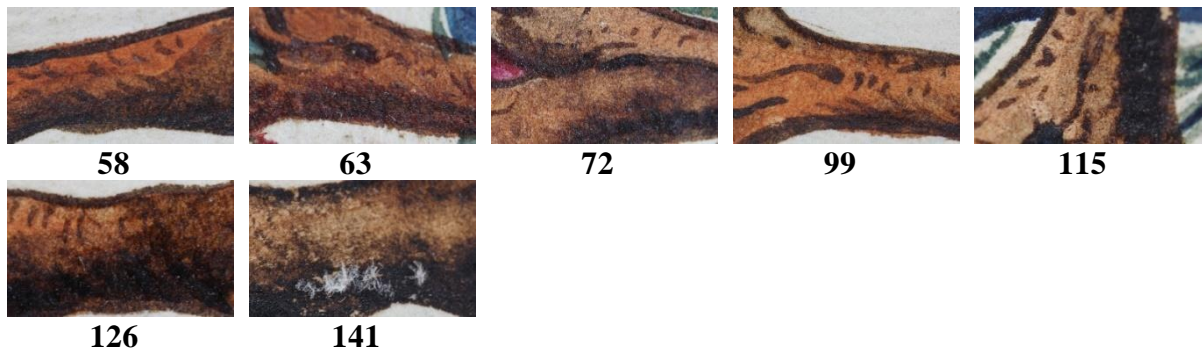
**Figura 35.** Imagens dos pontos de cor cinza/preto medidos por EDXRF. Fonte: autoral.



**Figura 36.** Gráfico das contagens de S, Si, Pb e K obtidas por EDXRF para os pontos de cor cinza e do papel em branco (ponto 180).

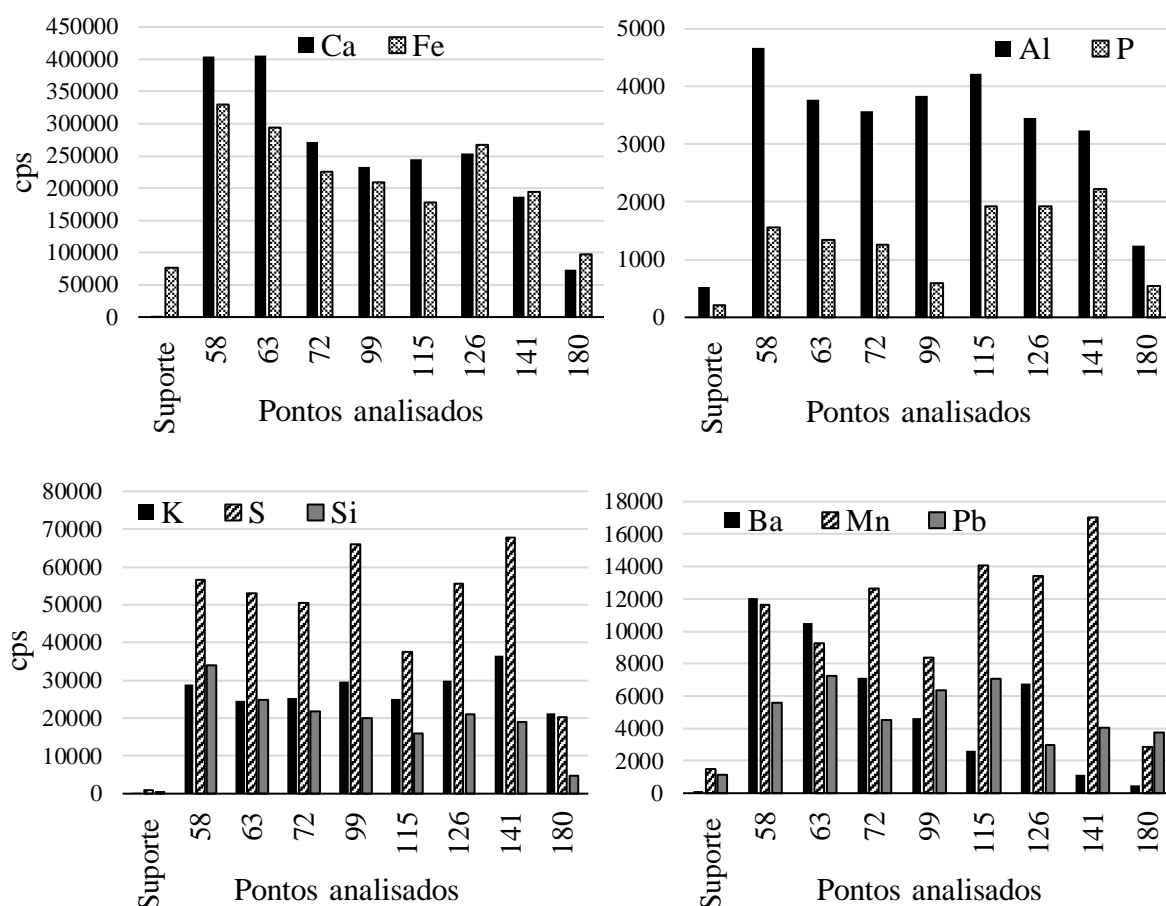
### Marrom

As miniaturas feitas com tinta marrom se limitaram às figuras de troncos de madeira, com detalhes em um marrom mais escuro, usadas na ornamentação das capitulares presentes no manuscrito. As imagens dos locais onde foram feitas as medidas de EDXRF são apresentadas na Figura 37.



**Figura 37.** Imagens dos pontos de cor marrom medidos por EDXRF. Fonte: autoral.

Os espectros superpostos dos pontos analisados de cor marrom (Figura A.9 do apêndice) indicam que essa cor pode ter sido obtida por uma mistura de ocres terrosos, como o pigmento terra de sombra (constituído pelos elementos alumínio, potássio, silício, manganês e ferro); pigmentos negro de ossos, (associados ao fósforo e cálcio); e pigmentos brancos à base de cálcio (*lime white* e/ou branco mate) e chumbo (branco de chumbo). Uma comparação entre as contagens dos elementos encontrados pode ser observada na Figura 38.



**Figura 38.** Gráfico das contagens de Ca, Fe, Al, P, K, S, Si, Ba, Mn e Pb obtidas por EDXRF para os pontos de cor marrom e do papel em branco (ponto 180).

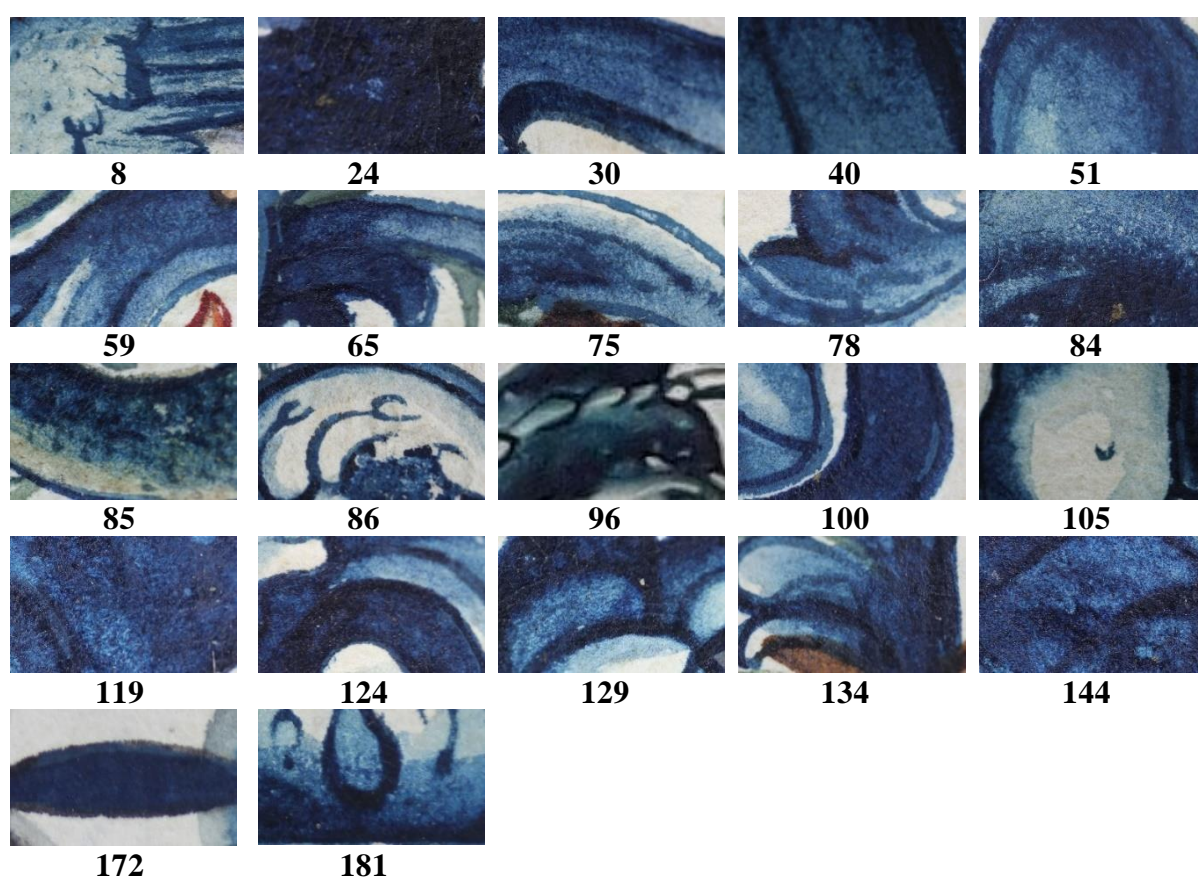
Uma hipótese para a presença de traços de bário identificados nesses pontos é que esse elemento seja uma impureza mineral, visto que a barita se apresenta associada à calcita na natureza (EASTAUGH et al., 2004). O mineral barita ( $BaSO_4$ ) só começou a ser utilizado para fins artísticos após 1782, e foi efetivamente difundido no século XIX (FELLER, 2012). A calcita, por sua vez, era utilizada como pigmento branco no século XVIII, como visto no capítulo anterior, a exemplo do *lime white* e branco mate.

Essa relação entre bário e cálcio só foi claramente encontrada nessa cor, provavelmente devido à maior quantidade de cálcio usada. No entanto, os espectros obtidos em pontos de cor

bonina também sugerem essa relação. A sobreposição das linhas espectrais  $K_{\alpha}$  do Ti e  $L_{\alpha}$  do Ba são observadas devido à resolução do equipamento usado, o que impede a identificação precisa desses elementos quando apenas traços estão presentes.

### Azul

A cor azul é a que mais chama a atenção durante a observação visual do livro de compromisso estudado, pois foi amplamente empregada na pintura de suas miniaturas. Para análise por EDXRF, realizaram-se 22 medidas azuis, cujas imagens são apresentadas na Figura 39.



**Figura 39.** Imagens dos pontos de cor azul medidos por EDXRF. Fonte autoral.

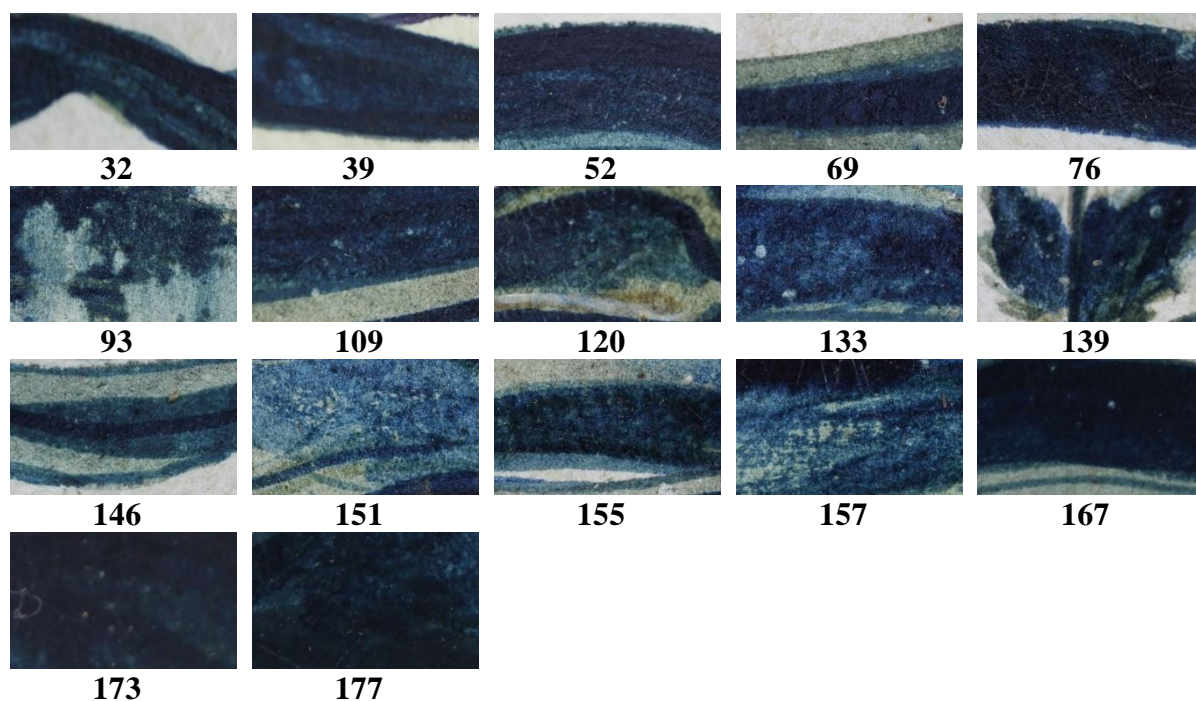
Como elementos indicativos de possíveis pigmentos azuis, altas contagens de cobre e ferro foram obtidas nos espectros de EDXRF desses locais (Figura A.10 do apêndice), de modo que se pode pensar em uma mistura entre azurita e azul da Prússia para a composição dessa cor. Uma exceção é a medida 24, realizada em um local de ornamentação da folha de rosto do livro Rosario\_OP (Figura 2), em que não foi detectado cobre em seu espectro de EDXRF, mas foi

detectado ferro, o que sugere que a ornamentação azul da folha de rosto foi feita com o pigmento azul da Prússia sem estar misturado com azurita.

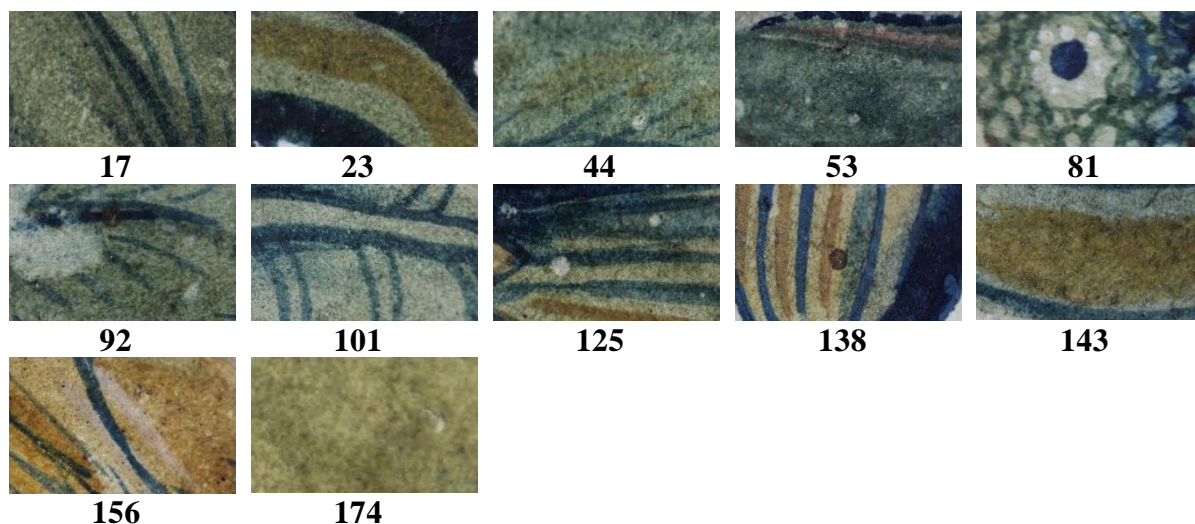
Alguns corantes orgânicos também podem estar presentes nas cores azuis, o que é sugerido a partir da identificação dos elementos alumínio e enxofre, constituintes do alúmen. Entretanto, aparentemente o potássio não foi detectado em todas as medidas realizadas. O cloro pode ser claramente identificado a partir do deslocamento apresentado na região em aproximadamente 2,5 keV dos espectros correspondentes aos pontos analisados em comparação com o espectro do suporte. A presença de pigmentos brancos pode ser associada aos elementos chumbo e/ou cálcio, sendo que nesse caso o cálcio apresentou contagens mais elevadas em comparação com o chumbo.

### Verde

Nas miniaturas presentes no manuscrito analisado foram encontradas duas tonalidades de verde, uma mais clara, usada para a feitura das folhas e hastes das flores, e outra mais escura, usada principalmente para o sombreamento dessas folhagens. Nas Figuras 40 e 41 podem ser observadas as imagens dos pontos onde foram realizadas as medidas de EDXRF para ambas as tonalidades.



**Figura 40.** Imagens dos pontos de cor verde escuro medidos por EDXRF. Fonte: autoral.



**Figura 41.** Imagens dos pontos de cor verde claro medidos por EDXRF. Fonte: autoral.

Os espectros superpostos dessas medidas se encontram nas Figuras A.11 e A.12 do apêndice. Seus espectros apresentaram grandes similaridades com os espectros obtidos para a cor azul, de modo que a mesma análise realizada acima é válida para o verde. A diferença entre os espectros das cores azul e verde variou principalmente em relação às contagens de cobre, ferro e cálcio. Para melhor análise, foi feita a proporção entre as contagens desses elementos obtidas após subtração do *background* para essas duas cores. Os valores médios dos resultados estão contidos na Tabela 13.

**Tabela 13.** Médias das proporções entre as contagens de cobre, ferro e cálcio obtidas por EDXRF nos pontos azuis e verdes.

Grupos	Cu/Fe	Cu/Ca	Fe/Ca
Papel	0,31	0,57	1,83
Azul	3,00	8,06	2,68
Verde escuro	2,33	0,99	0,44
Verde claro	3,48	0,79	0,22

Pela proporção Cu/Fe é viável considerar que, tanto as tintas azuis quanto as verdes foram feitas utilizando uma mistura entre pigmentos de cobre (como a azurita e malaquita) e pigmentos de ferro (como ocre e azul da Prússia). Pode-se inferir que para a composição das tintas verdes de coloração mais escura, foi utilizada uma maior quantidade de pigmentos à base de ferro do que o observado para os locais de cor verde clara. Além disso, a proporção Cu/Fe para a cor azul apresentou valor intermediário entre as duas tonalidades de verde, o que sugere o menor uso do azul da Prússia na cor verde claro.

Pela tabela acima, nota-se que, em comparação aos pontos medidos em azul, a proporção Cu/Ca e Fe/Ca apresentou valores consideravelmente menores para os pontos verdes, indicando que para a composição desta cor foi adicionada uma maior quantidade de pigmento à base de cálcio. Entre as duas tonalidades de verde também foram obtidos valores diferentes para as proporções de cálcio, de modo que pode ser constatada uma maior adição de pigmentos à base desse elemento nas cores verde claro, o que é razoável de se pensar.

Os pontos de cor verde analisados apresentam contagens mais altas de cálcio, em comparação com as encontradas na cor marrom. No entanto, o elemento bário não foi identificado nos pontos verdes, sugerindo que o composto de cálcio associado à essa cor não possui a mesma origem do usado na cor marrom.

## **4.2.2 Espalhamento de luz Raman**

### **4.2.2.1 Identificação dos materiais usados nas tintas**

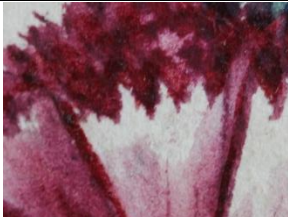
A análise por espalhamento de luz Raman permitiu a identificação de alguns compostos sugeridos pelos espectros de EDXRF. Os resultados obtidos por espalhamento de luz Raman nortearam a suposição das misturas realizadas para a composição das cores observadas no manuscrito, a técnica de pintura utilizada, a identificação de uma grande classe de compostos azuis, além de fornecer indícios de que houve uma restauração nas miniaturas do livro estudado.

Para análise foram retiradas ao todo 9 amostras do livro do Rosario\_OP, sendo que as suas cores são: bonina (1); laranja (1); vermelho (1); roxo (1); verde (3) e azul (2). Os resultados encontrados serão apresentados e discutidos a seguir. Um exemplo de cada espectro obtido é mostrado no apêndice deste trabalho.

### **Bonina**

Essa amostra foi retirada da camada superior da tinta empregada na miniatura de uma flor presente na página 2 do manuscrito. Como esperado, as altas contagens de mercúrio obtidas por EDXRF sugeriram o uso do pigmento vermelhão, que foi identificado por espalhamento de luz Raman nessa amostra. Apesar de não ter sido detectado ferro por EDXRF, hematita mineral foi identificada; e, como pigmento preto, foi identificado o negro de carbono, como pode ser visto na Tabela 14.

**Tabela 14.** Resultados de EDXRF e espalhamento de luz Raman obtidos para a amostra bonina, RX1.


<b>Amostra RX1</b>			
	<b>Técnica</b>	<b>Ponto</b>	<b>Resultados</b>
	EDXRF	19	Al, Si, S?, Ca, Hg, Pb, As?
	Raman		Vermelhão, Negro de carbono, Grafite, Hematita, Argila

A cor bonina foi então composta pela mistura entre vermelhão, pigmentos pretos, lacas orgânicas e compostos de cálcio, que foram inferidos por EDXRF, mas não foram identificados por espalhamento de luz Raman. As lacas orgânicas, sugeridas pela detecção dos elementos alumínio e enxofre, apresentaram alta fluorescência nas análises por espalhamento de luz Raman, de modo que não foi possível as suas identificações. Em *Breve Tratado de Iluminação* podem ser encontradas receitas para a composição de tintas vermelhas através da mistura entre hematita e vermelhão, ou entre vermelhão e laca. Como visto em *Segredos Necessarios...*, essa laca pode ser tintura de pau de campeche, pau-Brasil ou carmim. Pelos espectros Raman obtidos não foi possível determinar qual desses corantes foi utilizado, visto que devido às suas fluorescências apenas picos comuns de compostos de carbono foram observados em aproximadamente 1350, 1470 e 1600  $\text{cm}^{-1}$ , a exemplo das Figuras A.25 e A.26 do apêndice.

### Laranja

Os compostos identificados por espalhamento de luz Raman na amostra laranja, LR1, retirada da camada superior da tinta usada em uma flor da página 2, são mostrados na Tabela 15.

**Tabela 15.** Resultados de EDXRF e espalhamento de luz Raman obtidos para a amostra laranja, LR1.

<b>Amostra LR1</b>			
	<b>Técnica</b>	<b>Ponto</b>	<b>Resultados</b>
	EDXRF	20	Al, Si, S?, Hg, Pb, As?
	Raman		Vermelhão, Anatásio, Negro de carbono, Limonita/Goethita, Grafite, Hematita

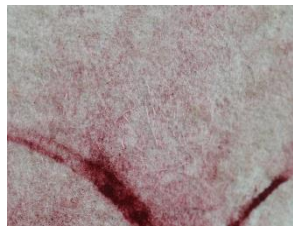
A cor laranja foi composta pela mistura dos pigmentos vermelhão e negros de carbono. Ocre de ferro mineral (hematita, goethita e limonita) também foram identificados por espalhamento de luz Raman, apesar de não ter sido detectado ferro nesse local. O anatásio

encontrado nessa amostra provavelmente é uma impureza mineral associada aos óxidos de ferro, visto que o titânio não foi detectado por EDXRF. Espectros característicos de compostos orgânicos também foram obtidos, mas não foram identificados (Figura A.26 do apêndice).

### Vermelho

A amostra de cor vermelha, VR2, foi retirada de uma área onde a pintura se encontrava borrada, correspondente ao Capítulo 8 do Compromisso. Toda essa página apresentou danos na sua pintura. Através do espalhamento de luz Raman, pode-se inferir que a cor vermelha analisada foi composta pelos pigmentos vermelhão, ocre de ferro minerais (hematita e goethita) e negros de carbono, como apresentado na Tabela 16. Espectros Raman característicos de corantes foram obtidos, no entanto devido às suas fluorescências estes não foram identificados (Figura A.26 do apêndice).

**Tabela 16.** Resultados de EDXRF e espalhamento de luz Raman obtidos para a amostra vermelho, VR2.

Amostra VR2			
	Técnica	Ponto	Resultados
	EDXRF	97	Al, Si, S?, Ca, Fe, Hg
	Raman		Vermelhão, Hematita/Goethita, Anatásio, Barita, Argila, Calcita, Grafite, Negro de carbono, Azul de ftalocianina, Azul da Prússia


Algumas impurezas minerais foram identificadas, como o anatásio, a calcita, um tipo de argila e a barita. Além disso, por se tratar de uma amostra obtida de uma área onde as pinturas foram danificadas, a identificação dos compostos azul da Prússia e azul de ftalocianina são impurezas trazidas de locais próximos dessa mesma página, como será discutido adiante para as amostras AZ2, VD2 e VD3.

### Roxo

Retirada de uma flor presente na página 4 do livro Rosario\_OP, os compostos identificados por espalhamento de luz Raman para a amostra roxo, RX2, estão listados na Tabela 17. Confirmando a suposição feita através da análise por EDXRF (Figura 34), o roxo presente em RX2 foi obtido pela mistura entre pigmentos contendo mercúrio (vermelhão) e ferro (azul da Prússia), além de negros de carbono e possíveis lacas (Figura A.25 do apêndice) que a análise elementar não foi capaz de sugerir.



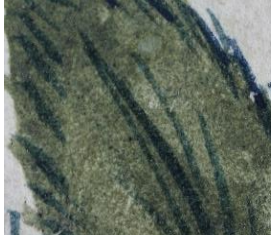


**Tabela 17.** Resultados de EDXRF e espalhamento de luz Raman obtidos para a amostra roxo, RX2.

<b>Amostra RX2</b>			
	<b>Técnica</b>	<b>Ponto</b>	<b>Resultados</b>
	EDXRF	37	Al, P, S?, Ca, Fe, Cu, Pb, Hg, As?
	Raman		Carbonato de chumbo, Azul da Prússia, Vermelhão, Grafite, Negro de carbono

## Verde

A amostra VD1 foi retirada da camada superior de tinta de uma folhagem presente da página 2 do manuscrito, ao passo que as amostras VD2 e VD3 são referentes às folhagens pintadas na página do Capítulo 8 e foram retiradas de locais onde a pintura se encontra borrada. Na Tabela 18 estão descritos os resultados das análises físicas dessas amostras.

**Tabela 18.** Resultados de EDXRF e espalhamento de luz Raman obtidos para as amostras verdes VD1, VD2 e VD3.

<b>Amostra VD1</b>			
	<b>Técnica</b>	<b>Ponto</b>	<b>Resultados</b>
	EDXRF	17	Al, S?, Ca, Cu, Pb, As
	Raman		Prussiatos, Azurita, Negro de carbono, Vermelhão, Índigo, Calcita, Hematita, Anatásio
<b>Amostra VD2</b>			
	<b>Técnica</b>	<b>Ponto</b>	<b>Resultados</b>
	EDXRF	93	Al, Si, P, S, Cl, Ca, Fe, Cu, Pb, As
	Raman		Prussiatos, Negro de ossos, Grafite, Vermelhão, Hematita, Limonita/Goetita, Azurita, Calcita, Anatásio
<b>Amostra VD3</b>			
	<b>Técnica</b>	<b>Ponto</b>	<b>Resultados</b>
	EDXRF	92	Al, P, Ca, Cu, Pb, As
	Raman		Prussiatos, Negro de ossos, Grafite, Hematita, Limonita/Goethita, Calcita, Anatásio, Rutilo, Sílica, Aglutinantes, Índigo

Como visto na tabela, nas amostras verdes não foram encontrados pigmentos dessa cor, de modo que estas foram compostas por uma mistura entre pigmentos azuis (azurita, prussiatos e índigo), ocres de ferro, negros de carbono e *lime white* (calcita). Além do azul da Prússia,

nessas amostras foram identificadas misturas contendo outros prussiatos, como o *Berlin Green* e *Na-Prussian White*. A análise por espalhamento de luz Raman da amostra VD3 também permitiu a identificação do corante orgânico índigo e de aglutinantes do tipo proteico (clara de ovo) e polissacarídeo (provavelmente goma ou açúcar cândi). Os espectros da maioria desses compostos orgânicos apresentaram alta fluorescência e, visto serem uma mistura com mais de um componente, não foi possível uma identificação precisa desses aglutinantes.

