



Estudo Arqueométrico de Pinturas a Óleo sobre Cobre dos Séculos XVII/XVIII do Museu de Évora

Alfredina de Jesus da Cunha Veiga

Tese apresentada à Universidade de Évora
para obtenção do Grau de Doutor em Química

ORIENTADORES: *Jorge Manuel Ginja Teixeira*
Dora Maria Fonseca Martins Ginja Teixeira
Paulo Alexandre Rodrigues Simões Rodrigues

ÉVORA, SETEMBRO 2015



Estudo Arqueométrico de Pinturas a Óleo sobre Cobre dos Séculos XVII/XVIII do Museu de Évora

Alfredina de Jesus da Cunha Veiga

Tese apresentada à Universidade de Évora
para obtenção do Grau de Doutor em Química

ORIENTADORES: *Jorge Manuel Ginja Teixeira*
Dora Maria Fonseca Martins Ginja Teixeira
Paulo Alexandre Rodrigues Simões Rodrigues

ÉVORA, SETEMBRO 2015



Este trabalho de Doutoramento foi financiado por uma bolsa de doutoramento concedida pela Fundação para a Ciência e Tecnologia (FCT)- (SFRH/BD/75549/2010) na área dos Estudos Artísticos, com financiamento do QREN – POPH – FSE e por fundos nacionais do MEC.

FCT Fundação para a Ciência e a Tecnologia
MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO E CIÊNCIA



AGRADECIMENTOS

Ao Professor Doutor Jorge Teixeira, meu orientador, à Professora Doutora Dora Teixeira e ao Professor Doutor Paulo Rodrigues, meus co-orientadores, pela dedicação, valiosa transmissão de conhecimentos, conselhos e disponibilidade sempre demonstrada e, acima de tudo, pela oportunidade de realização deste trabalho.

Ao Museu de Évora e a toda a sua equipa, em especial ao Sr. Diretor António Alegria e à Doutora Maria do Céu Grilo, por toda a disponibilidade demonstrada no acesso às peças e por todas as informações valiosas sobre as peças que me ajudaram neste trabalho.

Ao Professor Doutor António Candeias e ao Professor Doutor José Mirão, por todo o apoio e importantes esclarecimentos no tratamento e análise de dados.

À Doutora Solange Muralha, um agradecimento especial, por toda a partilha de conhecimentos, apoio e disponibilidade. Até sempre!

A toda a equipa do Laboratório HERCULES, em especial à Rita Vaz Freire, Sónia Costa, Luis Dias, Catarina Miguel, Ana Manhita e Milene Gil pela partilha de conhecimentos e pelo apoio técnico.

Ao fotógrafo Manuel Ribeiro, pelas fotografias com luz rasante.

À Helena Carvalho e à Esperança Alves.

Aos meus pais.

Ao Ivan, que tanto me apoiou e me deu força nos bons e maus momentos.

RESUMO

Este trabalho teve como objetivo o estudo arqueométrico de um grupo de pinturas sobre cobre dos séculos XVII/XVIII pertencentes a uma coleção de cerca de sessenta medalhões do Museu de Évora. O estudo material incidiu sobre dezasseis dos medalhões, que constituem uma amostra representativa do tipo de retratos miniatura que eram pintados na Corte Europeia dos séculos XVII/XVIII, e dos diferentes estados de conservação e restauro existentes nesta coleção. Além da simples observação do seu estado de conservação e das escassas interpretações históricas que lhes são atribuídas, estas peças nunca tinham sido objeto de qualquer estudo analítico moderno em que se utilizassem técnicas instrumentais avançadas.

Este estudo material foi realizado utilizando várias técnicas complementares de imagem e análise química, como IRR, μ -Raman, SEM-EDS, LC-DAD-MS, μ -ATR-FTIR, μ -XRD, pXRF, VIM e Py-GC-MS, e recorrendo, sempre que possível, a uma abordagem não destrutiva e não invasiva das peças. Com este trabalho foi possível fornecer um conjunto de dados científicos relevantes acerca do processo de criação destas peças e sobre a composição química dos constituintes da camada cromática, das substâncias utilizadas na preparação da superfície de cobre e dos produtos de degradação. Assim, foram identificados vinte pigmentos, a maioria deles inorgânicos (incluindo a covelite) e alguns orgânicos (como o índigo e a cochililha), e os aglutinantes utilizados nas pinturas (óleo e *tempera grassa*). Foi ainda determinada a composição química do suporte de cobre e dos produtos de degradação, tendo sido identificados alguns produtos mais comuns e um produto de corrosão que se evidenciou pela sua raridade neste tipo de peças de arte, o formatotrihidróxido de cobre (II).

Este estudo pretende ser um contributo para o conhecimento da pintura a óleo sobre cobre e dos problemas específicos de conservação deste tipo de pintura, de modo a permitir a realização de intervenções futuras eficazes e inequívocas neste tipo de obras de arte.

Palavras-Chave: pintura sobre cobre; retratos miniatura; estudo material; microanálise não destrutiva e não invasiva.

ARCHAEOMETRIC STUDY OF OIL PAINTINGS ON COPPER FROM 17TH/18TH CENTURIES OF ÉVORA MUSEUM

ABSTRACT

The aim of this work was to perform the archaeometric study of a group of paintings on copper from the XVII / XVIII centuries, which are part of the collection of about sixty medallions belonging to the Évora Museum. The material study focused on sixteen of these medallions, in different states of conservation and restoration, which constitute a representative sample of the typical portraits that predominated in the European Courts of the XVII / XVIII centuries. Until now, these artefacts have never been subjected to any modern analytical study, and the information known about these artworks is based in the simple observation of the paintings and in the scarce historical interpretations assigned to them.

This material study was performed using several complementary techniques of imaging and chemical analysis, such as IRR, μ -Raman, SEM-EDS, LC-DAD-MS, μ -ATR-FTIR, μ -XRD, pXRF, VIM and Py-GC MS, and using a non-destructive and non-invasive approach wherever it was possible. With this work, it was possible to provide a set of relevant scientific data about the creating process of these pieces, and about the chemical composition of the colour layer, the copper surface preparation layer and the degradation products. Therefore, twenty pigments have been identified, most of them inorganic (including the unusual covellite) and some organic (such as indigo and cochineal). It was also possible to identify the binding media used in the paintings (oil or *tempera grassa*). The chemical composition of the copper support and of the degradation products was also determined, namely it were identified some of the common degradation products and a compound which is very rarely found in the corrosion areas of these type of artworks, dicoppertrihydroxymate. This study is a contribution to the knowledge about oil painting on copper support and about the specific conservation problems of these paintings, in order to allow effective and unambiguous future interventions in this type of artworks.

Keywords: painting on copper support; miniature portraits; material study; non-destructive and non- invasive micro-analysis.

LISTA DE PUBLICAÇÕES

2014 – Veiga, A.; Mirão, J.; Candeias, A. J.; Rodrigues, P. S.; Teixeira, D. M.; Muralha, V. F.; Teixeira, J. G. (2014). "Pigment analysis of Portuguese portrait miniatures of 17th and 18th centuries by Raman Microscopy and SEM-EDS", *Journal of Raman Spectroscopy*, 45: 947 – 957.

2015 – Veiga, A.; Teixeira, D. M.; Candeias, A. J.; Mirão, J.; Manhita, A.; Miguel, C.; Rodrigues, P. S.; Teixeira, J. G. (2015). "Micro-analytical study of two 17th century gilded miniature portraits on copper", *Microchemical Journal*, 123: 51 - 61.

2015 – Veiga, A.; Mirão, J.; Candeias, A. J.; Rodrigues, P.S.; Teixeira, D. M.; Teixeira, J. G. (2015). "A SEM/EDS non invasive study of small portraits on copper support of the 17th and 18th centuries", *Microscopy and Microanalysis*, 21(S6): 150-151.

2015 – Veiga, A.; Teixeira, D. M.; Candeias, A. J.; Mirão, J.; Rodrigues, P. S.; Muralha, V. S.,F.; Teixeira, J. G.; "Identification and microanalytical characterization of an unusual basic copper formate on a corroded copper miniature of 17th century: A case study", *Corrosion Science*, em revisão.

2015 – Veiga, A.; Manhita, A.; Candeias, A. J.; Rodrigues, P. S.; Teixeira, J. G.; Teixeira, D. M.; "Combining μ -ATR-FTIR with Py-GC-MS for the identification of the binders used in copper portrait miniatures of 17th and 18th centuries", em preparação.

2015 –Veiga, A.; Teixeira, D. M.; Candeias, A. J.; Mirão, J.; Rodrigues, P. S.; Teixeira, J. G.; "Miniature portraits painted on copper plates of 17th and 18th centuries: μ -ATR-FTIR and μ -XRD study of degradation products", em preparação.

LISTA DE COMUNICAÇÕES EM CONGRESSOS

2011 - Apresentação de uma comunicação em painel intitulada: " Voltammetric Behavior of Copper Species Immobilized on Multi-Walled Carbon Nanotubes Film-

Coated Glassy Carbon Electrode", nas "2^{as} Jornadas de Electroquímica e Inovação", que teve lugar na Universidade do Algarve, Faro, no dia 11 de Fevereiro de 2011.

2011 - Apresentação de uma comunicação em painel intitulada: " Voltammetric Behavior of Copper and Lead Microsamples Immobilized on Multi-Walled Carbon Nanotubes Film-Coated Glassy Carbon Electrode", nas "Jornadas do Centro de Química de Évora", que teve lugar na Universidade de Évora, nos dias 25 e 26 de Maio de 2011.

2012 - Apresentação de uma comunicação em painel intitulada: "The Carbon Nanotubes Film Coated Electrode as Electrochemical Sensor in Archaeometric Studies", no "63rd Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry - Electrochemistry for Advanced Materials, Technologies and Instrumentation", 19-24 August, 2012 Prague, Czech Republic.

2013 - Apresentação de uma comunicação oral intitulada: " Análise de pigmentos de miniaturas de cobre pintadas dos séculos XVII/XVIII por μ -Raman", nas "Jornadas do Centro de Química de Évora", que teve lugar na Universidade de Évora, no dia 21 de Maio de 2013.

2013 - Apresentação de uma comunicação em painel intitulada:" The Carbon Nanotubes Film Coated Electrode as Electrochemical Sensor in Archaeometric Studies of Inorganic Pigments",no 1st International Conference on Innovation in Art Research and Technology, Laboratório HERCULES – Universidade de Évora, 10-13 de Julho de 2013.

2013 - Apresentação de uma comunicação em painel intitulada:" A SEM/EDS non invasive study of small portraits on copper support of 17th and 18th centuries" no "Microscopy in Research 2013" que decorreu nos dias 9 e 10 de Dezembro de 2013, Cooperativa de Ensino Superior Egas Moniz, Monte da Caparica.

2014 - Apresentação de uma comunicação em painel intitulada:" Portuguese miniature portraits of 17th and 18th centuries: Analysis of deterioration products by μ -FTIR microscopy" no "TECHNART 2015" que decorreu dos dias 27 a 30 de Abril de 2015, Monastero Dei Benedettini, Catania, Italy.

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

v_{asym} – vibração de distensão assimétrica (*asymmetric stretching vibration*)

v_{sym} – vibração de distensão simétrica (*symmetric stretching vibration*)

δ – vibração de flexão (*bending vibration*)

μ -FTIR - microespectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier

μ -RS – microespectroscopia Raman (*Raman microscopy*)

μ -XRD - microdifração de raios X

ATR - reflexão total atenuada (*attenuated total reflectance*)

BSE - elétrons retrodifundidos (*backscattered electrons*)

CCD - *charge couple device*

c.d.o. – comprimento de onda

CV – voltametria cíclica (*cyclic voltammetry*)

CNTs – nanotubos de carbono (*carbon nanotubes*)

CCD - *charge couple device*

DHP – dihexadecilhidrogenofosfato (*dihexadecyl hydrogen fosfate*)

EDS - *energy dispersive X-ray spectrometry*

E - potencial

E_i – potencial inicial

E_f – potencial final

E_F – energia de Fermi

E_f° – potencial do par redox

E_p – potencial no máximo do pico

f – frequência

GC – cromatografia gasosa (*gas chromatography*)

GC-MS - cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massa (*gas chromatography mass spectroscopy*)

GCE – eletrodo de carbono vítreo (*glassy carbon electrode*)

IRR – reflectografia do infravermelho (*infrared reflectography*)

IV - infravermelho

LC-DAD-MS – cromatografia líquida de elevada eficiência com detecção por diode-array e espectrometria de massa

ME – Museu de Évora

MWCNTs – nanotubos de carbono de paredes múltiplas (*multi-walled carbon nanotubes*)

MWCNTs-DHP/GCE – eletrodo de carbono vítreo modificado com um filme de nanotubos de carbono de paredes múltiplas – dihexadecilhidrogenofosfato

MCT - *mercury cadmium telluride*

MIR - *mid-infrared*

MS - mass spectrometry

m/z - razão massa/carga (*mass-to-charge ratio*)

MNAA - Museu Nacional de Arte Antiga

NA - *numerical aperture*

Nd:YAG - *neodymium-doped yttrium aluminium garnet*

NIR - *near-infrared*

OM – microscopia ótica (*Optical microscopy*)

PIGE - eletrodo de grafite impregnado com parafina

Py-GC-MS – pirólise seguida de cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massa

pXRF – espectrometria de fluorescência de raios X portátil

RS – espectroscopia de Raman (*Raman spectroscopy*)

SEM-EDS - microscopia de varrimento eletrônico acoplada à espectrometria de energia dispersiva de raios X (*scanning electron microscopy - energy dispersive X-ray spectrometry*)

SE - elétrons secundários (*secondary electrons*)

UV- ultravioleta

VIM - voltametria de micropartículas imobilizadas (*Voltammetry of Immobilized Microparticles*)

ÍNDICE GERAL

AGRADECIMENTOS	i
RESUMO	iii
ABSTRACT	v
LISTA DE PUBLICAÇÕES	vii
LISTA DE COMUNICAÇÕES EM CONGRESSOS	vii
LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS	ix
ÍNDICE GERAL.....	xi
ÍNDICE DE TABELAS	xix
ÍNDICE DE FIGURAS	xxi
INTRODUÇÃO	- 1 -
1. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	- 5 -
1. 1. Pintura sobre cobre.....	- 7 -
1. 1. 1. Uso do cobre como suporte de pintura - Evolução histórica.....	- 8 -
1. 1. 2. Técnicas de fabrico das placas de cobre.....	- 10 -
1. 1. 3. Preparação das placas de cobre	- 11 -
1. 1. 4. Técnica Pictórica	- 11 -
1. 1. 5. Douramento do cobre com folha de ouro	- 14 -
1. 1. 6. Degradação das pinturas sobre cobre.....	- 16 -
1. 1. 6. 1. Degradação do suporte de cobre	- 17 -
1. 1. 6. 2. Interação do suporte de cobre com o meio ambiente	- 20 -
1. 1. 6. 3. Interações no sistema suporte de cobre- camada pictórica- verniz ...	- 27 -
1. 1. 6. 3. 1. Carboxilatos de metais	- 29 -
1. 1. 6. 3. 2. Oxalatos de metais	- 31 -
1. 2. A arte do Retrato em Portugal.....	- 34 -
1. 2. 1. Retrato Miniatura em Portugal	- 38 -
1. 2. 2. Retratos Miniatura do séc. XVII e XVIII do Museu de Évora	- 42 -

1. 2. 3. Peças em estudo	- 44 -
1. 2. 3. 1. Retratos Miniatura do século XVII	- 45 -
1. 2. 3. 1. 1. Retrato miniatura ME5	- 45 -
1. 2. 3. 1. 2. Retrato miniatura ME7	- 46 -
1. 2. 3. 1. 3. Retrato miniatura ME8	- 47 -
1. 2. 3. 1. 4. Retrato miniatura ME11	- 47 -
1. 2. 3. 1. 5. Retratos miniatura ME20	- 48 -
1. 2. 3. 1. 6. Retratos miniatura ME21	- 51 -
1. 2. 3. 1. 7. Retrato miniatura ME23 e pintura no verso	- 52 -
1. 2. 3. 1. 8. Retratos miniatura ME461	- 54 -
1. 2. 3. 1. 9. Retrato miniatura ME637	- 54 -
1. 2. 3. 1. 10. Retrato miniatura ME639	- 55 -
1. 2. 3. 1. 11. Retrato miniatura ME837	- 56 -
1. 2. 3. 1. 12. Retrato miniatura ME838	- 56 -
1. 2. 3. 2. Retratos Miniatura do século XVIII	- 58 -
1. 2. 3. 2. 1. Retrato miniatura ME9	- 58 -
1. 2. 3. 2. 2. Retrato miniatura ME14	- 58 -
1. 2. 3. 2. 3. Retrato miniatura ME15	- 59 -
1. 2. 3. 2. 4. Retrato miniatura ME19	- 59 -
1. 3. Técnicas de investigação material aplicadas ao estudo de pinturas	- 60 -
1. 3. 1. Exames de área	- 61 -
1. 3. 1. 1. Técnicas fotográficas	- 61 -
1. 3. 1. 2. Reflectografia de Infravermelho (IRR)	- 64 -
1. 3. 2. Exames de Ponto	- 66 -
1. 3. 2. 1. Espectrometria de fluorescência de raios X (XRF)	- 66 -

1. 3. 2. 2. Microscopia eletrônica de varrimento acoplada à espectrometria de energia dispersiva de raios X (SEM-EDS)	- 70 -
1. 3. 2. 3. Microdifração de raios X (μ -XRD).....	- 72 -
1. 3. 2. 4. Microespectroscopia Raman (μ -RS).....	- 74 -
1. 3. 2. 5. Microespectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (μ -FTIR)	- 79 -
1. 3. 2. 6. Pirólise seguida de cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massa (Py-GC-MS).....	- 83 -
1. 3. 2. 7. Cromatografia líquida de elevada eficiência com detecção por diode-array e espectrometria de massa (LC-DAD-MS)	- 86 -
1. 3. 2. 8. Voltametria de Micropartículas Imobilizadas (VIM)	- 89 -
2. PARTE EXPERIMENTAL.....	- 93 -
3. APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS	- 97 -
3. 1. Exames de área	- 99 -
3. 1. 1. Retratos Miniatura do século XVII	- 99 -
3. 1. 1. 1. Retrato miniatura ME5	- 99 -
3. 1. 1. 2. Retrato miniatura ME7	- 104 -
3. 1. 1. 3. Retrato miniatura ME8.....	- 106 -
3. 1. 1. 4. Retrato miniatura ME11.....	- 107 -
3. 1. 1. 5. Retratos miniatura ME20	- 108 -
3. 1. 1. 6. Retratos miniatura ME21	- 109 -
3. 1. 1. 7. Retrato miniatura ME23 e pintura no verso	- 109 -
3. 1. 1. 8. Retratos miniatura ME461	- 112 -
3. 1. 1. 9. Retrato miniatura ME637	- 113 -
3. 1. 1. 10. Retrato miniatura ME639.....	- 114 -
3. 1. 1. 11. Retrato miniatura ME837	- 115 -
3. 1. 1. 12. Retrato miniatura ME838.....	- 117 -

3. 1. 2. Retratos Miniatura do século XVIII	- 117 -
3. 1. 2. 1. Retrato miniatura ME9	- 117 -
3. 1. 2. 2. Retrato miniatura ME14	- 118 -
3. 1. 2. 3. Retrato miniatura ME15	- 118 -
3. 1. 2. 4. Retrato miniatura ME19	- 119 -
3. 2. Exames de Ponto	- 120 -
3. 2. 1. Suporte de cobre	- 120 -
3. 2. 1. 1. Douramento do cobre com folha de ouro	- 123 -
3. 2. 1. 2. Inscrições a tinta no suporte de cobre	- 131 -
3. 2. 2. Pigmentos Inorgânicos e Orgânicos	- 137 -
3. 2. 2. 1. Pigmentos Brancos, cargas e compostos associados	- 137 -
3. 2. 2. 1. 1. Carbonato de Chumbo e Branco de Chumbo.....	- 137 -
3. 2. 2. 1. 2. Carbonato de Cálcio	- 141 -
3. 2. 2. 1. 3. Sulfato de Cálcio	- 146 -
3. 2. 2. 1. 4. Quartzo	- 147 -
3. 2. 2. 1. 5. Rutilo e Anatase.....	- 148 -
3. 2. 2. 2. Pigmentos amarelos e compostos associados	- 152 -
3. 2. 2. 2. 1. Amarelo de chumbo e estanho do <i>tipo I</i>	- 152 -
3. 2. 2. 2. 2. Goetite	- 154 -
3. 2. 2. 2. 3. Auripigmento	- 156 -
3. 2. 2. 2. 4. Massicote.....	- 157 -
3. 2. 2. 2. 5. Pó de ouro	- 159 -
3. 2. 2. 2. 6. Amarelo de Nápoles/Amarelo de Nápoles pirocloros.....	- 162 -
3. 3. 2. 3. Pigmentos Vermelhos	- 165 -
3. 3. 2. 3. 1. Cinábrio/Vermelhão	- 166 -
3. 3. 2. 3. 2. Hematite	- 168 -

3. 3. 2. 3. 3. Mínió.....	- 171 -
3. 3. 2. 3. 4. Cochinilha	- 173 -
3. 3. 2. 4. Pigmentos Azuis.....	- 179 -
3. 3. 2. 4. 1. Azurite	- 179 -
3. 3. 2. 4. 2. Azul da Prússia	- 181 -
3. 3. 2. 4. 3. Ultramarino natural/Lazurite	- 183 -
3. 3. 2. 4. 4. Índigo	- 184 -
3. 3. 2. 5. Pigmentos negros.....	- 187 -
3. 3. 2. 5. 1. Negro de carbono	- 187 -
3. 3. 2. 5. 2. Covelite	- 191 -
3. 3. 2. 5. 3. Pirolusite.....	- 195 -
3. 3. 2. 6. Pigmentos Verdes	- 196 -
3. 2. 3. Aglutinante.....	- 198 -
3. 2. 3. 1. Aglutinante de natureza oleosa	- 202 -
3. 2. 3. 2. Aglutinante de natureza proteica.....	- 208 -
3. 2. 4. Verniz	- 212 -
3. 2. 5. Produtos de alteração	- 213 -
3. 2. 5. 1. Carboxilatos metálicos de cadeia longa: Carboxilatos de Pb, Ca e Cu	- 214 -
3. 2. 5. 2. Oxalatos de Pb, Ca e Cu	- 220 -
3. 2. 4. 3. Carboxilatos metálicos de cadeia curta.....	- 224 -
3. 2. 5. 4. Compostos inorgânicos pouco solúveis	- 238 -
3. 2. 5. 4. 1. Óxidos de cobre	- 238 -
3. 2. 5. 4. 2. Cloretos de cobre: derivados básicos e nantoquite.....	- 239 -
3. 2. 5. 4. 3. Outros produtos	- 244 -
4. CONCLUSÕES	- 247 -

5. PERSPECTIVAS FUTURAS	- 253 -
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	- 257 -
7. APÊNDICES.....	A1
7. A. I. PARTE EXPERIMENTAL	A3
7. A. I. 1. Exames de área.....	A3
7. A. I. 1. 1. Técnicas fotográficas	A3
7. A. I. 1. 2. Estéreo microscopia	A3
7. A. I. 1. 3. Reflectografia de Infravermelho (IRR)	A3
7. A. I. 2. Exames de Ponto	A4
7. A. I. 2. 1. Microespectroscopia Raman (μ -RS).....	A4
7. A. I. 2. 2. Microscopia de varrimento eletrônico acoplada à espectroscopia de energia dispersiva de raios X (SEM-EDS).....	A4
7. A. I. 2. 3. Microespectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (μ -FTIR)	A6
7. A. I. 2. 4. Fluorescência de raios X portátil (pXRF)	A7
7. A. I. 2. 5. Microdifração de raios X (μ -XRD).....	A7
7. A. I. 2. 6. Cromatografia líquida de elevada eficiência com detecção por diode-array e espectrometria de massa (LC-DAD-MS).....	A8
7. A. I. 2. 6. 1. Amostragem	A8
7. A. I. 2. 6. 2. Preparação da Amostra.....	A8
7. A. I. 2. 6. 3. Método de Análise	A9
7. A. I. 2. 7. Pirólise seguida de cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massa (Py-GC-MS)	A10
7. A. I. 2. 7. 1. Amostragem	A10
7. A. I. 2. 7. 2. Preparação de Amostra.....	A10
7. A. I. 2. 7. 3. Método de Análise	A11
7. A. I. 2. 8. Voltametria de micropartículas imobilizadas (VIM)	A11

7. A. I. 2. 8. 1. Eléctrodo de trabalho de Carbono Vítreo Modificado com Nanotubos de Carbono	A12
7. A. I. 2. 8. 2. Equipamento auxiliar	A13
7. A. I. 2. 8. 3. Materiais e Reagentes	A13
7. A. I. 2. 8. 4. Preparação de Soluções	A14
7. A. I. 2. 8. 5. Preparação da Suspensão de Nanotubos de Carbono de Paredes Múltiplas.....	A14
7. A. I. 2. 8. 6. Medições Voltamétricas.....	A15
7. A. II. Registo Fotográfico	A17
7. A. II. 1. Retratos miniatura do século XVII	A17
7. A. II. 1. 1. Retrato miniatura ME7.....	A17
7. A. II. 1. 2. Retrato miniatura ME8.....	A26
7. A. II. 1. 3. Retrato miniatura ME11.....	A29
7. A. II. 1. 4. Retratos miniatura ME20	A34
7. A. II. 1. 5. Retratos miniatura ME21	A44
7. A. II. 1. 6. Retrato miniatura ME23 e pintura no verso	A48
7. A. II. 1. 7. Retratos miniatura ME461	A59
7. A. II. 1. 8. Retrato miniatura ME637.....	A63
7. A. II. 1. 9. Retrato miniatura ME639.....	A68
7. A. II. 1. 10. Retrato miniatura ME837.....	A76
7. A. II. 1. 11. Retrato miniatura ME838.....	A82
7. A. II. 2. Retratos miniatura do século XVIII	A91
7. A. II. 2. 1. Retrato miniatura ME9.....	A91
7. A. II. 2. 2. Retrato miniatura ME14.....	A96
7. A. II. 2. 3. Retrato miniatura ME15.....	A101
7. A. II. 2. 4. Retrato miniatura ME19.....	A108

7. A. III. Identificação de pigmentos e compostos associados em cada uma das áreas das miniaturas por μ-Raman, SEM-EDS e LC-DAD-MS.....	A113
7. A. IV. Resultados μ-XRD	A117
7. A. IV. 1. Difractogramas dos produtos de alteração	A117
7. A. IV. 2. Tabela com a identificação das substâncias cristalinas presentes nas pinturas por μ -XRD	A121
7. A. V. Resposta eletroquímica de produtos de corrosão de cobre obtida por VIM	A122
7. A. V. 1. Cobre metálico, cuprite, tenorite e hidróxido de cobre (II)/spertinite..	A122
7. A. V. 2. Carbonatos de cobre (carbonato comum, malaquite e azurite).....	A123
7. A. V. 3. Cloretos de cobre (nantoquite, atacamite e erioalcite)	A124
7. A. V. 4. Sulfatos de cobre (calcantite e brocantite)	A125
7. A. V. 5. Acetatos de cobre (verdigris e acetato monohidratado) e de formatos de cobre	A125