Em comparação com as demais cores, a grande contagem de cálcio encontrada por EDXRF nas amostras verdes sugere que a calcita, identificada por espalhamento de luz Raman, foi utilizada como pigmento branco para a obtenção da cor e opacidade desejada pela tinta. Como apresentado acima, a calcita vista como impureza na amostra vermelho, VR2, pode ter sido arrastada mecanicamente de locais como VD2 e VD3, onde esse pigmento foi usado em grande proporção. Impurezas como óxidos de titânio e sílica também foram identificadas nas amostras verdes.

Uma grande variedade de receitas de produção de tinta verde a partir de materiais colorantes azuis e amarelos foram relatadas em antigos tratados de pintura. Como exemplo, tem-se a mistura entre índigo, ocre amarelo e fel de boi, ou a mistura de azul da Prússia e tintura de grão de avinhão, ambas encontradas em *Segredos Necessarios...*

## **Azul**

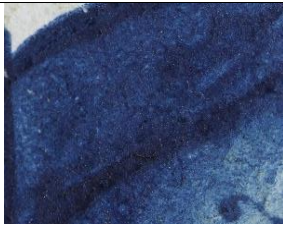

A amostra AZ1 corresponde à miniatura do vaso de flor contida na página 2 do livro Rosario\_OP. Diferente das demais, essa amostra não apresenta espectro de EDXRF correspondente ao local de onde foi retirada, entretanto, para efeito de comparação, na Tabela 19 é mostrado o resultado obtido por EDXRF de um outro ponto similar referente a um vaso de flor azul. Por outro lado, a amostra AZ2 é proveniente da capitular do Capítulo 8 do Compromisso e foi retirada de um local onde a pintura foi danificada.

Na amostra AZ1 foi observada uma mistura dos materiais colorantes azuis da classe dos prussiatos (azul da Prússia, *Berlin Green* e *Na-Prussian White*) e o corante orgânico índigo. Como apresentado na discussão referente à Tabela 11, não foram encontrados pigmentos à base de cobre nessa amostra retirada de uma camada de tinta superficial.

Por terem sido retiradas de locais borrados, os compostos encontrados na amostra AZ2 correspondem a uma mistura entre todas as camadas de tinta da pintura, assim como em VR2, VD2 e VD3. Na amostra azul discutida aqui foram identificados os prussiatos azul da Prússia, *Berlin Green*, *Berlin White* e *Na-Prussian White*. A análise por espalhamento de luz Raman também possibilitou identificar duas classes de aglutinantes, proteico (clara de ovo) e

polissacarídeo (provavelmente goma); um plastificante (cera de abelha) e impurezas como anatásio, sílica e whewellita (oxalato de cálcio). Além disso, foram obtidos dois espectros não identificados que parecem corresponder a algum tipo de acrilato (Figuras A.33 e A.34 do apêndice), o que não condiz com o esperado para pinturas do século XVIII. Outros espectros foram obtidos, mas por apresentarem alta fluorescência em ambas as amostras, não permitiram atribuições de seus picos.

**Tabela 19.** Resultados de EDXRF e espalhamento de luz Raman obtidos para as amostras azuis, AZ1 e AZ2.

<b>Amostra AZ1</b>			
	<b>Técnica</b>	<b>Ponto</b>	<b>Resultados</b>
	EDXRF	181	Al, Si, P, S, K, Fe, Cu, Pb
	Raman		Prussiatos, Índigo, Negro de carbono, Vermelhão, Grafite, Limonita/Goethita
<b>Amostra AZ2</b>			
	<b>Técnica</b>	<b>Ponto</b>	<b>Resultados</b>
	EDXRF	96	Al, Si, P, S, Ca, Fe, Cu, Pb, As
	Raman		Prussiatos, Negro de ossos, Limonita/Goethita, Hematita, Azurita, Grafite, Whewellita, Anatásio, Sílica, Aglutinantes e Cera de abelha

### 4.3 DISCUSSÃO

Enquanto alguns elementos detectados por EDXRF nas amostras não obtiveram confirmação nos compostos identificados por espalhamento de luz Raman, outros elementos não sugeridos por EDXRF foram identificados. Este último fato pode ser devido a elementos não detectáveis pelo equipamento de EDXRF portátil utilizado, como carbono, nitrogênio, oxigênio e sódio; ou à baixa concentração desses elementos na amostra. Isto pode ocorrer nos seguintes casos: impurezas minerais; resquícios de uma tinta usada anteriormente que ficou aderida ao pincel mesmo depois de uma lavagem; adição de uma pequena quantidade desses compostos de forma proposital na mistura da tinta ou ainda para a feitura de detalhes da pintura.

A identificação de compostos de titânio na forma anatásio e rutilo encontrados em algumas amostras sugere um caso de impureza mineral, visto que em nenhum local do livro foi detectado titânio por análise elementar. A sílica pode ser encontrada na natureza associada a uma infinidade de argilas, minerais e rochas, a exemplo da pedra de pórfiro indicada para moagem dos pigmentos, que é constituída em sua grande parte por matrizes silicatadas (KLEIN;

DUTROW, 2012). Desse modo, a sílica identificada por espalhamento de luz Raman pode ser um resquício da superfície utilizada para moer os pigmentos.

Os ocre de ferro identificados por espalhamento de luz Raman na maioria das amostras se apresentaram como uma mistura entre hematita, goethita e limonita, indicando que os pigmentos ocre são provenientes de fontes minerais (BIKIARIS et al., 2000; CALDEIRA et al., 2005).

Barita e whewellita também são impurezas minerais, pois esses compostos se encontram associados a diversos minerais, como a azurita, calcita e/ou óxidos de ferro. Além disso, estes não eram empregados como pigmentos no século XVIII, como foi visto a partir das análises dos tratados de pintura. O oxalato de cálcio, whewellita, é encontrado na natureza associado a óxidos de ferro e a espécies de plantas cactáceas (FARIA et al., 2011; FRAUSTO-REYES et al., 2014). Em papéis e pergaminhos sua ocorrência pode ser devida à biodegradação da calcita – proveniente do preparo do suporte, tratamento de restauro ou de seu uso como pigmento – causada por uma proliferação de fungos que, com o passar do tempo, irá acarretar a degradação do papel (BICCHIERI et al., 2019; CARIATI et al., 2000; PINZARI et al., 2010).

Por outro lado, o vermelhão identificado nas amostras VD1, VD2 e AZ1 pode ser oriundo de resquícios presentes no pincel, visto que esses pigmentos foram utilizados ao longo de todo o livro. Como última situação, a não detecção de ferro por EDXRF nas amostras VD1 e VD3 é exemplo do uso de uma pequena quantidade do pigmento azul da Prússia, provavelmente apenas para a realização de detalhes, indicando que a coloração verde se deve a uma mistura de azurita/índigo com um possível corante amarelo não identificado.

Em relação aos compostos de carbono detectados pela espectroscopia Raman, foi identificado o pigmento índigo (Figura A.13 do apêndice) e o carbono em duas de suas formas alotrópicas: amorfo e grafite (Figuras A.15 e A.17 do apêndice). A maioria dos pigmentos pretos encontrados nos tratados de pintura consultados eram obtidos a partir do processo de combustão, formando como produto final carbono amorfo. Por outro lado, entre os tratados estudados, o grafite pode ser sinônimo do pigmento “preto lapis” (CRUZ, 2007b; EASTAUGH et al., 2004) citado em *A Arte da Pintura e Breve Tratado de Iluminação*, ambos portugueses.

O uso mais comum para o grafite era como lápis para o delineamento e esboço das miniaturas (GETTENS; STOUT, 1966; THOMPSON, 1956). Como as amostras para análise por espalhamento de luz Raman do livro Rosario\_OP foram retiradas da camada superficial da pintura, é viável considerar o uso do grafite como pigmento, tendo sido adicionado à mistura das tintas para compor a cor desejada. Entretanto, considerando que em Minas Gerais existe uma mina de grafite na região de Conselheiro Lafaiete (GRAPHITE, 2000) e no acervo do

Museu da Inconfidência (Ouro Preto – MG) é encontrado um almofariz desse material, retratado na Figura 42, uma outra hipótese sugerida para a identificação desse composto é a de que as tintas podem ter sido homogeneizadas em um almofariz de grafite.



**Figura 42.** Fragmento de um almofariz de grafite. Acervo do Museu da Inconfidência, Ouro Preto – MG. Registro número 4281. Fonte: <http://museudainconfidencia.acervos.museus.gov.br>. Acesso em 15 mar. 2021.

#### 4.3.1 Técnica de pintura

Os aglutinantes naturais consistem em misturas de vários componentes, o que muitas vezes dificulta as suas classificações. Além de poderem ser misturados entre si, esses aglutinantes são acrescidos de diversos pigmentos para compor as misturas das tintas, como visto nas análises dos tratados de pintura. Uma grande quantidade desses compostos também podem ser misturados para a obtenção dos pigmentos puros a partir de seus estados brutos, a exemplo do azul ultramarino. Um trecho referente a esse pigmento foi traduzido do tratado *Segredos Necessarios...* e é apresentado a seguir com as unidades de medidas de acordo com Lopes (2005):

[...] Pegue um arratel (459,9568 g) de óleo de linhaça pura, outro arratel de cera amarela, outro arratel de colofana, outro arratel de resina e duas onças (57,3696 g) de almocega branca. Misture tudo, deixe ferver em óleo de linhaça por meia hora, depois coe por um pano de linho e deixe decantar. Acrescente a essa massa “metade em peso do pó de *lapis lazuli*”, amasse tudo por muito tempo e, quando estiver tudo bem misturado, jogue água quente por cima e amasse novamente. Deixe assentar por alguns dias. Depois que se observar um precipitado azul no fundo, tire a água e deixe o precipitado secar, que este é o ultramar (ANONYMOUS, 1794, p. 55).

No presente trabalho foi feita uma separação dos aglutinantes baseada nas suas características espectroscópicas, sendo divididos em quatro grupos principais: proteína, resina, polissacarídeo e lipídio (VANDENABEELE et al., 2000). Essa separação é mostrada na Tabela

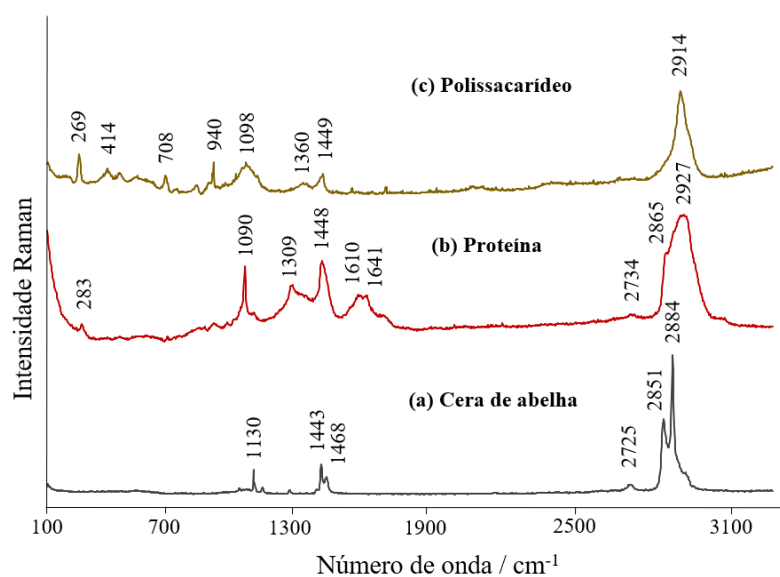
20. Uma identificação específica desses compostos não foi passível de ser realizada devido à grande mistura encontrada nas tintas e às suas fluorescências na região do UV-Vis.

**Tabela 20.** Divisão dos aglutinantes em quatro grupos baseado nas suas características espectroscópicas.

Grupo	Bandas características no Raman	Atribuições	Exemplos
Proteínas	~1000 cm <sup>-1</sup>	Anel aromático	Clara de ovo, caseína, gelatina
	~1245 cm <sup>-1</sup>	-	
	~1450 cm <sup>-1</sup>	$\nu(\text{CH}_2)$ tesoura	
	~1666 cm <sup>-1</sup>	$\nu(\text{CONH})$	
Resinas	~1240 cm <sup>-1</sup>	$\delta(\text{CH})$ alqueno	Vernizes, Dammar, colofonia, goma laca
	~1450 cm <sup>-1</sup>	$\delta(\text{CH}_2)$ tesoura	
	~1650 cm <sup>-1</sup>	$\nu(\text{C}=\text{C})$	
Polissacarídeos	~850 cm <sup>-1</sup>	$\delta(\text{COC})$	Amido, goma arábica, açúcar cãndi
	~900 cm <sup>-1</sup>	$\delta(\text{COC})$	
	1500 – 1800 cm <sup>-1</sup>	Ausência de bandas	
Lipídeos	~1240 cm <sup>-1</sup>	$\delta(\text{CH})$ alqueno	Óleo de linhaça, óleo de papoula, cera de abelha
	~1300 cm <sup>-1</sup>	$\delta(\text{CH}_2)_2$	
	~1450 cm <sup>-1</sup>	$\delta(\text{CH}_2)$	
	~1655 cm <sup>-1</sup>	$\nu(\text{C}=\text{C})$	
	~1745 cm <sup>-1</sup>	$\delta(\text{C}=\text{O})$	

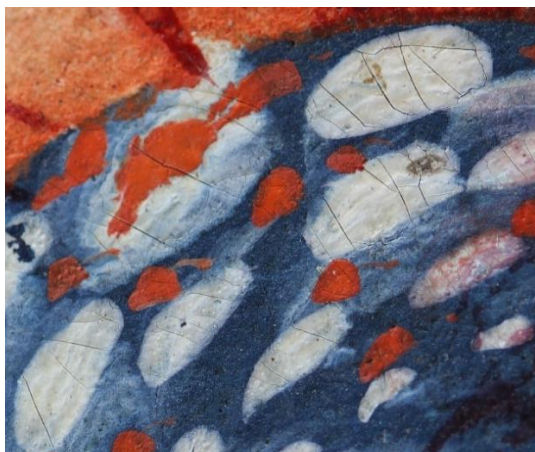
A técnica de pintura utilizada pelo artista para a produção das miniaturas do livro *Rosario\_OP* foi uma técnica mista de têmpera e aquarela, como sugerido em *Breve Tratado de Miniatura*. Essa determinação foi feita a partir da identificação de aglutinantes pertencentes aos grupos proteico, lipídico e dos polissacarídeos por meio da técnica de espalhamento de luz Raman. Os seus espectros são apresentados na Figura 43. No espectro apresentado em (a) foi identificada a cera de abelha (BURGIO; CLARK, 2001), composto que pertence ao grupo dos lipídeos. O grupo dos polissacarídeos é representado pelo espectro (c), com ausência característica de bandas entre 1500 – 1800 cm<sup>-1</sup>.

O espectro (b) corresponde ao grupo proteico e pode ser identificado como sendo a clara de ovo (NEVIN et al., 2007; OSTICIOLO et al., 2008). O pico em 1090 cm<sup>-1</sup> corresponde à respiração do anel aromático, como mostrado na Tabela 20, entretanto, no caso da clara de ovo esse pico também pode ser característico da calcita, composto que foi amplamente encontrado nas amostras analisadas. A casca do ovo é uma fonte rica em calcita (THOMAS et al., 2015) e seu uso foi citado em alguns tratados de pintura com o nome de “*egg-shell white*” e “branco de cascas de ovos” (ANONYMOUS, 1758; SALDANHA, 1814). Desse modo, com exceção da tinta marrom que apresenta associação entre o cálcio e o bário, como já discutido anteriormente, podemos inferir que o carbonato de cálcio usado como pigmento branco no livro *Rosario\_OP* pode ser proveniente dessas cascas.



**Figura 43.** Espectros de espalhamento de luz Raman ( $\lambda = 532 \text{ nm}$ ) dos aglutinantes (a) cera de abelha; (b) proteína e (c) polissacarídeo identificados na amostra AZ2.

Na pintura dos detalhes em branco de uma flor foi observada a ocorrência do craqueamento da miniatura, mostrado na Figura 44. Como discutido no tópico 4.1.2 do Capítulo 4 deste trabalho, esse dano pode ter ocorrido pela preparação dessa tinta branca sem a adição de mel ou açúcar cândi, ou pela feitura de uma têmpera muito concentrada com água de goma.



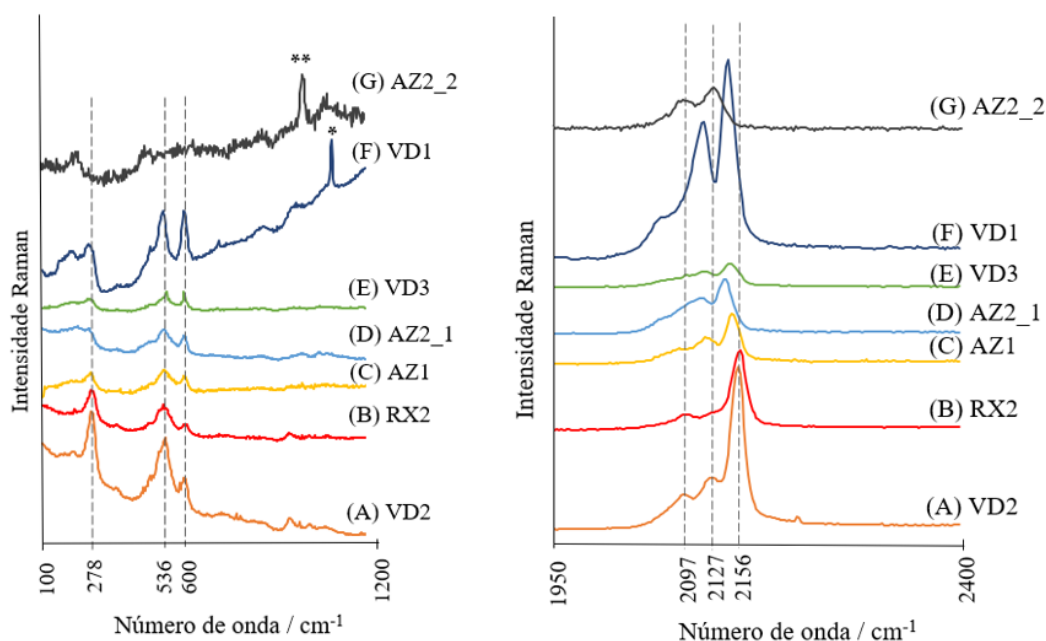
**Figura 44.** Detalhe do craqueamento da pintura de uma flor encontrada na página do Capítulo 22.  
Fonte: autoral.

### 4.3.2 Os prussiatos

Em um dicionário português de 1801, é descrita uma grande classe de prussiatos<sup>11</sup> (TELLES, 1801). Nos espectros de espalhamento de luz Raman das amostras do livro

<sup>11</sup> “Sal formado pela combinação do ácido prússico, ou matéria corante do azul da Prússia, com as diferentes bases. Esse gênero de sais não tinha nome na antiga nomenclatura” (TELLES, 1801, p. 102).

Rosario\_OP foram identificados diferentes compostos pertencentes a essa classe, que são apresentados na Figura 45 e os valores dos seus picos estão contidos na Tabela 21.



**Figura 45.** Espectros de espalhamento de luz Raman ( $\lambda = 532$  nm) dos prússios na região de baixas frequências, a esquerda; e na região de altas frequências, a direita. (A) azul da Prússia solúvel; (B) azul da Prússia insolúvel?; (C) *Berlin green*; (D) e (E) *Na-prussian white*; (F) *Na-prussian white* com banda característica da calcita em  $1090\text{ cm}^{-1}$  marcada com \*; e (G) *Berlin white*.

**Tabela 21.** Número de onda das bandas Raman e atribuições para os espectros dos diferentes prússios encontrados nas amostras analisadas. Laser 532 nm e potência 30-400  $\mu\text{W}$ .

Amostra	Bandas Raman ( $\text{cm}^{-1}$ )	Atribuição e Fórmula	Referência
VD2	278, 536, 600 2097, 2127, 2156	Azul da prússia solúvel $\text{KFe}^{3+}[\text{Fe}^{2+}(\text{CN})_6]_3 \cdot y\text{H}_2\text{O}$	(MORETTI; GERVAIS, 2018)
RX2	275, 528, 603 2098, 2159	Azul da prússia insolúvel? $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	(BELL; CLARK; GIBBS, 1997; CAGGIANI; COSENTINO; MANGONE, 2016)
AZ1	275, 533, 600 2095, 2120, 2150	<i>Berlin green</i> $\{\text{KFe}^{3+}[\text{Fe}^{2+}(\text{CN})_6]\}_x \{\text{Fe}^{3+}[\text{Fe}^{3+}(\text{CN})_6]\}_{1-x}$	(SAMAIN et al., 2013)
AZ2_1	268, 526, 598 2115, 2141	<i>Na-prussian white</i> $\text{Na}_2\text{Fe}^{2+}[\text{Fe}^{2+}(\text{CN})_6] \cdot z\text{H}_2\text{O}$	(PIERNAS-MUÑOZ et al., 2016)
VD3	270, 542, 600 2120, 2147	<i>Na-prussian white</i> $\text{Na}_2\text{Fe}^{2+}[\text{Fe}^{2+}(\text{CN})_6] \cdot z\text{H}_2\text{O}$	(PIERNAS-MUÑOZ et al., 2016)
VD1	273, 528, 600 2070, 2118, 2145	<i>Na-prussian white</i> $\text{Na}_2\text{Fe}^{2+}[\text{Fe}^{2+}(\text{CN})_6] \cdot z\text{H}_2\text{O}$	(PIERNAS-MUÑOZ et al., 2016)
AZ2_2	233, 469, 636, 1000**, 2094, 2129	<i>Berlin white</i> $\text{Fe}_2^{2+}[\text{Fe}^{2+}(\text{CN})_6]$	(SAMAIN et al., 2013)

\*\*Banda não característica do composto.



Pode ser observado que esses encontrados apresentam variação quanto ao estado de oxidação do ferro e quanto ao contra-íon ligado à sua esfera de coordenação, o que irá depender do sal utilizado na fabricação do azul da Prússia ou da “base” misturada a este pigmento, como sugerido por Telles (1801). Devido à faixa de potência do laser utilizada para a obtenção dos espectros, a atribuição dada ao RX2 é incerta, como será discutido mais adiante.

O composto *Berlin green*, encontrado na amostra AZ1, corresponde à forma parcialmente oxidada do azul da Prússia solúvel. Quando ocorre a redução de seus íons férricos é formado o composto *Berlin white*, observado na amostra AZ2. Nessa mesma amostra foi identificado um outro composto, *Na-prussian white*, que também foi encontrado em VD1 e VD3 e é formado a partir da coordenação de íons Na<sup>+</sup> ao *Berlin white* (PIERNAS-MUÑOZ et al., 2016; SAMAIN et al., 2013).

Na literatura podem ser encontradas diversas referências quanto ao uso do azul da Prússia, tanto em sua forma solúvel quanto na forma insolúvel, em manuscritos da religião islâmica e obras portuguesas, japonesas e italianas que datam do séc. XVIII (BARTOLL, 2008; BURGIO et al., 2008; CASTRO et al., 2013; ČECHÁK et al., 2010; FREITAS et al., 2008; GONÇALVES, 2015; MOUNIER et al., 2018; TANEVSKA et al., 2014; VENUTI et al., 2020). O pigmento *Berlin white* foi encontrado como produto da redução do azul da prússia em uma pintura italiana de 1969 (ZUENA et al., 2020), mas não foram encontradas ocorrências do uso dos pigmentos *Berlin green* ou *Na-prussian white* em obras de arte relatadas na literatura. As menções a estes pigmentos normalmente estão relacionadas a estudos teóricos quanto ao desbotamento apresentado pelas tintas (GRANDJEAN; SAMAIN; LONG, 2016; SAMAIN et al., 2013).

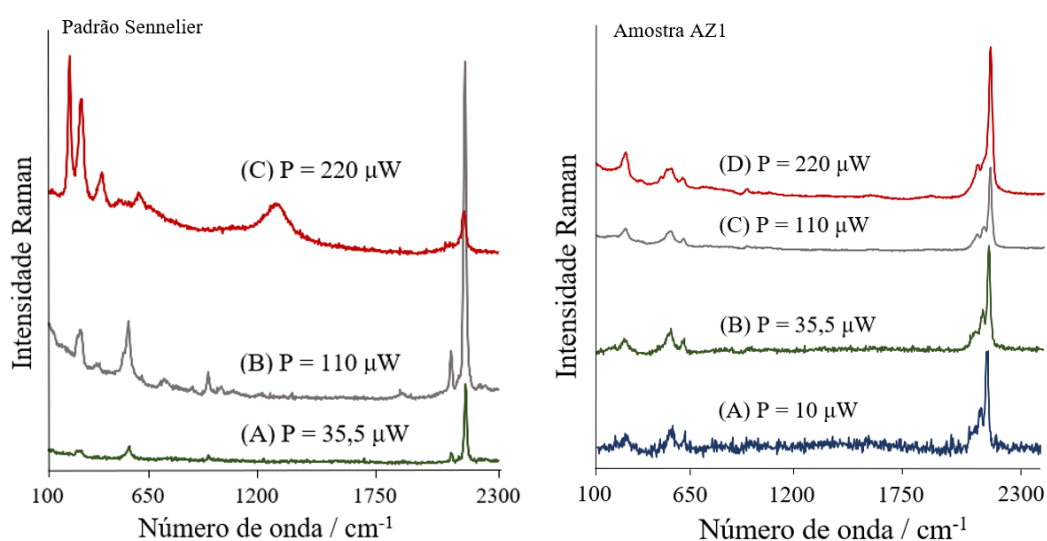
Como sugerido anteriormente, a formação desses prussiatos está associada à utilização de sais neutros, ácidos e básicos nas receitas para produção do azul da Prússia. Na primeira receita publicada para esse pigmento pela *Philosophical Transactions Royal Society* aparecem os compostos “tártaro cru”, “nitro cru” e “alúmen cru” (WOODWARD, 1724). De forma análoga, em receitas posteriores publicadas nos antigos tratados de pintura são encontrados os seguintes sais que podem ser fonte de íons K<sup>+</sup> ou Na<sup>+</sup>: “nitro”, “tártaro cru”, “alcali” e “alúmen”. As fórmulas químicas associadas a cada composto citado estão apresentadas na Tabela 22.

**Tabela 22.** Sais citados em antigas receitas para produção do pigmento azul da Prússia.

Sais	Nome correspondente*	Fórmula	Referência
Tártaro cru	Tartarato ácido de potássio	$KC_4H_5O_6$	(WOODWARD, 1724)
Nitro cru	Salitre	$KNO_3$	
Alúmen cru	Alúmen	$KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$	
Nitro	Salitre	$KNO_3$	(ANONYMOUS, 1794)
Tártaro cru	Tartarato ácido de potássio	$KC_4H_5O_6$	
Alcali	Carbonato básico de sódio ou de potássio	$Na_2CO_3$ ou $K_2CO_3$	(SALDANHA, 1814)
Alúmen	Alúmen	$KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$	(ANONYMOUS, 1758)

\* (TELLES, 1801).

As posições das bandas observadas nos espectros de espalhamento de luz Raman para o azul da Prússia podem variar ligeiramente com o comprimento de onda e a potência do laser utilizado (MORETTI; GERVAIS, 2018). Desta forma, para uma atribuição correta dos prussiatos identificados, foi analisado o comportamento em relação ao aumento da potência do laser de uma amostra do pigmento azul de Prússia encontrado no mercado de materiais artísticos. A amostra comercial escolhida foi a da marca Sennelier, que corresponde ao azul da Prússia insolúvel ( $Fe_4[Fe(CN)_6]_3$ ). Esse mesmo estudo variando a potência do laser foi realizado em um cristal encontrado na amostra AZ1, identificado neste trabalho como sendo a variedade azul da Prússia solúvel ( $KFe^{3+}[Fe^{2+}(CN)_6]_3$ ). A comparação feita entre essas duas amostras é mostrada na Figura 43 e os valores de cada banda em relação à potência do laser estão contidos na Tabela 23.



**Figura 46.** Espectros de espalhamento de luz Raman ( $\lambda = 532$  nm) em diferentes potências de laser. À esquerda: azul da Prússia insolúvel padrão Sennelier. À direita: azul da Prússia solúvel na amostra AZ1.

**Tabela 23.** Número de onda das bandas Raman para os espectros de azul da Prússia padrão Sennelier e da amostra AZ1 em diferentes potências de laser ( $\lambda=532$  nm, verde).

Potência do laser ( $\mu\text{W}$ )	Padrão Sennelier ( $\text{cm}^{-1}$ )	Amostra AZ1 ( $\text{cm}^{-1}$ )
10	-	268, 539, 608, 2092, 2126, 2155
35,5	275, 540, 2097, 2160	274, 536, 607, 2097, 2128, 2156
110	277*, 375, 537*, 727, 953, 1016, 2095*, 2157*	278, 533, 607, 2096, 2127, 2156
220	208, 281, 394, 491, 593, 1296, 2152*	278, 537, 601, 2099, 2157

\*Picos característicos do pigmento azul da Prússia.