ÍNDICE DE TABELAS

- Tabela 1.** Imagens recolhidas com estéreo microscópio, a diferentes ampliações (intervalo de ampliação 7.8x – 160x), do retrato ME5..... - 102 -
- Tabela 2.** Percentagens mássicas de elementos químicos predominantes nos suportes de cobre de treze miniaturas. Resultados obtidos por pXRF, com base em dados de calibração empírica de cobre metálico (ficheiro CU1.CFZ) integrados no *software* S1PXRF (Bruker Nano GmbH). - 122 -
- Tabela 3.** Compilação dos resultados obtidos por μ -ATR-FTIR para a identificação dos aglutinantes em todas as pinturas. - 199 -
- Tabela 4.** Parâmetros característicos determinados por análise Py-GC-MS das microamostras recolhidas das miniaturas. - 201 -
- Tabela 5.** Bandas Raman e de IV de produtos de corrosão obtidas neste estudo (na miniatura ME11) e em outros estudos anteriores, e possível natureza das bandas..... - 230 -
- Tabela 6.** Comparação dos dados obtidos por μ -XRD para o formato de cobre básico publicados por Eggert *et al.* (Eggert *et al.*, 2011), com os dados obtidos neste estudo para o produto de corrosão esverdeado da ME11. - 234 -
- Tabela 7.** Resumo de todos os produtos de degradação encontrados nestas pinturas..... - 245 -

ÍNDICE DE FIGURAS

- Figura 1.** Coleção de 20 pinturas dos séculos XVII e XVIII do Museu de Évora. A espessura dos suportes de cobre situa-se entre os 0.34 e os 1.25 mm. - 45 -
- Figura 2.** Imagem da moldura de tartaruga juntamente com a corredeira que serviria para ocultar a imagem do D. João IV (imagem cedida pelo ME). - 50 -
- Figura 3.** (A) Fotografia do conjunto completo composto por 3 peças (imagem cedida pelo ME). Comparação do brasão no verso da miniatura com a imagem do brasão de armas de Córdova (B). - 51 -
- Figura 4.** Miniatura de D. Luísa de Gusmão; Autor desconhecido c. 1640 – 1666; Óleo sobre cobre, 8.9 x 6.6 cm; Doação L. H. Gilbert, 1950; Inv. 191 Min. - 57 -
- Figura 5.** Processo de fluorescência de raios X e notações comuns na análise XRF: (a) um eletrão da camada K é ejetado do átomo, por intermédio de um feixe externo de raios X ionizante, deixando uma lacuna nessa camada; (b) esta lacuna é preenchida à custa das transições de eletrões de camadas superiores L, M, ou N, com respetiva emissão de fotões com energia característica dos raios X (raios X secundários) (Adaptado de Horiba e Amptek) - 68 -
- Figura 6.** Fotografia com luz visível frente (A) e verso (B); (C) Fotografia com luz rasante; (D) Fotografia com luz ultravioleta; (E) Fotografia com filtro IV e (F) Reflectografia de IV do retrato ME5. - 100 -
- Figura 7.** Fotografia com filtro do IV, destaque da frase escrita no verso da miniatura: "retrato da Infanta D. Joanna". - 106 -
- Figura 8.** Pormenor do brasão que ficou evidenciado na reflectografia de IV. - 110 -
- Figura 9.** Pormenor da inscrição no retrato de dama ME837: *AETATIS SUAE*. - 116 -
- Figura 10.** Imagem da reflectografia de IV realçada da inscrição do verso em que se consegue ler: "*Meu senhor, Miguel Roiz Roiz*". - 116 -
- Figura 11.** Espectro de XRF obtido, por exemplo, no verso da miniatura ME5. - 121 -
- Figura 12.** Percentagens mássicas relativas dos principais elementos químicos (excluindo o cobre) nos suportes de pintura analisados por pXRF. - 122 -
- Figura 13.** Espectro SEM-EDS de um ponto de análise no suporte de cobre da miniatura ME19 e micrografia com indicação do ponto analisado (ponto assinalado a verde no centro do círculo branco). - 123 -
- Figura 14.** Espectro pXRF obtido na folha de ouro que reveste o verso da miniatura ME639 - 125 -
- Figura 15.** Análise SEM-EDS numa zona de lacuna da folha de ouro, no verso da miniatura ME639. - 127 -

- Figura 16.** Análise pontual SEM-EDS, em 4 pontos diferentes (A, B, C, D), cada ponto correspondente a uma camada diferente, numa zona de lacuna da folha de ouro no verso da miniatura ME639..... - 129 -
- Figura 17.** Espectro de IV, realizado numa das lacunas da folha de ouro, no verso da miniatura ME639. - 130 -
- Figura 18.** (A) Espectro Raman obtido na zona da tinta existente no verso da miniatura ME8; (B) Espectro de IV da tinta; (C) Difractograma obtido diretamente nas áreas manuscritas com tinta negra, que estão presentes no verso da miniatura ME8, com respetiva identificação de alguns picos. A identificação dos picos dos difratogramas foi realizada com recurso às bases de dados e número de identificação que constam na Tabela XRD (Tabela 20A no Apêndice IV). - 134 -
- Figura 19.** (A) Espectros Raman obtidos em dois pontos diferentes da tinta presente no verso da ME837; (B) Espectro de IV obtido num ponto da tinta do verso da miniatura ME837; (C) Difractograma obtido diretamente nas áreas manuscritas com tinta negra, que estão presentes no verso da miniatura ME837, com respetiva identificação de alguns picos. A identificação dos picos foi realizada com recurso às bases de dados e número de identificação que constam na Tabela XRD (Tabela 20A no Apêndice IV). Importa salientar que os picos identificados como sendo do cloreto de cobre básico dizem respeito à clinoatacamite/paratacamite, ou eventualmente à anatacamite, excluindo-se a atacamite e a botalaquite..... - 136 -
- Figura 20.** Espectro Raman característico do branco de chumbo obtido, por exemplo, na carnação da dama da miniatura ME7. - 139 -
- Figura 21.** (A) Espectro Raman característico do carbonato de chumbo obtido, por exemplo, na carnação do D. Teodósio da miniatura ME5; (B) Espectro EDS obtido na mesma zona, evidenciando a presença do chumbo e carbono. - 140 -
- Figura 22.** (A) Espectro Raman do branco de chumbo em conjunto com o carbonato de cálcio devido à presença de uma banda bastante intensa a 1086 cm^{-1} . Em (B) espectro de SEM-EDS tipicamente obtido em áreas brancas (por exemplo, carnações e zona branca dos olhos), indicando o cálcio do CaCO_3 , em conjunto com o chumbo, supostamente do $[\text{2PbCO}_3 \cdot \text{Pb(OH)}_2]$ - 142 -
- Figura 23.** Mapa SEM-EDS que mostra a distribuição do Pb e Ca no cabelo da dama da miniatura ME19; Espectro de EDS obtido numa área do cabelo da dama da miniatura ME19, o cálcio do CaCO_3 , em conjunto com o chumbo do $[\text{2PbCO}_3 \cdot \text{Pb(OH)}_2]$ - 143 -
- Figura 24.** Espectro de IV obtido na carnação da dama da miniatura ME461 Frente. - 145 -
- Figura 25.** Mapas SEM-EDS obtidos numa área danificada da miniatura ME11, mostrando os elementos metálicos do branco de chumbo e do carbonato de cálcio sobre a superfície de cobre. Aparentemente, o elemento Ca parece estar distribuído numa camada intermédia entre a placa de cobre e a camada que contém o branco de chumbo. - 146 -
- Figura 26.** Espectro Raman de uma partícula de sulfato de cálcio di-hidratado, gesso, encontrada no fundo negro da miniatura ME639. - 147 -
- Figura 27.** Espectro Raman de uma partícula de quartzo (SiO_2) encontrada, por exemplo, no cabelo do cavaleiro da miniatura ME9. - 148 -

- Figura 28.** Espectro Raman de uma partícula de rutilo (polimorfo de TiO_2) encontrado no cabelo do D. Teodósio, miniatura ME5. - 150 -
- Figura 29.** Espectro Raman de uma partícula de anatase (polimorfo de TiO_2) encontrada no manto amarelo do S. João Baptista da miniatura ME20Verso. - 150 -
- Figura 30.** Análise SEM-EDS na zona do cabelo do D. Teodósio (a) Mapa elementar do Fe e (b) do Ti..... - 151 -
- Figura 31.** Análise EDS pontual de duas partículas na zona do cabelo do D. Teodósio, uma partícula contendo (A) titânio e outra à base de (B) ferro..... - 152 -
- Figura 32.** Espectro Raman do pigmento amarelo de chumbo e estanho do *tipo I*, obtido, por exemplo, (A) na zona da cruz do D. Teodósio (ME5), ou (B) no bordado do vestido da dama ME7. - 153 -
- Figura 33.** (a) Imagem do colar da dama da miniatura ME21; (b) Mapa EDS da zona amarela do colar da dama ME21, correspondente ao amarelo de chumbo e estanho do *tipo I*; (c) espectro EDS. - 154 -
- Figura 34.** Espectro Raman do pigmento goetite identificado, por exemplo, no casaco do homem da miniatura ME11. - 155 -
- Figura 35.** Espectro Raman da partícula de auripigmento identificado na carnação da dama da miniatura ME838..... - 157 -
- Figura 36.** Espectro Raman do pigmento massicote identificado, por exemplo, na carnação da dama da miniatura ME21..... - 159 -
- Figura 37.** (A) Espectro EDS das partículas de ouro na zona do botão em forma de caveira do casaco do Senhor Francisco de Coimans, miniatura ME23..... - 160 -
- Figura 38.** À direita, imagens de elétrons retrodifundidos (BSE) obtidas: (A) no bordado amarelo do vestido da Infanta D. Joana, ME8; (B) no bordado amarelo do vestido da dama da miniatura ME7; (C) no botão em forma de caveira do casaco do Senhor Francisco de Coimans, miniatura ME23..... - 160 -
- Figura 39.** Espectro de IV na mesma zona do botão em forma de caveira do casaco do Senhor Francisco de Coimans, miniatura ME23..... - 161 -
- Figura 40.** Espectro Raman do pigmento amarelo de Nápoles encontrado, por exemplo, no enfeite do cabelo da dama ME19. - 164 -
- Figura 41.** Imagem dos elétrons retrodifundidos (BSE) de uma área com partículas de pirocloro amarelo de Nápoles e espectro EDS de uma dessas partículas (cruz verde). - 165 -
- Figura 42.** (A) Espectro Raman do vermelhão/cinábrio (HgS), que está presente em todos os lábios de todas as personagens retratadas nas miniaturas; (B) espectro EDS de uma partícula de vermelhão presente numa zona de lábios, onde se evidencia a presença do mercúrio e do enxofre, seus constituintes. - 167 -

- Figura 43.** (A) Espectro Raman da hematite ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) encontrada na zona do cabelo da D. Joana da miniatura ME8, em que a banda a 661 cm^{-1} diz respeito ao óxido de manganês (MnO_2). (B) Espectro SEM-EDS de uma partícula na zona do cabelo da D. Joana da miniatura ME8. - 169 -
- Figura 44.** (A) Espectro Raman, da hematite em conjunto com algumas bandas características da anatase (142 e 635 cm^{-1}), obtido na carnação do homem da miniatura ME11. (B) Espectro EDS de uma partícula na zona da carnação da testa do homem da miniatura ME11. - 171 -
- Figura 45.** Espectro Raman do mínio (mínio/óxido de chumbo vermelho, Pb_3O_4) misturado provavelmente com o litárgio ($\alpha\text{-PbO}$, com bandas Raman a 149 e 343 cm^{-1}). - 172 -
- Figura 46.** Espectro Raman de uma partícula vermelha alaranjada na sobrancelha da freira da miniatura ME461, em que se obtêm as bandas Raman do mínio e do vermelhão / cinábrio. - 173 -
- Figura 47.** Dados SEM-EDS recolhidos no verso da miniatura ME23: (a) microfotografia do manto vermelho com uma fissura na camada pictórica, e mapas de distribuição de (b) Cu, (c) Pb, (d) S, (e) Al e (f) K. Mapas (b) e (c) destacam, respetivamente, a presença de cobre e chumbo na área de uma fissura, em que os sinais de fluorescência de raios X dos elementos por baixo da camada pictórica (placa de cobre e chumbo do branco de chumbo usado na camada de preparação) são mais fortes; mapas (c) e (d) distinguem bem a distribuição do enxofre do chumbo, uma vez que o pico principal no espectro de EDS de ambos se sobrepõem um com o outro; mapas (e) e (f) mostram, respetivamente, a distribuição de Al e K, dois dos principais elementos químicos de alúmen. - 175 -
- Figura 48.** Detalhe do lado reverso da miniatura ME23, com destaque para (A) um manto vermelho e para (B) a zona da banda vermelha, ambas analisadas por SEM-EDS, e os dados SEM-EDS mostrando os elementos químicos Al, K e S que são característicos do alúmen (um ingrediente importante de um pigmento *red lake*). - 176 -
- Figura 49.** Cromatograma (A) MS e (B) DAD obtidos na análise da micro amostra recolhida no manto vermelho no verso da miniatura ME23. - 177 -
- Figura 50.** Espectro (A) UV e espectro (B) MS obtidos para o composto com tempo de retenção de 14.42 e 14.82, nos cromatogramas DAD e MS, respetivamente. Este composto foi identificado como sendo o ácido carmínico (CA)..... - 178 -
- Figura 51.** Espectro Raman do pigmento azurite identificado no casaco do D. Teodósio retratado na miniatura ME5. - 181 -
- Figura 52.** Espectro Raman do pigmento azul da Prússia, encontrado no vestido da dama da miniatura ME19..... - 182 -
- Figura 53.** Espectro Raman do pigmento ultramarino natural/lazurite identificado, por exemplo, (A) no vestido azul da D. Joana da miniatura ME8, ou (B) no fundo azul da miniatura ME21. - 184 -
- Figura 54.** Espectro Raman de partículas azuis escuras com um aspeto fibroso correspondente ao pigmento índigo, presentes no cinto do D. João IV. - 186 -

- Figura 55.** Espectro EDS onde se evidencia a presença de alguns elementos químicos que acompanham normalmente a preparação do índigo para pintura. - 187 -
- Figura 56.** Espectro Raman característico do negro de carbono obtido, por exemplo, num grão negro no olho da miniatura ME8. - 189 -
- Figura 57.** Imagem SEM e correspondentes mapas e espectro EDS obtidos numa partícula negra no olho da dama da miniatura ME15, mostrando os elementos químicos do fosfato de cálcio $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ (característico dos pigmentos de carbono de origem animal) e do elemento chumbo (proveniente do branco de chumbo usado para produzir as áreas brancas do olho). - 190 -
- Figura 58.** Partículas negras azuladas encontradas, por exemplo, na carnação da miniatura ME5 e correspondente espectro Raman, característico da covelite. Uma partícula é mostrada no centro da imagem. - 191 -
- Figura 59.** Mapas SEM-EDS com a distribuição elementar do ferro, cobre e chumbo numa área onde foi encontrada a covelite (CuS), e imagem BSE, sem o mapa químico, mostrando a partícula analisada e o espectro SEM-EDS correspondente. - 194 -
- Figura 60.** Espectro Raman de uma partícula de óxido de manganês (IV), MnO_2 , encontrada na zona negra dos olhos da dama da miniatura ME14. - 196 -
- Figura 61.** (A) Exemplo de um caule verde da flor que a dama ME14 tem na mão, onde a cor verde resulta de uma mistura de pigmentos; (B) Exemplo da cor verde nas riscas da touca da dama ME637, a qual que resulta de uma mistura de pigmentos: azurite e goetite, com hematite e branco de chumbo, (adicionado provavelmente para dar um tom acinzentado à cor verde) - 197 -
- Figura 62.** Espectros de IV obtidos em algumas das miniaturas (ME9, ME15, ME20Verso, ME461) onde se podem observar as bandas de óleo envelhecido: ~ 1737 , $\sim 1713 \text{ cm}^{-1}$ e as bandas dos carboxilatos de chumbo, um duplete a: ~ 1540 , $\sim 1514 \text{ cm}^{-1}$ - 202 -
- Figura 63.** Espectro de IV onde se podem observar bandas de óleo (gola branca) e bandas de proteína (fundo azul) na miniatura ME21frente. - 205 -
- Figura 64.** Cromatogramas de Py-GC-MS obtidos para as amostras das miniaturas (A) ME461Frente e (B) ME21Frente. Identificação dos compostos: (1) éster dimetílico do ácido pimélico, $t_r=15.011 \text{ min}$; (2) éster dimetílico do ácido subérico, $t_r=17.605 \text{ min}$; (3) éster dimetílico do ácido azelaico, $t_r=20.097 \text{ min}$; (4) éster dimetílico do ácido sebácico, $t_r=22.213 \text{ min}$; (5) éster metílico do ácido palmítico, $t_r=27.775 \text{ min}$; (6) éster metílico do ácido oleico, $t_r=30.767 \text{ min}$; e (7) éster metílico do ácido esteárico, $t_r=31.355 \text{ min}$ - 207 -
- Figura 65.** Espectros de IV obtidos nas miniaturas ME637 (A) e ME23 (B) que mostram as bandas características de um aglutinante de natureza proteica. - 209 -
- Figura 66.** Espectro de IV obtido para a miniatura ME11: presença de bandas de óleo e bandas de proteína simultaneamente. - 210 -
- Figura 67.** Cromatograma de Py-GC-MS obtido para a amostra da miniatura ME11. Identificação dos compostos: (1) éster dimetílico do ácido pimélico, $t_r=15.011 \text{ min}$; (2) éster dimetílico do ácido azelaico $t_r=20.097 \text{ min}$; (3) éster dimetílico do ácido sebácico, $t_r=22.213 \text{ min}$

min; (4) éster metílico do ácido palmítico, $t_r=27.775$ min; $t_r=27.775$ min; (5) éster metílico do ácido oleico, $t_r=30.767$ min; (6) éster metílico do ácido esteárico, $t_r=31.3550$ min; e (7) colestano-3,5-dieno-7-ona, $t_r=45.566$ min. - 212 -

Figura 68. Espectro de IV característico do verniz envelhecido obtido na miniatura ME5. . - 213 -

Figura 69. Espectro de IV representativo de uma área pintada da miniatura ME20Verso, com algumas das bandas características dos carboxilatos de chumbo salientadas a azul..... - 216 -

Figura 70. Espectro de IV obtido numa área pintada da miniatura ME637Frente com algumas das bandas características dos carboxilatos de cálcio salientadas a azul. - 216 -

Figura 71. Micrografias, mapa e espectro SEM-EDS obtido numa zona do fundo castanho, da miniatura ME11. No mapa EDS é possível vislumbrar, sob as zonas de fratura da camada de tinta, a presença de chumbo (provavelmente do branco de chumbo utilizado na camada preparatória). - 218 -

Figura 72. Espectro de IV obtido numa área pintada da miniatura ME14, com algumas das bandas características dos carboxilatos de cobre salientadas a azul. - 219 -

Figura 73. Espectro de IV obtido numa área pintada da miniatura ME9, com algumas das bandas características dos oxalatos de chumbo salientadas a azul. - 221 -

Figura 74. Espectro representativo de uma análise μ -ATR-FTIR, com algumas das bandas características dos oxalatos de cálcio salientadas a azul. - 222 -

Figura 75. Difractogramas obtidos diretamente em duas áreas da ME14 (Frente). São identificados os picos correspondentes ao cobre, a alguns dos seus produtos de corrosão, e a produtos constituintes das camadas preparatória e pictórica (incluindo produtos de alteração). Em (A), entenda-se por “outros cloretos de cobre básicos” a possibilidade de estarem também presentes um ou mais dos seguintes produtos: a clinoatacamite/paratacamite, um cloreto e hidróxido de cobre(II) ($\text{CuCl}_2 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$) e/ou $\text{Cu}(\text{OH})\text{Cl}$, ou eventualmente, a anatacamite - 223 -

Figura 76. Espectro representativo de uma análise μ -ATR-FTIR, com algumas das bandas características dos oxalatos de cobre salientadas a azul. - 224 -

Figura 77. Conjunto de imagens representativas das zonas esverdeadas no verso da miniatura ME11. - 225 -

Figura 78. (A) Micrografias SEM representativas dos produtos de corrosão presentes numa das áreas esverdeadas da miniatura ME11 (canto superior esquerdo da parte da frente), e (B) espectro EDS correspondente..... - 227 -

Figura 79. Espectro Raman característico do produto de corrosão esverdeado, presente na miniatura ME11, considerando a região espectral (A) $100\text{-}1800\text{ cm}^{-1}$ e (B) $2500\text{-}3600\text{ cm}^{-1}$ - 228 -

Figura 80. Espectro de IV característico do produto de corrosão esverdeado, presente na miniatura ME11. - 229 -

Figura 81. Espectro de IV representativo das áreas de corrosão esverdeadas da miniatura ME11 e sua comparação com os espectros de IV de zonas da corrosão das miniaturas ME14 e ME461Frente..... - 231 -

Figura 82. (A) Difratoograma padrão representativo dos produtos de corrosão presentes numa área esverdeada da ME11 (canto superior esquerdo da frente da miniatura, destacando-se a área de microanálise); (B) Difratoograma padrão representativo dos produtos de corrosão presentes na dobra do suporte de cobre da ME461 Frente. - 232 -

Figura 83. Voltamogramas cíclicos de micropartículas dos produtos de corrosão da miniatura ME11 (A: v – verso; B: f – frente) imobilizadas no elétrodo MWCNT/GCE. Voltamogramas obtidos em tampão fosfato 0.1 M pH 7. - 237 -

Figura 84. Espectro Raman da cuprite obtido numa zona avermelhada no verso da miniatura ME11. - 239 -

Figura 85. (A) Análise SEM-EDS numa zona esverdeada na miniatura ME461Frente; (B) Espectro de IV obtido nessa mesma área; e (C) Difratoograma obtido diretamente na mesma área corroída da miniatura ME461Frente), onde são identificados os picos correspondentes ao cobre e a alguns dos seus produtos de corrosão. Em (C), entenda-se por “outros cloretos de cobre básicos”, a possibilidade de estarem também presentes um ou mais dos seguintes produtos: a clinoatacamite/paratacamite (isómeros da atacamite), um cloreto e hidróxido de cobre(II) ($\text{CuCl}_2 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$ e/ou $\text{Cu}(\text{OH})\text{Cl}$), ou eventualmente, ainda a anatacamite (outro isómero da atacamite). Para mais detalhes sobre os picos não identificados ver Figura 35A do Apêndice IV. - 241 -

Figura 86. Difratoograma obtido diretamente em uma das áreas corroídas da miniatura ME639 (verso). No Difratoograma são identificados os picos correspondentes ao cobre, a alguns dos seus produtos de corrosão e a um sal de chumbo (II). Na legenda, entenda-se por “outros cloretos de cobre básicos” a possibilidade de estarem também presentes um ou mais dos seguintes produtos: clinoatacamite/paratacamite, um cloreto e hidróxido de cobre (II) ($\text{CuCl}_2 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$ e/ou $\text{Cu}(\text{OH})\text{Cl}$), ou eventualmente, ainda a anatacamite. Para mais detalhes sobre os picos não identificados ver Figura 32A do Apêndice IV. - 242 -

Figura 87. Difratoogramas obtidos diretamente em duas áreas corroídas da miniatura ME837 (verso). Nos difratogramas são identificados os picos correspondentes ao cobre e a alguns dos seus produtos de corrosão (por conveniência, identifica-se também um pico da cuprite, ao qual se sobrepõe fortemente o pico da calcite). Em ambos os difratogramas, entenda-se por “outros cloretos de cobre básicos” a possibilidade de estarem também presentes um ou mais dos seguintes produtos: em (A) e (B) um cloreto e hidróxido de cobre(II) ($\text{CuCl}_2 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$ e/ou $\text{Cu}(\text{OH})\text{Cl}$), ou eventualmente a anatacamite; e em (A) um dos produtos anteriores ou ainda a clinoatacamite/paratacamite..... - 243 -

Figura 88. Imagem SEM de elétrons retrodifundidos e espectro EDS do produto depositado na superfície da miniatura ME11 (o ponto a verde na imagem salienta o ponto analisado).... - 244 -

INTRODUÇÃO

INTRODUÇÃO

A prática da pintura a óleo sobre suporte de cobre teve a sua origem na primeira parte do séc. XVI, em Itália (Komanecy *et al.*, 1998; Horovitz, 1999; Donahue-Wallace, 2000). Apesar das primeiras experiências não terem atraído grande interesse até ao início da segunda metade deste século, esta prática começou a ser progressivamente adotada em várias cidades de Itália, sendo posteriormente difundida a outras cidades europeias, como Viena, Praga e Antuérpia, até se estabelecer nos séculos seguintes, nos centros artísticos de toda a Europa e do Novo Mundo.

Relativamente aos materiais e técnicas utilizados na execução deste género de pinturas entre os séculos XVI a XVIII, conhecem-se alguns estudos de referência (Komanecy *et al.*, 1998; Horovitz, 1999; Bargellini, 1999; Donahue-Wallace, 2000), que denunciam quais os componentes químicos vulgarmente utilizados e as práticas usualmente adotadas. De acordo com estes estudos, a qualidade artística e a durabilidade da peça de arte dependeria desde logo da manufatura e integridade físico-química da folha de cobre. Depois, dependeria ainda da eficácia das práticas adotadas na preparação da superfície do suporte de cobre, relativamente à adesão e estabilização das camadas preparatória e pictórica.

Naturalmente que os materiais que compõem qualquer peça de arte estão sujeitos a alterações ao longo do tempo, que provocam a variação das suas características e das suas propriedades e, em última análise, a sua deterioração e perda de valor artístico. No caso das pinturas a óleo sobre cobre, as manifestações mais comuns de deterioração são (Horovitz, 1999; Donahue-Wallace, 2000; Pavlopoulou e Watkinson, 2006): a) o dano mecânico ou movimento do suporte, que resulta na decapagem da camada de tinta e, b) a corrosão do suporte, que provoca a rutura da camada de pintura e acentua, através da disseminação dos produtos formados, a degradação física e química de outras áreas da pintura. Neste sentido, é obviamente importante tomar medidas eficazes que permitam a preservação consistente destas peças únicas.

Atualmente, esta temática passa pela integração de métodos e técnicas científicos modernos nos estudos historiográficos e de salvaguarda das peças de arte.

Na literatura estão perfeitamente descritas as técnicas analíticas avançadas mais adequadas a este domínio de investigação, em particular, as que permitem a caracterização complementar de materiais de cobre, pigmentos em geral e substâncias orgânicas, como os aglutinantes ou materiais de proteção (Creagh e Bradley, 2000; Stuart, 2007).

O Museu de Évora possui uma importante coleção de pinturas a óleo em suporte de cobre, sobre as quais não se conhece a autoria. Por outro lado, também não existem dados científicos suficientemente reveladores da sua composição material e das técnicas aplicadas na sua elaboração, que permitam a realização de intervenções futuras eficazes. Adicionalmente, a maior parte das peças apresenta alguns problemas de conservação que merecem ser devidamente estudados e resolvidos.

O objetivo principal deste trabalho foi realizar o estudo material de um conjunto de retratos miniatura da coleção do Museu de Évora, através do recurso a uma abordagem multianalítica e interdisciplinar, no sentido de contribuir para a preservação deste tipo muito particular de património artístico nacional.

O trabalho está dividido em quatro partes principais: na primeira faz-se uma breve revisão bibliográfica sobre a pintura em suporte de cobre, os objetos em estudo e as técnicas analíticas utilizadas; a segunda parte corresponde à descrição sucinta da metodologia experimental adotada, remetendo-se para apêndice os detalhes mais específicos; na terceira parte apresentam-se e discutem-se os resultados obtidos; e, por último, na quarta parte do trabalho tecem-se algumas conclusões.

1. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

1. 1. Pintura sobre cobre

Entre os vários tipos de suporte utilizados em pintura, a pintura a óleo sobre suportes metálicos foi consideravelmente menos praticada ao longo do tempo do que a pintura sobre suportes têxteis ou lenhosos. Desenvolvida a partir da segunda metade do século XVI, o seu apogeu é geralmente situado entre esta data e meados do século XVII, embora artistas enquadrados em épocas históricas posteriores a tenham, de igual forma, executado (Veiga, 2014a).

Nas últimas décadas, a pintura a óleo sobre metal tem despertado uma maior atenção no que concerne à sua contextualização histórica (Van de Graaf, 1976; Bowron, 1999; Komanecky *et al.*, 1998), técnicas de execução, materiais constituintes (Horovitz, 1999) e processos de degradação (Pavlopoulou e Watkinson, 2006). Os estudos publicados incidem na sua maioria em pinturas realizadas sobre ligas de cobre, as mais recorrentes, ainda que outros metais tenham também sido utilizados, como ligas de estanho, chumbo, ferro e zinco (Ackroyd *et al.*, 2004). No nosso país, estas pinturas têm sido alvo de um estudo sumário, pelo que subsiste uma lacuna no conhecimento da identidade de artistas portugueses que a praticaram. É, no entanto, de realçar, que existe um número significativo de obras em suporte metálico em museus nacionais, nomeadamente da escola flamenga (Veiga, 2014a).

Pode-se apontar o nome de alguns pintores portugueses que utilizaram, de forma pontual ou continuada, um suporte metálico para pintar: Josefa de Óbidos (1630-1684, utilizou este tipo de suporte em algumas miniaturas); Bento Coelho da Silveira (c.1620-1708); pintoras conventuais dos séculos XVII e XVIII, como as Irmãs Joana Batista e Inácia Pimenta Cardotte; e entre os artistas do século XIX, João Baptista Ribeiro (1790-1868), Francisco José Resende (1825-1893), Leonel Pereira (1828-1892) e João Cristino da Silva (1829-1877) (Veiga, 2014a). A esta pintura associa-se frequentemente a ideia de grande detalhe, conseguido através de camadas pictóricas finas e cuidadosamente aplicadas, como acontece de forma habitual nas obras dos séculos XVI e XVII.

1. 1. 1. Uso do cobre como suporte de pintura - Evolução histórica

A utilização de metais como suporte pictórico vem desde os tempos antigos. Não é em vão que, já em tratados medievais existe a descrição do uso de certos metais em pintura, como ouro, prata ou estanho e, em menor grau, cobre (Fernández e Campos, 2014). Frequentemente, esses metais preciosos eram transformados em folhas muito finas, que serviam num primeiro momento para cobrir suportes de madeira e serem posteriormente pintados com cores translúcidas, aproveitando assim o brilho do fundo típico de metais. Muitos autores de renome incluíram nos seus tratados descrições relacionadas com a técnica de pintura em suporte metálico. Na verdade, a técnica de pintar com óleo foi descrita por Teófilo em *De Artibus Diversis* no século XV, a qual menciona a técnica de pintura translúcida sobre folha de metal. Cennino Cennini, no *El Libro del Arte*, (que data dos finais do século XIV e princípio do século XV), estabelece as formas de pintura a óleo sobre ferro, madeira e pedra (Bowron, 1999; Scott, 2002). A pintura sobre metal foi executada em objetos tão variados como armaduras, armas, escudos, relicários e vários utensílios de cozinha (Fernández e Campos, 2014).

A primeira expressão pictórica sobre um suporte de cobre é a técnica de esmalte translúcido, datada desde meados do século XV. Esta técnica foi desenvolvida num conceito mais pictórico, especialmente na França (Limoges) e Itália (Lombardia e Veneza). O processo começava com a incisão do motivo na chapa de metal (geralmente cobre) e aplicação do pincel das cores vitrificáveis. Como alternativa, passou-se a pintar sobre uma base de esmalte branco. A partir dessas obras, difundidas por toda a Europa, não é de estranhar que os pintores de cavalete tenham decidido experimentar esse tipo de suporte.

No século XVI, a gravura experimentou um forte desenvolvimento. As folhas de cobre resultavam num excelente material pelo seu tamanho compacto, flexível e ágil para os registos de traço artístico. Além disso, em alguns trabalhos têm sido descobertas incisões anteriores por baixo da camada de tinta, o que nos leva a pensar que também eram pintados em placas gravadas. Este é o caso de *Tobias e o Arcanjo* do pintor alemão Rafael Adam Elsheimer (1578-1610), que se encontra na Galeria Nacional de Londres.

A utilização de suporte de cobre na pintura parecia resolver o problema da durabilidade e conservação da obra. Neste sentido, é menos condicionada à degradação biológica e climática que as pinturas realizadas sobre painel ou tela. Além disso, os processos preliminares de preparação também eram mais simples. Da mesma forma, a folha de cobre apresentava características ideais para a pintura a óleo, uma vez que o cobre é caracterizado por não ser absorvente, rígido, suave (excelente para detalhes de pintura), facilmente cortado em diferentes formas e apresenta uma cor avermelhada característica, semelhante a muitas preparações produzidas para pintura sobre tela (Ackroyd *et al.*, 2004).

Nos meados do século XVI, por várias razões, a produção em placas de cobre experimenta um grande aumento, que é motivado pela mudança para uma clientela de classe média mais abastada, que tinha desenvolvido uma propensão para adquirir obras mais manejáveis, mas ao mesmo tempo, enriquecedoras de suas casas. Houve também uma melhoria nas técnicas de mineração e a invenção do moinho, método pelo qual as placas eram produzidas, o que proporcionou uma redução dos custos de produção. Além disso, a técnica de pintura em cobre foi desenvolvida em paralelo com o gosto por materiais raros e preciosos, um gosto que se difundia nos círculos humanistas da Europa. As origens italianas são documentadas por Giorgio Vasari (1511-1574) no relato da vida de Sebastiano del Piombo (1485-1547), em que narra que este pintou em vários suportes e em que menciona o uso precoce desta técnica pelo pintor, mas não indicando que o artista foi o inventor da mesma. Karel van Mander em seu texto *Het Schilder-Boeck* documenta a visão flamenca desta técnica, ao referi-la na biografia do pintor alemão Hans Rotenhammer (1564-1623). Ele escreveu que quando o pintor chegou a Itália “se dedicou à pintura sobre placas como é habitual nos holandeses”. Provavelmente os artistas flamengos, durante as suas estadias mais ou menos longas em Itália, aprenderam a técnica em contato com os artistas italianos.

Pensa-se que na questão da origem da técnica de óleo sobre cobre não existem realizações pessoais, mas sim o resultado da evolução lógica de etapas técnicas de desenvolvimento com a participação, mesmo de forma independente, de muitos artistas (Fernández e Campos, 2014).

1. 1. 2. Técnicas de fabrico das placas de cobre

Devido à sua elevada ductilidade, o cobre tem a característica importante de poder ser deformado a frio. Os diferentes métodos de processamento, utilizados para o efeito, afetam tanto a aparência estética como o comportamento mecânico da lâmina e, conseqüentemente, a aparência da pintura. Por isso, o facto de um metal ser fortemente trabalhado, assim como o tamanho e a espessura da peça são indicadores relevantes desses métodos de processamento. Uma folha de cobre altamente trabalhada será menos flexível do que uma folha que não é muito trabalhada, e por isso, as folhas de cobre bastante finas (0.5 mm) podem fornecer excelentes suportes rígidos para filmes de pintura (Horovitz, 1999).

Existem várias técnicas de fabrico de folhas de cobre, entre as quais se destacam: batimento com martelo, corrimento do metal fundido e laminação por rolamentos. O batimento com martelo é a técnica mais antiga de processamento de metais. Por este processo obtinha-se uma folha muito rígida, pouco homogénea, em que se podiam observar anéis concêntricos e deformações ligeiras da placa de cobre. O corrimento de metal fundido, por sua vez, consistia em verter o metal fundido sobre um leito de areia inclinado (Fernández e Campos, 2014). Esta técnica era normalmente utilizada para produzir chapas e lingotes de várias espessuras. Para obter uma peça com a espessura e o tamanho desejado, o cobre arrefecido era depois martelado. A laminação por rolamentos difundiu-se no século XVI e envolvia a passagem da placa entre dois rolos compressores. Este método de produção permitia criar folhas de superfície mais uniforme e mais plana (Fernández e Campos, 2014).

As placas de cobre que foram sujeitas à laminação por rolamento são caracterizadas por terem uma série de ondas paralelas como impressão geral, muito distintas das produzidas pelo batimento com martelo (Fernández e Campos, 2014). A maioria das folhas de cobre usadas como suporte para pintura que chegaram até nós foi martelada (Horovitz, 1999).

1. 1. 3. Preparação das placas de cobre

Devido às características da superfície da folha de cobre, não era necessária uma preparação propriamente dita para se obter uma superfície homogênea e unificada, como ocorre com a tela e madeira. Ainda assim, o suporte era trabalhado através de um processo de alisamento, em que se fazia uso de materiais abrasivos como pedra-pomes e cinzas, que eliminavam as maiores irregularidades. Logo em seguida desengordurava-se e removia-se qualquer gordura ou sujidade que pudesse dificultar a adesão da tinta ao suporte de cobre. Posteriormente, procurava-se alcançar uma área ligeiramente áspera, para ajudar nessa adesão, por meio de lixa ou instrumentos cortantes (Fernández e Campos, 2014).

Após a preparação da superfície de cobre era aplicada uma camada preparatória à base de branco de chumbo e umbra, misturados num óleo adequado (óleo de linhaça, principalmente), a que se seguia a aplicação da camada pictórica. A aplicação de uma camada intermédia de preparação (com base em giz (cré) /calcite), entre o suporte de cobre e a camada preparatória, utilizada em outros tipos de suporte (tela e madeira, entre outros), aparentemente não foi utilizada no caso do suporte de cobre (Horovitz, 1986; Horovitz, 1999). No entanto, dependendo das opções do pintor na época, e da falta de evidências em abundância que comprovem a dispensa desta camada, esta possibilidade não deve ser totalmente descartada (Horovitz, 1986; Horovitz, 1999; Bargellini, 1999; Pavlopoulou e Watkinson, 2006; Zaccaron *et al.*, 2013).

O processo de preparação do suporte de cobre foi também descrito por outros autores, entre eles: Cennino Cennini *El libro del arte* (séc. XIV), Poleró e Toledo *Tratado de pintura en general* (1886), Pernety *Dictionnaire portatif de peinture, sculpture et gravure. Traité pratique* (1757) e Watin *L' art du peintre, doreur, vernisseur: ouvrage utile aux artistes* (1773) (Fernández e Campos, 2014).

1. 1. 4. Técnica Pictórica

Existem poucas referências na literatura sobre estudos realizados acerca dos materiais, em especial dos aglutinantes, utilizados em camadas pictóricas sobre cobre

durante o período do século XVI ao século XVIII. As poucas análises realizadas até agora sugerem que o óleo de linhaça tenha sido o aglutinante usado, tratando-se portanto da técnica de pintura a óleo. De acordo com a literatura, as camadas pictóricas, eram então geralmente compostas por pigmentos (associados às vezes a cargas) e pelo menos um aglutinante (Horovitz, 1986; Horovitz, 1999; Bargellini, 1999; Colombini, 2002; Pavlopoulou e Watkinson, 2006; Zaccaron *et al.*, 2013; Pitarch, 2014).

Os pigmentos, substâncias que são insolúveis no preparado final (*i.e.* na mistura com o aglutinante e a possível carga) e do qual resulta uma suspensão com cor, podem ser naturais (obtidos a partir de várias fontes minerais ou de seres vivos) ou artificiais, e terem uma natureza inorgânica ou de base orgânica. Os pigmentos inorgânicos são obtidos a partir de minerais e terras, sendo que a sua composição química é, em geral, rica em óxidos, carbonatos básicos, silicatos ou sulfuretos metálicos. Do ponto de vista histórico e a título de exemplo têm merecido algum destaque o azul ultramarino, o cinábrio, a azurite e a malaquite, a terra verde, os ocre e o branco de chumbo (Cruz, 2007). No entanto, como se pode constatar nos inúmeros trabalhos de referência sobre o assunto, a variedade de pigmentos inorgânicos é enorme e pode incluir substâncias metálicas elementares, como o ouro (Feller, 1986; Roy, 1997; Fitzhugh, 1997; Berrie, 2007; Eastaugh *et al.*, 2004).

Por seu lado, os pigmentos orgânicos são na sua grande generalidade compostos que provêm da extração de substâncias coradas solúveis (os corantes) provenientes de plantas ou insetos, sendo que a maioria destas requerem a realização de certas operações específicas para a sua utilização, tais como fermentação, filtração, extração e fixação química, entre outras. Nos pigmentos orgânicos incluem-se principalmente as lacas (ou *lakes*), materiais que resultam da fixação química de um corante à superfície de partículas de um pigmento branco transparente (e.g. CaCO_3 ou Al_2O_3), designado de carga (Cruz, 2007). Dos pigmentos orgânicos fazem parte substâncias corantes que, de acordo com a estrutura química dos grupos que são responsáveis pela sua cor (grupos cromóforos), podem ser agrupados em diferentes famílias, como a das antraquinonas e a dos azo, entre outras (Eastaugh *et al.*, 2004). O ácido carmínico e a alizarina, corantes principais da cochinha e da garança,

respetivamente, são um bom exemplo de antraquinonas naturais de cor vermelha característica; o índigo, de cor azul, é o melhor exemplo de um pigmento azo.

Naturalmente que a seleção de um dado pigmento, para a composição de uma pintura, obedeceria a uma série de critérios importantes. Desde logo, era importante a cor e matiz da área que se pretendia representar, mas a disponibilidade, preço, quantidade e resiliência físico-química do pigmento, bem como a sua compatibilidade com os outros materiais da pintura eram também determinantes na sua escolha. Atendendo a que a diversidade de pigmentos, seu uso e suas características em representações pictóricas estão muito bem documentadas na literatura da especialidade, reservar-se-á para o contexto das pinturas em análise, a apresentação das particularidades mais significativas de cada pigmento encontrado.

Existe uma grande variedade de materiais que foram utilizados como aglutinantes, em pintura, ao longo dos anos: clara de ovo, gema de ovo, caseína, cola animal, gomas vegetais, e vários óleos secativos (e.g. linhaça, noz e papoila). No século XV, ligantes à base de óleo começaram a ser utilizados e a coexistirem com as técnicas de têmpera anteriores, que utilizavam gema de ovo e cola animal. Este processo de transição do uso de têmpera de ovo para o uso de óleos foi mais sofisticado do que se supunha anteriormente. O estudo da composição dos aglutinantes usados em pinturas italianas, entre os séculos XV e meados do século XVI, revelou que o ovo e os óleos secativos (linhaça e nozes) foram utilizados simultaneamente nas mesmas pinturas (técnica *tempera grassa*) (Kalinina, 2012).

Pesquisas recentes acerca da pintura do século XV identificaram meios aglutinantes à base de têmpera de ovo e óleo, misturas de ambos, ou apenas de óleo, assim como uma utilização seletiva, dependendo da sua localização na camada de tinta ou da cor específica. A adição de óleo a um meio aglutinante composto por ovo iria alterar ligeiramente o índice de refração da tinta e, assim, produzir um tom mais saturado. Parece que os pintores preferiam têmpera de ovo pura para cores claras e tons de pele e *tempera grassa* para cores mais escuras, como vermelhos, castanhos, verdes e azuis. A adição de pequenas quantidades de óleo teria pouco efeito nas propriedades de secagem da tinta de têmpera e, assim, no manuseamento da tinta. Nas obras holandesas e alemãs, parece que têmpera de ovo foi utilizada para as

camadas base inferiores da tinta, enquanto para as camadas de tinta subsequentes os pintores aplicavam o óleo de linhaça. Dunkerton e Roy analisaram um grupo de pinturas de painel do final do século XV florentino e descobriram que foi utilizado ovo puro nas cores claras, utilizadas nas representações do céu, dos tons de pele e nos amarelos e brancos, enquanto os óleos de secagem foram adicionados aos vermelhos, verdes e azuis (Dunkerton e Roy, 1996; Eastaugh *et al.*, 2012).

1. 1. 5. Douramento do cobre com folha de ouro

A aplicação de uma fina camada de ouro (em qualquer que seja a sua forma) sobre a superfície de um metal menos nobre ou liga é um processo que tem sido utilizado desde o antigo Egito (Oddy, 2000; Darque-Ceretti e Aucouturier, 2012). Apelidado sob o nome geral de douramento (designação que também pode incluir o revestimento de materiais não-metálicos com Au ou outros metais) (Sandu *et al.*, 2011), esse processo foi utilizado com intenções que poderiam ser de ordem técnica e artística, sobrevalorização iconográfica/glorificação do objeto/símbolos, ou por mera vaidade humana.

Do ponto de vista dos materiais e procedimentos utilizados, as técnicas de douramento de metais com folha de ouro têm variado e evoluído ao longo dos tempos, sendo em alguns casos muito semelhantes às usadas no douramento de materiais não metálicos (provavelmente devido a adaptações destas últimas). Entre as técnicas melhor documentadas destacam-se (Oddy, 2000; Sandu *et al.*, 2011; Darque-Ceretti e Aucouturier, 2012): (1) colar a folha de ouro diretamente sobre a superfície metálica com um adesivo orgânico (por exemplo, cola animal, vernizes oleosos, clara de ovo ou alho), (2) fazer uma camada preparatória e aplicá-la como intermediária adesiva entre a folha de ouro e a superfície metálica (a camada pode ser uma mistura de óleo com branco de chumbo ou de um pigmento colorido, ou uma "preparação branca", provavelmente contendo um adesivo orgânico e pelo menos um dos compostos inorgânicos, calcite, gesso ou branco de chumbo, que podem ser cobertos ou não, com uma argila / composto adesivo orgânico rico em ferro), (3) dispor as folhas de ouro na superfície metálica e aquecer o objeto suavemente, para causar a

difusão dos átomos do ouro para o outro metal - denominado ligação por difusão e (4) dourar através do amalgamento com mercúrio, também conhecido douramento à chama, o qual envolve o processo de espalhar uma mistura de uma amálgama líquida de ouro e mercúrio, na superfície do metal a cobrir, e subsequentemente o seu aquecimento, para evaporar o mercúrio e deixar uma película de ouro. Outras opções de douramento com folha de ouro incluem métodos híbridos diferentes daqueles que se acabaram de citar, ou ainda o caso especial em que a folha de ouro é aplicada sob a forma de grão fino combinado com um aglutinante - uma tinta pó de ouro, conhecido por *shell gold* (Eastaugh *et al.*, 2004; Sandu *et al.*, 2011).

A descoberta da *Yale University Art Gallery*, de que algumas das primeiras miniaturas de Copley teriam sido feitas com tinta a óleo sobre um fundo dourado, que aderiu ao cobre, teve enorme importância (Fairbanks, 1999). Esta técnica pouco comum sugere que o artista conscientemente procurou infundir o seu trabalho com luminosidade. De acordo com esta publicação (Fairbanks, 1999), a folha de ouro pode ser observada (sob a ampliação) na miniatura melhor preservada desta coleção, brilhando nos olhos do sujeito representado e nas passagens mal pintadas de tom de pele que delineiam o seu rosto. Copley parece ter tentado criar um brilho interno através do uso de ouro. Três das suas outras miniaturas em cobre também revelam um fundo de ouro. Uma amostra retirada a partir de uma extremidade do retrato miniatura Sra Samuel Waldo (Griselda Oliver) revela a seguinte estrutura física: pintura a óleo, folha de ouro, que provavelmente aderiu com um adesivo de óleo, camada de terra ocre amarelo e placa de cobre. A terra ocre funcionava como uma camada preparatória e ao mesmo tempo, como uma barreira entre o cobre e a folha de ouro. Esta estrutura de camadas também foi identificada visualmente (sob o microscópio binocular) nos retratos de Peter Oliver e Fayer e na versão de Yale da Sra. Andrew Oliver. Em cada uma das pinturas, a decisão de Copley de colocar a folha de ouro em cima de uma camada de primário implica a intenção do ouro ter sido usado por razões estéticas, para criar uma luminosidade que imitava mais de perto os efeitos da aguarela em marfim ou esmalte em metal. Embora estas miniaturas não estejam datadas, evidências estilísticas e provas documentais indicam que as mesmas foram pintadas *ca.* 1759-1760 (Fairbanks, 1999).

As pinturas de Rembrandt em cobre revestido a ouro, *Old Woman Praying* (Residenzgalerie, Salzburg), *Self-Portrait* (National museum, Stockholm) e a *Study of a Man Laughing* (Royal Cabinet of paintings Mauritshuis, The Hague), datam do denominado período Leiden de 1629 a 1630. Estas pinturas diferem da maioria das pinturas sobre cobre em que o filme de tinta é aplicado diretamente sobre a folha de ouro, criando não só uma folha de fundo para os esmaltes, como também um meio para dar profundidade às sombras e tons escuros (Horovitz, 1999). Nestes casos, o filme de tinta era aplicado diretamente sobre a folha de ouro, a qual tinha sido previamente disposta sobre uma camada de branco de chumbo e óleo de linhaça colocada sobre a superfície do cobre. Na pintura *Old Woman Praying*, o fundo de ouro é particularmente eficaz para dar profundidade e brilho à cortina vermelha, mas também é importante para descrever os tons de pele, que, apesar de sua espessura aparente, foram aplicados em esmaltes finos, proporcionando uma qualidade transparente (Horovitz, 1999). A aplicação da folha de ouro diretamente sobre o cobre fazia parte de uma longa tradição artesanal metalúrgica (Buvelot, 2005). No entanto, o efeito de certas estruturas de camada permanece mal definido. Por exemplo, no caso do retrato de Florentius Schuy de Fran van Mieris, de 1666 (Mauritshuis), uma análise química à pintura revelou que, para além de duas camadas acastanhadas na parte superior do ouro, há também uma camada abaixo deste, contendo terra vermelha e amarela, giz e branco de chumbo (Wadum e Streeton, 2012). A *Visita do Médico do Van Mieris* (Kunsthistorisches Museum, Vienna) também é coberto com folha de ouro, mas não é claro se uma camada preparatória foi aplicada ao cobre antes (Horovitz, 1999).

1. 1. 6. Degradação das pinturas sobre cobre

A possibilidade de identificar os produtos de degradação em objetos artísticos e a compreensão dos mecanismos subjacentes à sua formação é uma das questões-chave no domínio do património cultural (May e Jones, 2006; Stuart, 2007; Artioli, 2010). Através dessa abordagem, é possível obter informações importantes sobre a história mais recente do objeto e do seu ambiente circundante que, em última análise,

permite que o conservador-restaurador tome as medidas de proteção mais adequadas para evitar a sua perda.

No caso particular dos artefactos metálicos, em que a degradação físico-química (ou seja, a corrosão) podem ser processos muito complexos e dinâmicos, a identificação dos produtos de corrosão assume um carácter muito especial, uma vez que estes podem indicar a natureza química das substâncias presentes no meio circundante (quer seja, atmosférico, aquático ou terrestre) ou em objetos/materiais que estão próximos ou em contacto direto com a peça metálica (Brown *et al.*, 1977; Dillmann *et al.*, 2007; Dillmann *et al.*, 2013). Por outro lado, a caracterização analítica dos produtos da corrosão em artefactos metálicos, os quais foram produzidos em um contexto ou ambiente específico, pode constituir uma excelente oportunidade para completar e ampliar as bases de dados analíticas sobre tais produtos e outras substâncias quimicamente relacionados (por exemplo, alguns pigmentos metálicos e pátinas induzidas artificialmente) (Scott, 2002; Dillmann *et al.*, 2007; Scott, 2007; Dillmann *et al.*, 2013).

Tomando em consideração o que é bem conhecido na literatura (Scott, 2002) sobre a corrosão de artefactos de cobre em ambientes de museu, em que é possível encontrar qualquer um dos sais inorgânicos mais comuns de cobre como produto de corrosão (por exemplo atacamite, malaquite e brocantite, para nomear apenas os compostos verdes mais comuns), uma família de compostos que vem ganhando atenção neste domínio é a família dos sais orgânicos de cobre. Entre estes, o grupo com maior importância é o grupo dos acetatos, mais conhecido por verdigris, seguido pelo grupo dos formatos (metanoatos) (Scott *et. al.*, 2001; Scott, 2002; Tétreault *et. al.*, 2003). Há também outros grupos minoritários (por exemplo, oxalatos, citratos, tartaratos, oleatos, resinatos e proteínatos) que são menos expressivos como produtos de corrosão de cobre (Scott, 2002).

1. 1. 6. 1. Degradação do suporte de cobre

As pinturas sobre cobre quando colocadas em ambientes secos e limpos conservam-se muito bem, devido à proteção dada pelo filme de tinta e pela solidez e durabilidade do suporte (Horovitz, 1986). Em ambientes desfavoráveis, no entanto,

estas peças podem sofrer deterioração acentuada. Os problemas com que o conservador geralmente se depara em pinturas sobre cobre incidem sobre dois aspectos principais: movimento ou dano mecânico do suporte, resultando na delaminação do filme de tinta; corrosão do suporte e rompimento do filme de tinta (Horovitz, 1986).

É importante fazer a distinção entre as reações que ocorrem como resultado do contacto entre o cobre e o meio ligante e a corrosão ativa e destrutiva do suporte de cobre. Em contacto com o cobre, o óleo de linhaça e outros óleos de secagem usados pelos artistas adquirem a tonalidade esverdeada devido à reação entre os iões cobre, resultantes da oxidação do próprio suporte e os ácidos gordos dos óleos. Por baixo da camada base da maior parte das pinturas sobre cobre, cujas amostras de secção transversal foram analisadas, pode ser vista uma camada transparente verde extremamente fina, tipicamente entre 2 e 8 micrómetros (Horovitz, 1999). Os seus efeitos são incertos, particularmente no que diz respeito à adesão, mas é comum ser encontrada em pinturas sobre cobre, quer se encontrem bem conservadas ou não (Donahue-Wallace, 2000). Um exemplo bem conhecido de uma pintura bem conservada onde esta camada se observa é “Anjos choram perante Cristo Morto” de Guercino (Horovitz, 1986).

Um número elevado de fatores influencia o desempenho de um substrato de metal como suporte para uma pintura a óleo. A investigação acerca da proteção do metal com revestimentos orgânicos já demonstrou que as propriedades morfológicas e físico-químicas do suporte de metal antes e após a aplicação da pintura determinam a durabilidade do revestimento, a adesão, a uniformidade e o efeito protetor que o revestimento orgânico poderá desempenhar.

No caso de pinturas a óleo sobre o cobre, a pureza do metal, a composição da liga, a estrutura cristalográfica e as características da sua superfície influenciam a tendência para o cobre sofrer corrosão. Estas características são afetadas pelo método de produção e de manufatura, devido à tensão residual originada pela deformação. Assim, o conjunto de procedimentos e técnicas empregues no tratamento do cobre e suas ligas irá ser responsável pelas heterogeneidades no metal, que podem influenciar tanto o início da corrosão, como a progressão da mesma (Pavlopoulou e Watkinson,

2006). Os tipos de corrosão comuns incluem corrosão inter-granular, corrosão seletiva de um elemento da liga e corrosão causada por tensão. O início do processo de corrosão pode resultar de fatores externos, ou pode ser devido à natureza do filme de pintura aderente, que por sua vez é influenciado pelas condições ambientais que o rodeiam.

O movimento no suporte, tanto causado por meios mecânicos como térmicos, é a causa mais comum para a perda de tinta numa pintura sobre cobre. A expansão e a contração do cobre devido a variações de temperatura são muitas vezes consideradas responsáveis, em alguma extensão, pela perda de tinta através de descamação. Os danos mecânicos no suporte são provavelmente os mais responsáveis pela perda de tinta e podem resultar na deformação permanente do suporte. Quando o suporte é sujeito a tensão de tração (como acontece no caso de dano mecânico), o cobre exhibe um comportamento elástico a tensões baixas e um comportamento plástico a tensões elevadas. A quantidade de deformação plástica que ocorre antes de o metal fraturar indica a sua ductilidade. Os metais como o cobre são altamente dúcteis (tanto mais, quanto maior é a sua pureza) e têm uma grande região de deformação plástica.