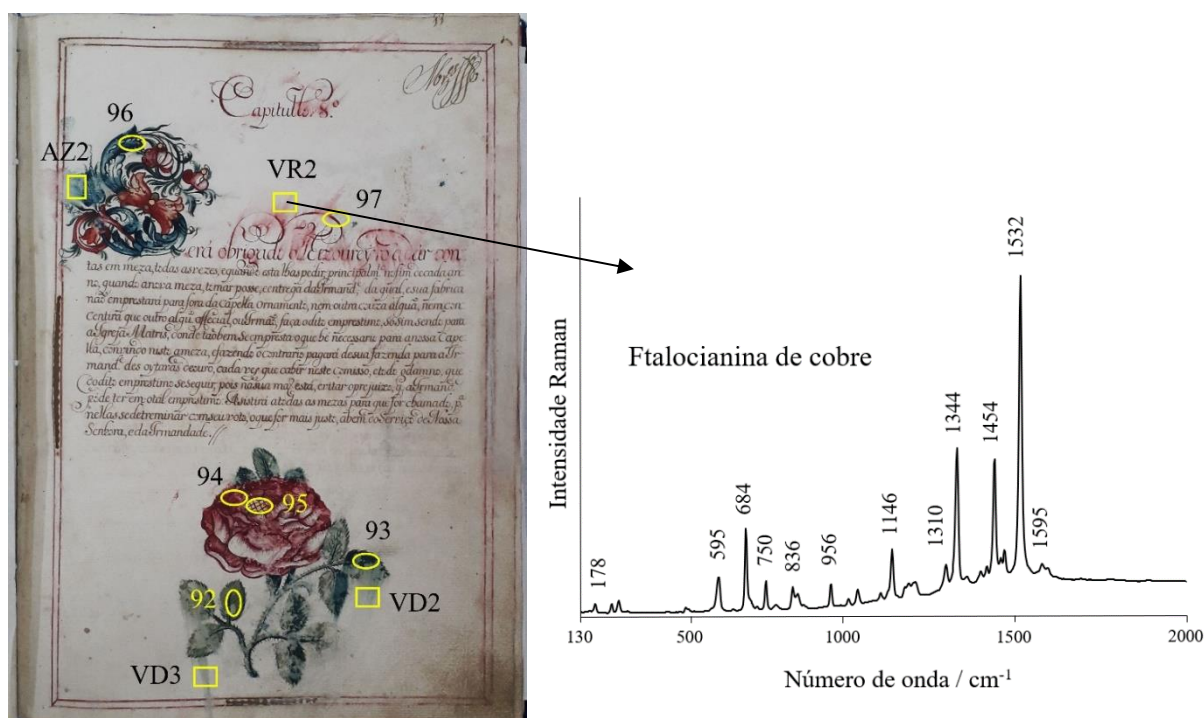
Analisando os espectros correspondentes ao azul da Prússia padrão Sennelier, pode-se observar sua alta sensibilidade em relação à potência do laser. A partir de  $110 \mu\text{W}$  são observadas bandas de intensidade média que não são características desse pigmento, ao passo que o espectro C indica a degradação do azul da Prússia e a formação de óxidos de ferro. Em contrapartida, os espectros obtidos a partir da amostra AZ1 apresentaram uma maior estabilidade frente ao aumento da potência do laser.

A partir da Figura 46 e da Tabela 23, nota-se que apenas no espectro D, da amostra AZ1, houve uma mudança significativa com o desaparecimento da banda em  $2129 \text{ cm}^{-1}$ . Esse fato faz com que o espectro D apresente uma similaridade com o espectro do padrão de azul da Prússia insolúvel (Figura 46, espectro A), visto que o que diferencia esses dois compostos é uma banda em  $\sim 2123 \text{ cm}^{-1}$  correspondente ao estiramento  $\nu(\text{CN})$  (BELL; CLARK; GIBBS, 1997; CAGGIANI; COSENTINO; MANGONE, 2016; MORETTI; GERVAIS, 2018). Desse modo, para as suas diferenciações exatas é viável utilizar um laser com potência menor ou igual a  $110 \mu\text{W}$  para  $\lambda=532$  nm.

Apesar de nesse caso não ter sido observada uma variação significativa nos valores das bandas principais do azul da Prússia correspondentes à amostra AZ1 (Tabela 23), estudos sugerem que o aumento da potência do laser apresenta influência direta no deslocamento para menores frequências da banda mais intensa do azul da Prússia (MORETTI; GERVAIS, 2018). Essa situação foi percebida nas medidas feitas na amostra padrão, com a degradação do pigmento. Para evitar essa situação, em um estudo realizado por Moretti e Gervais (2018) foi delimitada uma faixa de potência segura de  $5\text{--}60 \mu\text{W}$  que se aplica a lasers de comprimentos de onda 514, 633 e 785 nm.

### 4.3.3 Índicio de restauração

A página do livro de compromisso referente ao capítulo 8, mostrada na Figura 47, é a única que apresenta suas miniaturas danificadas com borrões de tinta. Algumas amostras foram retiradas dessa página para análise por espalhamento de luz Raman, como a amostra AZ2, VD2, VD3 e VR2, marcadas com um quadrado na figura. Na amostra VR2 foi encontrado um composto que se mostrou discrepante do que comumente era usado no século XVIII, que foi identificado como sendo o azul de ftalocianina, uma ftalocianina de cobre (CAGGIANI; COSENTINO; MANGONE, 2016).



**Figura 47.** Capítulo 8 do livro Rosario\_OP. Os quadrados se referem aos locais onde foram retiradas amostras para análise por espalhamento de luz Raman. Elipses se referem aos locais de medidas de EDXRF. À direita, espectro de espalhamento de luz Raman ( $\lambda = 532$  nm) do azul de ftalocianina.

Fonte: autoral.

A identificação desse pigmento é um forte indício de que houve uma possível tentativa de restauração das miniaturas presentes na referida página, pois o uso do azul de ftalocianina em obras de arte e do patrimônio histórico só se deu a partir do século XX, quando este composto foi sintetizado (DAHLEN, 1939; LOMAX, 2005). A obtenção de espectros por espalhamento de luz Raman (Figuras A.33 e A.34 do apêndice) que apresentam similaridades com aglutinantes acrílicos também corroboram com a ideia de ter sido realizada uma restauração dessas miniaturas.

Além disso, o azul de ftalocianina presente na amostra vermelha, VR2, representa uma impureza dessa amostra específica. Podemos ver na figura acima que à esquerda do local de onde essa amostra foi retirada existe a miniatura de uma capitular que apresenta uma grande quantidade de cor azul. Isto pode sugerir que provavelmente essa capitular representa um ponto (ou um dos pontos) de restauro dessa página, de modo que pode-se inferir que o pigmento azul de ftalocianina esteja presente nessa capitular e tenha sido arrastado para o local da amostra VR2.

## 5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Neste trabalho foram realizadas análises históricas documentais de oito tratados de pintura dos séculos XV a XVIII a fim de obtermos informações a respeito das técnicas de pintura de miniatura realizados nesta delimitação temporal. As informações descritas nessas fontes bibliográficas puderam ser examinadas na prática a partir das análises físicas realizadas no livro de compromisso da Irmandade de N. S. do Rosário dos Pretos de Vila Rica, datado de 1750. A conexão estabelecida entre as análises históricas documentais dos tratados de pintura e as análises científicas do livro de compromisso proporcionou uma rica discussão dos resultados encontrados, evidenciando a relevância de estudos multidisciplinares envolvendo as áreas de Conservação e Restauração de Bens do Patrimônio Cultural, História Material, História da Arte e Ciências Exatas.

As informações fornecidas pelos tratados de pintura são muitas vezes ambíguas e pouco específicas, de modo que um estudo aprofundado desses documentos é de grande importância. Apesar de muitas vezes um mesmo pigmento ser referido com nomes distintos, foram encontradas similaridades entre as receitas presentes em tratados contemporâneos e entre tratados de mesma origem geográfica. A grande polissemia em torno da nomenclatura dos materiais citados nos tratados evidenciou a importância da leitura e interpretação desses manuscritos, a fim de identificar esses compostos a partir de suas características físico-químicas e métodos de obtenção. Algumas tentativas de atribuições entre os nomes que aparecem nos tratados de pintura e as suas correspondências químicas ainda são inexatas, como em relação aos termos cinzas azuis, cinzas de verde, *giallorino*, massicote e maquim.

O grande desenvolvimento que a Ciência e a Química apresentaram a partir do século XVII influenciou também a área artística, o que pôde ser notado a partir da linguagem empregada nos tratados *The Handmaid to the Arts Teaching, Segredos Necessarios...* e *Breve Tratado de Miniatura*, escritos no século XVIII. Desse modo, além dos materiais colorantes citados serem principalmente de origem animal, vegetal ou mineral, algumas receitas indicavam

metodologias de síntese de pigmentos como o azul da Prússia e a azurita, que se davam em condições rudimentares e pouco controladas.

A análise elementar por EDXRF confirmou a presença de douramentos com folha de ouro, latão em concha e prata na ornamentação das miniaturas presentes no Livro de Compromisso estudado neste trabalho. Os douramentos em latão identificados justificam a ocorrência de áreas esverdeadas no verso desses locais, o que é devido à migração de íons cobre da liga metálica para o interior das fibras do papel. O cobre também parece ter sido a causa de perdas de suporte junto às margens dos fólhos, no entanto não foi possível determinar a sua proveniência. A análise das tintas presentes nos textos do compromisso possibilitou inferir a utilização de duas tintas, uma sendo a tinta ferrogálica (utilizada para a redação do conteúdo do estatuto) e outra à base de vermelhão (empregada na primeira linha de cada capítulo). Os aglutinantes encontrados durante as análises por espalhamento de luz Raman foram classificados como sendo de origem lipídica, polissacarídica e proteica, caracterizando o uso de uma técnica mista de têmpera e aquarela.

Para a análise dos materiais colorantes foram utilizadas as técnicas de EDXRF e espalhamento de luz Raman de forma complementar, tendo sido determinado que as miniaturas foram pintadas com diversos materiais colorantes usados em diferentes camadas de tintas, detalhes e sombreamentos. A cor azul, que apresenta grande destaque no livro Rosario\_OP, foi identificada como sendo uma mistura entre azurita, índigo e prussiatos. Já a cor verde foi obtida a partir dessa mistura de compostos azuis e pigmentos amarelos (ocres de ferro). Outros compostos identificados no livro foram vermelhão, calcita, negros de carbono, grafite, carbonato de chumbo, barita, óxidos de titânio, argilas, sílica, whewellita e compostos orgânicos. A identificação do pigmento azul de ftalocianina é um indício de que o manuscrito estudado foi submetido a uma restauração das suas miniaturas, pois esse pigmento só foi sintetizado no século XX e por isso não é descrito nos tratados de pintura estudados.

Desse modo, neste trabalho foi possível constatar que a composição das tintas e as técnicas utilizadas para as pinturas de miniatura do livro Rosario\_OP estão de acordo com as receitas indicadas nos oito tratados de pintura analisados. Não foi possível inferir um único tratado que tenha norteado o trabalho do artífice para a ornamentação deste livro. No entanto, fica evidente que essa pessoa possuía conhecimentos práticos de preparo e mistura de materiais colorantes, douramento, sombreamento, composição e, assim, dominava a técnica de pintura em miniatura. Apesar de ainda ser um desafio para muitos estudiosos, o estudo de artefatos materiais que compõem o patrimônio cultural com uma abordagem multidisciplinar é de grande importância. As análises envolvendo conhecimentos históricos, químicos, físicos, bioquímicos

e geográficos, como o realizado neste trabalho, possibilitou sugerir diferentes hipóteses para explicar os resultados encontrados, o que não seria possível caso apenas uma perspectiva tivesse sido utilizada.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AHN, Kyujin; HARTL, Andreas; HOFMANN, Christa; HENNIGES, Ute; POTTHAST, Antje. Investigation of the stabilization of verdigris-containing rag paper by wet chemical treatments. **Heritage Science**, [S. l.], v. 2, n. 1, p. 1–14, 2014. DOI: 10.1186/2050-7445-2-12.
- ALMADA, Márcia. **Livros Manuscritos Iluminados na Era Moderna: compromissos de Irmandades mineiras, século XVIII**. 2006. Universidade Federal de Minas Gerais, [S. l.], 2006.
- ANONYMOUS. **The handmaid to the arts teaching**. London: J. Nourse, 1758.
- ANONYMOUS. **Segredos necesarios para os officios, artes, e manufacturas, e para muitos objetos sobre a economia domestica**. Tomo 2 ed. Lisboa: Offic. de Simão Thadeo Ferreira, 1794.
- AVILA, Cristina; GOMES, Maria do Carmo Andrade. O negro no barrco mineiro: o caso da Igreja do Rosário de Ouro Preto. **Revista do Departamento de História**, [S. l.], n. 6, p. 69–76, 1988.
- BANIK, G.; STACHELBERGER, H.; WÄCHTER, O. Investigation of the destructive action of copper pigments on paper and consequences for conservation. **Studies in Conservation**, [S. l.], v. 27, n. April, p. 75–78, 1982. DOI: 10.1179/sic.1982.27.Supplement-1.75.
- BANIK, Gerhard. Discoloration of Green Copper Pigments in Manuscripts and Works of Graphic Art. **Restaurator**, [S. l.], v. 10, n. 2, p. 61–73, 1989. DOI: 10.1515/rest.1989.10.2.61.
- 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.
- BELL, Ian M.; CLARK, Robin J. H.; GIBBS, Peter J. Raman spectroscopic library of natural and synthetic pigments (pre-~ 1850 AD). **Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, [S. l.], v. 53, n. 12, p. 2159–2179, 1997. DOI: 10.1016/S1386-1425(97)00140-6.
- BELOKONEVA, E. L.; GUBINA, Y. K.; FORSYTH, J. B. The charge density distribution and antiferromagnetic properties of azurite  $\text{Cu}_3[\text{CO}_3]_2(\text{OH})_2$ . **Physics and Chemistry of Minerals**, [S. l.], v. 28, n. 7, p. 498–507, 2001. DOI: 10.1007/s002690100176.
- BERGMANN, Uwe; KNOX, Keith T. Pseudo-color enhanced x-ray fluorescence imaging of the Archimedes Palimpsest. In: DOCUMENT RECOGNITION AND RETRIEVAL XVI 2009, San Jose, CA, USA. **Anais [...]**. San Jose, CA, USA p. 724702-1-724702-13. DOI: 10.1117/12.806053.
- BERTHOLLET, Claude-Louis. **Eléments de l'Art de la Teinture**. Paris: Chez Firmin Didot, 1791. a.
- BERTHOLLET, Claude-Louis. **Elements of the Art of Dyeing**. v. 1 ed. London: Stephen Couchman, 1791. b.
- 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. 1–12, 2019. DOI: 10.1186/s40494-019-0291-9. Disponível em: <https://doi.org/10.1186/s40494-019-0291-9>.
- BICCHIERI, Marina; MONTI, Michela; PIANTANIDA, Giovanna; SODO, Armida. All that is iron-ink is not always iron-gall! **Journal of Raman Spectroscopy**, [S. l.], v. 39, n. 8 SPEC.



ISS., p. 1074–1078, 2008. DOI: 10.1002/jrs.1995.

BIKIARIS, D.; DANILIA, Sister; SOTIROPOULOU, S.; KATSIMBIRI, O.; PAVLIDOU, E.; MOUTSATSOU, A. P.; CHRYSSOULAKIS, Y. Ochre-differentiation through micro-Raman and micro-FTIR spectroscopies: Application on wall paintings at Meteora and Mount Athos, Greece. **Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, [S. l.], v. 56, n. 1, p. 3–18, 2000. DOI: 10.1016/S1386-1425(99)00134-1.

BLUTEAU, Rafael. **Dicionário da língua portuguesa. Modificado por Antonio de Moraes Silva**. Lisboa: Oficina de Simão Thaddeo Ferreira, 1789. v. Tomo I e I

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.

BRILL, Thomas B. **Light: its interaction with art and antiquities**. New York: Plenum Press, 1980.

BRONOWSKI, Jacob. **A escalada do homem**. [s.l.] : Martins Fontes/Editora Universidade de Brasília, 1979.

BURGIO, Lucia; CLARK, Robin J. H. Library of FT-Raman spectra of pigments, minerals, pigment media and varnishes, and supplement to existing library of Raman spectra of pigments with visible excitation. **Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, [S. l.], v. 57, n. 7, p. 1491–1521, 2001. DOI: 10.1016/S1386-1425(00)00495-9.

BURGIO, Lucia; CLARK, Robin J. H.; MURALHA, Vânia S. F.; STANLEY, Tim. Pigment analysis by Raman microscopy of the non-figurative illumination in 16th- to 18th-century Islamic manuscripts. **Journal of Raman Spectroscopy**, [S. l.], v. 38, n. April, p. 1538–1553, 2008. DOI: 10.1002/jrs.

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.

CALDEIRA, C. Lima; DANTAS, M. S. S.; MÜLLER, K.; CIMINELLI, V. Identificação de óxi-hidróxidos de ferro através de espectroscopia micro-raman. In: XXI ENTMME 2005, Natal, RN. **Anais [...]**. Natal, RN p. 47–54.

CARIATI, Franco; RAMPAZZI, Laura; TONIOLO, Lucia; POZZI, Andrea. Calcium Oxalate Films on Stone Surfaces: Experimental Assessment of the Chemical Formation. **Studies in Conservation**, [S. l.], v. 45, n. 3, p. 180–188, 2000. DOI: 10.2307/1506764.

CASTRO, Kepa; KNUUTINEN, Ulla; VALLEJUELO, Silvia Fdez Ortiz De; IRAZOLA, Mireia; MADARIAGA, Juan Manuel. Finnish wallpaper pigments in the 18th-19th century: Presence of  $KFe_3(CrO_4)_2(OH)_6$  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.

ČECHÁK, Tomáš; TROJEK, Tomáš; MUSÍLEK, Ladislav; PAULUSOVÁ, Hana. Application of X-ray fluorescence in investigations of Bohemian historical manuscripts. **Applied Radiation and Isotopes**, [S. l.], v. 68, n. 4–5, p. 875–878, 2010. DOI: 10.1016/j.apradiso.2009.10.039.

CENNINI, Cennino; THOMPSON, Daniel. **The Craftsman's Handbook: "Il Libro dell'Arte"**. New York: Dover Publications, INC, 1954.

- CIANCIARULO, Adriana Quilici Barreto. **Materiais usados como pigmento no período colonial Brasileiro**. 2014. Pontifícia Universidade Católica de São Paulo, [S. l.], 2014.
- 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. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.culher.2019.12.003>.
- CORRÊA, Valdriana; KERN, Daniela P. M. Azul na história da arte. **Revista Seminário de História da Arte**, [S. l.], v. 01, n. 7, p. 1–31, 2018.
- COSTA, Walmira. **Compromissos de Irmandades mineiras: técnicas, materiais e artífices (1708-1815)**. 2016. Universidade Federal de Minas Gerais, [S. l.], 2016.
- CRUZ, António João. A cor e a substância: sobre alguns pigmentos mencionados em antigos tratados portugueses de pintura-pigmentos amarelos. **ARTIS-Revista do Instituto de História da Arte da ...**, [S. l.], v. 6, n. 2005, p. 139–160, 2007. a.
- CRUZ, António João. **As Cores dos Artistas: História e Ciência dos Pigmentos Utilizados em Pintura**. 1. ed. Lisboa: Apenas Livros Lda., 2004.
- CRUZ, António João. Pigmentos e corantes das obras de arte em Portugal, no início do século XVII, segundo o tratado de pintura de Filipe Nunes. **Conservar património**, [S. l.], n. 6, p. 39–51, 2007. b.
- DAHLEN, Miles A. The phthalocyanines: a new class of synthetic pigments and dyes. **Industrial and Engineering Chemistry**, [S. l.], v. 31, n. 7, p. 839–847, 1939. DOI: 10.1021/ie50355a012.
- DAPSON, R. W.; BAIN, C. L. Brazilwood, sappanwood, brazilin and the red dye brazilin: From textile dyeing and folk medicine to biological staining and musical instruments. **Biotechnic and Histochemistry**, [S. l.], v. 90, n. 6, p. 401–423, 2015. DOI: 10.3109/10520295.2015.1021381.
- EASTAUGH, Nicholas; WALSH, Valentine; CHAPLIN, Tracey; SIDDALL, Ruth. **The Pigment Compendium**. 1. ed. Oxford: Elsevier, 2004.
- EL BAKKALI, A.; LAMHASNI, T.; HADDAD, M.; AIT LYAZIDI, S.; SANCHEZ-CORTES, S.; DEL PUERTO NEVADO, E. Non-invasive micro Raman, SERS and visible reflectance analyses of coloring materials in ancient Moroccan Islamic manuscripts. **Journal of Raman Spectroscopy**, [S. l.], v. 44, n. 1, p. 114–120, 2013. DOI: 10.1002/jrs.4154.
- FARIA, Dalva Lúcia A. De; LOPES, Francisco N.; SOUZA, Luiz Antônio Cruz; BRANCO, Helena David de Oliveira Castello. Análise de pinturas rupestres do abrigo do Janelão (Minas Gerais) por microscopia Raman. **Química Nova**, [S. l.], v. 34, n. 8, p. 1358–1364, 2011.
- FELLER, Robert L. **Artists' Pigments**. v. 1 ed. London, NY: National Gallery of Art, Archetype Publications, 2012. DOI: 10.2307/3179793.
- FIGUEIREDO, Manuel Andrade De. **Nova Escola para aprender a ler, escrever e contar**. Lisboa: Officina de Bernardo da Costa de Carvalho, 1722.
- FITZHUGH, Elisabeth West. **Artists' Pigments**. v. 3 ed. London, NY: National Gallery of Art, Archetype Publications, 2012.
- FRAUSTO-REYES, Claudio; LOZA-CORNEJO, Sofia; TERRAZAS, Tania; DE LA LUZ MIRANDA-BELTRÁN, María; APARICIO-FERNÁNDEZ, Xóchitl; LÓPEZ-MACÍ, Brenda M.; MORALES-MARTÍNEZ, Sandra E.; ORTIZ-MORALES, Martín. Raman spectroscopy study of calcium oxalate extracted from cacti stems. **Applied Spectroscopy**, [S. l.], v. 68, n.

11, p. 1260–1265, 2014. DOI: 10.1366/14-07485.

FREITAS, Ana; CLARO, Ana; JOÃO, Maria; CASANOVA, Conceição; MOURA, Laura. Study of a Portuguese 18th century manuscript : “Relaçam das madeiras descriptas , que se comprehendem no termo da villa de Caxoeira”. *In: 3º SYMPOSIUM OF THE ART TECHNOLOGICAL SOURCE RESEARCH WORKING GROUP 2008, Anais [...].* [s.l.: s.n.] p. 1–7.

GETTENS, Rutherford J.; STOUT, George L. **Painting Materials: a short encyclopaedia.** New York: Dover Publications, INC, 1966.

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

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.

**Graphite.** 2000. Disponível em: <https://www.mindat.org/min-1740.html>. Acesso em: 8 mar. 2021.

GUELI, Anna M.; BONFIGLIO, Guido; PASQUALE, Stefania; TROJA, Sebastiano O. Effect of particle size on pigments colour. **Color Research and Application**, [S. l.], v. 42, n. 2, p. 236–243, 2017. DOI: 10.1002/col.22062.

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. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.vibspec.2013.09.007>.

HALLIDAY, David; RESNICK, Robert; WALKER, Jearl. **Fundamentos de física: óptica e física moderna. v. 4.** 9. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2012.

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

HENDRY, Robin Findlay. Lavoisier and Mendeleev on the elements. **Foundations of Chemistry**, [S. l.], v. 7, n. 1, p. 31–48, 2005. DOI: 10.1023/B:FOCH.0000042886.65679.4e.

HERBST, Willy; HUNGER, Klaus. **Industrial Organic Pigments: production, properties, applications.** 3. ed. Frankfurt: Wiley-VCH, 2004. DOI: 10.1002/3527602429.ch5.

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. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ica.2019.119407>.

IPHAN. **Igreja de Nossa Senhora do Rosário (Ouro Preto, MG).** [s.d.]. Disponível em: [http://portal.iphan.gov.br/ans.net/tema\\_consulta.asp?Linha=tc\\_belas.gif&Cod=1375](http://portal.iphan.gov.br/ans.net/tema_consulta.asp?Linha=tc_belas.gif&Cod=1375). Acesso em: 4 mar. 2021.

IPHAN. Portaria N° 312, de 20 de outubro de 2010. Dispõe sobre os critérios para a preservação do Conjunto Arquitetônico e Urbanístico de Ouro Preto em Minas Gerais e regulamenta as intervenções nessa área protegida em nível federal. Brasil, 2010. p. 1–24. Disponível em:

[http://portal.iphan.gov.br/uploads/legislacao/Portaria\\_n\\_312\\_de\\_20\\_de\\_outubro\\_de\\_2010.pdf](http://portal.iphan.gov.br/uploads/legislacao/Portaria_n_312_de_20_de_outubro_de_2010.pdf)  
. Acesso 4 mar. 2021.

ISENMANN, Armin Franz. **Corantes**. 1. ed. Timóteo, MG: [s. l.], 2013.

JANSSENS, K. et al. Use of Microscopic XRF for Non-destructive Analysis in Art and Archaeometry. **X-Ray Spectrometry**, [S. l.], v. 29, n. 1, p. 73–91, 2000. DOI: 10.1002/(SICI)1097-4539(200001/02)29:1<73::AID-XRS416>3.0.CO;2-M.

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

KLEIN, Cernelis; DUTROW, Barbara. **Manual de Ciência dos Minerais**. 23. ed. Porto Alegre: Bookman, 2012.

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.

KOURIL, M.; JINDROVA, E.; JAMBOROVA, T.; STOULIL, J.; DERNOVSKOVA, J. Contribution of protein and polysaccharide binders to corrosion of gold-imitating brass in illuminated manuscripts. **Materials and Corrosion**, [S. l.], v. 67, n. 2, p. 130–140, 2016. DOI: 10.1002/maco.201408169.

KRISHNAN, Kariamanikkam S. The Raman effect in crystals. **Nature**, [S. l.], v. 122, n. 3074, p. 477–478, 1928. DOI: 10.1038/122477a0.

LAGORIO, María Gabriela. Why do marbles become paler on grinding? Reflectance, spectroscopy, color, and particle size. **Journal of Chemical Education**, [S. l.], v. 81, n. 11, p. 1607–1611, 2004. DOI: 10.1021/ed081p1607.

LEE, P. C.; MEISEL, D. Adsorption and surface-enhanced Raman of dyes on silver and gold sols. **Journal of Physical Chemistry**, [S. l.], v. 86, n. 17, p. 3391–3395, 1982. DOI: 10.1021/j100214a025.

LEVER, Alfred B. P. **Inorganic electronic spectroscopy**. [s.l.] : Elsevier Publishing Company, 1968.

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.

LOMAX, Suzanne Quillen. Phthalocyanine and quinacridone pigments: their history, properties and use. **Studies in Conservation**, [S. l.], v. 50:sup1, n. 6, p. 19–29, 2005. DOI: 10.1179/sic.2005.50.Supplement-1.19.

LOPES, Luís Seabra. A cultura da medição em Portugal ao longo da história. **Educação e Matemática**, [S. l.], n. 84, p. 42–48, 2005.

MADELUNG, Otfried. **Semiconductors: Data Handbook**. 3. ed. [s.l.] : Springer, 2004. DOI: 10.1007/978-3-642-18865-7.