A deformação plástica em metais é conhecida como *slip*, porque os átomos encontram-se arranjados em planos de cristais que são capazes de deslizar entre si (Horovitz, 1986). Um deslize começa por ocorrer numa pequena área de um plano e de seguida espalha-se ao resto. Enquanto isto ocorre, o plano *slip* é dividido numa área de deslize e numa área de não deslize, a fronteira entre as duas áreas é conhecida como linha de deslocamento. A linha de deslocamento move-se ao longo do plano até que alcança uma outra linha de deslocamento. Quando um metal é tenso plasticamente, deslocamentos que se movem nos planos *slip* intersecantes vão interagir entre si, ficam emaranhados e têm dificuldades em se moverem. Quando sujeitos a um aumento ou a *stress* repetido, tal como marteladas, o emaranhado de deslocamentos resulta numa restrição de movimento, e origina que o metal se torne mais endurecido, mais rígido e mais resistente a deformações posteriores. Assim, placas de cobre muito trabalhadas ou fortemente batidas são menos flexíveis do que o cobre menos trabalhado, e oferecem um suporte ligeiramente mais rígido, excelente

para suporte de pinturas a óleo. Se forem manipuladas de um modo inapropriado, as placas de cobre fortemente trabalhadas são mais suscetíveis a quebrarem-se.

Saber se o metal foi ou não fortemente trabalhado, assim como saber o seu tamanho e espessura é uma informação relevante (Donahue-Wallace, 2000). A análise da folha de cobre por radiografia pode mostrar as várias densidades existentes, devido à espessura irregular, que produz padrões identificáveis. Mais informação pode ser recolhida através de um exame metalúrgico, estudando a estrutura cristalina do metal. De acordo com a orientação dos cristais, o último processo de trabalho do metal pode ser determinado, indicando se foi por rolamento, martelamento ou se foi um processo de recozimento recente.

Desde que não haja nenhum movimento do suporte, ou que nenhum dano mecânico tenha ocorrido, existe uma boa hipótese de que o filme de tinta permaneça bem agarrado ao suporte. Infelizmente, estas condições nem sempre são conseguidas, havendo descamação e perda de tinta por toda a superfície. Não é apenas o movimento do suporte o responsável por este tipo de deterioração. A preparação da placa de cobre pelo artista pode afetar, sem qualquer dúvida, a adesão da pintura ao suporte (Horovitz, 1986).

1. 1. 6. 2. Interação do suporte de cobre com o meio ambiente

A corrosão de peças metálicas é um problema complexo e tem sido objeto de muita investigação (Dillmann *et al.*, 2007). Os metais e revestimentos metálicos mostram comportamentos de corrosão específicos em atmosferas interiores. A corrosibilidade dos metais em ambientes interiores aumenta com o aumento da humidade relativa e depende do tipo e concentração dos poluentes. A corrosão de muitos materiais é significativamente afetada pelos efeitos sinérgicos de vários tipos de poluentes. A frequência da humidade relativa e os valores de temperatura em intervalos determinados, a frequência e tempo de condensação, são características importantes para a corrosividade atmosférica. Além de fontes de poluentes externas, existem poluentes que se formam diretamente nas atmosferas interiores. Os poluentes possíveis em atmosferas interiores são: SO₂, NO₂, O₃, H₂S, Cl₂, NH₃, HCl, HNO₃, Cl⁻, NH₄⁺, ácidos orgânicos (como por exemplo, ácido acético, ácido fórmico,

etc.), aldeídos (como por exemplo, formaldeído, acetaldeído) e partículas em suspensão na atmosfera. Assim, a corrosão de metais e revestimentos metálicos poderá ser o resultado da influência de vários fatores (Dillmann *et al.*, 2007; Scott, 2002).

O cobre, que tem um coeficiente de expansão e contração similar ao da tinta a óleo, oferece um suporte dimensionalmente muito estável. Os problemas surgem quando a humidade relativa fornece água suficiente na superfície do metal, para desencadear reações eletroquímicas dentro do ambiente iónico vigente. O problema pode ser exacerbado por poluentes que se encontram na água. Os produtos de corrosão resultantes podem causar estragos físicos nas camadas de tinta, devido à sua expansão volumétrica, assim como a desfiguração química e visual.

A exposição atmosférica de uma superfície de cobre, anterior à pintura, resulta na formação de uma camada protetora constituída por óxido de cobre (I) (Cu_2O ; cuprite). A corrosão metálica em condições de temperatura normais é um processo eletroquímico que necessita de um eletrólito para ocorrer, conseqüentemente a formação de uma pátina irá ser observada quando a superfície de cobre e a camada de óxido que a reveste permanece húmida. Vários estudos demonstraram que de entre outros parâmetros climatéricos, a humidade desempenha o papel principal, especialmente na presença de substâncias corrosivas. Num ambiente seco, o cobre em contacto com o oxigénio atmosférico é oxidado de modo a formar uma camada protetora de Cu_2O sem a formação de pátina, sendo a natureza protetora do filme de cuprite degradada pela presença de uma camada de água na sua superfície (de la Fuente *et al.*, 2008).

Sheir, Mansfeld, Payer e Jones constataram que a rutura do filme de óxido por um mecanismo abrasivo e ataque químico, durante os tratamentos da superfície anteriores à aplicação da pintura, podem originar lacunas ou fendas devido ao arejamento diferencial da superfície metálica (Sheir, 1976; Mansfeld, 1987; Payer, 1992; Jones, 1996). Esta corrosão localizada resulta numa heterogeneidade da superfície do metal, que vai interferir com a aplicação de uma pintura uniforme e impedir o desenvolvimento de ligações fortes, comprometendo a estabilidade do sistema pintura a óleo/cobre. Cobrir estes sítios de corrosão ativa com óleo de linhaça

pode prevenir ou limitar o acesso da água e prevenir uma corrosão futura, apesar de estes sítios permanecerem num estado latente e poderem ser reativados com água (Pavlopoulou e Watkinson, 2006).

O ambiente que rodeia uma superfície de cobre pintada, conforme já foi referido, pode ditar a velocidade de degradação e a natureza dos produtos de corrosão. No caso de ambientes húmidos poluídos, a humidade existente na superfície do cobre absorve poluentes gasosos como é o caso do dióxido de enxofre (SO_2) e do dióxido de carbono (CO_2). Sabe-se há muito tempo que o SO_2 é agressivo para o cobre e Strandberg e Johansson demonstraram que as combinações de SO_2 e O_3 ou SO_2 e NO_2 são mais agressivas do que o SO_2 sozinho (Mariaca *et al.*, 2008; Strandberg *et al.*, 1995). Foi determinado que a presença simultânea de SO_2 e NO_2 em ambientes húmidos acelera fortemente a corrosão do cobre e leva à produção de uma grande quantidade de sulfatos de cobre (Mariaca *et al.*, 2008). O dióxido de enxofre quando reage com a água forma ácido sulfuroso (H_2SO_3) e eventualmente ácido sulfúrico (H_2SO_4). Similarmente, o dióxido de carbono pode dar lugar ao ácido carbónico (H_2CO_3). Em todos casos, mantendo-se o meio aquoso, podem ser criadas condições para a ionização dos próprios ácidos e formação das respetivas bases conjugadas. Por sua vez, os catiões cobre resultantes da oxidação eletroquímica do cobre nesse filme de humidade podem reagir com essas bases conjugadas (aniões sulfato ou carbonato, dependendo do ácido), entre outros aniões (e.g. hidróxido ou cloreto), formando-se sais que se acumulam na superfície do cobre. Os sais de sulfato, se forem solúveis permanecem em solução no eletrólito, enquanto os carbonatos, que são em regra pouco solúveis na água, vão cristalizar na superfície metálica. Por exemplo, a análise de uma pátina de uma estátua de liga de cobre num contexto urbano, ou em outro, onde a concentração de SO_2 pode ser significativa, normalmente revela a predominância de cuprite (Cu_2O), brocantite ($\text{Cu}_4(\text{SO}_4)(\text{OH})_6$) e, numa menor extensão, produtos de corrosão à base de cloretos básicos, como a atacamite ($\text{CuCl}(\text{OH})_3$), juntamente com outros compostos. Assim, em ambientes similares espera-se que estes compostos ocorram em superfícies de cobre pintadas onde o cobre subjacente foi exposto. O dano causado vai depender do volume de produto de corrosão formado, da velocidade da reação e da extensão da sua localização, bem como da

estética resultante da cor dos produtos de oxidação formados (Mariaca *et al.*, 2008; Strandberg *et al.*, 1995).

Atmosferas contaminadas com cloretos apresentam riscos para o cobre, especialmente em contexto marítimo, mesmo a alguma distância do mar, e em cidades onde as estradas sejam tratadas com sal no inverno para evitar a formação de gelo. O ião cloreto é um ião altamente solúvel e móvel que confere às soluções eletrolíticas em que participa, uma extrema agressividade para os metais. A atacamite ($\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$) é um dos principais produtos de corrosão do cobre em meio cloreto, e porque é volumoso, pode exercer uma pressão considerável nas camadas de tinta sobrepostas (Pavlopoulou e Watkinson, 2006).

Poluentes particulares, como é o caso por exemplo das poeiras, atuam como catalisadores no processo de corrosão. Uma vez que as partículas de pó têm uma superfície específica elevada, estas podem tornar-se muito ativas. Quando molhadas (são geralmente higroscópicas), tornam-se agentes químicos capazes de produzir meios eletrolíticos com valores de pH extremos que aceleram, em regra, a degradação dos metais. A quantidade de produtos de corrosão formados em condições de humidade irá aumentar na superfície do cobre, sendo que o seu crescimento pode ser avaliado pelo aumento do peso da peça.

Assim, um ambiente seco e limpo é essencial para a preservação de uma obra de arte metálica. O controlo da humidade relativa (RH) é o fator mais importante, uma vez que a velocidade de corrosão é dependente não apenas da presença de óxido cuproso (Cu_2O), mas também da quantidade de vapor de água disponível para ser absorvida pela superfície de metal oxidada. A 60% de RH, a camada de água absorvida é da espessura de 1 molécula apenas, mas a 70% de RH tem uma espessura de 0.05 mm e é assim mais capaz de induzir corrosão (Horovitz, 1986).

De acordo com Leidheiser, a corrosão eletrolítica de metais pode ocorrer quando existe difusão de água através da camada de tinta, que forma um filme de água condensada na superfície do metal com propriedades eletrolíticas, capaz de fornecer as condições ideais para o início do processo de corrosão do cobre (Leidheiser, 1983). Lacunas na interface pintura a óleo/cobre vão originar diferenças de potencial elétrico e tornar-se regiões de atividade anódica e catódica, de acordo

com modelos padrão de corrosão de metais. Exames macroscópicos da interface revelam quatro mecanismos eletroquímicos possíveis: corrosão aquosa uniforme; corrosão por gota de água; corrosão por bolha de ar e corrosão por depósito. Nestes cenários de corrosão, a redução catódica do oxigênio origina íons hidróxido que vão criar um ambiente alcalino. Este pH elevado enfraquece as ligações entre o cobre e a tinta a óleo ao mesmo tempo que vai permitir a formação de soluções de sais, que favorecem a ingressão da água devido ao gradiente de pressão osmótica. A absorção contínua de água assegura as reações eletroquímicas e a formação consequente de produtos de corrosão (Pavlopoulou e Watkinson, 2006).

A corrosão, nos locais onde existem defeitos estruturais no cobre, em conjunto com a espessura variada do filme e a floculação dos pigmentos, leva ao aparecimento de empolamento localizado. Estão postulados quatro mecanismos de formação de bolhas de acordo com as causas que os originam: a absorção de água resulta na formação de bolhas por expansão do volume, o ar encurralado e compostos voláteis causam formação de bolhas pela inclusão de gás; potenciais elétricos diferentes produzem empolamento eletro-osmótico; e as impurezas na interface causam variações osmóticas que promovem a formação de bolhas (Pavlopoulou e Watkinson, 2006).

Além de empolamento localizado, também pode ocorrer o descolamento de camadas de tinta. A delaminação catódica e anódica é dos processos de corrosão mais comuns que levam ao descolamento da tinta do suporte de metal. A corrosão anódica é característica de substratos de metais estanhados. Esta descrição é relevante para o cobre pintado a óleo, uma vez que existem evidências de pinturas a óleo em suportes de cobre estanhado. Se o cobre é estanhado, a corrosão galvânica entre o cobre mais nobre (cátodo) e o estanho menos nobre (ânodo) resulta na corrosão preferencial do estanho. A oxidação do revestimento de estanho produz produtos de corrosão que vão enfraquecer a camada de tinta e causar descamação do substrato de cobre. A perturbação devida ao aumento de volume, proveniente da formação de produtos de corrosão, pode ocorrer em qualquer sítio de ânodo permanente criado no metal. No caso de delaminação catódica, Leidheiser *et al.* e Grundmeir e Stratmann sugerem que os sítios anódicos e catódicos existem na interface pintura/metal e que a reação

catódica prevalece (Leidheiser *et al.*, 1983; Grundmeier e Stratmann, 2005). Este mecanismo, que é tido como um dos principais contribuintes para a deterioração da superfície de cobre pintada a óleo, é um excelente catalisador para reações com o oxigénio. De acordo com o processo de corrosão, a redução do oxigénio por baixo do revestimento da pintura a óleo leva à acumulação de iões OH^- e, por isso, à formação de ambientes fortemente alcalinos. O aumento do pH causa a dissolução do suporte de cobre e da sua pátina, ao mesmo tempo que produz a saponificação da tinta e suporta o crescimento de um filme de óxido fraco, que causam a perda da aderência e a falha de coesão da camada de tinta. Ambos os mecanismos podem resultar na perda completa de aderência entre a tinta e o metal e permitir uma difusão posterior de espécies agressivas na região de descamação. Isto tem consequências graves para a camada de tinta, uma vez que as espécies iónicas que se difundem através da pintura a óleo vão sustentar e difundir as reações eletroquímicas, e os produtos de corrosão vão formar uma barreira mecânica que vai levantar o filme de tinta e levar à sua delaminação. Em última análise estes fenómenos produzem uma perda extensa da camada de tinta (Pavlopoulou e Watkinson, 2006).

Numa pintura a óleo sobre cobre, a corrosão pode ser observada tanto na retaguarda como na parte da frente da pintura. Esta tem tendência a ser mais pronunciada na retaguarda da pintura, uma vez que esta não possui um filme de tinta protetor. No entanto, a corrosão na retaguarda é usualmente restrita a um filme fino de pátina na superfície que não ameaça o suporte (Horovitz, 1986).

Na parte da frente da pintura, a corrosão aparece como umas pequenas manchas escuras ou incrustações, particularmente preocupantes nas áreas claras. Estas encontram-se usualmente dispersas aleatoriamente na superfície pintada, e são formadas possivelmente de uma maneira similar aos pontos de ferrugem e bolhas em carros antigos. O oxigénio, a humidade e vários poluentes vão penetrar nas lacunas ou fissuras da pintura, resultando na formação de produtos de corrosão no metal exposto e nas áreas circundantes. Em muitos casos, os pontos escuros nas pinturas são de facto encontrados nas extremidades das fissuras, mas isto pode não ser sempre o caso. Quando não existem fissuras óbvias, as impurezas nos materiais podem reagir com o oxigénio, penetrando através de aberturas ínfimas e causar locais de corrosão dentro

do filme de tinta ou por baixo dele. Diz-se de uma pintura nestas condições que sofre *pitting*, mas existem muitas variações acerca da natureza exata deste fenómeno (Horovitz, 1986).

Um outro fenómeno de degradação devido à interação com o meio ambiente é o desenvolvimento de produtos de corrosão à base de formatos e/ou acetatos (nas formas neutras ou básicas ou nos estados anidro ou hidratado). Este fenómeno é muito comum em peças de cobre mantidas em ambientes interiores de museu, naturalmente contaminados com vapores de ácido fórmico (ácido metanóico) e/ou vapor de ácido acético, ou com outros compostos similares com grupos carbonilo (por exemplo, o formaldeído/metanal, que pode originar o ácido fórmico, através da reação de Canizarro (Scott, 2002; Eggert *et al.*, 2011). Nesses ambientes, as fontes naturais de tais substâncias voláteis e prejudiciais podem ser várias, sendo as principais a madeira ou os produtos de madeira usados para criar compartimentos ou materiais de apoio para fins de exibição ou armazenamento (Ryhl-Svendsen e Glastrup, 2002; Robinet e Thickett, 2005; Grzywacz, 2006; Gibson *et. al*, 2010). Os objetos de madeira utilizados para dar um enquadramento estético ao item de metal (por exemplo, molduras de madeira), ou pertencentes ao próprio artigo, também são importantes fontes de contaminação, especialmente quando em contato direto com o item. Além dos materiais de madeira, outros materiais que podem emitir esses compostos orgânicos são as colas e outros adesivos, agentes ligantes, as tintas e vernizes. Por seu lado, o efeito insidioso dessas substâncias no cobre, ligas de cobre e outros materiais (por exemplo, chumbo, calcário e vidro) (Eggert *et. al*, 2011) pode ser ainda maior, quando os itens são exibidos ou armazenados em compartimentos bem fechados ou em locais húmidos e mal ventilados. Os ensaios efetuados em provetes de cobre, em ambientes controlados e contaminados com ácido acético e/ou vapores de ácido fórmico, também demonstraram a formação dos correspondentes sais orgânicos de cobre, e como as diferentes variáveis podem determinar a formação de produtos de corrosão com uma composição diferente (Scott *et. al*, 2001; López-Delgado *et. al*, 2001; Gil e Leygraf, 2007)

Apesar da relativa ubiquidade dos vapores de ácido acético, ácido fórmico e formaldeído num ambiente de museu e da variedade de produtos de corrosão que

estes podem formar com o cobre, os dados de referência relativos à sua caracterização analítica e identificação são, paradoxalmente, escassos (Scott, 2002; Robinet e Thickett, 2005). Esta lacuna é relevante para os carboxilatos básicos, especialmente no caso dos formatos básicos de cobre, para os quais a ocorrência natural nos objetos históricos é de facto bastante incomum e raramente relatada (Eggert, 2010; Eggert *et. al*, 2011).

1. 1. 6. 3. Interações no sistema suporte de cobre- camada pictórica- verniz

O problema da corrosão e do desenvolvimento de reações redox em geral pode ocorrer tanto na camada base do suporte como no filme de tinta, devido à natureza metálica de muitos pigmentos. Quando espécies metálicas diferentes (seja na forma de metal ou na forma iónica) estão em contacto entre si num ambiente húmido, podem criar-se condições para se desenvolverem reações redox eletroquímicas ou químicas (Pavlopoulou e Watkinson, 2006).

As reações redox eletroquímicas envolvem normalmente dois metais dissimilares no seu estado natural. Conhecida sob o nome geral de corrosão galvânica ou bimetálica, neste tipo de reações o metal menos nobre (com o potencial formal de redução, E_M^{n+}/M , mais negativo) é corroído, libertando catiões para a solução, enquanto o metal mais nobre funciona como o cátodo, onde se reduzem substâncias, como o oxigénio molecular. Em filmes de tintas sobre suporte de cobre estas reações só terão lugar se a tinta for constituída por partículas de dois metais diferentes em contacto entre si, ou por partículas de pelo menos um metal em contacto com o cobre.

As reações redox químicas, em filmes de tintas à base de pigmentos metálicos, podem assumir um papel mais importante, porque a maioria desses pigmentos possui os metais numa forma iónica, em que essas espécies podem participar quer como redutores ou oxidantes químicos. Por exemplo, no caso de pigmentos à base de ferro (III) (como os ocres de ferro) se estes forem solubilizados num meio aquoso ácido, o ião ferro (III) pode comportar-se como um oxidante frente ao cobre oxidando-o. Por sua vez, se o mesmo acontecer ao vermelhão (HgS), os iões mercúrio (II) podem ter o mesmo comportamento sobre o cobre, produzindo-se uma amálgama castanha de sulfureto cúprico e mercúrio sobre a superfície metálica do cobre. Naturalmente que

as espécies iônicas, de metais diferentes do cobre, podem também reagir entre si, dependendo do seu poder redutor ou oxidante relativo. Entretanto, outros pigmentos metálicos, como o branco de chumbo presente na camada de base de pinturas em suporte de cobre, mesmo que sejam solubilizados e libertem íons chumbo (II), estes cátions podem não interagir com o cobre, devido à proximidade dos seus potenciais de redução, mas podem ser oxidados pelo oxigênio, formando compostos mistos de chumbo (II e IV), como o Pb_3O_4 (mínio) ou de chumbo (IV), como o PbO_2 (platenerite). Através de técnicas de ampliação ótica, pode-se observar por vezes uma camada de um verde vivo, entre o suporte e a camada base da pintura. Esta camada peculiar é provavelmente causada por uma reação entre a superfície de cobre e o óleo, que pode estar presente na camada base ou na tinta, ou que pode ter sido usado para limpar a placa após o alisamento com cinzas, como foi descrito na literatura (Horovitz, 1986).

Numa experiência descrita na literatura, provetes de cobre foram revestidos com os principais óleos de secagem usados pelos artistas: óleo de linhaça, papoila e nozes (Horovitz, 1986). Entre 24 h e 10 dias de exposição à temperatura ambiente, todas as amostras adquiriram tons diferentes de verde. É possível que os ácidos linolénico, linoleico e oleico e outros ácidos gordos presentes nestes óleos sejam substâncias ativas desta reação. Até as pequenas quantidades de ácidos palmítico e esteárico presentes podem ser em parte responsáveis, uma vez que já foi provado que o cobre pode ser atacado por uma solução 1% de ácido palmítico em tolueno após 14 meses de contacto, e por uma solução 0.5% de ácido esteárico em tolueno após um mês (Horovitz, 1986).

A degradação de superfícies de cobre pintadas a óleo envolve processos químicos, físicos e mecânicos, que são influenciados pelo ambiente que as rodeia. A interface cobre/pintura a óleo formada entre as primeiras camadas de tinta e o suporte de cobre vai determinar a estabilidade do sistema (Pavlopoulou e Watkinson, 2006).

A utilização de óleos de secagem numa pintura oferece um grau de repelência à água e durabilidade, que os torna um meio ligante atrativo para decorar e proteger superfícies de metal vulneráveis. Isto foi reconhecido desde tempos antigos, e a literatura menciona o uso de óleos, vernizes e lacas, tanto sozinhos como adicionados

a pigmentos e corantes, de modo a proporcionar revestimentos decorativos e de protecção em estátuas e outras obras de metal. Os óleos de secagem pigmentados geralmente duram mais, quando aplicados em suporte de cobre do que em suporte de madeira e tela.

A química do cobre e os pigmentos aglutinados no óleo de linhaça já foi exaustivamente estudada, mas de modo separado. Entretanto, as reações que ocorrem entre o cobre e o óleo de linhaça encontram-se ainda pouco estudadas. Tilbrooke foi quem descreveu em primeiro lugar a indução da corrosão do cobre pelos ácidos gordos dos óleos de secagem, enquanto Burmester e Koller identificaram sabões de cobre em estátuas de bronze, revestidas com óleos e ceras colocadas ao ar livre (Burmester e Koller, 1987; Tilbrooke, 1980). Gunn *et al.* por sua vez estudaram a complexação dos pigmentos de cobre com ácidos gordos, num contexto de descoloração de uma pintura oleoresinosa contendo verdigris e verditer (Gunn *et al.*, 2002). Este estudo revelou a capacidade de ácidos gordos saturados e insaturados em coordenar iões de cobre, sendo que neste estudo foram empregues técnicas microscópicas, cromatográficas, espectrométricas e espectroscópicas para caracterizar os complexos formados. Robinet e Corbeil, por outro lado, reportaram características dos complexos de cobre com os ácidos gordos saturados e insaturados do óleo de linhaça, usando difração de raios X (XRD), espectroscopia de Raman e espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) (Robinet e Corbeil, 2003). Além destes estudos existe pouca informação disponível acerca da interação do suporte metal com a pintura a óleo (Pavlopoulou e Watkinson, 2006).

1. 1. 6. 3. 1. Carboxilatos de metais

A identificação de aglutinantes envelhecidos e dos compostos formados pela interação entre os meios ligantes e os pigmentos é um assunto da maior interesse na estabilidade química e conservação de pinturas antigas (Doménech-Carbó, 2008). No entanto, a identificação de pigmentos, aglutinantes e de compostos de alteração apresenta grandes dificuldades técnicas, já que a maioria dos compostos de alteração aparece em quantidades extremamente pequenas. Além disso a maioria destas substâncias não possui uma boa ordem cristalográfica, uma vez que alguns deles são

solúveis nos agentes aglutinantes e as reações do estado sólido e do processo de envelhecimento envolvido são cineticamente controladas.

No século XV, aglutinantes à base de óleo começaram a ser utilizados e a coexistirem com as técnicas de têmpera anteriores, que utilizavam gema de ovo e cola animal. Às vezes diferentes ligantes eram usados na mesma tinta, mas devido à espessura das camadas de tinta ser normalmente da ordem das unidades do micrómetro, o estudo das mesmas e a confirmação de tal facto são um desafio analítico muito interessante, mas ao mesmo tempo muito difícil. Os óleos de secagem mais usados no século XV eram o óleo linhaça ou de nozes. Estes incluem na sua estrutura dois ácidos gordos poli-insaturados contendo 18 átomos de carbono, o ácido linoleico e linolénico, bem como, o ácido oleico monoinsaturado. Esses óleos também contêm cerca de 8% de ácidos saturados, como os ácidos palmítico e esteárico (C16 e C18, respetivamente, de cadeia linear de ácidos gordos monocarboxílicos) (Mills, 1987; Erhardt, 1998; van den Berg *et al.*, 2004). A secagem e processo de envelhecimento resultam numa polimerização por absorção de oxigénio originando a produção de ácidos gordos livres (Mills, 1987; Erhardt, 1998; Mallegol *et al.*, 2000; Higgitt *et al.*, 2003; Plater *et al.*, 2003; Surowiec *et al.*, 2004).

A gema de ovo, por seu lado, contém dois terços de lípidos e um terço de proteínas, resultando em processos de secagem e envelhecimento diferentes dos processos que envolvem o envelhecimento dos óleos de secagem. Os lípidos são compostos por um terço de fosfolipídios e dois terços de triglicéridos. Estes triglicéridos contêm dois terços de ácidos insaturados (< 60 % de ácido oleico, < 25 % de ácido linoleico) e um terço de ácidos saturados, tais como o esteárico e o palmítico. O envelhecimento dos lípidos na gema de ovo é o mesmo que ocorre nos óleos de secagem; uma polimerização oxidativa, formando-se por conseguinte, produtos de reação semelhantes (ácidos gordos livres) (Mills, 1987; Newman, 1998). Ou seja, o processo de secagem e envelhecimento irá produzir ácidos gordos livres semelhantes na gema de ovo e no óleo de secagem. A presença simultânea de ácidos gordos livres (resultantes do envelhecimento dos ligantes) e de metais, tais como o chumbo, cálcio, cobre ou estanho (provenientes dos pigmentos) faz com que a formação de sabões de metais seja previsível (Salvadó *et al.*, 2009). Assim, os sabões de metal são compostos

resultantes da combinação de metais alcalinoterrosos ou metais pesados com ácidos carboxílicos monobásicos de 7-22 átomos de carbono (Robinet e Corbeil, 2003).

De facto, os carboxilatos de metais são resultantes do processo de secagem da tinta e, por conseguinte, espera-se sempre que estes sejam formados ao longo do tempo. Em alguns casos em que foram identificados verificou-se que esses compostos afetam as peças numa grande extensão (formação de saliências) (Plater *et al.*, 2003; Higgitt *et al.*, 2003; Keune e Boon, 2004; Boon *et al.*, 2005; Cotte *et al.*, 2007). No entanto, na maioria dos casos, e em particular, quando esses compostos não estão agregados, a sua presença é difícil de detetar (Meilunas *et al.*, 1990). A presença de carboxilatos metálicos tem sido relatada em vários estudos, em pinturas a óleo antigas (Higgitt *et al.*, 2003; Surowiec *et al.*, 2004; Keune e Boon, 2004; Boon *et al.*, 2005; Cotte *et al.*, 2007; Cotte *et al.*, 2008; Salvadó *et al.*, 2009) e em pinturas a têmpera (Salvadó *et al.*, 2009).

Nas pinturas, o processo de envelhecimento tem consequências importantes, tanto na aparência visual como no seu estado de conservação. De facto, a formação de sabões de metais resulta num aumento de transparência da pintura, devido à perda gradual do poder de corar dos pigmentos bem como do aparecimento de protusões. A humidade ambiental também desempenha um papel crucial na hidrólise dos triglicéridos levando à formação de mais compostos solúveis e hidrófilos, como os sabões de metais. Estes sabões de metais podem mais tarde formar agregados e de seguida, protusões na superfície que podem expandir-se e quebrar a camada de tinta (Robinet e Corbeil, 2003; Joseph *et al.*, 2010). Fatores que afetam a estrutura destes compostos incluem o tipo e quantidade de iões metálicos, disponibilidade e modo de coordenação dos ácidos carboxílicos presentes, tamanho e acidez dos ácidos gordos da cadeia de hidrocarbonetos, e a presença de água (Pavlopoulou e Watkinson, 2006).

1. 1. 6. 3. 2. Oxalatos de metais

Outro fenómeno de degradação, e que geralmente ocorre nas superfícies das obras de arte, é a formação de um tipo particular de sais: os oxalatos metálicos (Cotte *et al.*, 2008; Lluveras *et al.*, 2008; Salvadó *et al.*, 2008). Estes são subprodutos comumente encontrados em pedra e bronze (Alessandrini, 1989; Realini e Toniolo,

1996; Bordignon *et al.*, 2008). A ocorrência de filmes de oxalatos de cálcio, tanto da forma di-hidratada (*weddellite*: $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) como na forma mono-hidratada (*whewellite*: $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$), em superfícies de monumentos de mármore e alabastro, têm sido amplamente reportados, embora a sua origem (natural ou antrópica) seja ainda um assunto de discussão (Droghini *et al.*, 2009). Apesar do facto de o oxalato de cálcio ser normalmente associado aos monumentos ao ar livre, a sua presença foi também encontrada num mapa impresso (Castro *et al.*, 2008). Além disso, pátinas de oxalato de cobre (correspondendo à *moolooite* mineral natural: $\text{CuC}_2\text{O}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) também têm sido descritos como produtos de degradação de bronze. Este oxalato também está associado aos pigmentos à base de cobre, ou seja, malaquite, azurite e verdete, que são usados para decorar mapas (Mendes *et al.*, 2008; Castro *et al.*, 2008b), alabastro (Castro *et al.*, 2008c), pinturas murais (Nevin *et al.*, 2008) e pedra (Sansone *et al.*, 2008).

Geralmente, a cristalização dos sais de oxalatos é atribuída a ataques biológicos resultantes do metabolismo bacteriano de líquenes, fúngico ou de algas (Castro *et al.*, 2008; Castro *et al.*, 2008b; Castro *et al.*, 2008c; Miliani *et al.*, 2009). O ácido oxálico produzido por muitos organismos biodegradantes atua como um forte agente de complexação para os cátions metálicos presentes no substrato, e que de outro modo poderiam ser tóxicos para as próprias espécies microbianas. No entanto, numa interpretação oposta, a formação do oxalato pode ter uma origem antrópica. De acordo com esta, o processo resultaria da degradação de materiais orgânicos adicionados como tratamentos de superfície. A deteção de vestígios de compostos orgânicos, tais como cera de parafina, e lípidos de origem animal e de ovo em combinação com oxalato de cálcio em edifícios de mármore suporta esta versão (Rampazzi *et al.*, 2004); o antigo costume de aplicar acabamentos em materiais de pedra também foi demonstrado recentemente (Droghini *et al.*, 2009; Zoppi *et al.*, 2010).

Outra origem possível dos oxalatos foi proposta num trabalho recente (Mendes *et al.*, 2008). Mendes *et al.* publicaram um artigo sobre a presença de oxalato de cobre exclusivamente nas áreas pintadas de verde de um mapa perfeitamente preservado, sugerindo que a degradação química seletiva ocorreu devido à ocorrência de uma

fonte de ácido oxálico localizada, e não devido à adição de materiais orgânicos específicos à mistura de tinta inicial. No entanto, o processo de formação de sais de oxalato ainda não foi completamente resolvido neste cenário, em que é sugerido que os materiais se comportam de acordo com caminhos de reação seletivos (Zoppi *et al.*, 2010).

A formação de sais de oxalato em superfícies de pintura tem sido observada sob condições de envelhecimento por foto-oxidação (Colombini *et al.*, 2002; Rampazzi *et al.*, 2002): estes resultados estão relacionados com a questão da origem da pátina de oxalato e apoiam a sua origem química como sendo devido à degradação do material orgânico (Martin-Gil *et al.*, 1999) (Colombini e Modugno, 2004). A degradação oxidativa da tinta a óleo pode levar à formação de compostos ácidos de cadeia pequena, em particular o ácido oxálico que preferencialmente reage com sais de cálcio para formar oxalatos de cálcio (Keune *et al.*, 2011).

No geral, as diversas interpretações podem ser condensadas num mecanismo químico ou biológico, ambos resultantes da reação do ácido oxálico com um substrato rico em cálcio: (a) o filme de oxalato é formado por uma degradação oxidativa do material orgânico, ou (b) o ácido oxálico é produzido como um subproduto metabólico de microrganismos biológicos (líquenes, algas, bactérias), no decurso do seu cultivo e desenvolvimento.

De acordo com os conservadores, a proveniência possível do material orgânico é, muito provavelmente, de uma camada orgânica ou de um empilhamento de camadas orgânicas originais, que são aplicadas no decorrer do tempo com o objetivo de melhorar a aparência da pintura, por saturação do fundo e das cores escuras. A aplicação de camadas de óleo, gordura animal e/ou clara de ovo com o objetivo de "ressuscitar" a superfície da tinta foi uma prática comum no final do século XIX. Além disso, fatores adicionais, tais como a deposição de organismos mortos, excrementos de animais ou outros tratamentos de conservação de proteção não podem ser excluídos (Russ *et al.*, 1999; Cariati *et al.*, 2000). No entanto, a ocorrência de oxalatos de cálcio em pinturas de cavalete tem sido raramente relatada na literatura. A fonte de cálcio é menos aparente e ataques microbiológicos são menos esperados devido ao ambiente interno relativamente protegido (por oposição aos monumentos ao ar livre).

No entanto, recentemente, produtos de degradação semelhantes aos oxalatos foram encontrados nos painéis de Memling (Museu de Memling, Bruges) e em outras pinturas século XV do Museu Nacional de Arte da Catalunha, em Barcelona. Salvadó *et al.* empregaram as técnicas por radiação de sincrotrão (SR) μ -XRD e μ -FTIR para determinar a presença de *weddellite* e *whewellite* em amostras de pinturas (Salvadó *et al.*, 2009). Além disso, Kahrim *et al.* documentou a remoção de uma crosta de oxalato de cálcio de uma pintura a óleo do século XX (Kahrim *et al.*, 2009). Em ambos os casos, os autores indicaram que o ácido oxálico foi predominantemente resultante de camadas de verniz, um achado que corrobora com as observações sobre os painéis Memling. Além disso, os autores sugerem que a presença de cálcio foi causada pela deposição de partículas de gesso a partir da atmosfera do museu. Ainda assim, a origem de cálcio na superfície dos painéis Memling permanece incerta. Tanto a deposição acidental (por exemplo, deposição ambiental (Cartechini *et al.*, 2008), como a aplicação de lavagem de cal ou de outros revestimentos de proteção nas igrejas (Alvarez de buergo e Fort Gonzalez, 2003)), ou ainda como a deposição deliberada de compostos de cálcio (usando tratamentos de conservação antigos, com leite ou produtos de caseína e fosfato de cálcio) devem ser considerados. A fonte de material orgânico pode ser o conjunto acima mencionado de camadas de verniz antigas, mas também aqui, a possível presença de revestimentos de proteção antigos ou tratamentos de consolidação (óleo, resina, cola) não devem ser negligenciados (Van der Snickt *et al.*, 2011).

1. 2. A arte do Retrato em Portugal

A tradição pictórica portuguesa vivera a primeira metade do século XVI sob o estímulo económico do processo das Descobertas e do conseqüente alargamento do seu mercado de trabalho (Serrão, 1995). A pintura que se produziu em Portugal sintonizou a sua linguagem pelos novos cânones anticlássicos da *maniera* italianizada, embora dentro de um campo de pesquisas marcado pela originalidade da sua conduta criadora. Toda a nossa produção pictórica deste período não deixou de olhar a Itália do pós-Renascimento como referência inspiradora (Serrão, 1995).

A pintura de retrato difundiu-se durante a segunda metade do século XVI com especial fulgor, quer em instâncias cortesãs, quer também ao nível da encomenda pia e de outros grupos sociais proeminentes, sobretudo ligados ao comércio, ainda sem uma orientação predominantemente italianizada, dado o peso recebido através da influência flamenga do holandês António Moro (1517-1575), considerado então, depois de Ticiano Vecellio, pintor veneziano (c. 1490-1576), o maior pintor de retratos da Europa. «O que caracteriza o aparecimento do retrato de corte em Portugal é, sobretudo, o facto de surgir como uma tradição já completamente desenvolvida e não como resultado de uma evolução progressiva» (Jordan-Gschwend, 1994). Deve-se esse facto à estadia do grande mestre bruxelense, que chegou a Lisboa em 1552, enviado pela rainha da Hungria, a fim de pintar os retratos dos príncipes da corte portuguesa. No início de 1552, Moro encontrava-se ativo no Paço Real de Almeirim. Em Setembro desse ano, o pintor nórdico recebia quinhentos cruzados da rainha D. Catarina pela pintura da sua efígie e da do seu marido, o rei D. João III. O retrato de D. Catarina, que se encontra hoje no Museu do Prado, é um excelente testemunho da capacidade de Moro de fazer a síntese entre a tradição flamenga e a influência italiana, aglutinando soluções de Rafael, de Lorenzo Lotto, de Bronzino, e mesmo de Pontormo, com um idealismo mais classicizante. Os retratos são de penetrante aparato institucional, sempre com extraordinária sensibilidade de pincel e preciosa descrição sumptuária dos ricos adereços. Em suma, acredita-se que as linhas orientadoras da retratística portuguesa de então, institucional e padronizada, estão relacionadas com a passagem de Moro por Portugal. O seu refinado gosto, feito de minudências de caracterização e de desvelo na definição psicológica dos retratados, com nobre gosto no jogo ritmado das transparências e contrastes entre planos, ainda bem dentro da tradição retratista do Renascimento, fez escola entre nós (Serrão, 1995).

Os valores do Barroco internacional foram introduzidos na pintura portuguesa no início do século XVII em tempo de união ibérica. Apesar dos crescentes sintomas de crise que o Reino vivia, os valores da pintura barroca internacional assumiram um papel de relativa atualização de formas de tal modo, que as influências do naturalismo e do tenebrismo castelhano se integram, bem cedo, nos modos de trabalho das nossas oficinas. Assiste-se ao enfraquecimento progressivo dos modelos maneiristas,

incapazes já de responderem às solicitações de um mercado fundamentalmente religioso, mais preocupado com a clareza didascálica das imagens e, por isso, aberto aos novos modelos naturalistas. Assim, o alinhamento com o figurino proto barroco italianizante processou-se com plena atualidade. Verifica-se a abertura paulatina a uma pintura de género, à retratística, à paisagem, às alegorias, às vaidades e às naturezas-mortas, segundo técnicas recetivas ao penumbrismo de derivação caravaggesca e em repúdio dos cânones de excessiva elaboração maneirista (Serrão, 2009). Pintores como André Reinoso, Domingos Vieira “O Escuro”, Domingos da Cunha “O Cabrinha”, José do Avelar Rebelo, Baltazar Gomes Figueira (pai de Josefa de Óbidos) e Marcos da Cruz (mestre de Bento Coelho) dominam esta geração inovadora (Serrão, 1992; Sobral, 1998; Gonçalves, 2012).

Dos “géneros” pictóricos que recebem maior fortuna no período protobarroco, destaca-se o Retrato, que se afastou da anterior contingência de peça de aparato cortesão e tende a abraçar o mercado burguês. Este tem sido um dos poucos “géneros” pictóricos do nosso Seiscentismo a justificar a atenção dos historiadores de arte, tendo, inclusive, gerado a exposição retrospectiva “Retratos de Personagens Portugueses do Século XVII” (Santos, 1942). “O que domina nestes retratos” afirmava então Reynaldo dos Santos, “é o carácter do seu naturalismo, que numa época de fascinação fácil pela arte da Espanha, da Itália ou dos Países Baixos, então em pleno esplendor, segue a linha tradicional do retrato português, de uma dignidade sem espetáculo, austero na cor, nobre na atitude, humano no sentimento”. Os retratos que remanescem (mais de uma centena) parecem unidos por características que, no panorama do retratismo ibérico, se afastam daquele aparato mundano e cortesão tão comum na pintura castelhana. O retrato português do ciclo protobarroco é interiorizado, lírico, tem contenção de valores, aspira a um nostálgico misticismo – daí que pareça útil retomar a categoria operativa de retrato humanístico com que José-Augusto França argutamente o batizou, em oposição ao espetáculo aparatoso do retrato espanhol (Bartolomé, González, Pantoja, Van der Hamen, Velázquez) e sem perder de vista toda uma tradição vernacular, característica do sentir português, que vinha desde Nuno Gonçalves (França, 1981). De acordo com as várias interpretações realizadas por alguns destes estudiosos do Retrato Português da época, os nossos

pintores mostraram-se mais à vontade face ao modelo vivo do que perante as repetitivas interpretações sacras, segundo estereótipos com base em gravados (Serrão, 2009).

Assistiu-se ao desenvolvimento de um género intimista e que traduz certos pressupostos ideológicos de resistência política, como se pode ver, por exemplo, no retrato de Catarina de Bragança (Museu de Évora), do chamado *Mestre do Retrato das Infantas*, um artista de corte que tem sido aproximado, sob reservas, do estilo de Avelar (Sobral, 2004) e que aqui se revela gracioso e sedutor, com as rendas, laços e demais descrições preciosas do traje da época (Serrão, 2009).

Dos pintores lisboetas do século XVII, José do Avelar Rebelo (1630-57), considerado um dos melhores artistas da sua geração, pintor régio e amigo pessoal de D. João IV, foi elogiado pelo “grande talento, discrição e génio” no quadro da nova corrente barroca dominada pelo conceito italianizante da *ut pictura rhetorica divina*. Tendo recebido formação plástica em Madrid (para onde se sabe que os pintores eram enviados, como Manuel Franco, apostando no seu aperfeiçoamento), Avelar criou uma pintura de luminosa modelação, cromatismo cálido, desenho solto e “ao natural”, preocupações realistas na caracterização de figuras, tecidos e acessórios (Serrão, 2009). Fervoroso adepto da Restauração, a cujos preparativos conspiratórios assistiu como homem do círculo de D. João IV, impor-se-á após o 1 de Dezembro de 1640, tendo sido designado pintor régio e dos Paços Reais e retratista de corte. Pinta a efígie do seu rei (no Paço de Vila Viçosa) em 1643, um tanto débil como imagem de aparato legitimadora do novo regime, mas boa como retrato psicológico do modelo vivo, e os retratos de seus fiéis, como o músico Rebelinho (Serrão, 2009).

Francisco Pacheco na sua *Arte de la Pintura* (1649) aprecia a ‘gustosa materia de los retratos’. Referindo que não é essencial ao ‘bom pintor’ o saber fazer retratos, compara o bom pintor ao poeta. O Retrato deve ser semelhante ao modelo, exigência principal, e em seguida ser bem pintado. O Retrato deve corresponder à Verdade, não corrigindo os defeitos dos modelos, embora eles se possam disfarçar principalmente nos retratos de ‘personas graves’ (Pacheco, 1649; Barrocas, 2006).

1. 2. 1. Retrato Miniatura em Portugal

Segundo, o *Breve Tratado de Miniatura*, de 1814, do Bacharel José Mendes de Saldanha, o retrato miniatura era definido como: *“Miniatura he uma pequena Pintura feita com a ponta do pincel por uma repetida imposição de pontos miudos. Ella não se póde fazer facilmente senão em pequeno: as maiores pinturas, que se-costumão fazer em miniatura, são de quatro polegadas e meia até cinco de altura, ou pouco maiores. Os pontos facilitão a sua perfeição e delicadeza. E’sta sorte de pintura acaba-se com a ponta do pincel, dando com ella leves toques, que fação pequenos pontos. Não há pintura que se-possa acabar com maior perfeição e delicadeza do que esta; porque os pontos dão grande facilidade para unir, confundir, e amaciar as diferentes tintas, e são muito commodos para executar coisas pequenas. Os pintores de miniatura usão de diversos pontos: uns os-fazem redondos, tocando levemente com a ponta do pincel, como quem faz com a penna o ponto sòbre um i: outros os-fazem compridos, como uma pequena vírgula direita: outros em fim usão de pequenos traços (são riscos) direitos, e cruzados, ou curvos, uns cortando aos outros por diferentes direcções, como vemos nas estampas de buril; de maneira que a pintura, depois de acabada, quasi parece toda feita a pontos redondos. Este último methodo he mais breve, e menos enfadonho, e por isso melhor, e mais adoptavel: com tudo deve-se usar dos pontos redondos para acabar de aperfeiçoar a pintura, pois são os mais próprios para este efeito. Muito semelhante á miniatura ha outra sorte de pintura, que se-chama pintura mista, 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 pontoando com a ponta somente, como na miniatura: a pontuação serve para fazer, e acabar as miudezas mais delicadas, como encarnações, cabellos, rendas, e outras coisas; e as pinceladas livres para o resto da pintura, como roupas, fundos, e tudo o mais, que ficara sem serpontoado; ésta sorte de pintura dá liberdade de fazer maiores quadros, e em menos tempo”* (Saldanha, 1814).

Segundo Anísio Franco, “A miniatura ou arte dos pequenos retratos é, por excelência, a arte da memória. Ela é o espelho da alma, a imagem de quem se quer dar a conhecer” (Franco, 2003). Depois, serviu para ostentar privilégios para, finalmente, se transformar numa espécie de particular veículo do sentimentalismo romântico das

almas apaixonadas. A miniatura usou-se como documento diplomático, como imagem de preces e devoções e, mais tarde, entrou na moda, foi aplicada a botões, relógios, chaves, joias e medalhões, numa profusão que fez com que ainda hoje museus e coleções privadas guardem um imenso número de exemplares. Em Portugal coube a Júlio Brandão o pioneirismo do estudo da miniatura quando inventariou os nomes dos artistas conhecidos através de obras assinadas, na sua grande maioria do século XIX (Brandão, 1933).

Ao contrário do que a maioria dos autores estrangeiros aponta, não foi apenas em Inglaterra, pela mão de Hans Holbein, que a moda de se fazer mandar retratar em pequenos quadrinhos surgiu com grande intensidade. Um pouco por toda a Europa e em particular em Portugal, este costume irá difundir-se, sobretudo, pela necessidade de reconhecimento das diversas personagens implicados em negociações diplomáticas, especialmente dos intervenientes em contratos matrimoniais. As experiências da miniatura sobre livros iluminados abriram caminho para alguns artistas que, dada a necessidade de intermediar com rostos as negociações diplomáticas, tiveram de passar a pintar os pequenos formatos. Entre os artistas que levaram a cabo a passagem da iluminura para a miniatura sobre outros suportes, como a madeira, encontra-se a família Holanda. Francisco refere-se ao seu pai, o pintor de iluminuras António de Holanda, como grande retratista. Classifica-se a si próprio como estando entre os grandes retratistas da corte portuguesa, chegando mesmo a deixar um tratado com ensinamentos para retratar a partir do "pólo natural" (Franco, 2003).

O facto de estes retratos serem produzidos maioritariamente para funcionarem como provas de reconhecimento em tratados diplomáticos terá condicionado a própria mudança dos suportes. A durabilidade do suporte em madeira face à do pergaminho contribui, por outro lado, para a inevitável alteração da técnica de pintura que passou do uso das têmperas para a utilização da pintura a óleo. Outra das consequências imediatas das funções diplomáticas da miniatura é a quase inexistência entre nós dos exemplares produzidos em território nacional. Dado que eram executados quase exclusivamente para exportar, foram, por tal razão, parar às coleções das casas reais com quem Portugal manteve relações diplomáticas privilegiadas. Registam-se nesta situação as séries de retratos da família real de D. João

III que se guardam em Parma, a série de Viena de Áustria, o álbum de retratos de Hieronymos Beck e, ainda, a série do castelo de Innsbruck que pertenceu à coleção de Fernando II do Tirol (Franco, 2003).

A partir do século XVI, a grande maioria dos pintores portugueses miniaturava, aproveitando todas as oportunidades de trabalho numa sociedade em que as ordens religiosas eram quase em exclusivo os encomendadores de obras de arte. Regista-se então outra das virtudes da arte da miniatura: a quantidade de obras de carácter profano que elas representam. Mais do que os retratos de grandes dimensões, os pequenos retratos são os únicos testemunhos históricos da atividade pictórica fora do mundo eclesiástico. Na verdade, embora se tenham multiplicado a um ritmo impressionante (se tivermos em conta as obras remanescentes), nem por isso diminuiu a qualidade das obras produzidas. É preciso não esquecer que o cliente estava muito próximo do artista e teria de se reconhecer na obra encomendada (Franco, 2003).

A qualidade das obras parece aumentar no século XVII e as figuras mais proeminentes e reconhecidas na arte portuguesa desse tempo dedicaram-se à miniatura. Infelizmente, poucos autores são identificáveis, com exceção dos casos do famoso retratista Domingos Vieira “o Escuro”, a quem se podem atribuir vários retratos miniaturados por aproximação com outros de maior escala, de Manuel Franco, pintor da casa de Bragança que aprendeu a retratar em Madrid, do pintor Cabrinha e da pintora Josefa de Óbidos que deverá ter iniciado a sua carreira miniaturando, a julgar pela quantidade de obras assinadas que o Museu Nacional de Arte Antiga (MNAA) guarda, todas datáveis dos seus verdes anos. A estes artistas portugueses do século XVII podemos juntar outros. Uns vieram dos Países-Baixos, como Dirk Stoop que em Lisboa pintou retratos aquando do casamento de D. Catarina de Bragança, outros de Inglaterra, quem sabe por influência desta princesa, a saber um tal Dudley, um inglês que em Lisboa fez pelo menos um pequeno retrato de D. Teodósio, passado a gravura no ano de 1679. Por via inglesa veio também Orazo Ghentilleschi que era filho do pintor da corte de Windsor (Franco, 2003).

Para este período consegue-se agrupar pinturas que mantêm uma unidade estilística. É possível ainda avaliar o ritmo de produção desde tipo de obras, que não terá sido constante ao longo dos séculos, podendo mesmo identificar-se verdadeiros

ciclos. Em determinados períodos deteta-se o incremento na produção de pequenos retratos, cuja explicação reside em fenómenos de carácter sociológico e político. A necessidade de mandar pintar retratos de personagens marcantes das famílias prende-se sempre com os momentos da história em que se verifica a renovação do tecido social da hierarquia instituída (Franco, 2003).

Assim, o primeiro momento de afirmação retratista na história de Portugal situa-se ao nível da casa real, com a nova dinastia de Avis. Desde o retrato de D. João I (hoje no MNAA) até às miniaturas da Infanta D. Isabel, a mulher do imperador Carlos V, passando pelo conjunto de miniaturas de Parma ou ainda as que foram mandadas executar para o Imperador Carlos V, todas convergem para a necessidade de colocar Portugal no centro das atenções europeias e principalmente da casa imperial dos Áustrias (Franco, 2003).

O segundo ciclo será o do período da renovação do poder, das elites da pós-restauração em que, além dos pequenos retratos de carácter sebastianista, observa-se uma verdadeira campanha de ostentação dos direitos adquiridos e renovados, nomeadamente ao nível das insígnias das ordens militares que os retratados mandam pintar com evidente destaque. As figuras pintadas em poses bastante rígidas e hierárquicas têm como único toque elegante os gestos que apontam as insígnias demonstrativas do seu estatuto social. São como máscaras desumanizadas de quem se mandou retratar, testemunhos simbólicos dos pergaminhos e das rendas que os descendentes poderão vir a herdar. Este período coincide também com uma nova mudança de suporte das miniaturas, que agora passam a ser pintadas sobre cobre. Esta alteração teve, mais uma vez, consequências ao nível da execução pictórica. A tinta a óleo é mais pastosa e a pintura é feita por sucessivas sobreposições de pinceladas. É uma pintura robusta, de certa forma dura, mas que se torna ideal para o cumprimento do objetivo final do retratado, a eternização como verdadeiro ícone da família a que ele juntou novas glórias (Franco, 2003).

O último grande ciclo está relacionado, primeiro, com a ascensão social das novas fortunas pombalinas em finais do século XVIII e, depois, com as convulsões sociais da primeira metade do século XIX. Neste período, as famílias que saem vencedoras da guerra civil que opôs absolutistas e liberais irão envolver-se num

verdadeiro processo de construção da memória que apresenta vincado interesse antropológico. A necessidade de fazer perpetuar a imagem de antepassados valorosos é tão grande que a arte do retrato em miniatura irá viver um impulso definitivo no sentido da sua autonomia relativamente à pintura de cavalete, surgindo, então, pintores especializados na pintura de pequena escala. Os miniaturistas deste ciclo usam delgadas placas de marfim como suporte para as suas obras. Volta-se à pintura a têmpera que facilita a minúcia de pincel tão conveniente a este tipo miniatural de retratos (Franco, 2003).

O apogeu do retrato miniatura ocorreu entre 1780 e 1830. A partir dos meados do século XIX, o desenvolvimento dos daguerreótipos e da fotografia contribuíram para o declínio da popularidade das miniaturas (Reynolds, 1996; Mancini, 2012).

1. 2. 2. Retratos Miniatura do séc. XVII e XVIII do Museu de Évora

O Museu de Évora possui uma vasta coleção de pintura a óleo dos séculos XVII e XVIII pertencente à coleção particular do Frei Manuel do Cenáculo e que anteriormente tinha sido propriedade da família real portuguesa (Casa de Bragança). Esta coleção é constituída por cerca de sessenta medalhões e duas dezenas de quadros, que para além de algumas interpretações históricas, nunca foi estudada. Especialmente do ponto de vista da composição material do suporte, pigmentos e aglutinantes, técnicas de execução de preparação do suporte e da pintura sobre o mesmo, e das condições efetivas de armazenamento. A importância do estudo destes tópicos é por demais evidente, quer do ponto de vista histórico e artístico, quer do ponto de vista do conservador-restaurador.

O grupo de retratos em miniatura, em particular, pertenceu à coleção da Biblioteca Pública de Évora até 1 de Março de 1915, data em que passou a incorporar a coleção do Museu de Évora. Esse conjunto de peças resulta, no seu núcleo base, da transferência das coleções artísticas da Biblioteca Pública de Évora, na sua maior parte reunidas por D. Manuel do Cenáculo Villas-Boas (1724-1814), um dos maiores colecionadores do Iluminismo português. A sua ação esclarecida e humanista despertou-lhe o interesse e a curiosidade não só pela arte como pela natureza,

adquirindo um espólio considerável que foi sendo enriquecido por várias doações e pela incorporação dos bens provenientes da extinção dos conventos e das ordens religiosas, após 1834, e da expropriação de bens do Cabido da Sé (Pinto, 2014).