MAIRINGER, Franz; BANIK, Gerhard; STACHELBERGER, Herbert; VENDL, Alfred; PONAHL, Johann. The destruction of paper by green copper pigments, demonstrated by a

- sample of chinese wallpaper. **Studies in Conservation**, [S. l.], v. 25, p. 180–185, 1980. DOI: 10.1179/sic.1980.25.Supplement-1.180.
- MELO, Cristina Silveira; CAMPOS, Aline Santos; AMARAL, Elizama. Arquitetura Afro-Brasileira: análise da cultura para a arquitetura nas igrejas Nossa Senhora do Rosário dos Homens Pretos (Salvador-BA, Ouro Preto-MG). **Anais do VIII Seminário Internacional de Integração Étnico-Racial**, [S. l.], v. 8, n. 1, p. 33–42, 2020. Disponível em: [https://ojs.eniac.com.br/index.php/Anais\\_Sem\\_Int\\_Etn\\_Racial/article/view/725](https://ojs.eniac.com.br/index.php/Anais_Sem_Int_Etn_Racial/article/view/725).
- MELO, J. Seixas De; MELO, M. J.; CLARO, Ana. As Moléculas da Cor na Arte e na Natureza. **Boletim da Sociedade Portuguesa de Química**, [S. l.], v. 101, p. 44–55, 2006. Disponível em: [http://www.spq.pt/boletim/boletim\\_view.asp?nr=101](http://www.spq.pt/boletim/boletim_view.asp?nr=101).
- MEISSLER, Gary L.; FISCHER, Paul J.; TARR, Donald A. **Inorganic chemistry**. 5. ed. [s.l.] : Pearson, 2014.
- MONTEIRO, Patrícia; CRUZ, António João. Breve Tratado de Iluminação composto por um religioso da Ordem de Cristo. **The Materials of the Image. As Matérias da Imagem**, [S. l.], p. 237–286, 2010.
- 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.
- NABAIS, P. et al. A 1000-year-old mystery solved: Unlocking the molecular structure for the medieval blue from *Chrozophora tinctoria*, also known as *folium*. **Science Advances**, [S. l.], v. 6, n. 16, p. 1–9, 2020. DOI: 10.1126/sciadv.aaz7772.
- NASSAU, Kurt. The origins of color in minerals. **American Mineralogist**, [S. l.], v. 63, p. 219–229, 1978. Disponível em: [www.minsocam.org/msa/collectors\\_corner/arc/color.htm](http://www.minsocam.org/msa/collectors_corner/arc/color.htm).
- NASSAU, Kurt. The causes of color. **Scientific American**, [S. l.], v. 243, n. 4, p. 124–154, 1980. DOI: 10.1038/scientificamerican1080-124.
- NASSAU, Kurt. **Color for Science, Art and Technology**. Amsterdam: Elsevier Science B.V., 1998.
- NEVIN, Austin; OSTICOLI, Iacopo; ANGLOS, Demetrios; BURNSTOCK, Aviva; CATHER, Sharon; CASTELLUCCI, Emilio. Raman spectra of proteinaceous materials used in paintings: A multivariate analytical approach for classification and identification. **Analytical Chemistry**, [S. l.], v. 79, n. 16, p. 6143–6151, 2007. DOI: 10.1021/ac070373j.
- NUNES, Philippe. **Arte da Pintura, symmetria, e perspectiva**. Lisboa: [s. l.], 1615.
- OLIVEIRA, Myriam A. Ribeiro De; CAMPOS, Adalgisa Arantes. **Barroco e Rococó nas Igrejas de Ouro Preto e Mariana**. Brasília, DF: Iphan / Programa Monumenta, 2010. v. 1
- ORNA, Mary Virginia. Chemistry and artists' colors: Part III. Preparation and properties of artists' pigments. **Journal of Chemical Education**, [S. l.], v. 57, n. 4, p. 267–269, 1980. a. DOI: 10.1021/ed057p267.
- ORNA, Mary Virginia. Chemistry and artists' colors. Part II, Structural features of colored compounds. **Journal of chemical education**, [S. l.], v. 57, n. 4, p. 264–267, 1980. b.

- OSTICIOLO, Iacopo; NEVIN, Austin; ANGLOS, Demetrios; BURNSTOCK, Aviva; CATHER, Sharin; BECUCCI, Maurizio; FOTAKIS, Costas; CASTELLUCCI, Emilio. Micro-Raman and fluorescence spectroscopy for the assessment of the effects of the exposure to light on films of egg white and egg yolk. **Journal of Raman Spectroscopy**, [S. l.], v. 39, p. 307–313, 2008. DOI: 10.1002/jrs.1915. Disponível em: [http://dx.doi.org/10.1002/jrs.1902%5Cnhttp://onlinelibrary.wiley.com/store/10.1002/jrs.1902/asset/1902\\_ftp.pdf?v=1&t=h2ddhr1g&s=77a1c3920a3ac3b4f0c58c3364221f79efd0cf32%5CnC:/Vasili/Laboratory/Articles/studyplasma.Data/PDF//Kiefer-2007-Recent Advances in](http://dx.doi.org/10.1002/jrs.1902%5Cnhttp://onlinelibrary.wiley.com/store/10.1002/jrs.1902/asset/1902_ftp.pdf?v=1&t=h2ddhr1g&s=77a1c3920a3ac3b4f0c58c3364221f79efd0cf32%5CnC:/Vasili/Laboratory/Articles/studyplasma.Data/PDF//Kiefer-2007-Recent Advances in).
- PAPAVERO, Nelson. **Menções ao “Pau-Brasil” do Velho e do Novo Mundos em Fontes Portuguesas dos Séculos XV, XVI e XVII**. 2016. Universidade de São Paulo, [S. l.], 2016. DOI: 10.11606/9788575062807.
- 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. Disponível em: <https://proceedings.science/rasbq-2020/papers/analise-por-edxrf-de-pergaminho-do-seculo-xviii--ferramenta-para-a-conservacao-e-restauracao-do-documento>.
- PAUCHARD, Ludovic; GIORGIUTTI-DAUPHINÉ, Frédérique. Craquelures and pictorial matter. **Journal of Cultural Heritage**, [S. l.], v. 46, p. 361–373, 2020. DOI: 10.1016/j.culher.2020.08.007. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.culher.2020.08.007>.
- PEREIRA, Felipe Lopes Porto. **Confecção e análise por XRF de protótipos com douramento aquoso e policromia**. 2014. Relatório Final de Bolsa “Jovens Talentos para a Ciência”, CNPQ, [S. l.], 2014.
- 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.
- PINZARI, Flavia; ZOTTI, Mirca; DE MICO, Antonella; CALVINI, Paolo. Biodegradation of inorganic components in paper documents: Formation of calcium oxalate crystals as a consequence of *Aspergillus terreus* Thom growth. **International Biodeterioration and Biodegradation**, [S. l.], v. 64, n. 6, p. 499–505, 2010. DOI: 10.1016/j.ibiod.2010.06.001. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.ibiod.2010.06.001>.
- RADDATZ-MOTA, Denise; PÉREZ-FLORES, Laura J.; CARRARI, Fernando; MENDOZA-ESPINOZA, José A.; DE LEÓN-SÁNCHEZ, Fernando Díaz; PINZÓN-LÓPEZ, Luis L.; GODOY-HERNÁNDEZ, Gregorio; RIVERA-CABRERA, Fernando. Achiote (*Bixa orellana* L.): a natural source of pigment and vitamin E. **Journal of Food Science and Technology**, [S. l.], v. 54, n. 6, p. 1729–1741, 2017. DOI: 10.1007/s13197-017-2579-7.
- RAMAN, Chandrasekhara V. A new radiation. **Indian J. Phys.**, [S. l.], v. 2, p. 387–398, 1928. a.
- RAMAN, Chandrasekhara V. A change of wave-length in light scattering. **Nature**, [S. l.], v. 121, n. 3051, p. 619, 1928. b. DOI: 10.1038/121619b0.
- RICCIARDI, Paola; PALLIPURATH, Anuradha; ROSE, Kristine. “It’s not easy being green”: A spectroscopic study of green pigments used in illuminated manuscripts. **Analytical Methods**, [S. l.], v. 5, n. 16, p. 3819–3824, 2013. DOI: 10.1039/c3ay40530c.
- ROY, Ashok. **Artists’ Pigments**. v. 2 ed. London, NY: National Gallery of Art, Archetype Publications, 2012.

- 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. DOI: 10.1039/c3ja30359d.
- SANTOS, Antonio Fernando Batista Dos. **Los tejidos labrados de la España del siglo XVIII y las sedas imitadas del arte rococó en Minas Gerais (Brasil). Análisis formal y analogías**. 2009. Universidad Politécnica de Valencia, [S. l.], 2009.
- SANTOS, Sónia Barros; CRUZ, António João. O desenvolvimento da ciência e da técnica no séc XIX e os pigmentos amarelos usados em pintura em Portugal segundo a literatura técnica. **Livro de Anais. Scientiarum Historia II. Encontro Luso-Brasileiro de História das Ciências**, [S. l.], p. 385–391, 2009.
- 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.
- STOUT, Samantha; KUESTER, Falko; SERACINI, Maurizio. X-Ray Fluorescence Assisted, Multispectral Imaging of Historic Drawings. In: 61ST ANNUAL CONFERENCE ON APPLICATIONS OF X-RAY ANALYSIS 2012, **Anais [...]**. [s.l: s.n.] p. 2–9.
- STUART, Barbara. **Analytical Techniques in Materials Conservation**. England: John Wiley & Sons, Ltd, 2007.
- TAFT, W. Stanley Jr.; MAYER, James W. **The Science of Paintings**. New York: Springer, 2000.
- TANEVSKA, Vinka; NASTOVA, Irena; MINČEVA-ŠUKAROVA, Biljana; GRUPČE, Orhideja; OZCATAL, Melih; KAVČIĆ, Marijana; JAKOVLEVSKA-SPIROVSKA, Zorica. Spectroscopic analysis of pigments and inks in manuscripts: II. Islamic illuminated manuscripts (16th-18th century). **Vibrational Spectroscopy**, [S. l.], v. 73, p. 127–137, 2014. DOI: 10.1016/j.vibspec.2014.05.008.
- TELLES, Vicente Coelho de Seabra Silva. **Nomenclatura química, portuguesa, francesa, e latina à que de adjunta o systema de caracteres químicos adaptados a esta nomenclatura**. Lisboa: Typographia Chalcographica, Typoplastica e Litteraria do Arco do Cego, 1801.
- THOMAS, Daniel B.; HAUBER, Mark E.; HANLEY, Daniel; WATERHOUSE, Geoffrey I. N.; FRASER, Sara; GORDON, Keith C. Analysing avian eggshell pigments with Raman spectroscopy. **Journal of Experimental Biology**, [S. l.], v. 218, n. 17, p. 2670–2674, 2015. DOI: 10.1242/jeb.124917.
- THOMPSON, Daniel V. **The materials and techniques of medieval painting**. 1. ed. New York: Dover Publications, INC, 1956.
- VANDENABEELE, P.; WEHLING, B.; MOENS, L.; EDWARDS, H.; DE REU, M.; VAN HOOYDONK, G. Analysis with micro-Raman spectroscopy of natural organic binding media and varnishes used in art. **Analytica Chimica Acta**, [S. l.], v. 407, n. 1–2, p. 261–274, 2000. DOI: 10.1016/S0003-2670(99)00827-2.
- VASARI, Georgio. (1550). **Vidas dos artistas**. São Paulo: Editora WMF Martins Fontes,

2011.

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

VENUTI, Valentina; FAZZARI, Barbara; CRUPI, Vincenza; MAJOLINO, Domenico; PALADINI, Giuseppe; MORABITO, Giuseppe; CERTO, Giovanni; LAMBERTO, Salvatore; GIACOBBE, Luigi. In situ diagnostic analysis of the XVIII century Madonna della Lettera panel painting (Messina, Italy). **Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, [S. l.], v. 228, p. 117822, 2020. DOI: 10.1016/j.saa.2019.117822.

VISPRÉ. **O meio de se fazer pintor em três horas**. Lisboa: Arco do Cego, 1801.

WOODWARD, John. IV. Præparatio cærulei prussiaci ex germaniâ missa ad Johannem Woodward, M. D. Prof. Med. Gresh. R. S. S. **Phil. Trans. R. Soc. of London**, [S. l.], v. 33, n. 381, p. 3, 1724. DOI: 10.1098/rstl.1724.0005. Disponível em: <https://royalsocietypublishing.org/doi/pdf/10.1098/rstl.1724.0005>.

ZUENA, Martina; LEGNAIOLI, Stefano; CAMPANELLA, Beatrice; PALLESCHI, Vincenzo; TOMASIN, Patrizia; TUFANO, Maria Katia; MODUGNO, Francesca; LA NASA, Jacopo; NODARI, Luca. Landing on the moon 50 years later: A multi-analytical investigation on Superficie Lunare (1969) by Giulio Turcato. **Microchemical Journal**, [S. l.], v. 157, n. May, p. 105045, 2020. DOI: 10.1016/j.microc.2020.105045.



## ANEXO

**Tabela A.1.** Índices de refração de diversos pigmentos e materiais utilizados em obras de arte. Fonte: Adaptado de (BRILL, 1980).

<b>Material</b>	<b>Índice de refração</b>	<b>Material</b>	<b>Índice de refração</b>
Dióxido de titânio (rutilo)	2,61; 2,90	Amarelo indiano	1,67
Dióxido de titânio (anatásio)	2,56; 2,49	Vermelhão	2,854; 3,201
Branco de chumbo (carbonato de chumbo)	2,09; 1,94	Realgar	2,54; 2,68; 2,70
Branco de zinco (óxido de zinco)	2,00; 2,02	Vermelho de chumbo	2,40; 2,44 (Li)
Giz	1,66; 1,44	Vermelho de cádmio	2,64-2,77
Gesso	1,21; 1,52; 1,53	Umbrá, cru	1,87-2,17
Hidrato de alumínio	1,50-1,56	Marrom de Van Dyke (marrom Cassel)	1,62-1,69
Azul cerúleo	1,84	Água	1,33
Azurita	1,730; 1,758; 1,838	Goma arábica solução 10%	1,334
Azul de cobalto	1,74	Goma arábica sólida	1,476
Azul da Prússia	1,56	Têmpera a ovo	1,346
Ultramarino, natural (lazurita)	1,50	Cola solução 10%	1,348
Crisocola	1,575; 1,597; 1,598	Espírito de terebintina	1,47
Esmalte	1,45-1,52	Óleo de papoula	1,469
Terra verde	2,5-2,7	Óleo de noz	1,477
Óxido de cromo verde	2,5	Óleo de linhaça	1,478
Verde de cobalto	1,94-2,0	Óleo de tungue	1,517
Malaquita	1,65; 1,87; 1,91	Terebintina de Veneza	1,53
Ouropigmento	2,4; 2,81; 3,02 (Li)	Colophony	1,525
Amarelo de cádmio	2,35-2,48	Copal (Congo)	1,545
Massicote (litárgio)	2,67; 2,54 (Li)	Dammar (Djakarta)	1,515
Amarelo de Nápoles	2,01-2,28	Mastique	1,536
Ocre, amarelo (goethita)	2,27; 2,40; 2,45	Goma laca	1,516
Sienna, cru	1,87-2,17	Cera de abelha (fundida, 74 °C)	1,442

## APÊNDICES

**Tabela A.2.** Tradução das receitas para douramento em iluminuras encontradas em cinco tratados de pintura.

### (1) *Il Libro dell' Arte* – Cennino Cennini (XV)

#### **a) Como colocar bolo no painel e como temperá-lo:**

Pegue a clara de um ovo em uma tigela rasa, vidrada e muito limpa. Pegue um batedor com vários galhos cortados uniformemente; e você bate nesse branco como se estivesse espetando espinafre, ou purê, até que a tigela rasa inteira esteja cheia de uma espuma sólida que se parece com neve. Depois, tome um copo comum, não muito grande, nem muito cheio de água limpa; e despeje sobre o branco na tigela rasa. Deixe repousar e destile da noite para a manhã. Em seguida, deve-se polir o bolo armênio com esta têmpera, o máximo de tempo que você puder. Pegue uma esponja macia; lave-o bem e mergulhe-o em boa água limpa; esprema; depois esfregue levemente com esta esponja, não muito molhada, onde quiser dourar. Depois, com um pincel de minever (de pelo macio, geralmente de esquilo) de bom tamanho, tempere um pouco desse bolo, fino como a água para a primeira demão; e onde quer que você queira dourar, e onde molhe a esponja, coloque esse bolo por toda parte, observando as quebras que o pincel às vezes faz. (Dar quatro demãos). (CENNINI, 1960, p. 79)

#### **b) Outra maneira de temperar o bolo no painel para dourar:**

Essa têmpera também pode ser feita de outra maneira, moendo o bolo. Pegue a clara de ovo e coloque-a sobre a pedra de pórfiro, inteira, como está. Então polvilhe o bolo; molhe-o nesta clara de ovo. Moa bem e finamente; e quando secar sob as mãos, adicione água limpa na pedra. Depois, quando estiver bem moído, tempere-o com água limpa e clara, para que escorra do pincel; e coloque quatro camadas dele no seu trabalho da mesma maneira descrita acima. E esse método será mais seguro para você do que o outro temperamento, desde que você não tenha muita experiência. Cubra seu ancona(?) com cuidado e proteja-o do pó, como eu disse. (CENNINI, 1960, p. 80)

#### **c) Como você pode dourar no painel com terra-verde:**

Você também pode fazer como nossos antepassados, ou seja, aplicar tela em todo o ancona(?) antes do gesso; e depois doure com terra-verde, moendo essa terra-verde com qualquer um desses dois tipos de têmpera, que acabei de ensinar, como preferir. (CENNINI, 1960, p. 80)

#### **d) Como fazer um mordente padrão e como dourar com ele:**

Existe um mordente perfeito para parede, painel, vidro, ferro e qualquer local; e é feito dessa maneira. Você pega seu óleo, cozido no fogo ou ao sol, cozido como eu lhe mostrei antes; e trabalhe com este óleo um pouco de branco de chumbo e verdete; e quando tiver trabalhado como água, coloque um pouco de verniz e deixe ferver por um tempo. Em seguida, pegue um dos seus pequenos pratos de vidro, coloque-os e deixe repousar. E quando você quiser usar qualquer um deles, seja para apartamentos ou para enfeites, pegue um pouco em um pequeno prato e um pincel [...]. Em seguida, mergulhe a ponta parcialmente no mordente e realize seus enfeites e ornamentos. E, como já disse, nunca encha demais o pincel. A razão é que seus trabalhos serão muito bons para você, e esse é o trabalho mais bonito. Então não faça mais por um tempo; então aguarde dia após dia. Em seguida, reproduza essas produções com o dedo anelar da mão direita, ou seja, com a ponta do dedo; e se você achar um pouco pegajoso ou adesivo, pegue as pinças; corte meia folha de ouro fino; ou ouro ligado ou prata, embora estes não durem; e coloque sobre esse mordente. Pressione-o com algodão e depois, com este dedo, passe gradualmente um pouco desse ouro e coloque-o sobre o mordente que não possui. [...] Depois pegue um pouco de algodão, limpo e novo, e lustre seu ornamento dourado com perfeição. (CENNINI, 1960, p. 96)

#### **e) Como dourar em pergaminho:**

Se você quer iluminar, você deve começar desenhando figuras, ornamentos de folhagem, letras ou o que quiser, com um pouco de chumbo no pergaminho, isto é, em livros; então você deve refinar nosso desenho cuidadosamente com uma caneta. Então você precisará ter um pouco de cor, ou melhor, um

---

gesso, que é chamado de *size*, e é feito da seguinte maneira: pegue um pouco de gesso sottile, e uma pequena quantidade de branco de chumbo, menos de um terço da quantidade de gesso; então pegue um pouco de açúcar cândi, menos que o branco de chumbo (aproximadamente 6:2:1). Moer essas coisas muito bem com água limpa. Então esfregue; e deixe secar sem sol. Quando você quiser usar alguns para dourar, pegue um pouco, tanto quanto precisar; e tempere com clara de ovo, bem batida como eu te ensinei antes. E temperar essa mistura com isso. Deixe secar. Então pegue seu ouro: e você pode colocá-lo com a respiração ou sem respirar. E quando você colocar o ouro sobre ele, pegue seu gancho e suas pedras de polir, e polua-o uma vez; e ponha um pequeno painel sólido de boa madeira, bem alisado, sob o pergaminho; e faça o polimento disso. E saiba que com esse *size* você pode escrever cartas com uma pena, motivos ou o que quiser; pois é o mais perfeito. E antes de dourá-lo, veja se você precisa raspá-lo, nivelá-lo ou limpá-lo com uma faca de ponta; porque seu pincel pequeno às vezes fica mais em um lugar do que em outro. Sempre olhe para isso. (CENNINI, 1960, p. 100)

**f) Como moer ouro e prata para uso como cores:**

Pegue um número de folhas de ouro fino de acordo com o trabalho que você quer fazer, ou escrever, com ele; diga dez ou vinte folhas. Coloque-os em sua placa de pórfiro e trabalhe este ouro bem com clara de ovo bem batida; e depois colocá-lo em um pequeno prato de vidro. Coloque têmpera suficiente para fazê-lo fluir da pena ou do pincel; e você pode fazer qualquer trabalho que quiser com isso. Você também pode moer com goma arábica, para uso em pergaminho. E se você estiver fazendo folhas de árvores, misture com este ouro um pouco de verde finamente moído, para as folhas escuras. (CENNINI, 1960, p. 102)

---

### (3) A Arte da Pintura – Filipe Nunes (1615)

**a) Como se faz mordente para dourar**

Tomai as cores baixas que quiseres muito bem moída a óleo, e depois tomai em uma colher, ou pucaro, o óleo conforme a quantidade (de mordente) que quereis fazer, e botado-o dentro as tintas muito bem moídas, poreis ao fogo o pucaro até que se coza bem, e se botardes um pouco de verniz tanto melhor. Depois guardai-o, que quanto mais velho melhor é. Também se faz das sobra das tintas da paleta, e daquelas peles fervidas em óleo e coadas por um pano grosso. Quando tratarmos dos modos de douraar, lá trataremos como se poem o Mordente e aonde. (NUNES, 1615, p. 59)

**b) Goma, como se prepara para iluminar**

Tomarão a goma Arábica (a goma de Etiópia, que é vermelha não presta para iluminar), e um pouco pizada a botarão em água que a cubra, e estará assim dois dias, depois passará por um pano, e a grossa será para moer tinta, e a delgada para iluminar. (NUNES, 1615, p. 64)

**c) Para fazer o ouro em concha:**

Tomarão uma pequena porção de sal cozido conforme a quantidade de ouro que se quer moer e este deve ser moído em uma pedra, muito bem moído, depois lhe irão lançando os “pães de ouro” pouco a pouco, e ir sempre moendo, por espaço de uma hora com força, e para saber já está moído, tomarão uma pequena quantidade e colocarão na borda de uma altamia em água; e ali quando se desfaz se vê se está bem moído. Depois disso tomarão este ouro todo e o colocarão em uma vasilha de porcelana e lavando sempre com água clara, até que, a que deitar (água) não tenha mais sabor do sal que foi moído a princípio. Depois de muito bem lavado, se colocará em uma vieira (concha) ao ar do lume a enxugar em brasas sem fumaça e, depois de seco, usa-se o ouro com água de goma, e do mesmo modo se faz a prata. (NUNES, 1615, p. 64)

**d) Para assentar ouro em papel, ou pergaminho:**

Tomarão clara de ovo bem quebrada (batida), de cinco ou seis dias que seja bem podre, bolo Armênico e giz mate. Convém saber que três partes de giz, ou gesso, e o bolo seja quanto lhe dê uma pequena cor. E partindo assim deitá-lo em uma pedra (para moer), e depois de muito moído com a clara que

---

---

lhe irão adicionando pouco a pouco, lhe acrescentem um pouco de açúcar cãndi ou uma gota de mel, e outra pouco de cera de orelha. E advirto, que não seja muito grossa e nem muito rala, se não no meio, e com esta tinta se farão as letras, e depois de secas bafejai-lhe e ponham o ouro, brunir logo. (NUNES, 1615, p. 67)

**Outro modo:** Tomai leite de pé de figueira e uma concha, e deitai-lhe uma **severa** de açafração, desfazendo-o no leite, e com ele escrevei, e depois de enxuto bafejai-lhe, e assentai o ouro, e limpai com algodão. (NUNES, 1615, p. 67)

**Outro modo:** Tomai gesso mate tres partes, e uma de bollo Armênio, e goma Arábica, e depois de tudo incorporado escrevei, e estando resente para se assentai o ouro e bruni-o. (NUNES, 1615, p. 67)

**f) Para dourar o caderno (capa) de um livro:**

Tomarão uma clara de ovo e botar-lhe-ão uma gota de água, e depois baterão tanto essa clara até que se faça em espuma, depois a água que sair dessa espuma é a que serve. Com essa água cobrirão tudo o que se quer dourar, e depois de enxuta se colocará por cima um toque de azeite, e logo o ouro por cima. Depois (passar) com o ferro quente de forma que possa aquecer a clara do ovo, que já está seca. E depois de impressos os lavores (ornamentos em relevo) que quiseres, limpar com algodão e só ficará o ouro onde passou-se o ferro. Isso se pode fazer também em borzeguins, sapatos e em todo o couro que quiser. (NUNES, 1615, p. 68)

**g) Para dourar as folhas do livro (cortes dos livros):**

Tomai o livro, e colocando-o na pressa muito bem apertado, depois o raspai com uma faca muito bem, depois de bem cortado, e logo depois de raspado, bruni-lo, e acabado de brunir lhe-dê uma mão com a clara de ovo como fica dito e, estando a clara ainda fresca, tomai um pouco de bolo Armênico moído e com o dedo o ide pondo sobre a clara, e esfregando-o nas folhas (do corte) até que elas fiquem da cor do bolo Armênico. Depois de enxuto, tornai a dar outra mão com a clara, e estando em “seção”(cezão 1615 ou fazão 1767) e quase enxuta, lhe põe o ouro, e depois de enxuto brunir com o dente, e lhe imprimi com o ferro os lavores que quiser. (NUNES, 1615, p. 68 e 69)

**h) Para dourar sobre outras cores:**

Tomai a mesma clara e com ela concertai o verde ou azul. O verde seja montanha, ou o que se faz de anil, jalde e azul; ou alvaiade e anil; ou de orchilha. Depois de enxuto deve-se brunir muito bem: tornai a dar outra mão de clara de ovo, como fica dito, e quando estiver seco coloque o ouro, e logo com o ferro quente ide lavrando, e só ficará ouro onde o ferro imprimir, e limpai com o algodão. (NUNES, 1615, p. 69)

---

#### (4) Breve Tratado de Iluminação – Religioso da Ordem de Cristo (XVII)

**a) Modo de usar o ouro:**

Para se lançar um campo de ouro, se lançará primeiro que o ouro, uma camada muito sutil de ocre claro não muito grosso, mas da flor dele (parte mais fina), nem com muita goma, mas muito pouca, e esta camada seca, se laçará o ouro de uma só camada muito igual e sem goma, e depois de enxuto se brune com o dente (de lobo) em pedra de moer sobre, ou por cima de um papel brunido. (MONTEIRO; CRUZ, 2010, p. 243)

**b) Para dourar livros:**

Posto fio em preto, dando-lhe com clara de ovo, depois com uma gota de azeite, posto o ouro por cima e logo posto o ferro antes que o azeite seque, temperado o ferro de maneira que não creste o couro. (MONTEIRO; CRUZ, 2010, p. 279)

**c) Para escrever letras de ouro:**

Escrever com leite de figueira misturado com açafração, e depois coloque a folha de ouro em cima e esfregai; ficarão de ouro. (MONTEIRO; CRUZ, 2010, p. 280)

---

---

**d) Outro modo de escrever letras de ouro:**

Tomar goma arábica, caparroza, açúcar branco e açafraão, em partes iguais; e tudo isso derretido, escrever no papel ou onde quiseres; e depois de estarem as letras secas, colocar o ouro em folha, e antes de o assentar sobre as letras, bafejar e logo aplicar o ouro, e pegará nelas; depois esfregai e ficarão feitas e distintas. (MONTEIRO; CRUZ, 2010, p. 280)

**e) Outro modo de dourar:**

Tomar enxofre e goma arábica, e misturar tudo moído com vinagre forte, e deste licor tomai no pincel e faça os ramos ou passe no que quiser dourar, que quando estiver seco, aplique o pão de ouro, que ficará pregado. Depois sacuda e sairá o que estiver debuxado(?). Goma arábica com sumo de limão, ou água de caroço de marmelo pega bem o ouro, bafejando depois de seco. (MONTEIRO; CRUZ, 2010, p. 280)

---

**(6) *The Handmaid to the Arts Teaching (1758)*****a) Para douramento próprio em aquarela:**

O douramento próprio para ser usado com aquarela pode ser tanto com folha de ouro, como em pó; este último, quando misturado com o veículo adequado, é chamado de ouro de concha. A folha de ouro é necessária em todos os casos, onde se deseja um aspecto metálico e brilhante; e pode ser colocada na superfície projetada por meio de água gomada ou cola de peixe. A água de goma ou *size* deve ser do tipo mais fraco e não colocado muito livremente na superfície; e também deve ser dado tempo adequado para que ela seque: o julgamento sobre o qual deve ser formado, neste caso, como nos outros tipos de douramento, tocando com o dedo. O manejo do ouro também é o mesmo neste e no primeiro: e onde falta uma aparência de polimento, pode-se usar dente de cachorro ou outro tipo de polidor. Nas superfícies maiores douradas, será vantajoso colorir a superfície com a bÍlis: e onde as cores devem ser aplicadas no douramento, polir o ouro com a bÍlis de qualquer animal, fará com que eles tomem uma aparência muito mais gentil [...]. O ouro de concha é preparado temperando-se o pó de ouro com água de goma muito fraca; ao qual um pouco de espuma de sope pode ser colocado, para fazer o ouro trabalhar mais fácil e livremente. (ANONYMOUS, 1758, p. 390)

**b) Para douramento em papel colorido:**

Esse tipo de douramento é executado da mesma maneira que para misturar com pinturas em aquarela; exceto que, neste caso, o douramento sendo geralmente destinado a formar alguma figura ou desenho, a água de goma ou *size*, em vez de ser aplicado com um pincel ou lápis, é mais geralmente transportada para a superfície por meio de uma placa de madeira, ou imprimidura, e mais convenientemente por um rolo gravado, que dá uma impressão da figura ou desenho pretendido; e que, como o furado do ouro da superfície do solo não é nenhuma desvantagem neste tipo de douramento, como é naquela mistura com pinturas, a água de goma ou *size* pode ser muito mais forte; o que contribuirá tanto para ligar o ouro mais firme, quanto para dar a ele uma aparência de trabalho que melhora o efeito. Nesse tipo de douramento, o *size* do ouro dos japoneses também pode ser comodamente empregado; pois, como o papel deve ser umedecido antes de ser impresso, não há inconveniente que possa acontecer com o uso do *size* de ouro assim utilizado. Onde se deseja em maior grau de realce, deve-se sempre utilizar o molde de *size* de ouro: e neste caso, o molde deve ser realçado com ocre amarelo misturado com a quantidade de vermelho de chumbo que permita o bom funcionamento da impressão. (ANONYMOUS, 1758, p. 392)

**c) Para douramento de letras de ouro em papel:**

"Pegue a goma de amoníaco e pulverize; depois dissolva em água previamente impregnada com um pouco de goma arábica e um pouco de suco de alho. A goma de amoníaco não se dissolve em água, de modo a formar um líquido transparente, mas produz uma aparência leitosa; de onde a mistura é chamada na medicina de laca Amoniaca. Com a laca Amoniaca assim preparada, desenhe com um lápis, ou escreva com uma caneta no papel ou pergaminho, a figura ou letras pretendidas do dourado. Deixe o papel para secar; e então, ou a qualquer momento depois, respire sobre ele até que seja

---

---

umedecido; e imediatamente coloque folhas de ouro, ou partes de folhas cortadas da maneira mais vantajosa para salvar o ouro, sobre as partes desenhadas ou escritas com a laca Amoniaca; e pressione-os suavemente sobre o papel com uma bola de algodão ou couro macio. Quando o papel secar, um curto período de tempo ou calor suave logo afetará a limpeza com um lápis macio ou com um pano de linho fino, o ouro redundante que cobria as partes entre as linhas do desenho ou da escrita; e os melhores traços de cabelo de lápis ou caneta, bem como os mais largos, parecerão perfeitamente dourados." (ANONYMOUS, 1758, p. 394)

**d) Para douramento de letras de ouro em alto relevo em manuscritos:**

"Pegue as claras dos ovos e bata-as até obter uma consistência oleosa. Em seguida, pegue o vermelhão que for necessário para engrossar as claras dos ovos até a consistência de pasta. Forme as letras desta pasta, por meio dos selos, da maneira antes orientada; e quando estiverem secos, umedeça-os com um pequeno lápis com água de goma forte; observando para não deixar escorrer além dos limites das letras. Quando a água da goma estiver com a secura adequada, que deve ser julgado pela regra antes dada, cubra as letras com folha de ouro; e pressione-o junto a cada parte delas, por algodão ou couro macio. Depois que o dourado estiver seco, pode ser polido pelo dente de cachorro, ou outro polimento próprio." (ANONYMOUS, 1758, p. 396)

**e) Para douramento das bordas de livros:**

Existem vários métodos [...] como goma de água forte, ou *size* de cola de peixe, ou *size* de couro de luva, podem ser empregados: mas com água de goma, e *sizes* mais fracos, tendem a ultrapassar a borda; e junte as folhas, cola de peixe derretida com a adição de algum álcool de prova comum de vinho, e uma parte fixa de mel ou açúcar cândi é muito preferível: mas um terço de bolo armênico (armoniac?) bem pulverizado deve ser adicionado. A seguinte composição foi igualmente aprovada para este fim: "Pegue o bole armênico (armoniac?) e o açúcar cândi, bem em pó, cada uma em partes iguais: misture-os com as claras de ovos batidos até obter uma consistência oleosa"

Para a utilização de qualquer um desses ligantes, o papel, seja em cadernos, seja em livros, deve ser bem cortado e polido nas bordas para ser dourado; e depois fortemente aparafusado pela prensa: nesse estado, deve-se polir, primeiro com um pouco do ligante sem o açúcar cândi, ou o bolo; e quando estiver seco, seja com o ligante acima dado, ou qualquer outra solução de goma ou *size* com a proporção adequada do bolo: após o que pode ser deixado secar; e depois polido com água, esfregando-o com um pano de linho fino ligeiramente umedecido. Ele está então em um estado adequado para receber o ouro; só deve ser novamente umedecido suavemente naquele momento: e as folhas podem então ser colocadas, sendo cortadas de acordo com a largura que vão cobrir; e prensado com firmeza por uma bola de algodão: e depois que o dourado estiver completamente seco e firme, pode ser polido da maneira anterior. (ANONYMOUS, 1758, p. 397)

---

**(7) Segredos Necessarios para os Officios, Artes, e Manufacturas, e para Muitos Objetos Sobre a Economia Domestica – Tomo II (1794)**

**a) Método de ornar o papel com lâminas de ouro e prata:**

A matéria que se emprega para fazer estes ornamentos é com talco, o qual se reduz a pó grosseiro. Quando se deita nos fundos, espalha-se sobre o verniz antes que se seque de todo; mas não se deve deixar tão espesso como o pelo, para deixar ver parte do fundo. Quando se quer imitar bordadura, imprime-se o desenho com verniz e lhe lance por cima o talco, assim como o pelo, mas mais espesso para cobrir inteiramente o fundo bordado. (ANONYMOUS, 1794, p. 83)

**b) Colocar fios de ouro ou cobre sobre papel jaspeado:**

Deve-se colocar um padrão em cima do papel antes de o encerar, com as aberturas proporcionais aos sítios onde se querem praticar os tais fios, lhe dar uma mão com goma e tirando-se o padrão, aplicam-se as folhas de ouro ou de prata sobre os sítios gomados, e limpam-se depois de secos com um pedaço de algodão para retirar o ouro supérfluo. (ANONYMOUS, 1794, p. 88)

---

---

**c) Para dourar e pratear as folhas de papel:**

Desfaz em água misturada com alguma água ardente, goma arábica, açúcar cândi e mel: dá com uma esponja uma mão deste misto sobre o papel e aplica-lhe a folha de ouro, ou de prata, carrega-as ligeiramente com uma pelota de linho fino cheia de algodão. Quando estiver bem seco, espana o ouro, ou prata, junte muitas folhas deste papel e bata-as com um martelo sobre uma pedra, como os livreiros batem os livros; o que as fará tão lisas e brilhantes como se fossem brunidas. (ANONYMOUS, 1794, p. 89)

**d) Para dourar as folhas de livros:**

Pegue a quantidade de uma noz de bolo armênio, a quantidade de um ervilha de açúcar cândi: macere tudo junto a seco, junte-lhe depois uma pouca de clara de ovo bem batida, e torna a macerar tudo junto. Feito isto toma o livro que quiseses dourar, mas que esteja encadernado, colado, farceado e polido: aperte-o na prensa, e dá-lhe com um pincel uma mão de clara de ovo batida, depois de seca dá-lhe uma mão da sobredita composição e lixa-a, e faça o polimento quando estiver seca. Depois doura, e brune-o com o dente de lobo. Para lhe pôr as folhas de ouro é preciso ir molhando com um pincel o sítio que se vai dourando. (ANONYMOUS, 1794, p. 271)

**e) Para aplicar o ouro do papel dourado a qualquer obra:**

Prepara de pintura a peça a que quiseses aplicar o ouro: dá-lhe depois uma mão de verniz, e quando estiver quase seco, põem por cima o papel dourado, que terás posto de molho um quarto de hora o papel dourado, em vinagre forte, calca-o, e tira-o devagar, que deixará o ouro pegado ao verniz. Os desenhos ficarão às avessas, por isto é necessário buscar papel dourado, cujos desenhos façam a mesma vista de ambos os lados. Por fim dá-lhe uma ou duas mãos de verniz em cima (ANONYMOUS, 1794, p. 271)

**f) Para dourar as costas dos livros**

Dê uma mão de clara de ovo sobre o lugar que quiseses dourar: quando estiver seca esfrega com o couro de toucinho: depois põem o ouro, e sobre o ouro põem os ferros com um valor proporcionado, e limpa depois o resto do ouro com um pano de linho úmido. (ANONYMOUS, 1794, p. 272)

**g) Para formas letras de ouro e ornamentos para manuscritos**

Pegue goma amoníaca e pulveriza-a, faça-a dissolver depois em água ligeiramente impregnada de goma arábica e sumo de alho. Desenhe ou escreva com um pincel, ou com uma pena, o que quiseses dourado: isto feito deixa secar o papel e bafeja-lhe depois em cima para o umedecer e aplicar o ouro, calcando-o com uma pequena bola de algodão. Quando estiver seco, passe por cima um pano de linho fino para lhe tirar o ouro. (ANONYMOUS, 1794, p. 272)

**h) Para formar desenhos ou letras douradas levantadas**

Bata algumas claras de ovo até que estejam reduzidas a óleo, e misture o vermelhão que for necessário para formar uma massa, e faz as letras com essa massa por meio de um cunho. Quando estiverem bem secas, molhe-as com um pincel molhado em água gomada bem forte, com grande cautela para não molhar senão o corpo das letras. Quando esta mão de goma estiver suficientemente seca, aplique o ouro em folhas e calca-o com um pedaço de algodão. Depois de bem secas, brune-as com o dente de lobo. (ANONYMOUS, 1794, p. 273)

---

**Tabela A.3.** Materiais colorantes usados em iluminuras encontradas em seis tratados de pintura. Os números de referência de cada tratado estão de acordo com a numeração apresentada na Tabela 7.

COR	NOME NO TRATADO	COMPOSIÇÃO QUÍMICA	REF.
Branco	White Lead	$2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$	1
	White Lead ou Ceruss	$2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$	6
	Aluayade ou Cerusa	$2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$	3
	Branco Genuisco	Certa variedade de alvaiade	3
	Alvaiade	$2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$	4
	Janvisco	$2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$ ?	4
	Alvaiade ordinario	$2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$ ?	7
	Alvaiade fino de Veneza	$2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$ ?	7
	Alvaiade fino	$2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$	8
	Lime White	$\text{CaCO}_3$ (calcita) $\text{CaO}$	1
	Branco da Espanha/Branco de Bougival	$\text{CaCO}_3$ (calcita e aragonita)	8
	Gesso Sottile	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	1
	Branco apurado	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	4
	Branco mate	$\text{CaSO}_4$	4
	White flake	$2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$ (melhor qualidade)	6
	Calcined hartshorn	Fosfatos e carbonato de cálcio	6
	Pearl white	$\text{CaCO}_3$ (aragonita)	6
	Troy white	$\text{CaCO}_3$ (calcita)	6
	Egg-shell white	$\text{CaCO}_3$	6
Prata pura	$\text{Ag}$	4	
Vermelho	Vermelhão	$\text{HgS}$	3, 4, 6, 8
	Vermilion	$\text{HgS}$	1, 6
	Lacra	-	4
	Lacra de Flandes	-	4
	Laca colombiana	Brasileína ( $\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{O}_5$ ), extraída de plantas do gênero <i>Caesalpinia</i> ?	7
	Laca colombino/Laca fina de Veneza	Partes colorantes da cochonilha, do pau vermelho ou Pernambuco (fernambuco), pau Brasil, ou de outras matérias colorantes	8
	Lacra de Itália	Ácido carmínico ( $\text{C}_{22}\text{H}_{20}\text{O}_{13}$ ), extraído dos insetos fêmeas <i>Coccus cacti</i> ?	4
	Laca comum ou Sinopla	Ácido carmínico ( $\text{C}_{22}\text{H}_{20}\text{O}_{13}$ ), extraído dos insetos fêmeas <i>Coccus cacti</i>	7
	Laca do Levante	Alizarina ( $\text{C}_{14}\text{H}_8\text{O}_4$ ), purpurina ( $\text{C}_{14}\text{H}_8\text{O}_5$ ) e pseudopurpurina extraídas das plantas da família Rubiaceae, como a <i>Rubia peregrina</i> L.	7
	Laca	Ácido carmínico ( $\text{C}_{22}\text{H}_{20}\text{O}_{13}$ ), extraído dos insetos fêmeas <i>Coccus cacti</i>	7



Laca	Brasileína (C <sub>16</sub> H <sub>12</sub> O <sub>5</sub> ), extraída de plantas do gênero <i>Caesalpinia</i>	7
Lac	Ácido laccaico (C <sub>20</sub> H <sub>14</sub> O <sub>11</sub> ), uma secreção resinosa dos insetos <i>Coccus lacca</i>	1
Laca	Ácido laccaico (C <sub>20</sub> H <sub>14</sub> O <sub>11</sub> ), uma secreção resinosa dos insetos <i>Coccus lacca</i>	3
Laca da Índia	Ácido laccaico (C <sub>20</sub> H <sub>14</sub> O <sub>11</sub> ), uma secreção resinosa dos insetos <i>Coccus lacca</i>	7
Lake	Ácido carmínico (C <sub>22</sub> H <sub>20</sub> O <sub>13</sub> ), extraído dos insetos fêmeas <i>Coccus cacti</i> ou Brasileína (C <sub>16</sub> H <sub>12</sub> O <sub>5</sub> ), extraída de plantas do gênero <i>Caesalpinia</i>	6
Brasil	Brasileína (C <sub>16</sub> H <sub>12</sub> O <sub>5</sub> ), extraída de plantas do gênero <i>Caesalpinia</i>	1, 3
Brazil	Brasileína (C <sub>16</sub> H <sub>12</sub> O <sub>5</sub> ), extraída de plantas do gênero <i>Caesalpinia</i>	4
Roseta	Brasileína (C <sub>16</sub> H <sub>12</sub> O <sub>5</sub> ), extraída de plantas do gênero <i>Caesalpinia</i>	3
Roseta	Ácido quermésico (C <sub>18</sub> H <sub>12</sub> O <sub>9</sub> ou C <sub>16</sub> H <sub>10</sub> O <sub>8</sub> ), extraído do inseto <i>Coccus ilicis</i>	3
Pink cor de rosa	Brasileína (C <sub>16</sub> H <sub>12</sub> O <sub>5</sub> ), extraída de plantas do gênero <i>Caesalpinia</i> ; ou Hemateína (C <sub>16</sub> H <sub>12</sub> O <sub>6</sub> ), extraída da planta <i>Hematoxylon campechianum</i>	7
Rose pink	CaCO <sub>3</sub> + Brasileína (C <sub>16</sub> H <sub>12</sub> O <sub>5</sub> ), extraída de plantas do gênero <i>Caesalpinia</i> ; ou Hemateína (C <sub>16</sub> H <sub>12</sub> O <sub>6</sub> ), extraída da planta <i>Hematoxylon campechianum</i>	6
Vermelho escuro	Brasileína (C <sub>16</sub> H <sub>12</sub> O <sub>5</sub> ), extraída de plantas do gênero <i>Caesalpinia</i>	7
Tinta que imita o Carmim	Brasileína (C <sub>16</sub> H <sub>12</sub> O <sub>5</sub> ), extraída de plantas do gênero <i>Caesalpinia</i>	7
Tinta que imita o Carmim	Ácido quermésico (C <sub>18</sub> H <sub>12</sub> O <sub>9</sub> ou C <sub>16</sub> H <sub>10</sub> O <sub>8</sub> ), extraído do inseto <i>Coccus ilicis</i>	7
Tinta que imita o Carmim	Alizarina (C <sub>14</sub> H <sub>8</sub> O <sub>4</sub> ), purpurina (C <sub>14</sub> H <sub>8</sub> O <sub>5</sub> ) e pseudopurpurina (C <sub>15</sub> H <sub>8</sub> O <sub>7</sub> ) extraídas das plantas da família Rubiaceae, como a <i>Rubia peregrina</i> L.	7
Kermes	Ácido quermésico (C <sub>18</sub> H <sub>12</sub> O <sub>9</sub> ou C <sub>16</sub> H <sub>10</sub> O <sub>8</sub> ), extraído do inseto <i>Coccus ilicis</i>	1
Carmim	Ácido carmínico (C <sub>22</sub> H <sub>20</sub> O <sub>13</sub> ), extraído do inseto fêmea <i>Coccus cacti</i>	3, 4, 7, 8
Carmine	Ácido carmínico (C <sub>22</sub> H <sub>20</sub> O <sub>13</sub> ), extraído do inseto fêmea <i>Coccus cacti</i>	6
Turnsole	Azolitminum (C <sub>10</sub> H <sub>11</sub> N <sub>3</sub> O), extraído da planta <i>Chrozophora tinctoria</i>	1
Catasol	Azolitminum (C <sub>10</sub> H <sub>11</sub> N <sub>3</sub> O), extraído da planta <i>Chrozophora tinctoria</i>	3, 4
Red Lead	PbO <sub>2</sub> .2PbO Pb <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	1, 6
Mina de chumbo	PbO <sub>2</sub> .2PbO	7
Zarquão	PbO <sub>2</sub> .2PbO	3
Zarcão	PbO <sub>2</sub> .2PbO	4, 6, 8
Sinopla	Algum Ocre vermelho	4
Sinopera	Algum Ocre vermelho	3
Sinoper ou Pórfiro	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> amorfo Algum Ocre vermelho	1

Verde	Sinopla	Brasileína (C <sub>16</sub> H <sub>12</sub> O <sub>5</sub> ), extraída de plantas do género <i>Caesalpinia</i>	7
	Hematite	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1
	Ochre vermelho Ocre vermelha	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7 8
	Scarlet oker	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (vitriolo verde calcinado)	6
	Red oker	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (calcinação da goethita)	6
	Common Indian red	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (óxido de ferro natural)	6
	Venedian red	Óxido de ferro > 50% + CaCO <sub>3</sub> e CaSO <sub>4</sub> 10-30%	6
	Spanish brown	Óxido de ferro com impurezas	6
	Lápis vermelho/ematites/ sanguina	Argila corada pelo óxido vermelho do ferro	8
	Dragonsblood	Dracorubim (C <sub>32</sub> H <sub>24</sub> O <sub>5</sub> ) e Dracorhodim (C <sub>17</sub> H <sub>14</sub> O <sub>3</sub> ), extraídos da espécie <i>Calamus draco</i>	1
	Sangue de drago	Dracorubim (C <sub>32</sub> H <sub>24</sub> O <sub>5</sub> ) e Dracorhodim (C <sub>17</sub> H <sub>14</sub> O <sub>3</sub> ), extraídos da espécie <i>Calamus draco</i>	7
	Armenian bole	Aluminosilicato de ferro Ferro e minerais argilosos	1
	Bollo Armenico	Aluminosilicato de ferro Ferro e minerais argilosos	3, 4
	Verde	Terre-verte	Glaucônita [(K,Na)(Fe,Al,Mg) <sub>2</sub> (Si,Al) <sub>4</sub> O <sub>10</sub> (OH) <sub>2</sub> ] e Celadonita [K(Fe <sup>3+</sup> ,Al)(Mg,Fe <sup>2+</sup> )Si <sub>4</sub> O <sub>10</sub> (OH)]
Verde Terra		Glaucônita [(K,Na)(Fe,Al,Mg) <sub>2</sub> (Si,Al) <sub>4</sub> O <sub>10</sub> (OH) <sub>2</sub> ] e Celadonita [K(Fe <sup>3+</sup> ,Al)(Mg,Fe <sup>2+</sup> )Si <sub>4</sub> O <sub>10</sub> (OH)]	3, 4
Terra verte		“Terra nativa que com toda probabilidade é colorida por cobre”	6
Verde Montanha		CuCO <sub>3</sub> .Cu(OH) <sub>2</sub> Cu <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (OH) <sub>2</sub>	3, 4, 7, 8
Malachite		CuCO <sub>3</sub> .Cu(OH) <sub>2</sub> Cu <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (OH) <sub>2</sub>	1
Cinzas de verde		Composto de Ca, Cu e As	4
Cinzas verdes da Inglaterra		CuCO <sub>3</sub> .Cu(OH) <sub>2</sub> Precipitado da mistura de óxido de cobre com ácido sulfúrico pelo sulfato de cobre	8
Verde bexiga		Corante extraído de várias espécies de <i>Rhamnus</i> Provavelmente a cor é devido à clorofila (C <sub>55</sub> H <sub>72</sub> O <sub>5</sub> N <sub>4</sub> Mg)	3, 4, 7, 8
Sap green		Corante extraído de várias espécies de <i>Rhamnus</i>	6
Verde mar		-	7, 8
Verdigris		Mistura de Acetatos de Cobre [Cu(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub> ] <sub>x</sub> . [Cu(OH) <sub>2</sub> ] <sub>y</sub> .zH <sub>2</sub> O, com x = 1, y = 3 e z = 2 Cu(C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> O <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> .2Cu(OH) <sub>2</sub>	1
Verdigrise		Mistura de Acetatos de Cobre [Cu(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub> ] <sub>x</sub> . [Cu(OH) <sub>2</sub> ] <sub>y</sub> .zH <sub>2</sub> O, com x = 1, y = 3 e z = 2 Cu(C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> O <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> .2Cu(OH) <sub>2</sub>	6
Distilled verdigrise		Cu[CH <sub>3</sub> COO] <sub>2</sub> .H <sub>2</sub> O	6
Verdete		Mistura de Acetatos de Cobre	3, 7

		$[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2]_x \cdot [\text{Cu}(\text{OH})_2]_y \cdot z\text{H}_2\text{O}$ , com $x = 1$ , $y = 3$ e $z = 2$ $\text{Cu}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot 2\text{Cu}(\text{OH})_2$	
	Verdacho	Verdete	8
	Verde lírio	Mangiferina ( $\text{C}_{19}\text{H}_{18}\text{O}_{11}$ ), extraída da planta <i>Iris germânica</i>	3, 4
	Verde íris	Mangiferina ( $\text{C}_{19}\text{H}_{18}\text{O}_{11}$ ), extraída da planta <i>Iris germânica</i>	7, 8
Amarelo	Ocher	$\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	1
	Ocre Claro	$\alpha\text{-FeOOH}$	3, 4, 8
	Yellow oker	$\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	6
	Ocre escura	$\alpha\text{-FeOOH} + \text{Fe}_2\text{O}_3$	8
	Ocre de rue	$\alpha\text{-FeOOH}$	7
	Giallorino	Pb, Sn e Sb Massicote Amarelo de Nápoles	1, 8
	Masticot	PbO	6
	Masicote	PbO do século XVIII em diante	3, 4, 8
	Massicote	Tipo I: $\text{Pb}_2\text{SnO}_4$ até o século XVII	7
	Maquim	Tipo II: $\text{Pb}(\text{Sn},\text{Si})\text{O}_3$ Nanquim, atual tinta da China	3, 4
	Jenolim	Maquim no século XVII Massicote a partir do século XIX (CRUZ, 2007a)	3
	Naples yellow	$\text{Pb}_3(\text{SbO}_4)_2$ $\text{Pb}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$	6
	Amarelo de Nápoles	$\text{Pb}_3(\text{SbO}_4)_2$ $\text{Pb}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$	6, 8
	Mosaic gold (Purpurino)	$\text{SnS}_2$ Liga de 65,3% de Cu e 34,7% de Zn	1
	Ouro musico	$\text{SnS}_2$	4
	Realgar	$\text{As}_2\text{S}_2$ AsS ou $\text{As}_4\text{S}_4$	1
	Orpiment	$\text{As}_2\text{S}_3$	1
	King's yellow	$\text{As}_2\text{S}_3$	6
	Common orpiment	$\text{As}_2\text{S}_3 + \text{Pb}$	6
	Jalde	$\text{As}_2\text{S}_3$	3
	Orpim	$\text{As}_2\text{S}_3$	7
	Ouro-pimenta	$\text{As}_2\text{S}_3$	8
	Turpeth	$\text{Hg}_3\text{SO}_4\text{O}_2$ ou $\text{HgSO}_4 \cdot 2\text{HgO}$	6
	Arzica	Luteolina ( $\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{O}_6$ ) extraída das plantas herbáceas <i>Reseda luteola</i>	1
	Grão de Avinhão	Várias espécies do gênero <i>Rhamnus</i> , como a <i>R. infectoria</i> ou a <i>R. alaternus</i>	7
	Estil de grão	Flavonóide (Rhamnetin, $\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{O}_7$ ?) derivado de várias espécies de plantas <i>Rhamnus</i>	7
	French berry wash	Várias espécies do gênero <i>Rhamnus</i> , como a <i>R. infectoria</i> ou a <i>R. alaternus</i>	6
	Turmeric wash	Curcumina ( $\text{C}_{21}\text{H}_{20}\text{O}_6$ ), extraída das raízes da planta <i>Curcuma longa</i> L.	6
	Pedra de fel	Cálculos biliares de bovinos	7, 8
	Gall stone	Cálculos biliares	6
Saffron	Crocetina ( $\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{O}_4$ ), extraída da planta <i>Crocus sativus</i> L.	1	

	Tincture of saffron	Crosetina (C <sub>20</sub> H <sub>24</sub> O <sub>4</sub> ), extraída da planta <i>Crocus sativus</i> L.	6
	Asafrão	Bixina (C <sub>25</sub> H <sub>30</sub> O <sub>4</sub> ) e Crosetina (C <sub>20</sub> H <sub>24</sub> O <sub>4</sub> ), extraídas da planta <i>Bixa orellana</i> L	4
	Açafrão	Bixina (C <sub>25</sub> H <sub>30</sub> O <sub>4</sub> ) e Crosetina (C <sub>20</sub> H <sub>24</sub> O <sub>4</sub> ), extraídas da planta <i>Bixa orellana</i> L.	7
	Gomma guta	Resina de várias espécies da família Guttiferae (EASTAUGH et al., 2004; FITZHUGH, 2012), gênero <i>Garcinia</i>	7
	Rom/goma guta	Suco inspissado da planta cambogia gutta (Linn.) Stalagmitis cambogioides (Murray)	8
	Gamboge	Resina de várias espécies da família Guttiferae (EASTAUGH et al., 2004; FITZHUGH, 2012), gênero <i>Garcinia</i>	6
	Pink de Holanda	-	7
	Dutch pink	CaCO <sub>3</sub> + Várias espécies do gênero <i>Rhamnus</i> , como a <i>R. infectoria</i> ou a <i>R. alaternus</i> + Bixina (C <sub>25</sub> H <sub>30</sub> O <sub>4</sub> ) e Crosetina (C <sub>20</sub> H <sub>24</sub> O <sub>4</sub> ), extraídas da planta <i>Bixa orellana</i> L.	6
	English pink	Tipo mais claro do Dutch pink	6
	Light pink	Tipo mais claro do Dutch pink	6
	Ouro puro	Au	4
Azul	Azurite	2CuCO <sub>3</sub> .Cu(OH) <sub>2</sub>	1
	Azul de Cabeça	2CuCO <sub>3</sub> .Cu(OH) <sub>2</sub>	3, 4
	Cinzas azuis	2CuCO <sub>3</sub> .Cu(OH) <sub>2</sub>	3, 7
	Cinzas azuis da Inglaterra	2CuCO <sub>3</sub> .Cu(OH) <sub>2</sub>	8
	Cinzas azuis	Resíduo do ultramar (Na <sub>7</sub> Al <sub>6</sub> Si <sub>6</sub> O <sub>24</sub> S <sub>3</sub> com variação no número de centro de cores)	1, 4
	Ultramarine ashes	Resíduo do ultramar (Na <sub>7</sub> Al <sub>6</sub> Si <sub>6</sub> O <sub>24</sub> S <sub>3</sub> com variação no número de centro de cores)	6
	Ultramarine blue	Na <sub>7</sub> Al <sub>6</sub> Si <sub>6</sub> O <sub>24</sub> S <sub>3</sub> (Na,Ca) <sub>8</sub> (AlSiO <sub>4</sub> ) <sub>6</sub> (SO <sub>4</sub> ,S,Cl) <sub>2</sub>	1
	Ultramarino	Na <sub>7</sub> Al <sub>6</sub> Si <sub>6</sub> O <sub>24</sub> S <sub>3</sub> (Na,Ca) <sub>8</sub> (AlSiO <sub>4</sub> ) <sub>6</sub> (SO <sub>4</sub> ,S,Cl) <sub>2</sub>	4
	Ultramar	Na <sub>7</sub> Al <sub>6</sub> Si <sub>6</sub> O <sub>24</sub> S <sub>3</sub> (Na,Ca) <sub>8</sub> (AlSiO <sub>4</sub> ) <sub>6</sub> (SO <sub>4</sub> ,S,Cl) <sub>2</sub>	7
	Ultramarine	Na <sub>7</sub> Al <sub>6</sub> Si <sub>6</sub> O <sub>24</sub> S <sub>3</sub> (Na,Ca) <sub>8</sub> (AlSiO <sub>4</sub> ) <sub>6</sub> (SO <sub>4</sub> ,S,Cl) <sub>2</sub>	6
	Ultramar	“Matéria colorante azul mineral; isto é, da natureza dos óxidos metálicos, que se extraem da pedra chamada pelos Mineralogistas Lápis Lazuli (Lazulithes Werner). A sobredita matéria colorante azul é, segundo a opinião de Guiton, um verdadeiro sulfeto de ferro azul; e se pode mesmo preparar diretamente, combinando o sulfeto de ferro artificial com as terras.”	8
	Índigo	Indigotina (C <sub>16</sub> H <sub>10</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ), extraída da planta <i>Indigofera tinctoria</i>	1
	Indico	Indigotina (C <sub>16</sub> H <sub>10</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ), extraída da planta <i>Indigofera tinctoria</i>	6
	Anil	Indigotina (C <sub>16</sub> H <sub>10</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ), extraída da planta <i>Indigofera tinctoria</i>	3, 4, 7, 8
	Azul de Prussia	Fe <sub>4</sub> [Fe(CN) <sub>6</sub> ] <sub>3</sub>	7, 8