Algumas das miniaturas do Museu de Évora carecem de identificação e autoria, sobretudo pelo desconhecimento existente em torno da sua integração no acervo, como também pela falta de documentação. Fariam elas parte da coleção do Arcebispo de Évora? Ou teriam sido acrescentadas e/ou adquiridas após a sua morte? António Barata refere-se a elas enquanto conjunto de “Trinta e trez retratos (miniaturas) em cobre, alguns conhecidos”, entre os quais, membros da dinastia brigantina, estando colocadas, conforme informa o bibliotecário, “nas vitrines ou taceiras do Museu”. As restantes continuam por identificar (Pinto, 2014).

O pragmatismo conferido à imagem iria ser explorado de uma forma sistemática em todo o século XVII, veiculando toda a arte da contra reforma esse argumento. Desígnios de propaganda são-lhe mesmo outorgados. Como paradigma da circunstância representativa da imagem arrastando um conteúdo, a miniatura com a efígie de D. João IV (adiante identificada como ME20), dissimulada pela tampa da pequena caixa de tartaruga deslocada em corrediça, perfaz o seu nível mais elevado no excesso acrescido pelo simbolismo que transporta. A indicação de D. Frei Manuel do Cenáculo atesta: “retrato verdadeiro do sr. Rei D. João quarto e do seu uso com a pintura de S. João Baptista”, e confirma outra, que o retrato do duque de Bragança (depois D. João IV) era usado como senha entre os seus partidários – estamos perante precioso documento emblemático da Restauração. O sinal escolhido recaiu na imagem daquele que encarnava a possibilidade do reino recuperar a autonomia em relação ao poder central em Madrid. Mas, interessa sobretudo ressaltar aquela escolha, porque grande era o prestígio político da pintura na difusão da imagem monárquica e na construção do decorum magestático, daí que o retrato assumisse uma quase função de relicário, devotamente oferecido ao culto entre a mesma “confraria” política (Teixeira, 1990).

A profunda crise económica da época da Restauração provocaria alguma debilidade no quadro de encomendas, a deprimir ainda mais a produção artística de fragilidade ancestral. Se D. João IV foi o mecenas generoso de Avelar Rebelo, a quem

são atribuídas as miniaturas de D. Teodósio (adiante identificada como ME5) e de D. Joana de Bragança (adiante identificada como ME8), a temática religiosa foi a sua ocupação dominante. Assim, o retrato, tal como a natureza morta, aparece com o estatuto subsidiário face aos quadros piedosos, mas de grande rendimento nas afirmações de poder; caucionando liderança e heroísmo, viria a ganhar expressiva importância social (Teixeira, 1990).

1. 2. 3. Peças em estudo

Como objeto de estudo primordial deste trabalho foi escolhido um grupo de dezasseis miniaturas de cobre pintadas do Museu de Évora (ME), que correspondem a vinte retratos. Com esta seleção pretendeu-se reunir uma amostra representativa do retrato típico de corte dos séculos XVII e XVIII, incluindo peças em diferentes estados de conservação e restauração. (Figura 1). Neste grupo de retratos estão incluídos os retratos que se pensa serem do rei D. João IV (ME20), da rainha D. Luísa de Gusmão (ME838), e dos seus filhos D. Teodósio (ME5) e D. Joana (ME8) (Teixeira, 1990). A beleza e originalidade de alguns destes retratos puderam ser largamente admiradas no passado, através da sua exibição em várias exposições nacionais e internacionais. Por exemplo, a miniatura ME5, a peça mais exibida da coleção, foi apresentada nas seguintes exposições: *Exposição de Arte Ornamental Portuguesa e Hespanhola*, Londres, South Kensington Museum, 1882, nº 184; *Exposição Retrospectiva de Arte Ornamental Portuguesa e Hespanhola*, Lisboa, 1882, nº 147; *Personagens Portuguesas do Século XVII - Exposição de Arte e Iconografia*, Palácio da Independência, Lisboa, 1942-3, nº 26; *Pintura Europeia (séculos XV - XIX) - 4ª Exposição Temporária no Palácio de D. Manuel*, Évora, 1958-6, cat. 19; e na exposição *Iconografia da Época da Restauração*, Évora, Museu de Évora, 1990, nº 14.

Em seguida apresenta-se uma breve descrição e interpretação iconográfica de cada uma das pinturas em estudo.

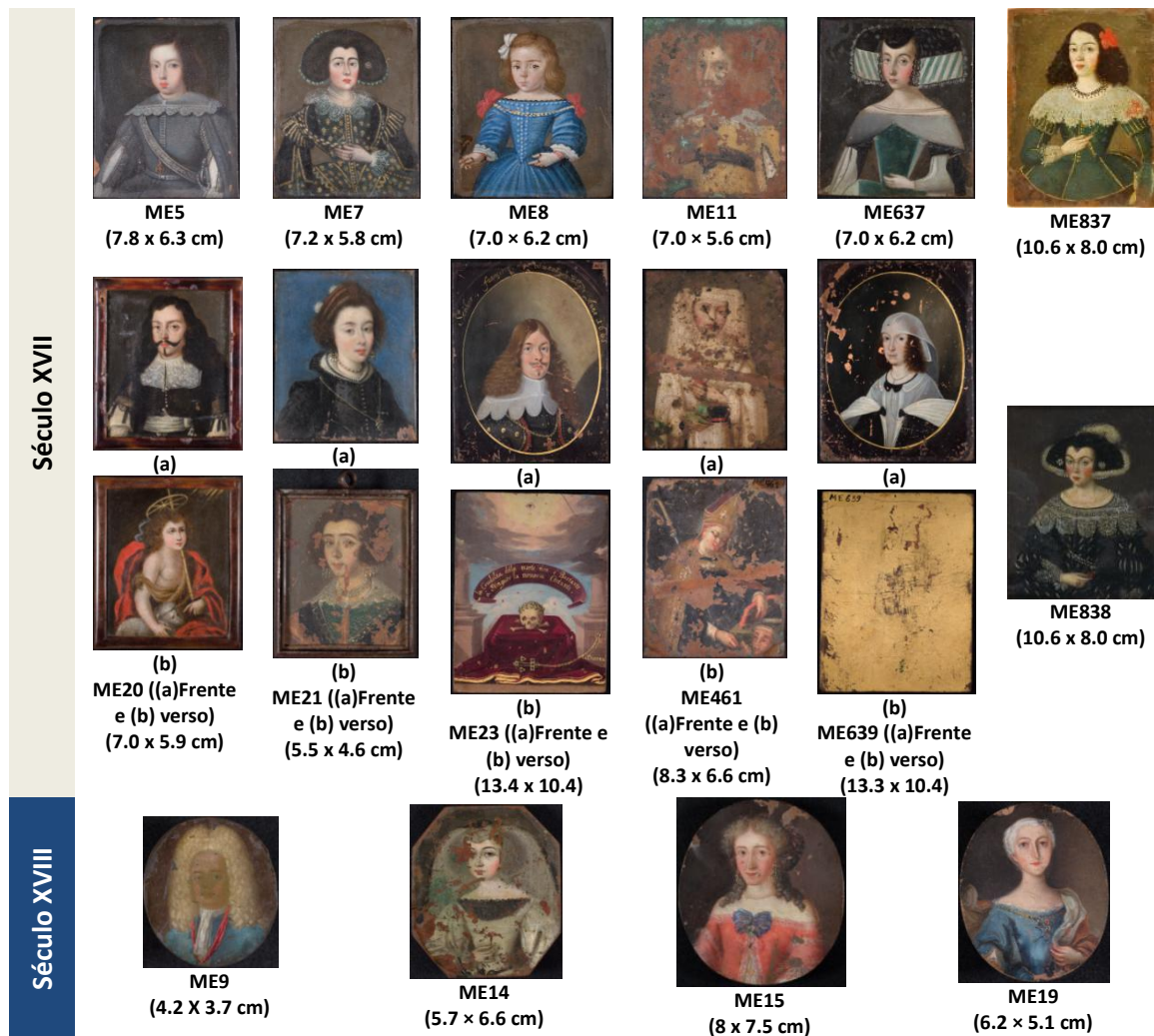


Figura 1. Coleção de 20 pinturas dos séculos XVII e XVIII do Museu de Évora. A espessura dos suportes de cobre situa-se entre os 0.34 e os 1.25 mm.

1. 2. 3. 1. Retratos Miniatura do século XVII

1. 2. 3. 1. 1. Retrato miniatura ME5

Trata-se de um retrato de criança, a meio corpo, pintado sobre fundo negro. Veste casaca cinzenta de mangas golpeadas e grande gola quadrada de renda branca. Ao peito apresenta a Cruz de Cristo e, a tiracolo, uma espada de talabarte suspensa. O rosto é longo, de grandes olhos amendoados e testa alta, mas sem grande expressividade. O cabelo castanho, penteado para o lado direito, cai até aos ombros. Curiosamente, a casaca muito justa (*innocent-style*), com mangas golpeadas e gola de renda, desloca o modelo para a



influência da moda inglesa e não para a espanhola, dominante na indumentária feminina.

A realização de retratos de crianças muito jovens em miniatura era rara na Europa e também em Portugal. Acresce ainda o facto de que, no nosso país, na Época Moderna, o hábito de registar o quotidiano familiar não se verificava com tanta frequência como, por exemplo, em Espanha, França ou Inglaterra. Aliás, a elevada taxa de mortalidade infantil nos primeiros tempos de vida justificava a quase ausência de retratos de crianças; e quando estes eram realizados, sobretudo, no seio das casas reais ou aristocráticas, transparecia um sintoma de temor pelo desaparecimento dos jovens rebentos que eram a esperança da continuidade da linhagem.

Esta pequena miniatura retangular não tem qualquer inscrição identificadora, mas no catálogo da exposição *Iconografia da Época da Restauração* identifica-se o retratado como sendo o príncipe D. Teodósio de Bragança, filho de D. João IV (1636 - 1653) (retrato ME20) e D. Luísa de Gusmão (retrato ME838) e irmão de D. Joana de Bragança (retrato ME8). Teria sido a partir desta miniatura que Doménico Duprá executou, em 1730, o retrato de D. Teodósio destinado ao teto da sala dos Tudescos do Paço Ducal. A semelhança física é irrefutável, acusando as mesmas características, olhos muito grandes e amendoados e a testa muito levantada, um rosto muito pouco sadio, que ambos conseguem transmitir. Quanto à autoria, pairam os nomes de Avelar Rebelo ou Manuel Franco, hipóteses também avançadas para a miniatura que retrata a sua irmã, a infanta D. Joana (Ficha de Inventário do ME; Pinto, 2014).

1. 2. 3. 1. 2. Retrato miniatura ME7

Retrato de dama a meio corpo, ligeiramente virado para a direita, sobre fundo cinzento. Rosto ovalado de traços delicados, lábios e nariz finos, olhos amendoados, de expressão melancólica. Cabelo penteado em bandós, enfeitado por leve toucado de renda e um alfinete do lado direito. Ao pescoço traz um colar de pérolas de duas voltas. Mão direita pousada sobre o peito e enfeitada com dois anéis. Vestido negro com estampado e delicados ornamentos em dourado, gola e punhos de rendas com corpete a terminar em bico na cintura (Ficha de Inventário do ME).



1. 2. 3. 1. 3. Retrato miniatura ME8

Retrato de criança, a dois terços, ligeiramente voltado para a esquerda, pintado sobre fundo cinzento. Rosto redondo, lábios e nariz finos, olhos grandes amendoados e testa larga. Cabelos claros, caindo de forma simples e presos, do lado esquerdo, por laço branco. Vestido azul de decote em barco (um pequeno protótipo dos trajes femininos adultos), enfeitado nos ombros por dois grandes laços vermelhos, dos quais parte um cordão amarelo e punhos em renda branca. Nas mãos ostenta vários anéis e nos pulsos pulseiras de contas vermelhas. Na mão direita segura um pássaro castanho.



Graças à inscrição a tinta existente no verso do retrato foi possível identificar esta miniatura como sendo de D. Joana, aparecendo no inventário de António Barata com essa designação, em conjunto com as outras miniaturas de seus familiares. Trata-se então, possivelmente, do retrato da Infanta D. Joana de Bragança, filha de D. João IV (1636 - 1653) e D. Luísa de Gusmão e irmã de D. Teodósio de Bragança.

No catálogo da exposição *Iconografia da Época da Restauração* refere-se que embora se trate de uma miniatura, a forma como o pintor representa a cabeça e o rosto da retratada faz pensar no modo de retratar de Avelar Rebelo. Se o grande retrato de D. João IV é executado em 1643, então será defensável que esta miniatura fosse pintada na mesma altura e a infanta teria sete anos de idade. O ovalado do rosto mantêm-se nos dois retratos, devendo-se revelar a semelhança física com D. João IV. O que se disse da miniatura com o retrato da Infanta D. Joana é válido para a miniatura que representa o príncipe D. Teodósio (ME5). Mantendo-se a data de 1643, D. Teodósio teria nove anos, uma vez que nasceu em Vila Viçosa a 8 de Fevereiro de 1634 (Ficha de Inventário do ME; Pinto, 2014).

1. 2. 3. 1. 4. Retrato miniatura ME11

Retrato de homem pintado sobre fina placa de cobre de forma retangular. Apesar das grandes faltas existentes em toda a camada cromática, é parcialmente visível o tom castanho-escuro do fundo. O rosto, de pouca expressividade, tem forma alongada, nariz fino, grandes olhos e uma pequena barba e bigode castanhos. Veste traje amarelo de grande gola quadrada,



cinzenta e debruada a renda, apertado na altura do peito por uma faixa negra. Sob as mangas, golpeadas e com o corte debruado a negro, uma camisa branca (Ficha de Inventário do ME).

1. 2. 3. 1. 5. Retratos miniatura ME20

Miniatura em placa de cobre, inserida numa moldura de tartaruga tapada com corrediça. No verso, São João Baptista; no reverso, visível ao abrir a corrediça, retrato de D. João IV (conhecido como o Restaurador). O santo está representado em meio corpo, voltado para a direita. O rosto tem traços finos e o olhar está voltado para o alto. O cabelo, castanho claro, desce em caracóis até aos ombros. Do ombro direito parte uma capa castanha que cobre meio tronco e prende com um nó sobre o braço esquerdo. Sobre esta, uma ampla capa vermelha que cobre completamente o braço direito da figura e que, do lado esquerdo, aparece de um modo artificial por detrás das costas. Na mão direita, segura um/a bastão/cana e o braço esquerdo segura um pequeno cordeiro branco. Sobre a cabeça um nimbo dourado, de forma circular, do qual pende uma fita branca. O fundo da pintura está pintado a negro e no canto superior direito são visíveis as pontas de um feixe de luz, na direção das quais está voltado o olhar do santo. No reverso, D. João IV está retratado em busto, de frente, com um rosto sério, pequena boca vermelha, longo bigode de pontas voltadas para cima e pequena faixa de barba no centro do queixo, nariz fino, olhos amendoados e sobrancelhas finas e compridas. O cabelo, de um castanho-escuro e dividido ao lado, cai em longos caracóis cobrindo completamente os ombros. Traja gibão negro abotoado ao centro por pequenos botões brancos, de mangas curtas debruadas a renda negra, sob as quais são visíveis as mangas bastante tufadas de uma camisa branca. O peitilho é formado por uma renda branca, quadrada, aberta ao meio, presa sob o queixo por finos cordões com borlas. Na cintura, uma larga faixa branca, que prende do lado direito por um laço. No peito, também do lado direito, a insígnia da Ordem da Cruz de Cristo. O fundo em castanho, quase negro (Ficha de Inventário do ME).



Inicialmente esta pequena miniatura terá pertencido à coleção de D. Frei Manuel do Cenáculo Villas Boas. Segundo a bibliografia referida, existe um bilhete deste prelado que dirá: "Retrato verdadeiro do sr. rei D. João quarto e do seu uso com a pintura de S. João Baptista". Sem esta preciosa indicação, não se atribuiria, certamente, esta miniatura retrato ao primeiro monarca da dinastia brigantina, pois a iconografia joanina conhecida afasta-se deste exemplar. D. João IV, segundo nos diz Mafalda Soares da Cunha e Leonor Freire Costa na biografia do soberano do Círculo de Leitores, era um homem de gostos frugais, herdados do seu pai, o duque D. Teodósio II, rejeitando a ostentação, o luxo e as modas que então emanavam de França. Desejando manter as tradições portuguesas – e também porque o reino vivia momentos de crise - chegou mesmo a repreender os cortesãos por quererem vestir-se à *francesa*, com vários ornamentos e cabelos grandes, daqui resultando as pragmáticas leis de 1643 que regulamentavam o uso de indumentárias estrangeiras e de adereços.

Ora, a imagem representada no cobre opõe-se nitidamente ao visual que, por testemunhos coetâneos, caracterizava o rei: cabelo curto; vestia de forma informal, com poucos adereços, repetindo as mesmas vestimentas em momentos cerimoniais de maior importância e com tecidos de modesta qualidade. Em contrapartida, deparamo-nos com uma figura miniaturada que ostenta um longo bigode de pontas voltadas para cima e pequena faixa de barba no centro do queixo; cabelo de um castanho-escuro e dividido ao lado, caindo em longos caracóis sobre os ombros; traça um gibão negro abotoado ao centro por pequenos botões brancos, de mangas curtas debruadas a renda negra, sob as quais são visíveis as mangas bastante tufadas de uma camisa branca; um peitilho formado por uma renda branca, quadrada, aberta ao meio, presa sob o queixo por finos cordões com borlas; na cintura traz uma larga faixa branca, que prende do lado direito por um laço; e, finalmente, ao peito, também do lado direito, transporta a insígnia da Ordem da Cruz de Cristo.

É bem provável que esta visualidade tipicamente afrancesada do Restaurador funcionasse como uma espécie de linguagem pictórica cifrada, isto é, uma imagem cuja identidade só seria reconhecida pelos conjurados que apoiaram o golpe de 1640 contra os Habsburgo espanhóis. Não só o facto de ela estar pintada no reverso de um pequeno estojo como também ser representada em miniatura, facilitando o seu

transporte, permite avançar com a hipótese de este documento emblemático ter funcionado como uma «senha» entre aqueles que almejavam a entronização do duque de Bragança no trono de Portugal (Figura 2). Cenáculo assim nos informa desse intuito e no catálogo da *Exposição Retrospectiva de Arte Ornamental Portuguesa e Hespanhola* (1882), em que a miniatura foi exposta, anota-se que “era assim que os seus partidários traziam o seu retrato para escaparem aos espiões de Castela”. O retrato assume uma dimensão de imagem-conceito que se encaixa nos valores de cultura barroca que sobrevaloriza o elemento visual na eficácia da propaganda – aqui no objetivo de desencadear sentimentos políticos, despoletando o sentimento nacional contra o domínio castelhano.

A autoria desta relíquia permanece anónima, se bem que no catálogo sobre *Iconografia da época da Restauração* (1990) é proposta a mão de Domingos Vieira, o *Escuro*. A aplicação de pequenas *touches* de pigmento branco para o desenho da renda do peitilho lembra o modo de Domingos Vieira, e tal desenvoltura é devida a boa mão. Embora o retrato denote alguma elementaridade, no tal claro-escuro sem mistério, admita-se que ele foi necessariamente executado antes da maturidade do pintor, e assim se justificaria (lembrando-se também a difícil adaptação que a miniatura obrigaria) o esquematismo no tratamento do rosto (Ficha de Inventário do ME; Pinto, 2014).



Figura 2. Imagem da moldura de tartaruga juntamente com a corrediça que serviria para ocultar a imagem do D. João IV (imagem cedida pelo ME).

1. 2. 3. 1. 6. Retratos miniatura ME21

Dois retratos de damas em estojo de ferro com abertura corrediça, com brasão de armas, correspondendo provavelmente, à família dos Córdova.

Uma das damas traja um vestido acinzentado, com fileira



de botões verticais e gola branca levantada. Usa pendentes e um colar justo ao pescoço. Usa ainda um pendente em forma de brasão, e cabelo decorado. Rosto oval e pálido, com olhos amendoados e nariz arredondado. A outra dama (cujo retrato está anexo à moldura), apresenta um traje de corte em triangulo, deixando antever uma veste verde por debaixo, que termina numa gola em renda. Usa brincos pendentes e um colar de três fios justo ao pescoço.

Como se disse, julga-se que o brasão do estojo seja dos Córdova (três listas colocadas na horizontal), tal como referiu Gabriel Pereira na relação das peças expostas no Museu Kensington em Londres (1882), da qual estas miniaturas fizeram parte (Figura 3). Esta ilustre família, de origens castelhanas, remonta ao período medieval, tomando o seu apelido da cidade de Córdova. A linhagem passou a Portugal com o duque de Alba, durante a vinda de Filipe II, na pessoa de D. João Aguilar e Carrascosa, que deixou descendência em várias famílias do Alentejo (Ficha de Inventário do ME; Pinto, 2014).



Figura 3. (A) Fotografia do conjunto completo composto por 3 peças (imagem cedida pelo ME). Comparação do brasão no verso da miniatura com a imagem do brasão de armas de Córdova (B).

1. 2. 3. 1. 7. Retrato miniatura ME23 e pintura no verso

Retrato de meio corpo, com inscrição de uma alegoria à morte no reverso. O retrato encontra-se inscrito num campo oval, com uma pequena cercadura dourada e, na parte superior, tem a legenda: "Senhor, Francisco de



Coimans", um motivo floreado e "Anno i66i", tudo pintado em dourado. O rosto, cujo olhar está de frente para o espectador com um ar firme, é comprido e cheio, de lábios grossos, nariz direito, olho grande e sobrancelhas altas. Tem um bigode fino e pequena barba no centro do queixo, castanhos-claros. O cabelo, no mesmo tom de castanho, está dividido ao meio e cai num ondulado suave até altura dos ombros do lado direito e, do lado esquerdo, sobre o peito. Veste uma casaca negra, debruada a vermelho escuro e com enfeites dourados, com uma grande gola branca, quadrada, debruada a renda. Ao pescoço, um grosso cordão dourado, do qual pende a Ordem de Cristo. Dentro do campo oval no qual se inscreve o retrato, o fundo parte de um tom cinzento-escuro, á esquerda, e vai aclarando até um tom de cinzento, quase verde, á direita. Na cercadura em volta, o fundo é preto. No reverso, ao centro, ladeada por duas colunas, uma banquetta coberta com um pano vermelho escuro debruado a dourado. Sobre a banquetta encontra-se uma caveira com uma coroa de louros sobre dois ossos dispostos em cruz. Da coluna do lado direito, parte uma corrente que prende uma âncora que se encontra no chão sobre a margem do pano que cobre a banquetta. Da Argola que prende a corrente parte, também, um pequeno fio dourado que vai dar à palavra "Dianna", também pintada a dourado. A cruz e a âncora estão pintadas em preto e dourado.

Pairando por cima da caveira, dispostos em semi-círculo, quatro-olhos. Por cima destes, numa cartela roxa, em letras douradas, a inscrição: "la Crudelta della morte non è Bastante / à Stingure la memoria Constante". O fundo é um céu pintado em azul e branco. Na parte superior, uma série de nuvens, que se vão dispendo em círculos e que vão passando de cinzento para uma zona mais clara, em cor-de-rosa, até um centro de luz em amarelo, dentro do qual se encontra um olho.

As informações recolhidas permitem definir a peça como um objeto de recordação e que, certamente integraria um adereço íntimo. A memória pictórica é

dedicada ao “Senhor, Francisco de Coimans”, de acordo com uma legenda inserida numa pequena cercadura dourada junto ao retrato. O ano de 1661, inscrito junto a um motivo floreado da mesma cartela, pode remeter não para o ano da realização da miniatura mas sim para a data da morte deste fidalgo de origens, provavelmente, inglesas. A figura masculina poderá ser uma miniatura de viuvez, feita pela própria viúva ou por uma mulher pintora a seu pedido, que naquela altura não era invulgar (veja-se a Josefa de Óbidos). A segunda hipótese será mais plausível pela qualidade da pintura, que é excelente.

Porém, a título de curiosidade, refira-se que os traços fisionómicos do retratado são muito idênticos à iconografia conhecida do infante D. Duarte, irmão do rei D. João IV, que morreu no castelo de Milão, preso pelos castelhanos. Seria possível identificá-lo com esse membro da Casa de Bragança, caso não existisse a inscrição da personagem. De trajes típicos da segunda metade do século XVII, e de penteado que corrobora a datação, é provável que estejamos perante um enviado inglês cuja presença em Portugal poderia ser justificada pelo desejo de estabelecimento de uma aliança diplomática entre os Bragança, chegados ao trono em 1640, e a monarquia inglesa dos Stuart, num período em que o nosso país necessitava de reconhecimento internacional como reino independente. O facto de ostentar a cruz de cristo, enquanto estrangeiro, é indício do mérito que teria alcançado junto da realeza lusa (Ficha de Inventário do ME; Pinto, 2014).

Segundo Fernanda Olival, especialista em ordens na época moderna, a figura masculina está com a ordem de Cristo ao pescoço, ordem portuguesa, também atribuída pelos reis espanhóis quando foram também reis de Portugal entre 1580 e 1640. Tendo em conta o apelido holandês do retratado, segundo o indicado no retrato, poderá ter sido alguém que lutou pelo lado dos espanhóis durante as guerras da independência dos Países Baixos (que também pertenceram à monarquia espanhola), tendo sido por isso condecorado pela Casa Real de Espanha.

1. 2. 3. 1. 8. Retratos miniatura ME461

Miniatura pintada sobre chapa de cobre em ambas as faces. No verso, retrato de meio corpo, de figura feminina vestida com o hábito branco com grande toucado da mesma cor, que permite a sua identificação como



monja beneditina. O rosto, envolvido pelo toucado, é redondo, a boca e o nariz pequenos e o olhar é ligeiramente dirigido para baixo. Na mão direita segura um livro preto e vermelho e na mão esquerda é ainda visível parte de um objeto vermelho não identificável por existir uma grande falha na camada cromática.

No reverso, pintado sobre um fundo negro, vemos ao centro da pintura o retrato de um bispo pintado a três quartos. Esta figura encontra-se ligeiramente voltada para a direita e debruçada sobre um outro personagem da qual apenas é visível o rosto, no canto inferior direito da pintura. A figura central veste hábito negro e sobre este uma capa de tom castanho claro; na mão esquerda, segura um báculo e sobre a cabeça tem a mitra, símbolos que permitem a sua identificação como bispo. Na mão esquerda, segura um livro vermelho que repousa sobre uma superfície verde, na qual é ainda visível parte de um outro livro de capa preta. Esta superfície encontra-se no canto inferior direito da pintura. O báculo do bispo aponta para a garganta da outra figura. Em termos iconográficos, esta representação permite-nos a identificação de São Brás (Ficha de Inventário do ME).

1. 2. 3. 1. 9. Retrato miniatura ME637

Retrato de dama pintado sobre chapa de cobre. O retrato a meio corpo ocupa quase toda a superfície da pintura. Jovem de rosto fino, de boca pequena, nariz direito e grandes olhos amendoados e



pele branca. Na cabeça tem um enorme toucado, bastante largo dos lados, com a parte inferior às riscas e debruado com rendas, muito semelhante aos usados pela segunda esposa de Filipe IV de Espanha, D. Mariana de Áustria (1634-1696). Veste traje de corpete ajustado, decote em barco á altura dos ombros, com uma gola bastante larga, debruada a renda e de mangas tufadas. A mão direita repousa sobre a cintura. O retrato está pintado em azul esverdeado e cinzento, sendo os lábios e as

maçãs do rosto em vermelho vivo os únicos elementos de cor diferente. Pintado com grande minúcia, houve no entanto, um maior cuidado no tratamento do rosto.