	Prussian blue	$\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$	6	
	Flor de anil	Azul da Prússia	8	
	Verditer	$2\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ (precipitado da mistura entre Cu e giz)	6	
	Sander's blue	$2\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ (precipitado da mistura entre Cu e amido?)	6	
	Smalt	$\text{SiO}_2(\text{vit})\text{Co}_x$	6	
	Bice	$\text{SiO}_2(\text{vit})\text{Co}_x$ (Smalt reduzido a um pó fino por levigação)	6	
	Litmus	Orceína ( $\text{C}_{28}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_7$ ), derivada de líquens do gênero Rocelleae	6	
	Orchilha (Urzela ou Litmus)	Orceína ( $\text{C}_{28}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_7$ ), derivada de líquens do gênero Rocelleae	3	
	Ortilha (Urzela ou Litmus)	Orceína ( $\text{C}_{28}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_7$ ), derivada de líquens do gênero Rocelleae	4	
Preto	Black	Cascas de amêndoas queimadas ou pedras de pêssego (Vine black): Carbono amorfo + resíduos de alcatrão	1	
	Black	Galhos de videira queimados (Vine black): Carbono amorfo + resíduos de alcatrão	1	
	Negro de ossos	Ossos de carneiro queimados (Bone Black): 10% C + 84% $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ + 6% $\text{CaCO}_3$ Minerais do grupo da apatita: $(\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}) + (\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_{3-x}(\text{CO}_3)_x\text{OH}_{x+1})$	7	
	Ossos queimados	Ossos de carneiro queimados (Bone Black): 10% C + 84% $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ + 6% $\text{CaCO}_3$ Minerais do grupo da apatita: $(\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}) + (\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_{3-x}(\text{CO}_3)_x\text{OH}_{x+1})$	4	
	Black	Fuligem de chama (Lamp Black): 99% de carbono amorfo	1	
	Negro de fumo	Fuligem de chama (Lamp Black): 99% de carbono amorfo	7	
	Lamp-black	Fuligem de chama: 99% de carbono amorfo	6	
	Indian-ink	“Carvão de ossos de peixe, ou alguma outra substância vegetal” Queima incompleta do Lamp black	6	
	Blue black	Galhos de videira queimados (Vine black): Carbono amorfo + resíduos de alcatrão	6	
	Ossos queimados	Chifre de veado ou marfim queimados (Ivory Black): Queima da Dalita $(\text{Ca}_5[\text{PO}_4, \text{CO}_3]_3\text{OH})$	4	
	Negro de marfim	Marfim calcinado (Ivory Black): Queima da Dalita $(\text{Ca}_5[\text{PO}_4, \text{CO}_3]_3\text{OH})$	7	
	Ivory black	Marfim calcinado: Queima da Dalita $(\text{Ca}_5[\text{PO}_4, \text{CO}_3]_3\text{OH})$	6	
	Preto de Flandres	Negro de carvão (CRUZ, 2007b): Carbono amorfo + resíduos de alcatrão	4	
	Marrom	Bistre	Carvão de madeira bem queimada (Bistre): Carbono amorfo + resíduos de alcatrão	6
		Umbre	Óxidos de ferro + Dióxido de manganês + sílica + alumina + ...	6
Brown oker		Terra fóssil calcinada	6	
Brown pink		“Algum vegetal de cor amarela ou laranja, precipitado na terra de alúmen, cuttle-fish bone ou alguma substância calcária semelhante”	6	

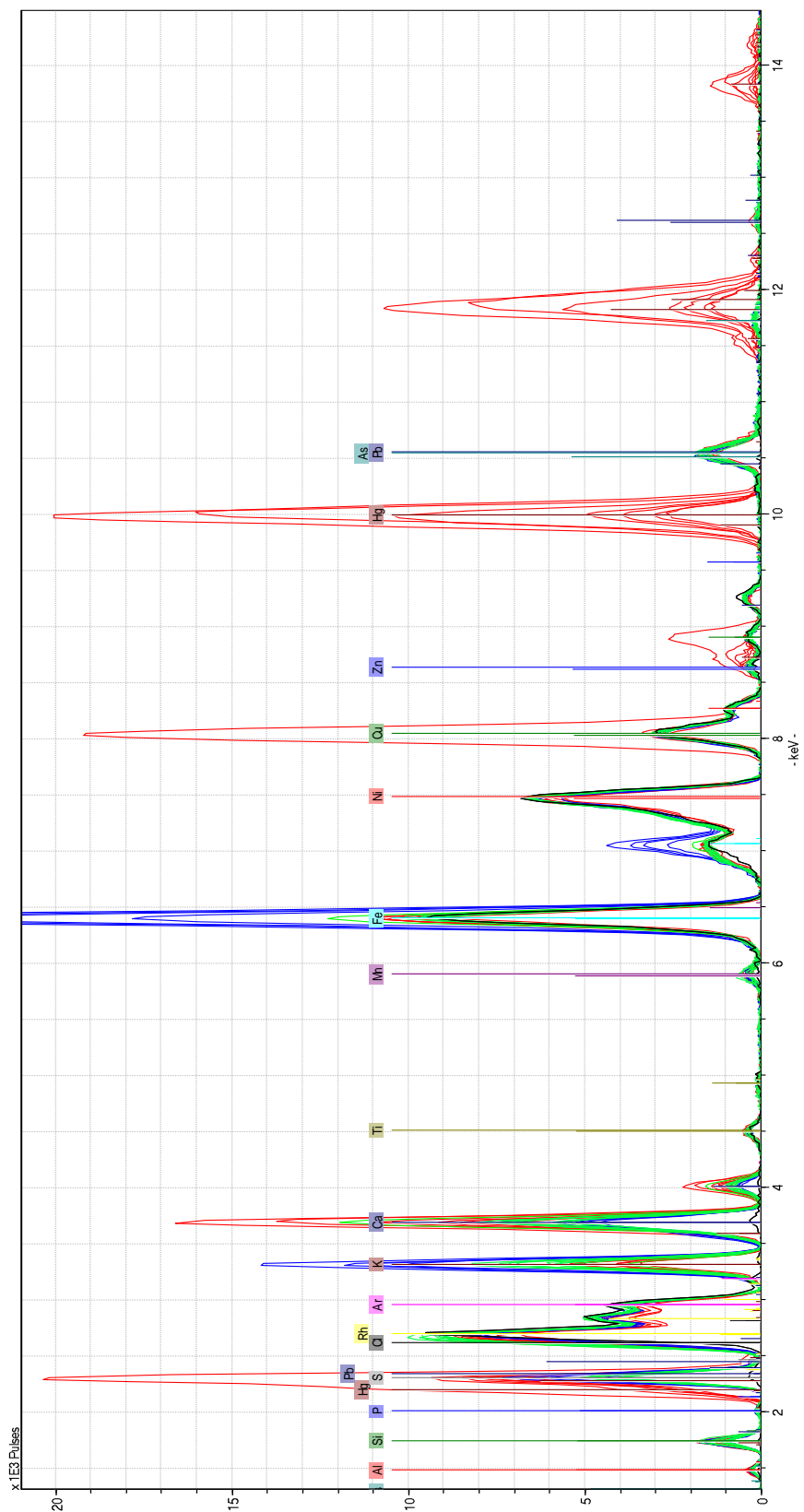
	Terra Japonica	Extrato de plantas indianas do gênero <i>Uncaria</i>	6
	Cologn earth	90% de matéria orgânica + Fe + Al + Si + ...	6
	Ferrugem	Fuligem de chaminé (Bistre): Carbono amorfo + resíduos de alcatrão	3, 4, 7
	Bistre	Ferrugem + urina + água	8
	Negro de carvão	Carvão de madeira bem queimada (Bistre): Carbono amorfo + resíduos de alcatrão	7
	Sombra de sintra	Umber: Óxidos de ferro + Dióxido de manganês + sílica + alumina + ...	4
	Terra de sombras	Umber: Óxidos de ferro + Dióxido de manganês + sílica + alumina + ...	7
	Terra de Itália	Óxidos de ferro + argilominerais	8
	Sombra de Colonia/sombra de colônia queimada/sombra de oliveiros	Diferentes variedades de argila betumizada	8
	Ocre Escuro	Ocre castanho: Óxidos de ferro + Dióxido de manganês + sílica + alumina + ...	3, 4
Roxo	Roxo ou Púrpura	Hemateína (C <sub>16</sub> H <sub>12</sub> O <sub>6</sub> ), extraída da planta <i>Hematoxylon campechianum</i>	7
	True Indian red	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (óxido de ferro natural)	6
	Archal	Hemateína (C <sub>16</sub> H <sub>12</sub> O <sub>6</sub> ), extraída da planta <i>Hematoxylon campechianum</i>	6
	Logwood wash	Hemateína (C <sub>16</sub> H <sub>12</sub> O <sub>6</sub> ), extraída da planta <i>Hematoxylon campechianum</i>	6
Laranja	Orange lake	Bixina (C <sub>25</sub> H <sub>30</sub> O <sub>4</sub> ) e Crocetina (C <sub>20</sub> H <sub>24</sub> O <sub>4</sub> ), extraídas da planta <i>Bixa orellana</i> L.	6

**Tabela A.4.** Misturas utilizadas para iluminuras encontradas em cinco tratados de pintura. Os números de referência de cada tratado estão de acordo com a numeração apresentada na Tabela 7.

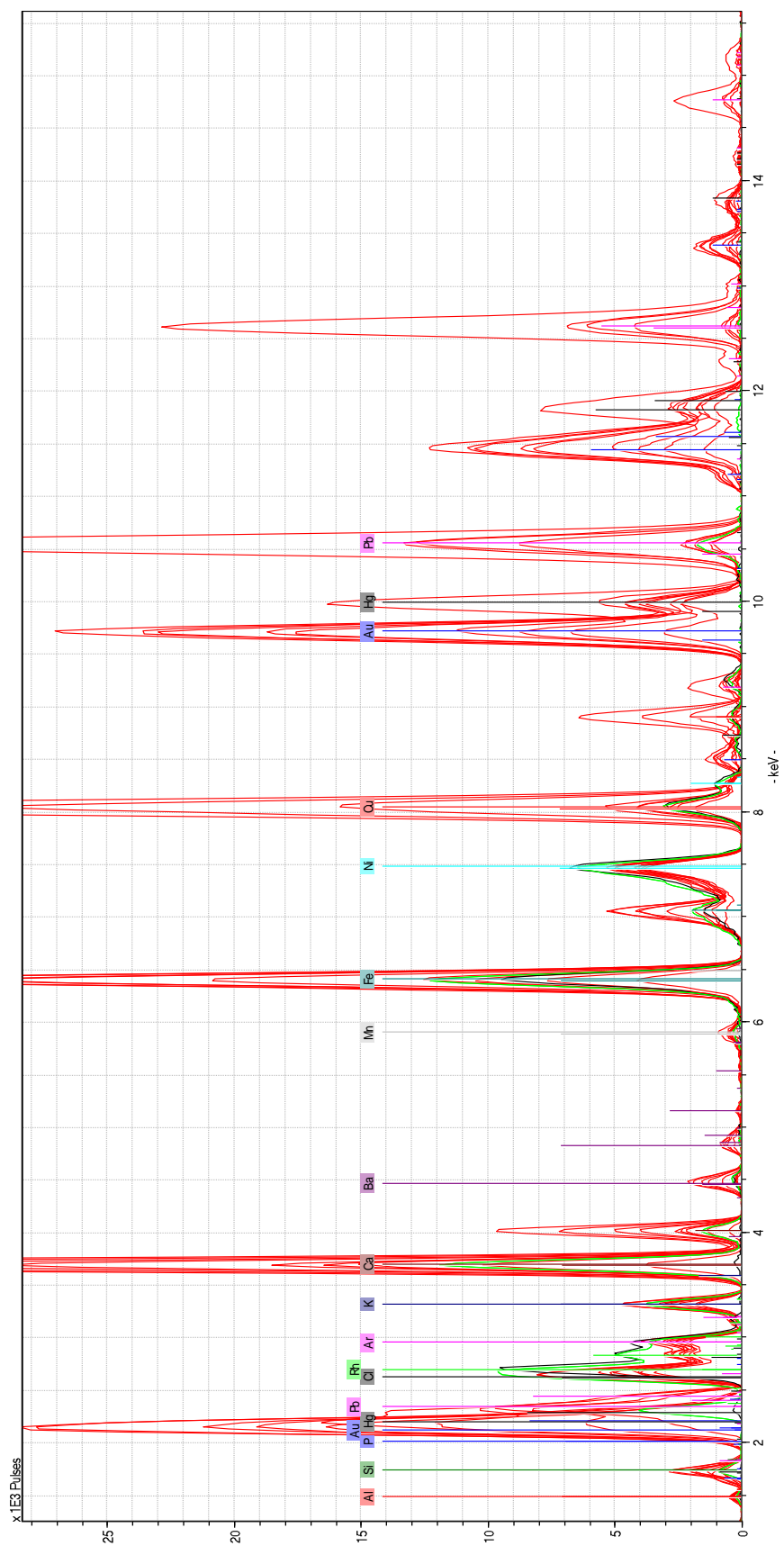
<b>Cor</b>	<b>Mistura</b>	<b>Referência</b>
<b>Verde</b>	<b>PARA ILUMINAÇÃO</b>	
	Ouropigmento + Índigo (2:1)	1
	Verdete + Açafrão (2:1)	1
	Arzica + Azurita + Giallorino	1
	Azul Ultramarino + Ouropigmento	1
	Branco de Chumbo (ou lime white) + Terra Verde	1
	Terra Verde + Verde Bexiga	3, 4
	Verde claro: Terra Verde + Massicote	3, 4
	Terra Verde + Maquim	3, 4
	Verde Lírio + Verde Bexiga	3
	Verde Lírio + Terra Verde	3
	Verde bexiga + Anil fino (1:1)	4
	Verde claro + Anil ou Verde Bexiga ou Maquim	4
	Verde Bexiga + Maquim	4
	Verde claro + Orchilha	4
	Azul (Anil?) + Maquim ou Massicote	4
	Ultramar ou Flor de anil + Maquim + Alvaiade	8
	Verdete + Tartaro de Montpilher + Tintura de Grão de Avinhão	7
	<b>PARA TINGIMENTO DO PAPEL</b>	
	Terra verde + Ocre + Branco de Chumbo + Osso + Vermelhão	1
Tintura de Grão de Avinhão + Azul da Prússia	7	
Verdete + Tartaro de Montpilher + Grão de Avinhão + Açafrão	7	
Índigo + Ocre + Fel de boi	7	
<b>Vermelho</b>	<b>PARA ILUMINAÇÃO</b>	
	Cinabrés: Sinopla + Lime white	1
	Laca + Branco	3
	Roseta ou Rozado: Lacra + Alvaiade apurado ou Branco apurado	4
	Tintura de Pau-Brasil + Alvaiade	7
	Pombinho: Laca + Branco + Cinzas	3, 4
	Pombinho: Lacra + Branco + Cinzas azuis + Brasil	4
	Ocre escuro + Vermelhão + Ouro	4
	Ocre claro + Zarcão ou Vermelhão + Lacra ou Brasil + Ouro	4
	Vermelhão + Lacra + Branco	4
	Laca fina: Pó de casca de siba (concha de sépia, molusco) + Tintura de cochonilha mesteca + Tintura de Pau-Brasil + Arsênico + Barrilha de Alicante	7
	Tintura de Pau de Campeche + Pau-Brasil	7
	Tintura de Pau-Brasil + Grão de Avinhão	7
	Tintura de Pau-Brasil + Carmim	7
	Carmim + Alvaiade	7
	Alvaiade + Carmim + Grão de Avinhão	7
	<b>PARA MOLDURAS</b>	
	Ocre claro + Zarcão ou Vermelhão + Ouro	3
	Ocre claro + Laca ou Ferrugem + Ouro	3
	Ocre escuro + Vermelhão + Ouro (misturado com Cobre) + Laca	3
Ocre claro + Vermelhão + Ferrugem + Ouro/Prata/Branco	3, 4	
Ocre escuro + Bolo armênico + Azul ou Verde ou Ouro músico	4	
<b>PARA TINGIMENTO DO PAPEL</b>		
Terra Verde + Branco de Chumbo + Sinopla	1	

	Branco de Chumbo + Vermelhão	1
	Laca + Pau-Brasil + cal virgem	7
	Pink cor de rosa: Pode ser chamado de Rosa Pink ou Roseta, sendo produzido com Pau-Brasil ou Pau de Campeche + giz (CaCO <sub>3</sub> )	7
	Açafrão + Cinzas graveladas ou Cinzas de barrilha	7
<b>Azul</b>	<b>PARA ILUMINAÇÃO</b>	
	Azul ultramarino + Quermes + Brasil	1
	Índigo + Branco	4
	Azul da Prússia + Alvaiade	7
	Ultramar ou Flor de anil fina + Alvaiade	8
	Cinzas azuis + Branco + Massicote	4
	Cinzas azuis + Branco + Verde bexiga	4
	<b>PARA TINGIMENTO DO PAPEL</b>	
	Índigo de Bagda + Branco de Chumbo	1
Índigo + Alvaiade + Fel de boi	7	
<b>Púrpura</b>	<b>PARA ILUMINAÇÃO</b>	
	Pombinho + Cinzas Azuis ou Azul mais azulado + Brasil	3, 4
	Carmim + Tintura de Pau de Campeche + Tintura de Pau-Brasil	7
	Carmim + Tintura de Pau de Campeche	7
	Carmim + Tintura de Pau de Campeche + Azul	7
	<b>PARA TINGIMENTO DO PAPEL</b>	
	Hematita + Branco de Chumbo grosseiro	1
	Laca + Azul da Prússia ou Índigo ou Tintura de Pau de Campeche	7
Laca + Pau-Brasil + cal virgem + Negro de fumo + Índigo	7	
<b>Amarelo</b>	<b>PARA ILUMINAÇÃO</b>	
	Zarcão + Ocre claro	4
	Goma laca + Sangue de Dragão + Cúrcuma	7
	Raucur ou Archote + Cinzas graveladas	7
	Carmim + Tintura de Grão de Avinhão	7
	<b>PARA TINGIMENTO DO PAPEL</b>	
	Grão de Avinhão + Pink de Holanda + Ocre vermelho	7
	Fel de boi + Ocre	7
Gengibre de dourar + Sangue de Dragão	7	
<b>Marrom</b>	<b>PARA ILUMINAÇÃO</b>	
	Carmim + Azul da Prússia + Grão de Avinhão	7
	Tintura de Pau-Brasil + Grão de Avinhão + Azul da Prússia	7
	Grão de Avinhão + Tintura de Pau de Campeche	7
	Grão de Avinhão + Tintura de Pau de Campeche + Azul da Prússia	7
	Raucur ou Archote + Cinzas graveladas + Tintura de Pau de Campeche	7
	<b>PARA TINGIMENTO DO PAPEL</b>	
Branco de Chumbo + Ocre claro + Preto + Ossos calcinados	1	

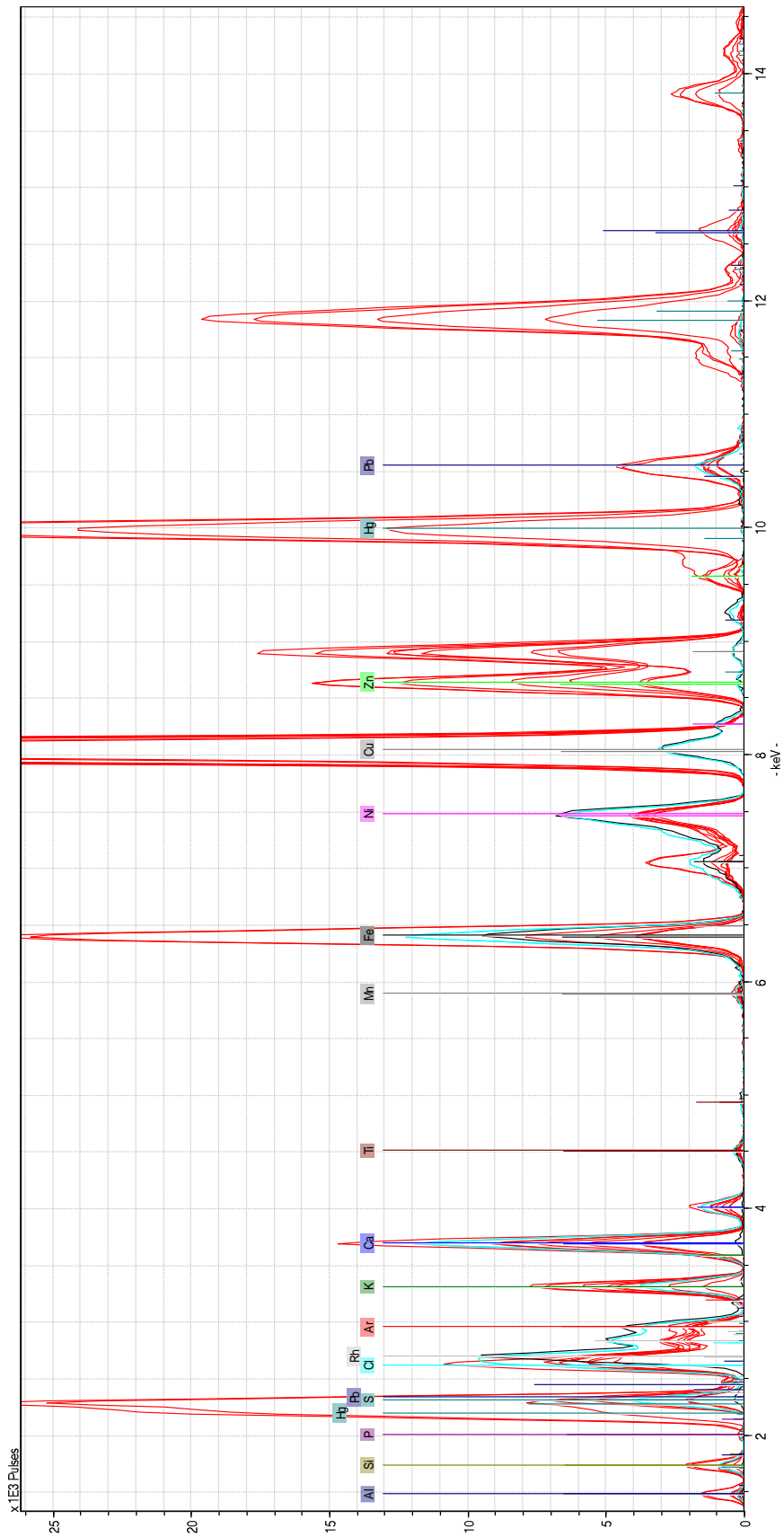




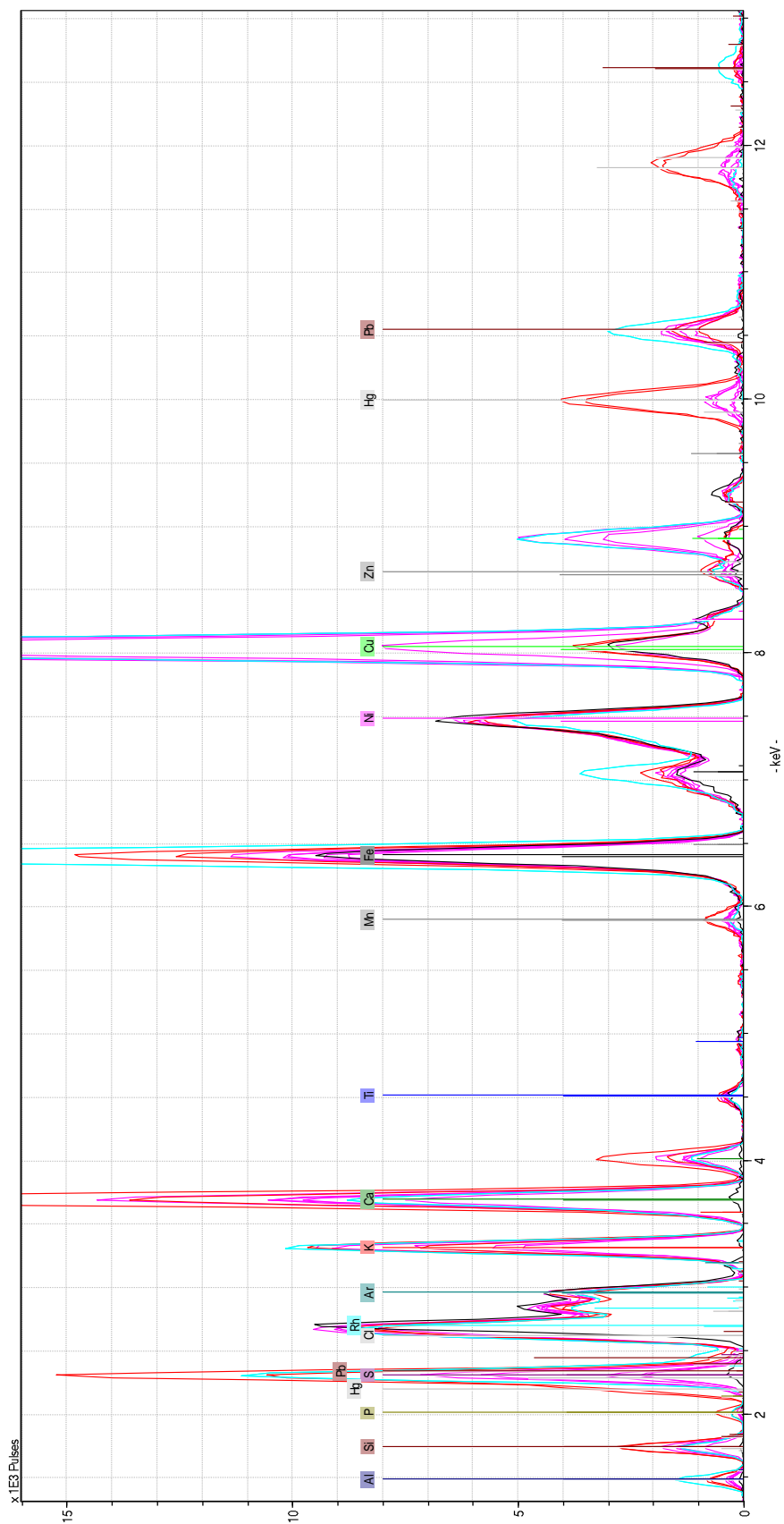
**Figura A.1.** Espectro de EDXRF superpostos com subtração do background das medidas dos locais de folha sem decoração (em verde), dos escritos em marrom (em azul), dos escritos em vermelho (em vermelho) e do suporte (em preto).