De proveniência desconhecida, é muito provável que o retrato represente uma senhora da nobreza. A pintura vem mencionada no inventário da coleção da Biblioteca Pública de Évora realizado por António Francisco Barata em 1890 (Ficha de Inventário do ME; Pinto, 2014).

1. 2. 3. 1. 10. Retrato miniatura ME639

Pequena miniatura pintada sobre chapa de cobre.

Retrato de uma dama, de meio corpo, ligeiramente voltado à esquerda. A retratada é uma senhora de meia-idade, com um rosto severo, comprido, de linhas finas e



grandes olhos amendoados. Veste um vestido de decote redondo, preto e recoberto de um tecido transparente, branco, que dos lados se ergue num pregueado preso por dois laços negros. Ao pescoço tem uma corrente da qual uma ponta desce pelo peito e é presa do lado direito. O cabelo, bastante ondulado e caído até aos ombros, está parcialmente coberto por um véu do mesmo tecido branco, transparente da gola, que cai de uma forma rígida. Pintado sobre um fundo negro esverdeado, o retrato insere-se numa oval delimitada por um friso dourado, sobre um fundo também negro.

Apesar de não existir nenhuma inscrição ou dado documental que identifique a retratada, através da técnica, forma e dimensão da miniatura pode-se afirmar, sem dúvida, que constitui parilha com o retrato anterior de Francisco de Coimans (ME23), o que significa que a figura feminina pintada na moldura oval será pois, a sua esposa (Ficha de Inventário do ME; Pinto, 2014).

1. 2. 3. 1. 11. Retrato miniatura ME837

Pequena miniatura em cobre. Retrata uma jovem dama, ligeiramente voltada à esquerda. O rosto é comprido, de nariz direito, olhos grandes em forma de amêndoa, boca pequena, a pele é bastante clara com as maçãs do rosto vermelhas. Cabelos negros, compridos, penteados ao lado, caindo de forma simples e enfeitados com uma flor vermelha no lado direito. Veste um vestido negro, de corpete ajustado e saia de anquinhas, de decote redondo, subido e grande gola de renda branca, recortada. Os punhos estão enfeitados com a mesma renda branca. No pescoço um colar de contas negras. O vestido é debruado a dourado. A mão esquerda está erguida à altura do peito e é uma mão fina e delicada, bastante comprida e magra.



O reverso tem uma inscrição de difícil leitura e que poderia auxiliar na identificação da personagem ou do autor do retrato. O traje e os adereços denunciam, porém, o seu elevado estatuto hierárquico. Tipicamente ibéricos e contrarreformistas, os vestidos pretos, de decote subido e redondo, com anquinhas, são característicos do período de entre as décadas de 40 e 60 do século XVII, pelo que a realização da miniatura deverá ser balizada nessa cronologia. Muito idênticos são os trajes de D. Luísa de Gusmão (ME1536 e ME838) e da infanta D. Catarina (ME1443) (Ficha de Inventário do ME; Pinto, 2014).

1. 2. 3. 1. 12. Retrato miniatura ME838

Pequena miniatura em cobre. Retrata uma jovem dama, ligeiramente voltada à esquerda. O rosto é largo, de nariz direito, olhos grandes em forma de amêndoa, boca pequena, a pele é bastante clara com as maçãs do rosto vermelhas. Cabelos negros, penteados em bandós e enfeitados por um penacho, duas flores e uma renda à volta. Veste um vestido negro e solene - tipicamente ibérico e de Seiscentos - pontuado de branco, de corpete ajustado e saia de anquinhas, de decote redondo, subido e grande gola de renda branca, recortada. Os punhos estão enfeitados com a mesma renda branca. No pescoço um colar de pérolas, na mão direita, que segura uma pequena flor vermelha, uma pulseira de



pérolas enfeitada com um laço branco. Ao peito, atravessada da esquerda para a direita, uma faixa. A mão esquerda está erguida à altura do peito e é uma mão fina e delicada, bastante comprida e magra. O fundo é em cinzento.

Sabe-se que esta pequena preciosidade aparece no inventário realizado por Barata em 1890, no rol de «Trinta e trez retratos (miniaturados) em cobre, alguns conhecidos...», entre eles o de D. João IV, o do príncipe D. Teodósio e o da infanta D. Joana. No verso existe uma inscrição de difícil leitura, que poderia desvendar ou a sua autoria ou a sua identificação. A suposição avançada de se tratar de uma miniatura retratando a rainha da Restauração, D. Luísa de Gusmão, é baseada, primeiro, na forma como se encontra trajada - idêntica ao retrato conhecido do Museu dos Coches, onde a soberana exibe uma pluma com jóia; segundo, numa miniatura, também de autor anónimo, datada do século XVII (Figura 4), representando a mulher de D. João IV, que foi doada por Leland Gilbert ao Museu Nacional de Arte Antiga, em 1950. As semelhanças fisionómicas e de traje são notórias entre ambas as miniaturas. Acresce ainda o facto de, ao fazer parte, como se referiu, de um conjunto de pequenos retratos representando o marido e os filhos, fará todo o sentido a respetiva identificação (Ficha de Inventário do ME; Pinto, 2014).



Figura 4. Miniatura de D. Luísa de Gusmão; Autor desconhecido c. 1640 – 1666; Óleo sobre cobre, 8.9 x 6.6 cm; Doação L. H. Gilbert, 1950; Inv. 191 Min.

1. 2. 3. 2. Retratos Miniatura do século XVIII

1. 2. 3. 2. 1. Retrato miniatura ME9

Retrato de homem, a meio corpo, pintado sobre pequena placa de cobre de forma elíptica, em tons vivos sobre um fundo escuro. Rosto oval, de testa alta e olhos amendoados. Peruca branca aos caracóis que desce até aos ombros. Veste casaca azul sem gola e, em volta do pescoço, um lenço branco de pontas pendentes. Pendurada ao pescoço uma fita larga, de um vermelho bastante vivo, da qual parece pender um medalhão, apenas parcialmente visível (Ficha de Inventário do ME).



1. 2. 3. 2. 2. Retrato miniatura ME14

Retrato de dama pintado sobre fina placa de cobre de forma poligonal. Ligeiramente voltada para a direita, a figura feminina ocupa toda a superfície da pintura. O rosto é delicado, apresenta forma oval e sobre a pele bastante clara destacam-se uns grandes olhos, escuros e amendoados, nariz fino e a boca de pequenos lábios vermelhos, única nota de cor na pintura. O cabelo, penteado em dois grandes volumes dos lados da cabeça, está coberto por um fino véu transparente que parte de um pequeno chapéu colocado sobre o alto da cabeça. O vestido, de tom cinza claro, tem corpete ajustado ao corpo, decote caído bastante aberto e coberto por uma renda negra, mangas bastante tufadas e aperta na cintura por um fino laço negro.



Trata-se, provavelmente, de uma das miniaturas referidas na "Relação dos principaes objectos contidos nas vitrines ou taceiras do Museu" sob o número 45, a qual faz parte do inventário da coleção da Biblioteca Pública de Évora feito por António Francisco Barata em 1890 (Ficha de Inventário do ME; Pinto, 2014).

1. 2. 3. 2. 3. Retrato miniatura ME15

Retrato de meio-corpo, de forma oval, representando uma figura feminina que se encontra ligeiramente voltada para a esquerda, pintado sobre fundo castanho-escuro. O rosto, de tom rosado, tem boca pequena, olhos de forma amendoada e nariz reto que alarga na base. O cabelo empoadado, característico do primeiro terço do século XVIII, repartido ao meio e preso atrás, cai em canudos. Em volta da cabeça um adorno de pequenas plumas azuis e rosa. Veste traje amplo, de tom vermelho, com decote reto, caído e debruado a renda. O vestido tem mangas amplas enfeitadas por pequenas fitas azuis e vermelhas e por rendas, e abertura central também debruada a renda. Ao centro do decote, um grande laço azul enfeitado por um alfinete. Um pouco mais abaixo, um laço transparente do qual parte um cordão com um medalhão com a Cruz da Ordem de Cristo, evidencia o seu elevado estatuto social. Ao pescoço, um colar justo de pérolas e, nas orelhas, brincos longos e bastante trabalhados.



A miniatura parece ser de produção estrangeira e a retratada de origens aristocráticas, de acordo com a indumentária e os adereços que apresenta (Ficha de Inventário do ME; Pinto, 2014).

1. 2. 3. 2. 4. Retrato miniatura ME19

Pequeno retrato de dama pintado sobre fundo castanho, numa pequena chapa de cobre de forma oval. A figura ocupa quase toda a superfície da pintura e encontra-se ligeiramente voltada para a direita, com a mão direita erguida à altura do peito. O rosto pálido é bastante longo, de forma oval e tem boca pequena e bastante estreita, nariz reto e comprido, e olhos azuis. O cabelo branco está penteado com pouco volume em volta da cabeça e no lado direito é adornado por uma joia. Veste vestido azul de corpete justo ao corpo e que termina em bico na cintura e mangas bastante tufadas que apertam à altura dos cotovelos, voltando a alargar para baixo. Sob estas aparecem rendas brancas. O decote largo e caído pela altura dos ombros é enfeitado por rendas e debruado a dourado. Preso logo abaixo do decote uma joia de forma triangular. Colocado sobre o ombro direito um manto castanho forrado a branco, que cai sobre o lado direito e que a mão visível



segura ao de leve, surgindo novamente no lado direito da pintura, esvoaçando por detrás da figura de uma forma pouco natural (Ficha de Inventário do ME).

1. 3. Técnicas de investigação material aplicadas ao estudo de pinturas

É cada vez mais evidente que no domínio do património cultural, as técnicas de análise devem ser preferencialmente não invasivas e não destrutivas. As técnicas não invasivas permitem obter informação analítica sem existir qualquer contacto com a amostra, enquanto nas técnicas não destrutivas, apesar de poder existir contacto, este não provoca quaisquer danos para a amostra ou para o artefacto em questão. Alguns métodos de análise podem ser apenas microdestrutivos, pois todos os danos visíveis são evitados e os objetos em análise permanecem esteticamente perfeitos a nível macroscópico, podendo, no entanto, serem detetadas algumas alterações a nível microscópico (Piqué, 2005).

A possibilidade de usar métodos não destrutivos é sempre a opção preferencial, sobretudo quando a amostragem não é viável, ou quando os fragmentos utilizados para análise precisam de ser devolvidos à sua posição original no fim da investigação. Entre os métodos realmente não destrutivos estão incluídas as espectroscopias com base na radiação ultravioleta (UV) e infravermelho (IV) e os métodos com base em raios X (Janssens e Van Grieken, 2004).

As tarefas e os objetivos dos exames científicos são facilmente definidos: a questão da natureza material em contexto com a sua história e o estado de conservação do objeto. Isto inclui: a análise dos materiais utilizados; a investigação das técnicas artísticas e a investigação dos processos de envelhecimento dos materiais originais. Para responder a essas perguntas dois tipos de métodos podem ser aplicados: exames de área e pontuais. Estes termos são mais ou menos autoexplicativos. Exames de área abrangem o estado da superfície total ou de grande parte da superfície de um objeto (incluindo investigações macro e microscópicas). Esta análise atende a abordagem holística de historiadores de arte. O objetivo destes métodos é o de tornar estados de superfície invisíveis ou impercetíveis, visíveis ao olho

nu. Os métodos baseados na radiação no infravermelho, ultravioleta e raios X podem servir esta finalidade. As demonstrações confiáveis sobre a composição material do objeto, no caso dos exames de área, só são possíveis em casos especiais (por exemplo, em radiografia).

Perguntas sobre a composição material são do domínio dos exames de ponto. Entre a variedade de técnicas instrumentais modernas de análise que estão atualmente disponíveis (Stuart, 2007) muitas são não destrutivas. Mas, para responder a perguntas sobre a estrutura complexa de camadas da pintura ou a natureza química dos meios aglutinantes das tintas, a amostragem é por vezes inevitável, tornando o procedimento destrutivo (Janssens e Van Grieken, 2004).

Algumas das técnicas analíticas mais utilizadas na análise de pinturas (e na ciência da conservação em geral) são sucintamente apresentadas a seguir.

1. 3. 1. Exames de área

1. 3. 1. 1. Técnicas fotográficas

A documentação fotográfica tem como objetivo registrar o estado de conservação da pintura. O levantamento fotográfico pode ser realizado recorrendo a diferentes tipos de iluminação, consoante o objetivo. Através da utilização de radiação visível, ultravioleta e infravermelho, certos detalhes do objeto de arte ou pintura, que mais frequentemente não se conseguem observar a olho nu, são destacados, sem realmente tocar o objeto, ou seja, de uma forma não invasiva.

Denomina-se de radiação visível à região do espectro eletromagnético que é passível de ser captado pelo olho humano. Esta situa-se entre a radiação ultravioleta e a radiação no infravermelho, cujo comprimento de onda varia entre os 380 e os 760 nanómetro. Assim, quando nos referimos ao levantamento fotográfico com luz visível estamos a falar do tipo de fotografia mais comum. Aquele que se limita a captar a imagem da obra da maneira como nós a observamos.

Existe no entanto a possibilidade de realizar fotografias com luz visível rasante, ou tangencial, de modo a proceder-se ao registo de especificidades topográficas da superfície das obras, nomeadamente irregularidades, texturas, levantamentos,

estalados, fissuras entre outros, o que permite uma avaliação do estado de conservação da pintura. Esta técnica consiste na colocação de um foco luminoso no sentido tangencial à superfície da obra, com a configuração da fonte de luz a um ângulo de 5-30° com a pintura. Este pode ser colocado em qualquer das margens consoante o efeito pretendido, desde que a sua posição seja devidamente referenciada. Este procedimento permite fazer levantamento de fissuras na pintura, deformações e falta de aderência e, às vezes, alterações que um artista tenha feito na pintura, podem ser identificados (Bomford *et al.*, 1990; González, 1994; Calligaro, 2002).

Através da utilização radiação ultravioleta é possível realizar-se convenientemente o estudo da fluorescência visível dos materiais empregues nas pinturas. Ao irradiar a superfície de uma obra com este tipo de iluminação, podemos determinar a origem de alguns materiais como os vernizes naturais, as lacas, os repintes, a sujidade, colas animais, bem como observar a forma como o verniz foi aplicado, a sua distribuição na superfície da obra e o estado de conservação. Este fenómeno deve-se às propriedades destes materiais, uma vez que cada um apresenta um nível diferente de fluorescência não só a nível de cor como de intensidade. Para efetuar este estudo é necessário proceder-se à irradiação das pinturas com lâmpadas de ultravioleta de baixa pressão, de forma homogénea em toda a superfície da obra, numa câmara escura. Os raios ultravioleta encontram-se situados entre a radiação visível e os raios X. Os primeiros apresentam um comprimento de onda inferior à radiação visível o que lhes conferem a propriedade de causar a fluorescência de determinadas substâncias, dependendo da sua constituição química. Para se proceder ao registo fotográfico aplica-se depois um filtro de ultravioleta na objetiva da câmara utilizada, de forma a bloquear os raios UV emitidos pelos materiais e deixar passar apenas a radiação fluorescente visível. Isto permite-nos captar apenas a fluorescência visível dos materiais sem interferências da radiação fluorescente UV. É no entanto um exame de superfície com fraca capacidade de penetração (Artioli, 2010).

Uma outra técnica fotográfica é a fotografia com filtro de infravermelho (IV), que já provou ser útil para revelar desenhos subjacentes, embora não tão eficiente como a técnica de reflectografia do infravermelho (Clarke, 2001; Matteini e Moles,

2002). Ao incidir na superfície de uma pintura, a radiação infravermelha sofre menos dispersão pelos pigmentos e não é praticamente absorvida pelos aglutinantes e vernizes. Por esta razão, uma pintura com as suas camadas de cor opacas na região visível do espectro electromagnético, torna-se cada vez mais transparente aos comprimentos de onda da ordem dos 780 nm a 2000 nm do infravermelho, pelo que esta radiação de baixa energia é capaz de penetrar a superfície visível da pintura até ao nível da preparação e desenho subjacente (Bomford, 2002). Neste exame, a imagem obtida é o resultado do contraste entre a radiação refletida e a radiação absorvida pelos materiais pictóricos quando a pintura é iluminada por lâmpadas de filamento de tungsténio (Sousa, 2002). Geralmente, todos os materiais à base de carbono, presentes nas tintas ou no desenho subjacente da grande maioria das pinturas produzidas nos séculos XV e XVI, bem como alguns pigmentos à base de cobre como a azurite e o verdigris absorvem a radiação infravermelha, dando origem a uma imagem escura ou negra consoante a sua concentração volumétrica e a espessura com que são aplicados (Sousa, 2002). Ao contrário, as tintas vermelhas e ocres são bastante transparentes à radiação IV, enquanto as camadas brancas à base de carbonato ou sulfato de cálcio usadas como preparação na maioria das pinturas dos séculos XV e XVI refletem esta radiação. O desenho subjacente é assim preferencialmente visível sempre que se observa um contraste entre a reflexão das preparações brancas e absorção do desenho à base de carbono. A interpretação da imagem obtida deve, no entanto, ter em conta que a radiação infravermelha é absorvida pelos mesmos materiais onde quer que estes se situem na estrutura de uma pintura e, uma vez absorvida, não consegue prosseguir de forma a revelar o que está por baixo (Bomford, 2002). Desta forma, uma linha ou mancha negra à superfície ou nas camadas superiores de uma pintura vai esconder tudo o que lhe é subjacente. Inversamente, motivos ou linhas executados com materiais transparentes à radiação infravermelha, como materiais à base de pigmentos vermelhos ou tintas ferrogálicas, podem estar presentes mas não são registados na imagem refletida. Com o uso crescente, a partir do século XVII, de preparações de cor escura, que absorvem a radiação infravermelha, este método deixou de ser tão útil para o estudo do desenho subjacente, tendo sido

atualmente substituído, na maioria das vezes, pelo método designado de reflectografia de infravermelho.

1. 3. 1. 2. Reflectografia de Infravermelho (IRR)

A reflectografia de infravermelho (IRR- *Infrared reflectography*) é uma técnica ótica que produz uma imagem de infravermelho (o reflectograma) da superfície da pintura investigada e é principalmente usada em pinturas em suporte de madeira e tela. Tal como a fotografia com filtro de infravermelho, esta técnica baseia-se na reflexão de radiação por uma obra de arte, quando esta está iluminada com uma lâmpada incandescente. No caso da reflectografia de infravermelho, esta energia refletida é captada por um sistema, denominado de *Vidicon*, sensível à radiação infravermelha de comprimento de onda à volta dos 2000 nm.

Este tipo de exame permite-nos, por vezes, observar estratos da pintura que possam estar encobertos por outras camadas, como por exemplo o desenho preparatório, assinaturas, arrependimentos do pintor, entre outras. A captação destes pormenores está dependente de vários fatores, como a espessura das camadas, a sua cor, bem como a composição dos seus materiais. Cada material apresenta uma opacidade distinta aos infravermelhos. Dado que os fotões do infravermelho próximo não são completamente absorvidos pela maioria dos pigmentos, e conseqüentemente as camadas de tinta são relativamente transparentes a eles, esta radiação penetra as camadas de tinta superiores até que ela seja absorvida pelos pigmentos contendo carbono utilizados nos desenhos preparatórios (a restante é radiação refletida pela camada preparatória). A radiação refletida pela camada de preparação contém informação integrada acerca das camadas de pintura. Esta técnica não invasiva tem sido eficaz para a observação e avaliação do desenho subjacente e, conseqüentemente, para estudar o método de trabalho, retoques, *pentimenti* (uma alteração numa pintura, evidenciada por traços de trabalhos anteriores, mostrando que o artista mudou de ideia quanto à composição durante o processo de pintura) e também, assinaturas ocultas (Mayer *et al.*, 2000; Matteini e Moles, 2002; Calligaro *et al.*, 2003; Gargano *et al.*, 2007). Quando é feito de material absorvente, o desenho

subjacente é revelado numa extensão que depende da composição e da espessura das camadas, e do comprimento de onda usado. A qualidade da imagem resultante depende fortemente das características do equipamento de reflectografia usado (sensibilidade espectral, intervalo dinâmico e resolução espacial do detetor).

A reflectografia não é capaz de discriminar a posição de detalhes em profundidade e a imagem reflectográfica final contém informação integrada. Limitações intrínsecas estão relacionadas com a presença de um meio não transparente nas camadas pictóricas, que torna esta técnica incapaz de expor partes de um desenho subjacente coberto por um meio que absorve ou reflete radiação IV. A detecção é então limitada pela presença (debaixo, no interior ou por cima das camadas de pintura) de materiais típicos que absorvem radiação IV, sendo o mais comum o negro de carbono. Mais ainda, camadas de pintura finas podem não ser transparentes o suficiente para mostrar detalhes escondidos. Por outro lado, desenhos feitos com tinta baseada em ferro podem ser demasiado ténues para ser detetados, uma vez que estes materiais não absorvem radiação IV eficientemente. Também existem limitações relacionadas com o equipamento de reflectografia. Sistemas tradicionais produzem distorções óticas e geométricas da imagem final e é necessário fazer ajustamentos após o processamento. Finalmente, o uso de um sistema de *scanning* requer longos tempos para realizar as medições. No entanto, esta limitação tem sido ultrapassada nos equipamentos mais modernos. Esta técnica permite uma análise que dá uma visão clara sobre o processo de elaboração da pintura e sobre a abordagem e intenções do pintor. Os resultados da reflectografia de IV são úteis tanto para os historiadores de arte como para os restauradores. Juntamente com a radiografia, é a análise de diagnóstico mais comum empregue em pinturas antigas. É não invasiva, fácil de fazer e portátil, permitindo campanhas de diagnóstico *in situ*.

1. 3. 2. Exames de Ponto

1. 3. 2. 1. Espectrometria de fluorescência de raios X (XRF)

A espectrometria de fluorescência de raios X (XRF - *X-ray fluorescence spectrometry*) é uma técnica analítica que permite analisar a composição química elementar de uma amostra, de um modo relativamente simples, não invasivo, não destrutivo e extremamente rápido (Janssens e Van Grieken, 2004; Stuart, 2007; Pinna *et al.*, 2009; Artioli, 2010; Varella, 2013).

Fundamentalmente, a técnica baseia-se na medição da radiação fluorescente emitida na região dos raios X pelos átomos dos elementos constituintes da amostra, quando esta é irradiada por um feixe primário de raios X com energia e intensidade elevadas. Irradiando a superfície de uma amostra com um feixe de raios X, com energia suficiente para produzir o efeito fotoelétrico nos elétrons do cerne dos átomos, esses elétrons são removidos deixando os átomos momentaneamente ionizados e energeticamente instáveis, com lacunas nas camadas mais internas (Figura 5(A)). Face a esta instabilidade, os átomos tenderão a relaxar imediatamente para o estado fundamental ($< 10^{-7}$ s), através de uma série de processos energéticos que envolvem, entre outros fenômenos, transições dos elétrons dos níveis superiores para os níveis inferiores com lacunas (Figura 5(B)). Nestas transições entre níveis energéticos são emitidos fótons com energia na gama dos raios X (daí os termos fluorescência de raios X, ou raios X secundários, para os distinguir da fonte de raios X primária e excitadora), cujo valor é igual à diferença de energia dos níveis envolvidos. Como cada elemento químico possui átomos com uma estrutura eletrônica própria, as transições energéticas e a respetiva radiação fluorescente emitida serão características de cada elemento. Assim, medindo a energia e a intensidade dos raios X secundários emitidos por uma amostra irradiada, e registando essa informação sob a forma de um espectro “Nº fótons contados” vs. Energia / keV poder-se-á identificar, de entre os valores de energia com máximas intensidades (linhas/picos), quais os elementos químicos presentes na amostra. Adicionalmente e em condições muito específicas (Artioli, 2010), é possível proceder à quantificação desses elementos, pois *a priori* a intensidade de uma dada linha de raios X de um átomo será maior, quanto maior for a

concentração do elemento correspondente. Naturalmente, que a energia e intensidade do feixe de raios X primário utilizado, e o modo como este interage com a amostra (mais ou menos densa) e com os elementos químicos nela presentes (com diferentes capacidades para absorver e atenuar o feixe) determinarão quais os elementos que poderão ser analisados e até que profundidade na amostra é possível fazer a análise de cada (num metal pode ser apenas de alguns micrómetro) (Shugar e Mass, 2012).

Para reconhecer e distinguir os raios X secundários com diferente energia, que um dado átomo pode emitir (valores excelentemente compilados no *X-ray Data Booklet* (Thompson e Vaughan, 2009), adotam-se em regra terminologias que assentam na designação das camadas de energia, entre as quais se dão as transições eletrónicas correspondentes. As mais comuns são a notação IUPAC e a notação de *Siegbahn*, a qual inclui as letras K, L, M e N para significar a camada com a lacuna original, um sub-índice grego (α , β e γ), que denota qual a camada energética superior envolvida no relaxamento, e finalmente um sub-índice numérico para indicar o estado quântico dentro dessa camada energética superior (Figura 5(C)). As linhas da série K são as de energia mais elevada, seguidas das L e depois das M, sendo que a probabilidade da transição (intensidade da linha de raios X) diminui no sentido $\alpha > \beta > \gamma$.

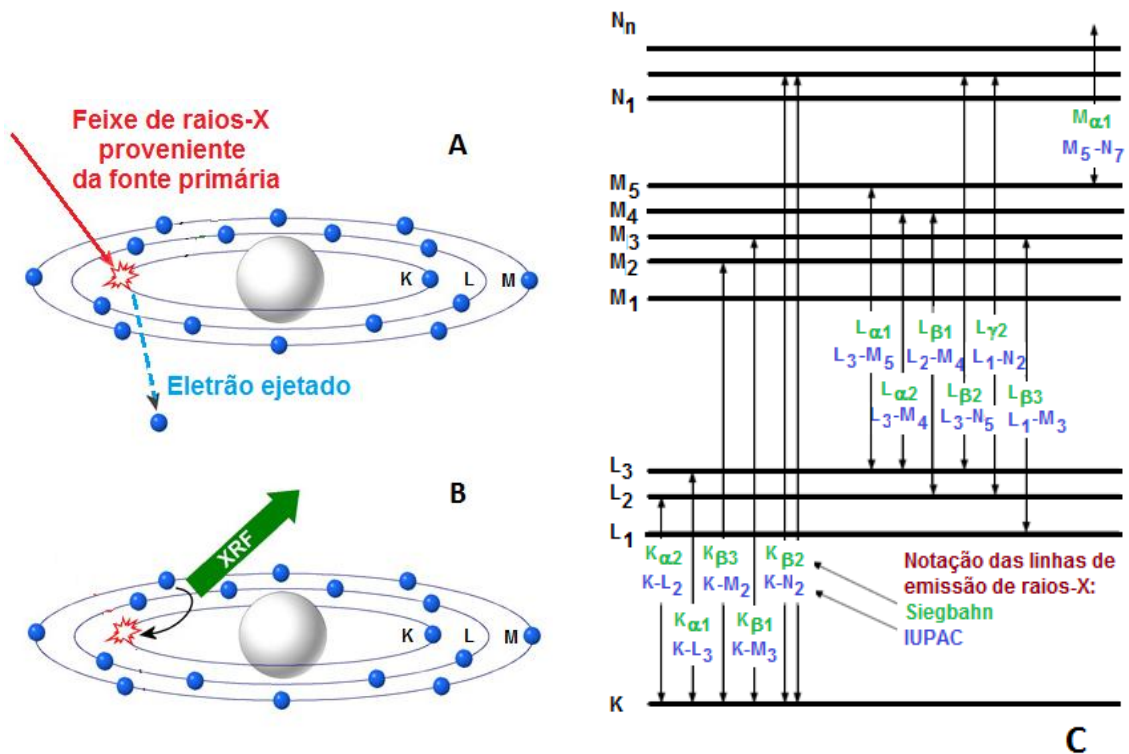


Figura 5. Processo de fluorescência de raios X e notações comuns na análise XRF: (a) um elétron da camada K é ejetado do átomo, por intermédio de um feixe externo de raios X ionizante, deixando uma lacuna nessa camada; (b) esta lacuna é preenchida à custa das transições de elétrons de camadas superiores L, M, ou N, com respectiva emissão de fótons com energia característica dos raios X (raios X secundários) (Adaptado de Horiba e Amptek).