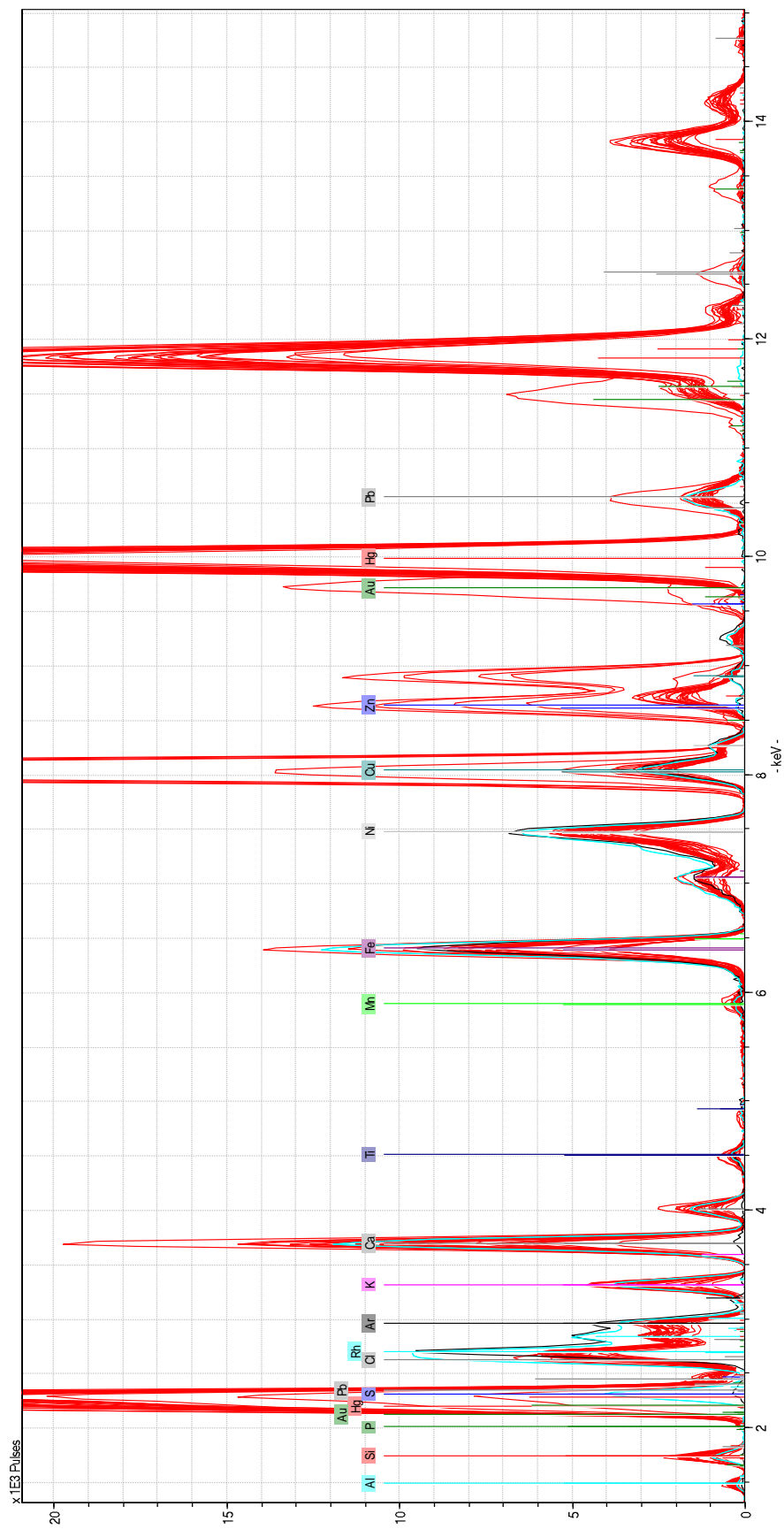
**Figura A.2.** Espectro de EDXRF superpostos com subtração do background das medidas dos locais de douramento a ouro (em vermelho), da medida do papel em branco (em verde) e do suporte (em preto).



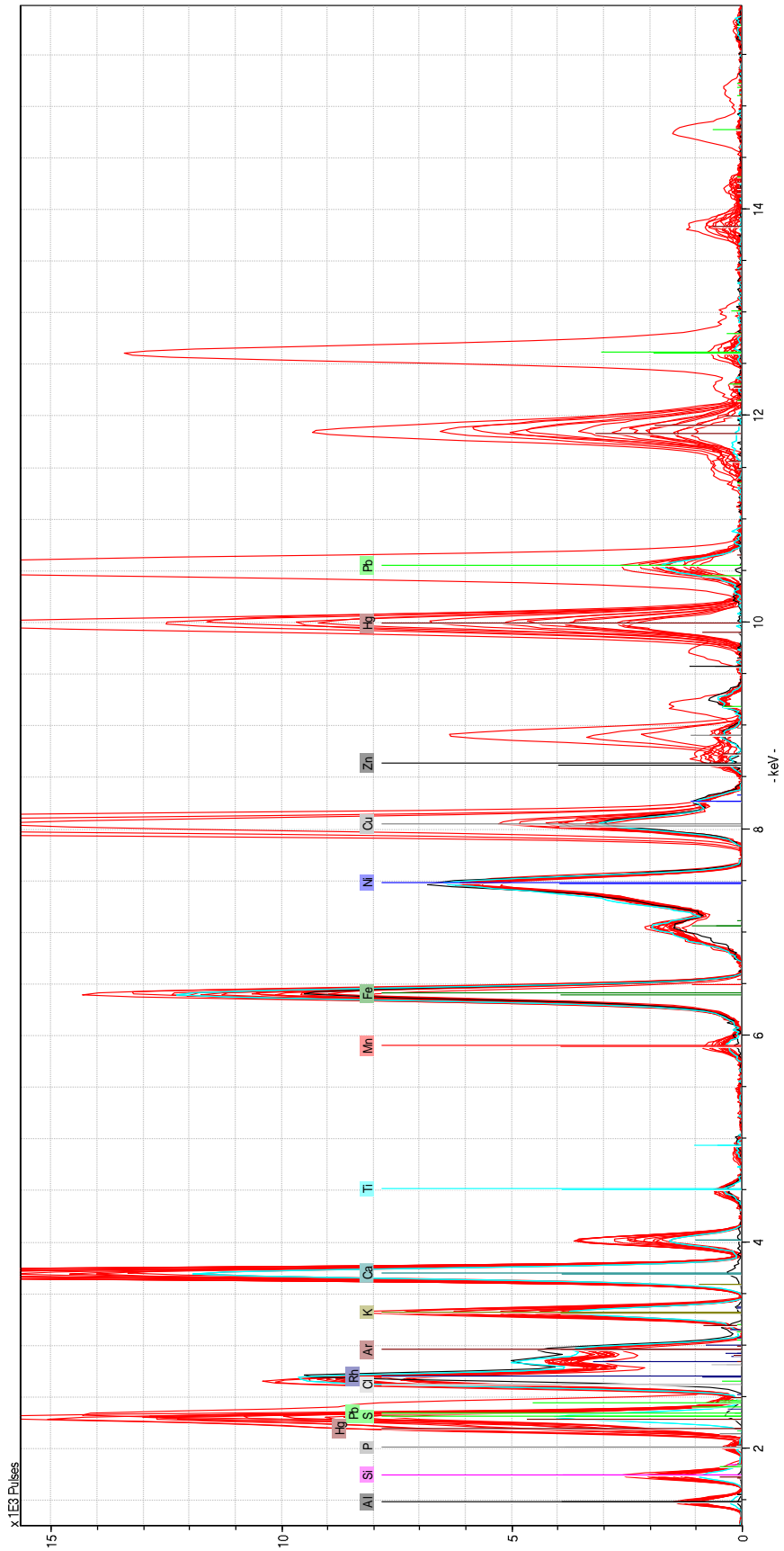
**Figura A.3.** Espectro de EDXRF superpostos com subtração do *background* das medidas dos locais de douramento em latão (em vermelho), da medida do papel em branco (em azul) e do suporte (em preto).



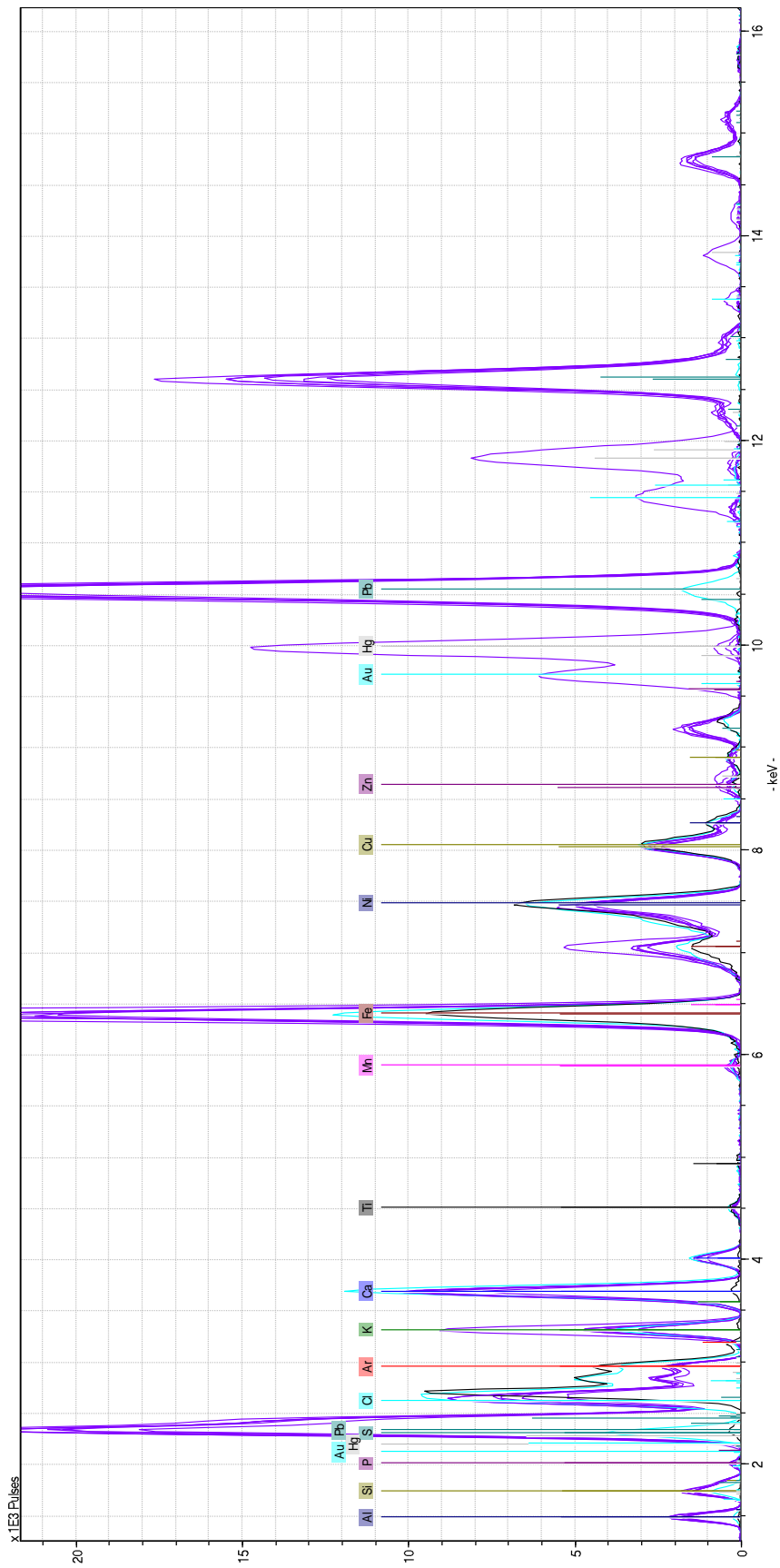
**Figura A.4.** Espectro de EDXRF superpostos com subtração do *background* das medidas dos locais de moldura frontispício (em vermelho), moldura dupla (em rosa), papel em branco (em azul) e do suporte (em preto).



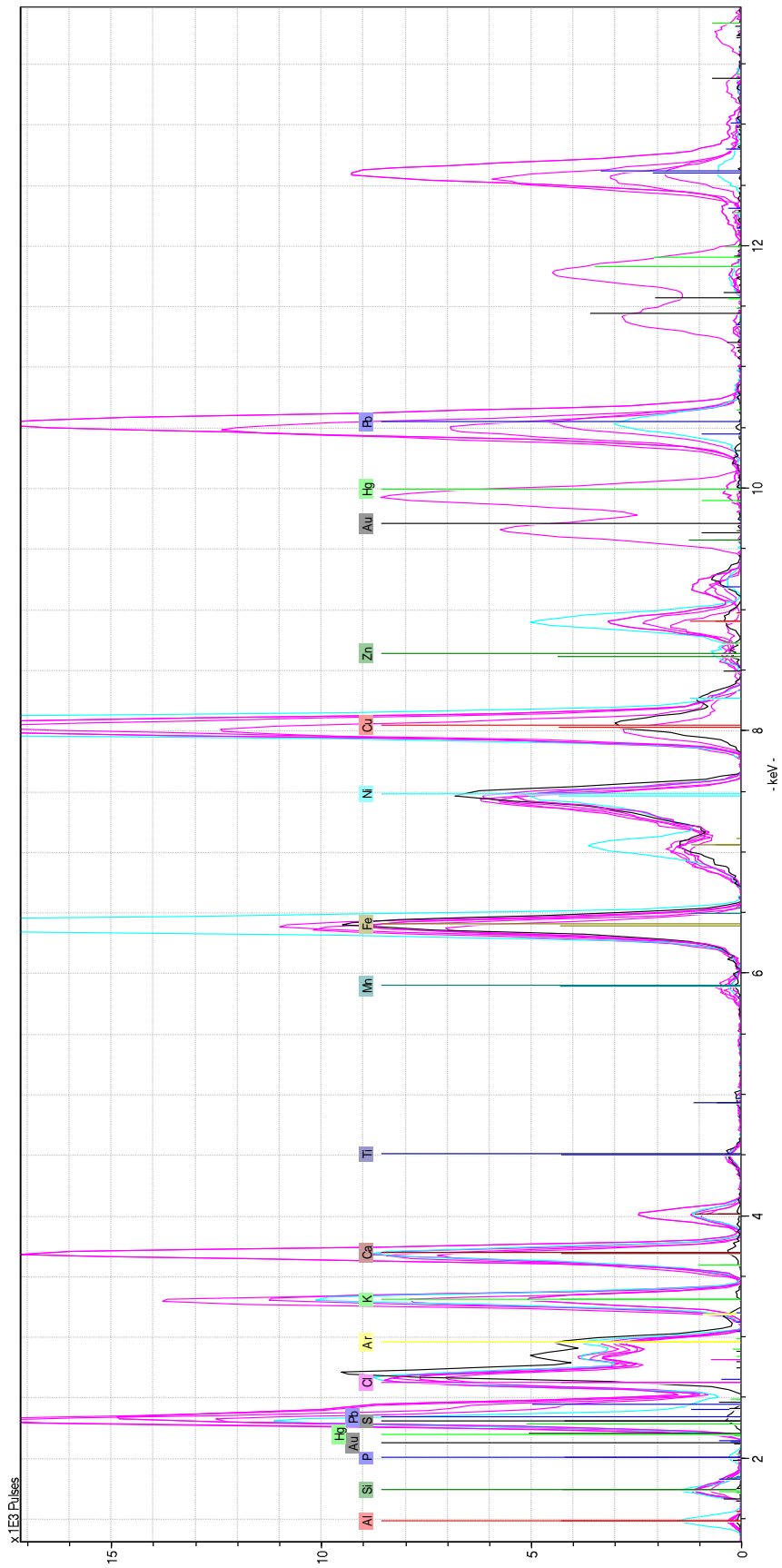
**Figura A.5.** Espectro de EDXRF superpostos com subtração do *background* das medidas de cor vermelho/alaranjado (em vermelho), papel em branco (em azul) e do suporte (em preto).



**Figura A.6.** Espectro de EDXRF superpostos com subtração do *background* das medidas de corbona (em vermelho), papel em branco (em azul) e do suporte (em preto).

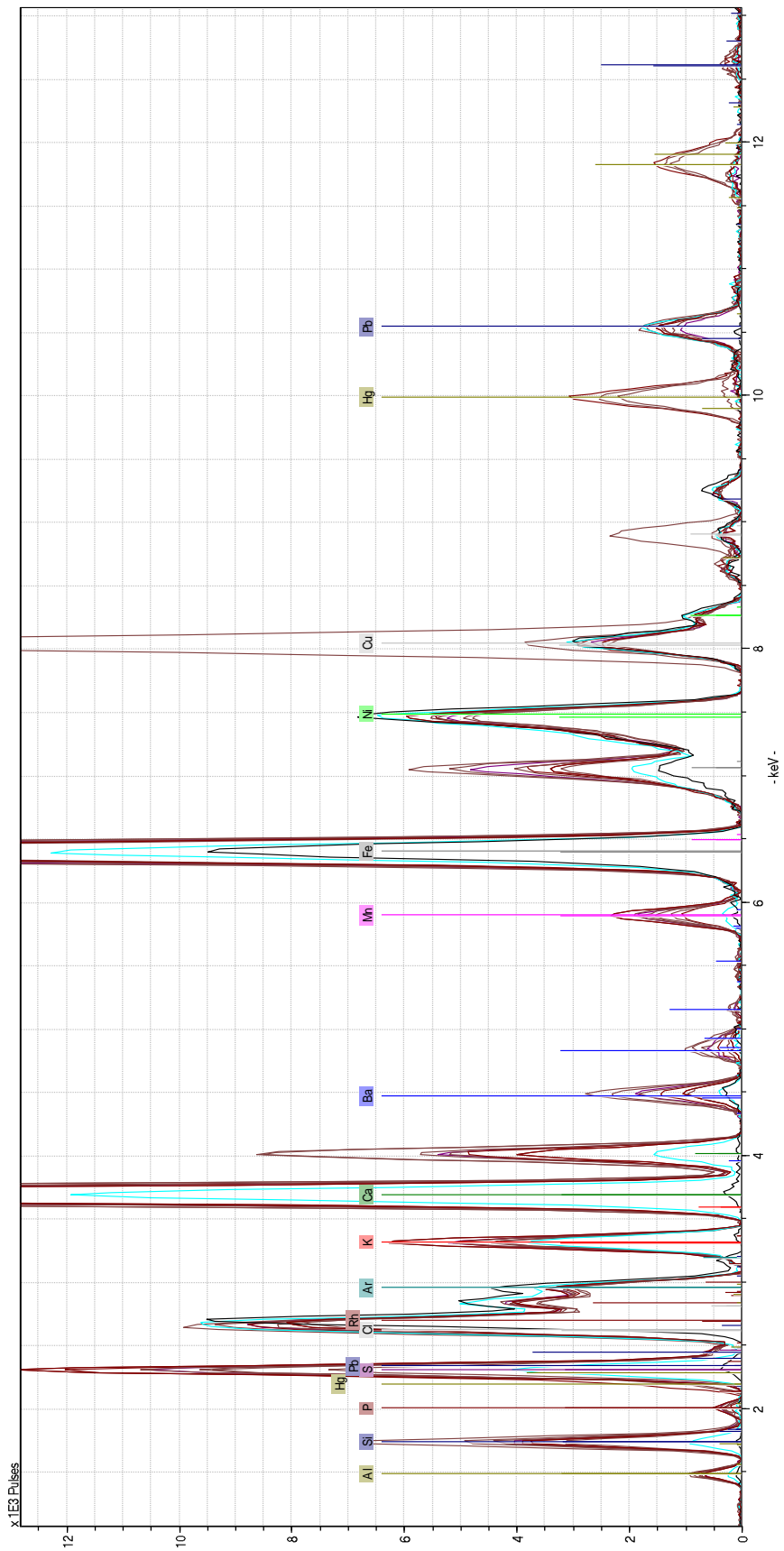


**Figura A.7.** Espectro de EDXRF superpostos com subtração do *background* das medidas de cor roxa (em roxo), papel em branco (em azul) e do suporte (em preto).

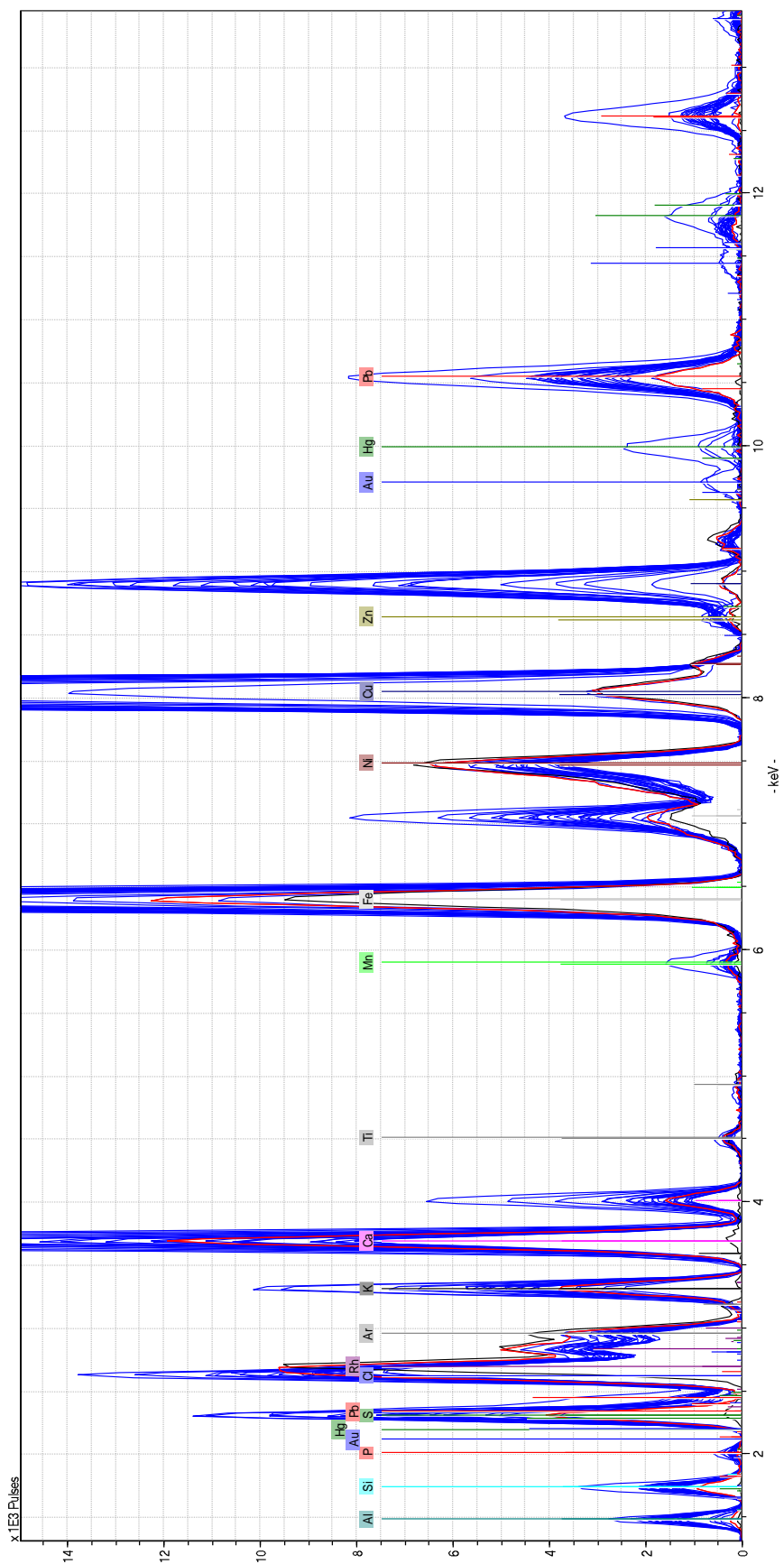


**Figura A.8.** Espectro de EDXRF superpostos com subtração do *background* das medidas de cinza/preto (em rosa), papel em branco (em azul) e do suporte (em preto).

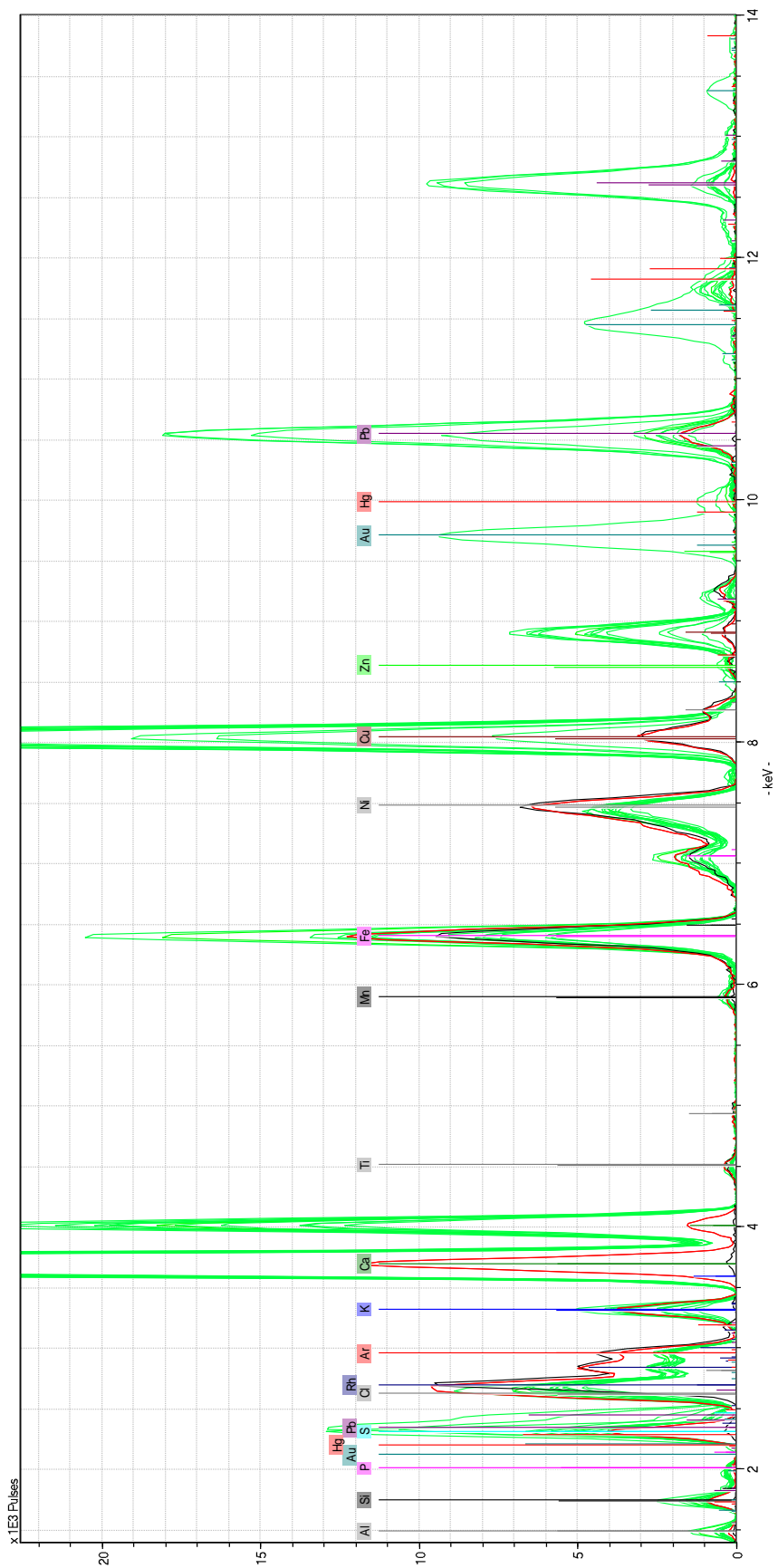




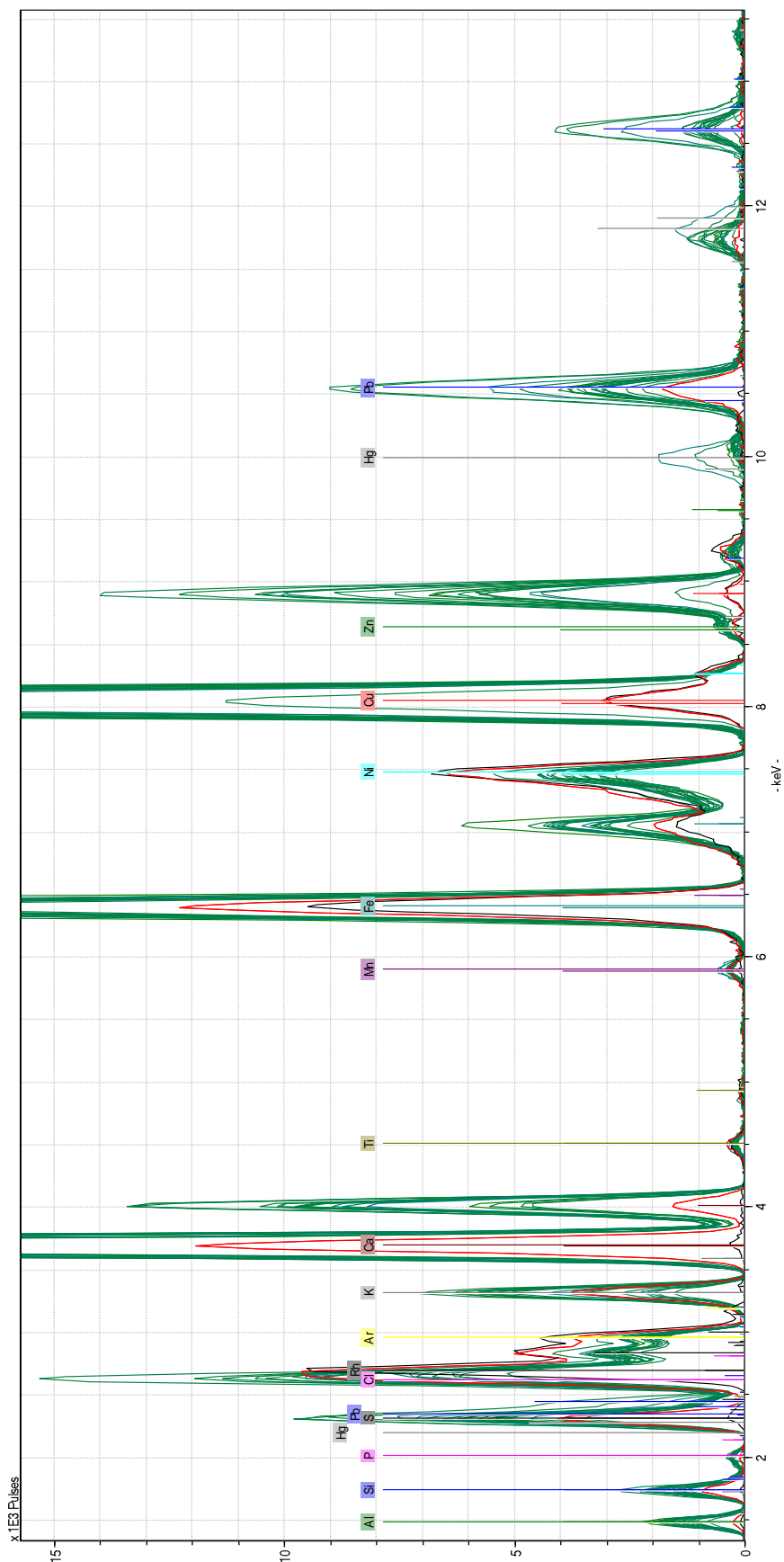
**Figura A.9.** Espectro de EDXRF superpostos com subtração do *background* das medidas de cor marrom (em marrom), papel em branco (em azul) e do suporte (em preto).



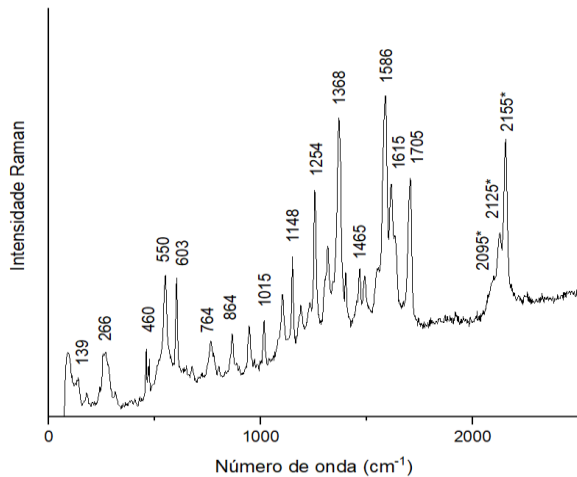
**Figura A.10.** Espectro de EDXRF superpostos com subtração do *background* das medidas de cor azul (em azul), papel em branco (em vermelho) e do suporte (em preto).



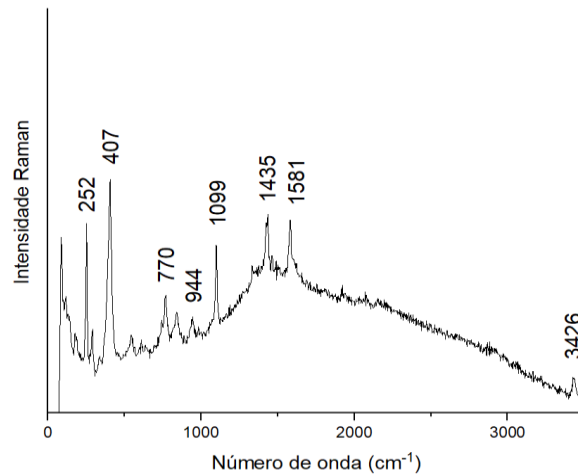
**Figura A.11.** Espectro de EDXRF superpostos com subtração do *background* das medidas de cor verde claro (em verde), papel em branco (em vermelho) e do suporte (em preto).



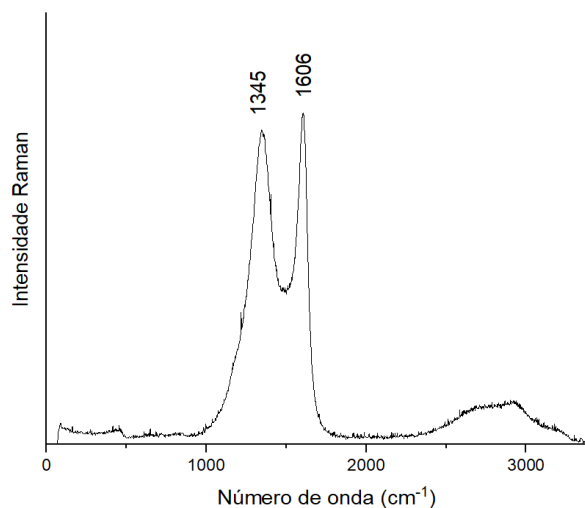
**Figura A.12.** Espectro de EDXRF superpostos com subtração do *background* das medidas de cor verde escuro (em verde), papel em branco (em vermelho) e do suporte (em preto).



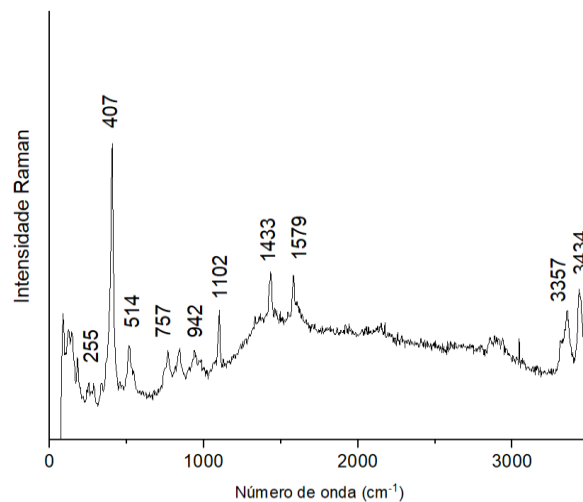
**Figura A.13.** Espectro de espalhamento de luz Raman ( $\lambda = 532$  nm) da mistura entre índigo e azul da Prússia (\*) na amostra AZ1.



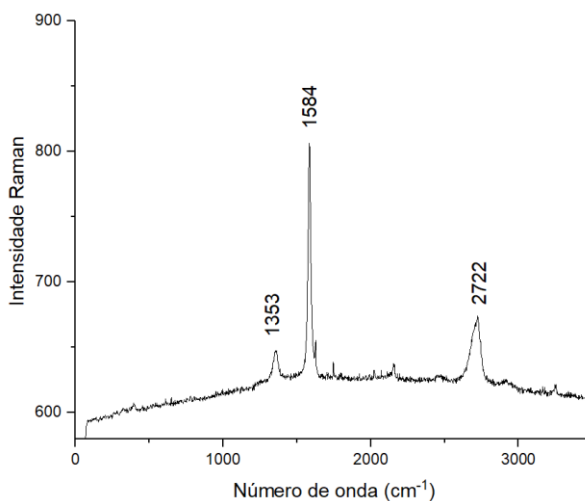
**Figura A.14.** Espectro de espalhamento de luz Raman ( $\lambda = 532$  nm) da azurita na amostra VD1.



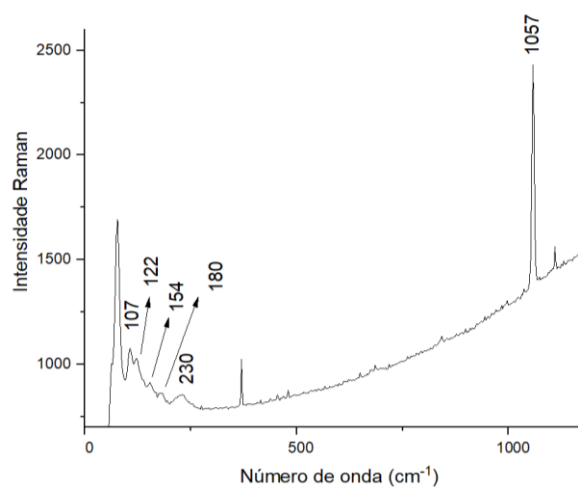
**Figura A.15.** Espectro de espalhamento de luz Raman ( $\lambda = 532$  nm) do negro de carbono na amostra RX1.



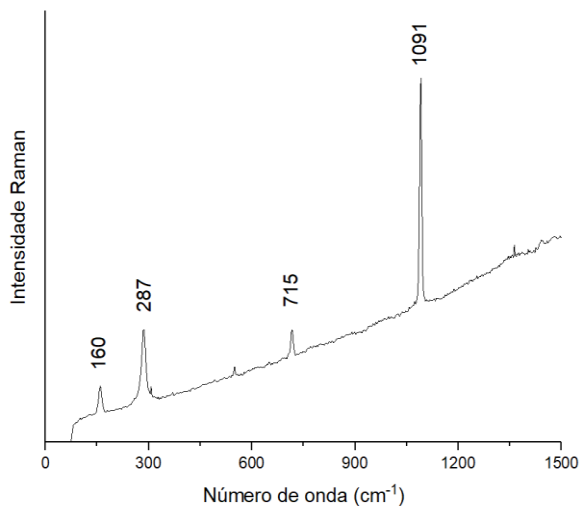
**Figura A.16.** Espectro de espalhamento de luz Raman ( $\lambda = 532$  nm) de uma mistura com azurita na amostra AZ2.



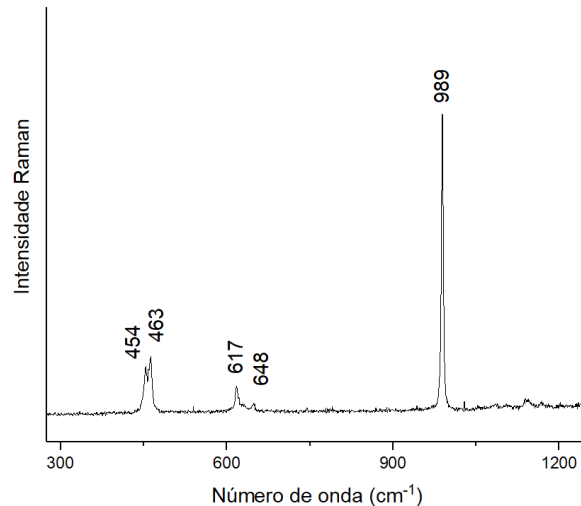
**Figura A.17.** Espectro de espalhamento de luz Raman ( $\lambda = 532$  nm) do grafite na amostra VD2.



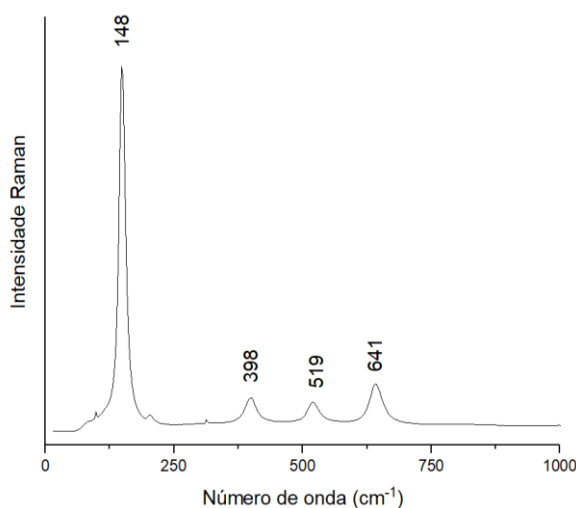
**Figura A.18.** Espectro de espalhamento de luz Raman ( $\lambda = 532$  nm) do carbonato de chumbo na amostra RX2.



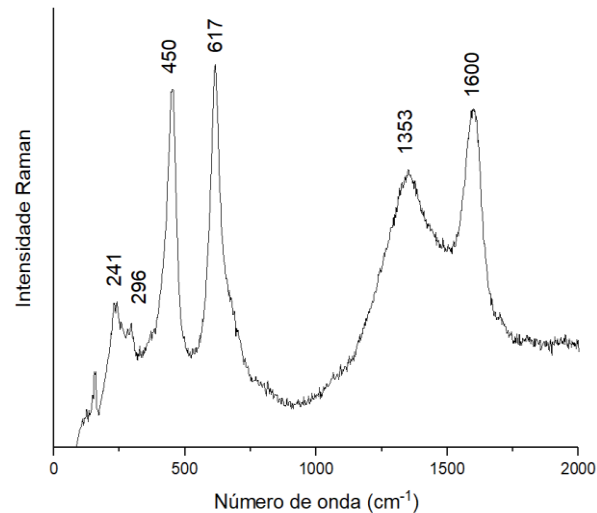
**Figura A.19.** Espectro de espalhamento de luz Raman ( $\lambda = 532$  nm) da calcita na amostra VD1.



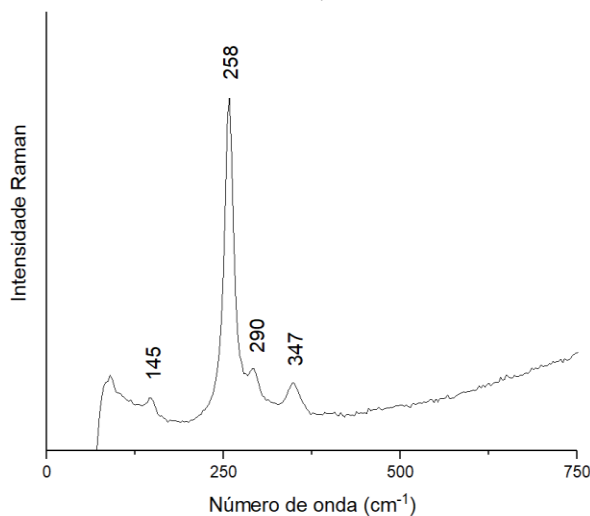
**Figura A.20.** Espectro de espalhamento de luz Raman ( $\lambda = 532$  nm) da barita na amostra VR2.



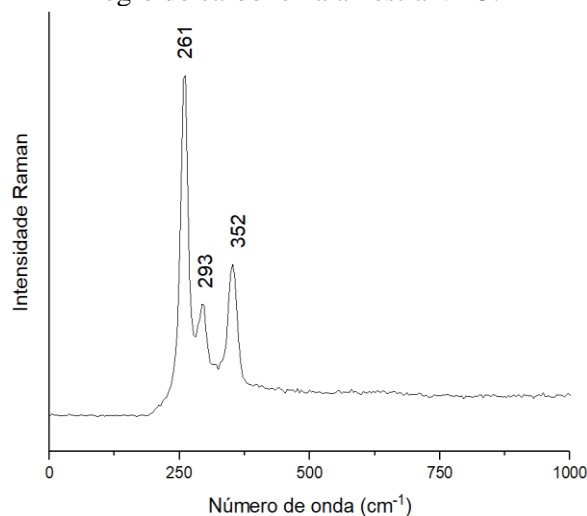
**Figura A.2148.** Espectro de espalhamento de luz Raman ( $\lambda = 532$  nm) do anatásio na amostra AZ2.



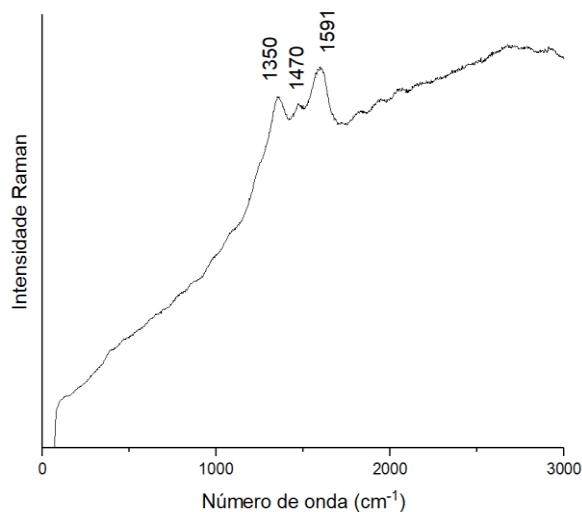
**Figura A.22.** Espectro de espalhamento de luz Raman ( $\lambda = 532$  nm) de uma mistura de rutilo e negro de carbono na amostra VD3.



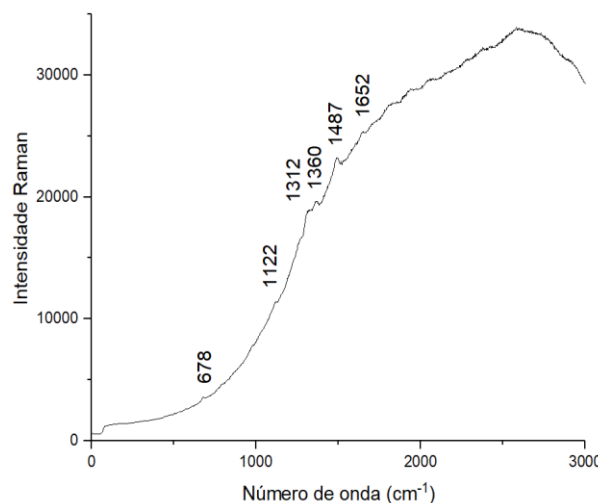
**Figura A.23.** Espectro de espalhamento de luz Raman ( $\lambda = 532$  nm) do vermelhão na amostra RX2.



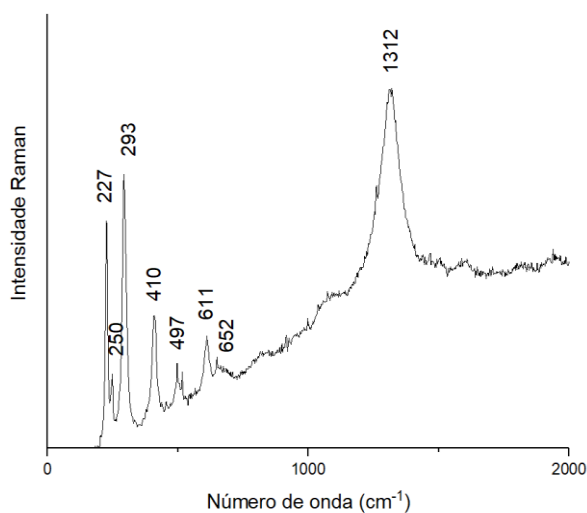
**Figura A.24.** Espectro de espalhamento de luz Raman ( $\lambda = 532$  nm) do vermelhão na amostra VR2.



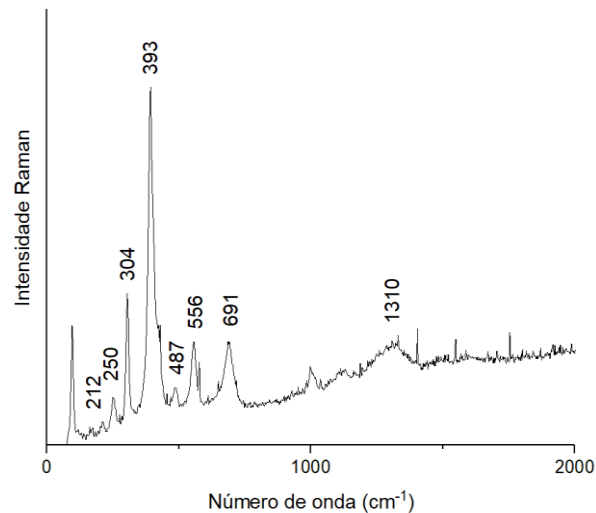
**Figura A.25.** Espectro de espalhamento de luz Raman ( $\lambda = 532$  nm) de algum corante orgânico na amostra RX2.



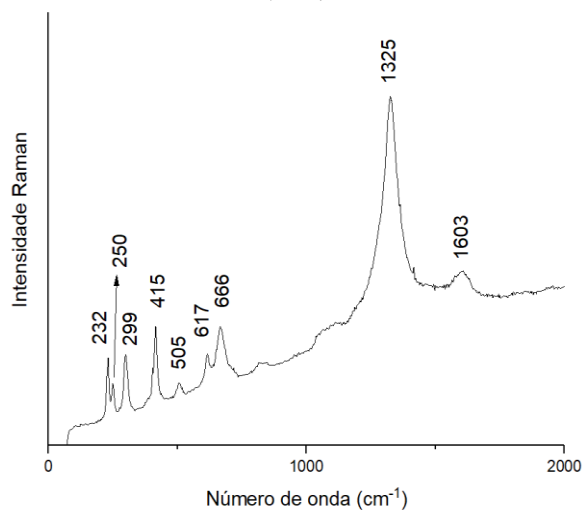
**Figura A.26.** Espectro de espalhamento de luz Raman ( $\lambda = 532$  nm) de algum corante orgânico na amostra VR2.



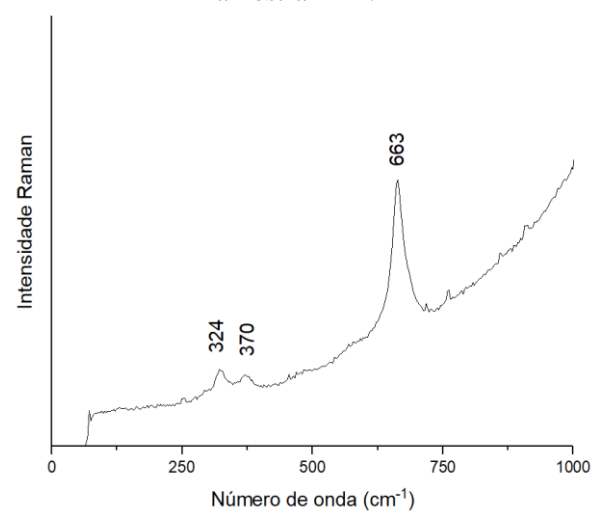
**Figura A.27.** Espectro de espalhamento de luz Raman ( $\lambda = 532$  nm) da hematita na amostra VD2.



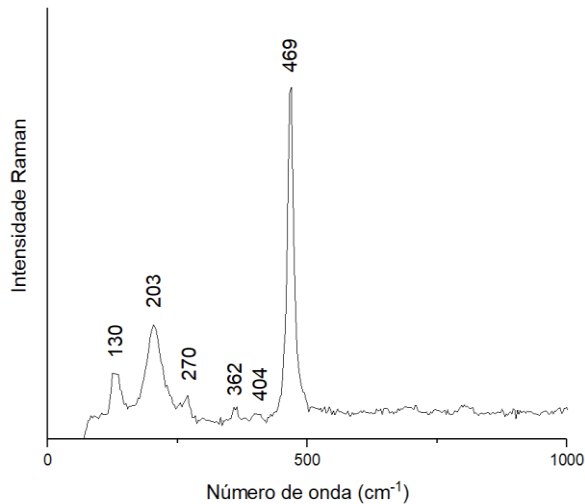
**Figura A.28.** Espectro de espalhamento de luz Raman ( $\lambda = 532$  nm) da limonita/goethita na amostra LR1.



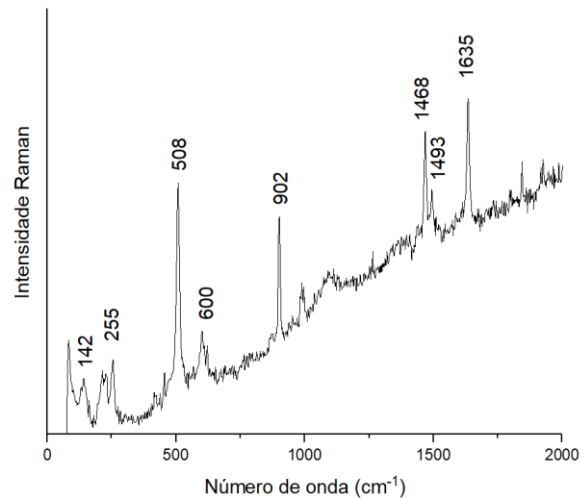
**Figura A.29.** Espectro de espalhamento de luz Raman ( $\lambda = 532$  nm) da hematita/goethita na amostra VD1.



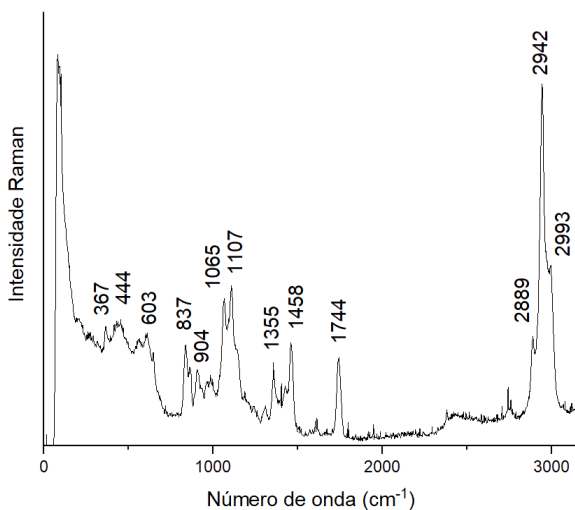
**Figura A.30.** Espectro de espalhamento de luz Raman ( $\lambda = 532$  nm) de alguma argila na amostra RX1.



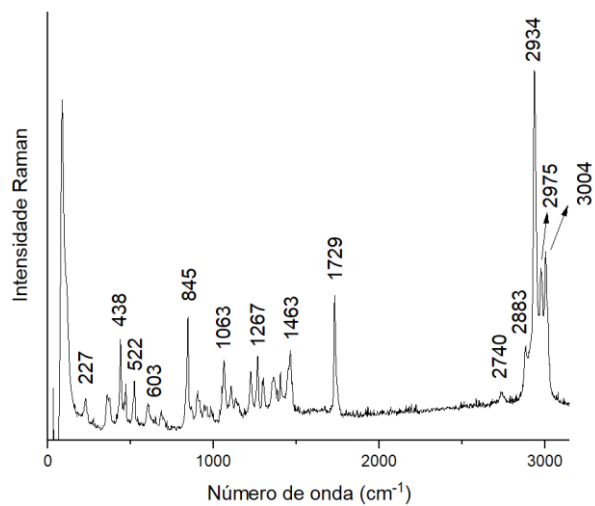
**Figura A.31.** Espectro de espalhamento de luz Raman ( $\lambda = 532$  nm) da sílica na amostra VD3.



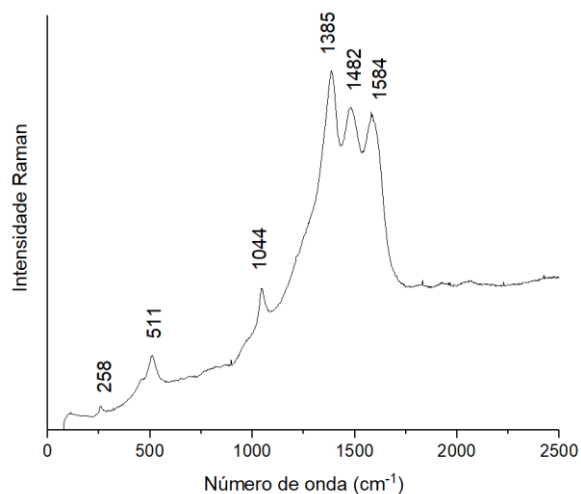
**Figura A.32.** Espectro de espalhamento de luz Raman ( $\lambda = 532$  nm) da whewellita na amostra AZ2.



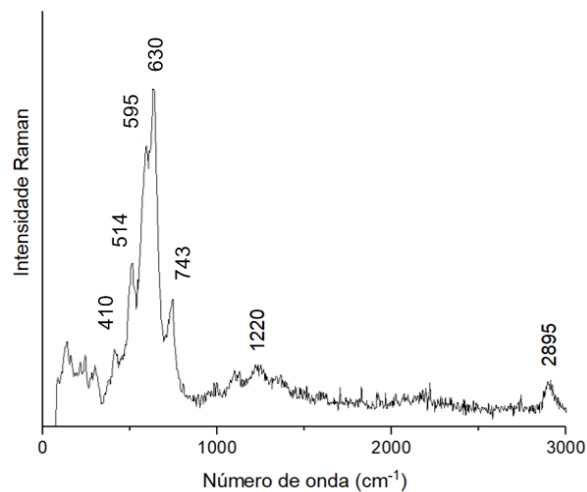
**Figura A.33.** Espectro de espalhamento de luz Raman ( $\lambda = 532$  nm) não identificado na amostra AZ2.



**Figura A.34.** Espectro de espalhamento de luz Raman ( $\lambda = 532$  nm) não identificado na amostra AZ2.

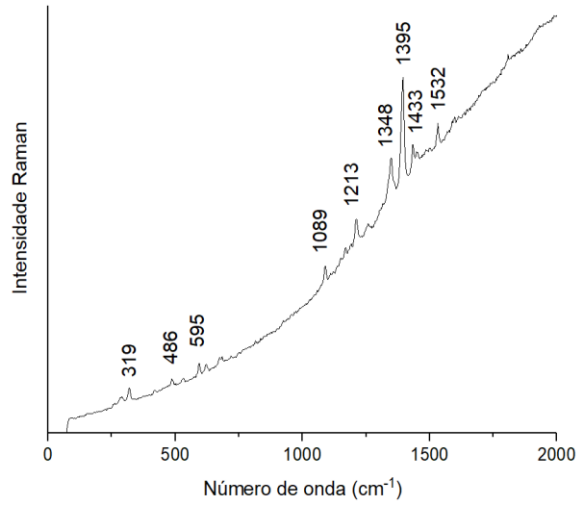


**Figura A.35.** Espectro de espalhamento de luz Raman ( $\lambda = 532$  nm) não identificado na amostra LR1.



**Figura A.36.** Espectro de espalhamento de luz Raman ( $\lambda = 532$  nm) não identificado na amostra VD2.





**Figura A.37.** Espectro de espalhamento de luz Raman ( $\lambda = 532$  nm) não identificado na amostra VR2.