Naturalmente que o rendimento fluorescente de um dado tipo de átomos, definido como a proporção de fótons de raios X secundários que são emitidos por um dado número de átomos ionizados, depende da estrutura eletrônica dos átomos e da competição relativa de outros processos não radiativos (como o efeito Auger, em que um fóton secundário não é emitido para o exterior do átomo, mas promove no interior deste a ejeção de um elétron dos níveis mais externos para o exterior do próprio átomo.). Para os elementos com número atômico baixo ($Z < 11$), o rendimento quântico fluorescente é consideravelmente pequeno, e daí a pouca sensibilidade da espectrometria de fluorescência raios X para análise dos elementos mais leves. Sob condições apropriadas (que podem exigir o uso de vácuo ou atmosferas de hélio, entre outras) e com a instrumentação adequada (*e.g.*, uso criterioso das fontes de raios X

primárias e dos detetores da radiação secundária), esta espectrometria pode ser implementada eficazmente numa análise multielementar, que se estende desde o sódio ($Z = 11$) até ao urânio ($Z = 92$). Em todo o caso deve-se reter que a sensibilidade da análise varia bastante com o número atómico do elemento e com o material em análise. A própria topografia da superfície da amostra e sua posição e orientação relativamente à fonte de radiação e ao detetor podem comprometer a análise.

Quanto à interpretação correta dos espectros XRF, é necessário atender a uma série de efeitos que acompanham complementarmente o processo de fluorescência dos átomos em análise, ou que têm natureza nos instrumentos utilizados, que em conjunto podem determinar fortemente o perfil do próprio espectro. Neste podem aparecer picos ou uma radiação de fundo elevada devido (Shugar e Mass, 2012): i) a interações na amostra, porque para além da fluorescência dos analitos, os raios X são sujeitos a fenómenos de dispersão de Rayleigh, Compton e Bragg, bem como a efeitos de matriz (como absorção e excitação secundárias e atenuação de intensidade); ii) a interações no detetor, nomeadamente, picos sobrepostos (devido a limites na sua resolução), picos de soma e picos de escape; e, iii) à contribuição de qualquer fonte de raios X no sistema (*e.g.*, da própria fonte, ou de qualquer material no trajeto do feixe primário, como o colimador ou invólucro de metal do detetor).

Atualmente, os espectrómetros de XRF oferecem algumas soluções e orientações para contornar ou minimizar alguns destes efeitos (*e.g.*, uso de filtros entre o tubo de raios X e a amostra, para minimizar alguma da radiação de fundo), ao mesmo tempo que possuem programas de *software* integrados, que facilitam de sobremaneira a interpretação e análise dos espectros XRF. Na verdade existe uma nova geração de espectrómetros de XRF de bancada que contemplam a possibilidade de análises microscópicas (μ -XRF) e mapeamento químico dos elementos (Trentelman *et al.*, 2010) e outros totalmente portáteis, que tornam este tipo de técnica cada vez mais atrativa em vários domínios. A extrema versatilidade dos aparelhos de fluorescência de raios X portáteis (pXRF - *portable X-ray fluorescence spectrometry*) têm difundido ainda mais o uso da técnica no domínio da arqueometria, uma vez que permitem a análise de objetos que não podem ser fragmentados em pequenas partes ou

removidos dos locais originais, quer pelo seu valor quer por terem dimensões consideráveis.

As aplicações da XRF nas suas várias versões são muito vastas, quer seja na caracterização elementar de pigmentos usados pelos artistas em pinturas (Creagh e Bradley, 2000; Bitossi *et al.*, 2005) ou na caracterização elementar de artefactos metálicos (Bonizzoni *et al.*, 2008) e outros materiais (Shugar e Mass, 2012).

As características fundamentais da instrumentação e montagens utilizadas nos espectrómetros de fluorescência de raios X podem ser detalhadamente consultadas na literatura (Artioli, 2010). Em particular, assumem alguma importância os seguintes componentes de um equipamento XRF:

- i) as fontes de excitação, que podem ser um pequeno tubo de raios X ou uma pequena cápsula selada com um radioisótopo no seu interior;
- ii) os detetores, que se distinguem quanto ao modo como são constituídos e como operam. Os mais comuns são os sistemas de espectrometria de energia dispersiva (EDS/EDX – *energy dispersive spectrometry of X-rays*), nos quais se mede diretamente a energia dos vários raios X secundários, e os sistemas de espectrometria de comprimento de onda dispersivo (WDS - *wavelength dispersive spectrometry*), em que se mede indiretamente a energia dos vários raios X secundários, determinando os seus c.d.o. a partir da difração do feixe fluorescente colimado, a ângulos (θ) diferentes numa rede de difração (ou num cristal) de d conhecido. Resumidamente: $E \text{ (keV)} = 1.24 \text{ n} / 2d \text{ sen } \theta$.

1. 3. 2. 2. Microscopia eletrónica de varrimento acoplada à espectrometria de energia dispersiva de raios X (SEM-EDS)

A microscopia eletrónica de varrimento (SEM - *Scanning electron microscopy*) acoplada à espectrometria de energia dispersiva de raios X (EDS ou EDX- *Energy dispersive X-ray spectrometry*) é usada para imagiologia e microanálise de amostras de peças de arte e pode ser aplicada no estudo de todo o tipo de materiais, tanto orgânicos como inorgânicos. O SEM é um tipo de microscópio eletrónico que produz imagens da superfície da amostra com elevada ampliação (até 100 000x) e resolução (da ordem dos nm), através do varrimento com um feixe de eletrões de alta energia.

Os elétrons interagem com os átomos da amostra produzindo sinais que contêm informação acerca da topografia superficial e da sua composição química (Creagh e Bradley, 2000; Janssens e Van Grieken, 2004; Stuart, 2007; Pinna *et al.*, 2009; Varella, 2013).

O princípio de funcionamento baseia-se na incidência de um feixe de elétrons num ponto da superfície da amostra alvo, e a subsequente recolha dos sinais eletrónicos emitidos pela mesma. As amostras são varridas sequencialmente por um feixe de elétrons, acelerado por uma tensão que varia entre 0 e 40 kV e focado com precisão através de um sistema de lentes eletromagnéticas. Da interação do feixe eletrónico com a amostra resulta a emissão de diversos tipos de elétrons e radiação, entre os quais os elétrons secundários (SE – *secondary electrons*), os elétrons retrodifundidos (BSE – *backscattered electrons*) e os raios X. Os primeiros são elétrons de baixa energia, arrancados dos átomos da superfície amostra, que são ejetados e utilizados para gerar uma imagem de elevada ampliação e alta resolução (3-5 nm). Os elétrons retrodifundidos (BSE) são elétrons do feixe incidente que penetram na amostra perdendo uma fração da sua energia. Uma parte destes elétrons retorna à superfície e pode ser detetado. Como estes elétrons penetram em maior profundidade permitem a obtenção de imagens topográficas do material, mas com menor resolução (6-10 nm) do que as imagens produzidas pelos elétrons de baixa energia. Os raios X são radiação emitida pelos átomos de camadas ainda mais internas, que pode ser detetada consoante a sua energia, produzindo um espectro de energia dispersiva característico dos elementos químicos presentes.

As amostras, para poderem ser caracterizadas por SEM, têm de satisfazer as seguintes condições: apresentar boa condutividade eléctrica superficial, a não existência de condutividade superficial leva à necessidade de metalização, através da aplicação de um revestimento ultra-fino, de Au ou C; suportar o vácuo, a técnica SEM utiliza um feixe de elétrons (em vez da luz – utilizada na microscopia óptica), o que torna necessário a utilização de vácuo; estabilidade física e química, nas condições de observação/interacção com o feixe electromagnético.

A conjugação das técnicas de SEM e EDS permite obter imagens tridimensionais da amostra e mapas de composição dos elementos químicos à superfície (Creagh e

Bradley, 2000). Neste caso, a determinação da composição elementar é realizada através do sistema de EDS, que deteta os raios X secundários emitidos pelos átomos da amostra, à semelhança do que acontece nos espectrómetros de XRF.

Geralmente são analisadas microamostras, mas dependendo do tamanho e tipo de material a ser analisado e do tipo de microscópio que é usado, é possível colocar o objecto dentro da câmara, e a técnica pode ser não destrutiva. Nesta situação, o único requisito é que a amostra possa suportar as condições de vácuo da câmara e o bombardeamento de eletrões. Na maioria dos equipamentos, a análise pode ser realizada sob condições de baixo vácuo, a pressão variável (VP-SEM-EDS – *Variable pressure SEM-EDS*), e se o objeto puder ser acomodado dentro da câmara do microscópio, pode ser analisado diretamente desde que seja condutor, pois não se podem metalizar artefactos históricos.

Face a estas características, a análise SEM-EDS é do ponto de vista arqueométrico, uma técnica indispensável e ímpar no estudo material dos mais variados itens. Por exemplo, na caracterização das camadas preparatória e pictórica de uma pintura, a análise por SEM-EDS permite vislumbrar a morfologia dessas camadas e o modo como estão distribuídas, bem como caracterizar do ponto de vista químico os pigmentos constituintes. A imagem obtida através dos BSE permite a distinção de fases com composição química diferente, destacando os elementos com peso atómico elevado, que aparecem mais claros na imagem, dos elementos com peso atómico baixo que aparecem escuros, o que é particularmente útil na investigação de tintas tradicionais. Os pigmentos que eram usados muitas vezes no passado contêm elementos com peso atómico elevado, tais como chumbo, arsênio, ou mercúrio, que contrastam acentuadamente com o meio de ligação orgânica envolvente, que é composto por elementos de baixo peso atómico, tais como o carbono e oxigênio. (Keune *et al.*, 2011).

1. 3. 2. 3. Microdifração de raios X (μ -XRD)

A difração de raios X (XRD - *X-ray diffraction*) é uma técnica de análise qualitativa e quantitativa de materiais cristalinos, que se podem apresentar na forma de mono- ou policristais, de um pó ou de um objeto com superfícies bem definidas e

orientadas (Artioli, 2010). Esta técnica baseia-se na irradiação do material a estudar com um feixe monocromático de raios X e na detecção e medição da intensidade dos feixes difratados pelo próprio material a diferentes ângulos (Janssens e Van Grieken, 2004; Stuart, 2007; Pinna *et al.*, 2009; Varella, 2013). Os máximos de intensidade dos feixes detetados ocorrem em ângulos discretos, que são característicos da estrutura cristalina do material. Assim, a XRD pode fornecer uma identificação mais completa de um material cristalino (mesmo que presente em amostras polifásicas complexas), eliminando as ambiguidades que resultam da mera análise elementar XRF ou SEM-EDS.

Mais explicitamente, os raios X provenientes de uma fonte de radiação apropriada são difratados pelos átomos que se encontram distribuídos de um modo regular, pelos diferentes planos do cristal espaçados entre si de uma distância d . Uma fração da radiação incidente é refletida pelo primeiro plano de átomos, mas a restante radiação penetra na estrutura, sendo refletida pelos restantes planos de átomos mais internos. Os trajetos percorridos pelos raios refletidos, nos planos de átomos mais internos, são superiores àqueles que são refletidos pelos planos dos átomos adjacentes situados mais acima. Sempre que a diferença de percurso entre os raios difratados ($2d \sin \Theta$) for igual a um múltiplo inteiro (n) do c.d.o. (λ) da radiação emergente, em que Θ é o ângulo entre o raio incidente e o plano considerado, ocorre uma interferência construtiva, traduzida pela lei de Bragg: $n\lambda = 2d \sin \Theta$. Assim, submetendo uma amostra cristalina a um feixe de raios X com c.d.o. definido e em ângulos de incidência diferentes, obter-se-ão para determinados valores de Θ , máximos de intensidade (picos de difração), que correspondem a um conjunto de distâncias entre planos cristalinos característicos da substância em análise. Estes dados são exibidos e interpretados normalmente sob a forma de um padrão de difração, o difratograma (representação gráfica “Contagens por unidade de tempo vs. 2Θ ”), ou na forma de uma tabela “Intensidade relativa vs. Espaçamento d ”.

Por comparação dos valores obtidos com os das bases de dados existentes (utilmente integradas no *software* do equipamento ou sob consulta na literatura) é possível identificar as substâncias cristalinas presentes na amostra, de um modo quase automático. Apesar de tudo, nos difratogramas podem aparecer uma série de efeitos (picos alargados, desdobrados ou sobrepostos) que complicam a sua interpretação.

Estes efeitos podem estar relacionados com defeitos cristalinos no próprio material, irregularidades na sua superfície, ou mesmo limitações dos componentes do difratômetro (Stuart, 2007).

A respeito das bases de dados de XRD, pode-se afirmar que as informações disponíveis sobre compostos inorgânicos e minerais são muito mais completas, que as correspondentes a substâncias de base orgânica.

No domínio da arqueometria, a XRD é uma técnica indispensável na caracterização dos mais diversos materiais que compõem as obras de arte, os itens arqueológicos e outros objetos de interesse. Entre esses materiais salientam-se os pigmentos inorgânicos, metais e ligas, cerâmicas, joias e pedras de construção (Artioli, 2010). Além do mais, com o desenvolvimento dos difratômetros de raios X, que incluem módulos de análise micro, abriu-se caminho ao uso de uma abordagem completamente não destrutiva e não invasiva. Neste sentido, através da microdifração de raios X (μ -XRD – *micro X-ray diffraction*) é possível analisar diretamente a superfície de todo o objeto (Pinna *et al.*, 2009), e selecionar com grande precisão áreas muito pequenas (Nel *et al.*, 2006), onde se encontram detalhes que se pretendem estudar (*e.g.*, zona cromática minúscula que não pode ser recolhida para análise, sob qualquer pretexto).

Mais recentemente, começaram a surgir aplicações no domínio da arqueometria, que usam a XRD acoplada com uma fonte de radiação por sincrotrão e que apresentam uma sensibilidade maior que a XRD convencional. No entanto, por motivos óbvios não estão facilmente disponíveis em qualquer lugar (Duran *et al.*, 2010).

1. 3. 2. 4. Microespectroscopia Raman (μ -RS)

A espectroscopia Raman (RS - *Raman spectroscopy*) é uma técnica de análise molecular, que apresenta várias vantagens em comparação com outras técnicas de exame e análise, ao mesmo tempo que serve de complemento a outras muito similares (*e.g.*, espectroscopia do infravermelho). Acima de tudo, constitui uma técnica com elevado desempenho analítico, muito simples e rápida na análise, e abrangente

no que diz respeito à análise de pigmentos, pois permite a identificação tanto de pigmentos inorgânicos (incluindo produtos de corrosão análogos) como de orgânicos.

Esta técnica de análise molecular assenta os seus princípios base na natureza vibracional que as substâncias moleculares possuem, uma vez que consegue discriminar pequenas alterações nos modos vibracionais das moléculas ou de grupos de átomos que compõem a sua estrutura, quando estas são sujeitas a radiação eletromagnética que pode ir da região do UV próximo ao infravermelho próximo (Stuart, 2007).

Entretanto, para que um modo vibracional de uma molécula seja ativo no Raman (*i.e.*, detetável por espectroscopia Raman) é essencial que o feixe de fótons incidentes interaja de um modo muito específico com a molécula ou com grupos de átomos da molécula. Basicamente, quando a radiação incide nestas entidades moleculares a densidade eletrónica em torno dos átomos constituintes é alterada, resultando a deformação da sua nuvem eletrónica e a indução de um momento dipolar instantâneo na entidade molecular. Dependendo da polarizabilidade da entidade, a deformação continuada da sua nuvem eletrónica pode corresponder a um dos seus estados vibracionais (ou mesmo rotacionais), com maior ou menor energia. Se durante esta condição vibratória, os fótons incidentes, com energia definida, colidirem com a entidade molecular, estes podem ser dispersos sem alterar a sua energia (dispersão de *Rayleigh*, em que a colisão é denominada de elástica) ou, podem sofrer uma alteração da mesma (dispersão Raman, em que a colisão é denominada de anelástica) (Artioli, 2010). Neste último caso, com interesse óbvio na espectroscopia Raman, os fótons dispersos podem possuir energia menor (radiação *Stokes*) ou maior (radiação anti-*Stokes*) que os fótons incidentes (a radiação *Stokes* e anti-*Stokes* são promovidas quando a energia vibracional das moléculas após a colisão é, respetivamente, mais elevada ou mais baixa). Em ambos os casos, a intensidade da radiação dispersa e as diferenças de energia entre os fótons dispersos e os fótons incidentes são medidas e representadas num espectro sob a forma de “Intensidade relativa vs. Desvio do número de onda”. O espectro de Raman, em regra obtido na gama espectral dos $4000 - 50 \text{ cm}^{-1}$, é neste sentido uma impressão digital única da substância, uma vez que reflecte a sua composição, geometria e estrutura

moleculares. Com base nele e nos picos presentes pode-se recorrer à pesquisa nas bases de dados ou na literatura de referência de picos com características idênticas, para identificar a substância ou uma mistura de substâncias na amostra (Smith e Clark, 2004).

A associação de um microscópio ao espectrómetro veio conferir à espectroscopia Raman inúmeras vantagens, que fizeram com que esta técnica analítica fosse considerada por muitos investigadores a técnica de eleição no estudo e caracterização do património cultural (Bell *et al.*, 1997; Vandenabeele *et al.*, 2000; Burgio e Clark, 2001; Smith e Clark, 2004). Neste caso, a amostra é irradiada por um feixe de laser monocromático que, através de um microscópio, é focado num ponto com um diâmetro que pode atingir *ca.* 1 μm . Os fotões resultantes da interação Raman são posteriormente recolhidos pela mesma objetiva do microscópio ótico, selecionados por uma rede de difração e detetados por uma câmara com sensor de dispositivo de carga acoplada (CCD - *charge coupled device*) (Weerd *et al.*, 2004; Stuart, 2007).

A microespectroscopia Raman (μ -RS) caracteriza-se por ser uma técnica de índole não destrutiva (no caso de ser necessário a recolha de amostras, a dimensão destas é normalmente da ordem dos 1-2 μm e a sua preparação para análise é mínima ou inexistente) (Edwards e Chalmers, 2005), possui grande especificidade molecular e elevada reprodutibilidade, permite análises *in situ*, e é praticamente imune à interferência de ligantes e até de outros pigmentos (não sendo necessário efetuar a separação do ligante dos pigmentos) (Clark, 2002; Smith e Clark, 2004; Centeno *et al.*, 2006). Além disso, apresenta uma elevada resolução espectral ($\leq 1 \text{ cm}^{-1}$) e, igualmente, uma grande resolução espacial ($\leq 1 \mu\text{m}$), sendo assim possível, por exemplo, a análise de grãos individuais em pigmentos com dimensões a partir de $\sim 0.7 \mu\text{m}$ (Clark, 1995). Estas características são extremamente úteis na identificação da composição de uma mistura de pigmentos (Clark, 2002a; Clark, 2002b). Contudo, tal como outras técnicas, a microscopia Raman apresenta também desvantagens: a análise quantitativa não é fácil devido aos efeitos dos diferentes parâmetros instrumentais; quando ocorrem fenómenos de fluorescência, o sinal destes geralmente sobrepõe-se ao sinal de Raman (o efeito de fluorescência apresenta maior relevância na análise de biomateriais); e a

utilização de lasers com um feixe muito energético pode levar ao aquecimento ou até à destruição das amostras e induzir fenómenos de degradação. Além disso, o uso de um único laser é insuficiente na caracterização de uma amostra, ou na identificação de todos os tipos de compostos moleculares, uma vez que a qualidade do espectro Raman depende da energia dos fotões do laser, da natureza das moléculas e da matriz envolvente. Por exemplo, se um pigmento produzir fluorescência considerável e invalidar a interpretação do espectro Raman, a seleção de um laser com um comprimento de onda de excitação maior (menor energia) pode evitar este problema.

A microscopia de Raman tem tido uma elevada aplicação na identificação de pigmentos e inúmeros estudos tem sido publicados (Bell *et al.*, 1997; Burgio e Clark, 2001; Edwards, 2000; Edwards, 2005; Otieno-Alego, 2000; Perardi *et al.*, 2000; Rull Perez, 2001; Vandenabeele and Moens, 2005; Veiga *et al.*, 2014b; Veiga *et al.*, 2015; Centeno, 2015). Os pigmentos inorgânicos produzem espectros Raman de qualidade uma vez que são materiais cristalinos - tais materiais mostram bandas Raman nítidas com vibrações de rede que aparecem na região de baixo número de onda do espectro. Neste tipo de compostos a RS é especialmente útil, pois possibilita a identificação e distinção de substâncias coradas aparentemente iguais. Por exemplo, os pigmentos brancos de dióxido de titânio, rutilo e anatase, que são polimorfos de óxido de titânio (IV)) possuem cada um espectro de Raman único, permitindo a sua identificação sem ambiguidades. Os espectros Raman de pigmentos de composição comparável também podem ser distinguidos com sucesso, como no caso dos cromatos de chumbo amarelo escuro e laranja-amarelo, ambos com a estrutura $PbCrO_4 \cdot PbO$ (Bell *et al.*, 1997). A degradação dos pigmentos também podem ser investigada utilizando espectroscopia de Raman. Por exemplo, o pararealgar (um sulfureto de arsénio amarelo) é reconhecido como um polimorfo do realgar (laranja) como um resultado de um processo de fotodegradação (Clark e Gibbs, 1997; Clark e Gibbs, 1998).

O estudo dos espectros de Raman dos pigmentos orgânicos sintéticos é mais problemático. Há um grande número de pigmentos orgânicos do século XX que produzem fluorescência forte e geralmente produzem espectros muito mais fracos do que os seus homólogos inorgânicos. No entanto, as bases de dados de Raman adequadas para a identificação de pigmentos em pinturas modernas têm vindo a ser

desenvolvidas (Vandenabeele *et al.*, 2000a; Vandenabeele *et al.*, 2001b). Na literatura da especialidade e em bases de dados que podem ser acedidas on-line, podem-se encontrar coleções muito completas dos espectros de Raman dos pigmentos comumente investigados (Bell *et al.*, 1997; Burgio e Clark, 2001; Burrafato *et al.*, 2004; Castro *et al.*, 2005).

Além de ser uma técnica excelente para a identificação de pigmentos, a espectroscopia de μ -Raman também permite a caracterização de outro tipo de compostos orgânicos em pintura (Burgio e Clark, 2001; Vandenabeele *et al.*, 2000b; Vandenabeele *et al.*, 2004). Vandenabeele *et al.* usaram este método não destrutivo para construir uma base de dados de espectros de meios ligantes naturais e vernizes, comumente utilizados pelos artistas em pinturas de cavalete (Vandenabeele *et al.*, 2000b). Estes materiais são classificados em 4 grupos principais, de acordo com as suas propriedades químicas e espectroscópicas: meio proteico (derivado de animais e usado em pintura de tempera), meio de polissacarídeos (principalmente de origem vegetal e frequentemente usados em colas), ácidos gordos (derivados de ceras e óleos de secagem) e meio resinoso (principalmente usado com fins de envernizamento). No entanto, como a composição de um número destes compostos orgânicos varia, devido à sua natureza biológica, deve ser tomado cuidado aquando da identificação de tais compostos por comparação com os espectros tomados como referência (Stuart, 2007). Ruiz-Moreno *et al.* por seu lado, num outro tipo de desenvolvimento na área da análise Raman, demonstraram com sucesso a aplicação de fibras ópticas no estudo de duas pinturas a óleo italianas do século XVII por G. B. Langetti e L. Giordano (Ruiz-Moreno *et al.*, 2003). Devido à mobilidade da sonda de fibra, que guia tanto a luz laser como a luz dispersa, o uso desta minimiza a perda de potência em comparação com o equipamento de Raman convencional (Lewis e Griffiths, 1996; Bitossi *et al.*, 2005).

A espectroscopia Raman com radiação de sincrotrão é outra possibilidade, com enormes vantagens em aplicações arqueométricas, mas a sua disponibilidade é evidentemente limitada (Salvadó *et al.*, 2005; Salvadó *et al.*, 2009; Salvadó *et al.*, 2011; Salvadó *et al.*, 2013).

1. 3. 2. 5. Microespectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (μ -FTIR)

A espectroscopia de IV com transformada de Fourier (FTIR- *Fourier transform infrared spectroscopy*) é um tipo de espectroscopia de absorção molecular que usa a região do infravermelho, particularmente no infravermelho (IV) intermédio (MIR - *mid-infrared*) que se estende de 4000 até 450 cm^{-1} , para identificar compostos de vários tipos, materiais orgânicos, inorgânicos, amorfos ou cristalinos (Derrick *et al.*, 1999). Tal como a espectroscopia Raman, e salvaguardando algumas diferenças significativas, esta técnica também se baseia nas interações da radiação electromagnética com estados vibracionais das substâncias moleculares.

Nesta espectroscopia, fazendo-se uso de radiação IV criam-se condições para ocorram transições nos estados vibracionais (e rotacionais) das moléculas ou de grupos de átomos com ligações entre si. Se efetivamente a energia da radiação incidente coincidir com as diferenças de energia entre os estados energéticos considerados, tendo lugar a absorção de fotões IV, haverá excitação eletrónica desses estados. Neste caso, a absorção de IV (um processo inelástico, diferente daquele que acontece na espectroscopia Raman) induz a alteração do momento dipolar resultante das entidades moleculares, sendo que esta alteração está fortemente relacionada com a natureza dos átomos, tipo de ligação entre eles, geometria espacial das ligações intramoleculares e outras propriedades dinâmicas no sistema, como rotações de ligações (Artioli, 2010). A alteração do momento dipolar resultante das entidades moleculares reflete uma mudança da posição espacial dos átomos no seu interior e do momento dipolar das ligações entre esses átomos. Nas entidades moleculares, esta manifesta-se sob a forma de mudanças no comprimento das ligações (vibrações de distensão, que podem ser simétricas ou assimétricas) e dos ângulos de ligação (vibrações de flexão, que podem ser: de rotação, tesoura, torção e balanço) (Derrick *et al.*, 1999). A energia envolvida nestes modos vibracionais é normalmente maior nos modos de distensão, e entre estes, nos modos de distensão assimétrica. A amplitude das vibrações será tanto maior quanto maior for a absorção de radiação IV das entidades moleculares envolvidas e ocorrerá a valores de energia característicos para cada “arranjo” de átomos. Medindo estas grandezas no equipamento FTIR, obtém-se

um espectro cuja interpretação é facilitada através da consulta das inúmeras bases de dados FTIR existentes, onde a informação de referência inclui fundamentalmente os grupos funcionais típicos e a energia das bandas de absorção correspondentes.

Tal como em outras técnicas já aqui apresentadas, a associação de um microscópio ao espectrómetro FTIR (um espectrómetro μ -FTIR) resulta num equipamento com capacidades analíticas acrescidas no domínio da microanálise, sendo que a grande maioria deles está limitada à gama espectral $4000\text{-}600\text{cm}^{-1}$.

Na análise de pinturas, o μ -FTIR é usado para a identificação de materiais orgânicos e de produtos de degradação como carboxilatos e oxalatos de metais. A interpretação de espectros vibracionais de moléculas complexas faz-se recorrendo a frequências de grupo (por exemplo, -OH, -NH₂), associadas a determinadas classes de materiais: resinas naturais, resinas sintéticas, óleos, gomas, ceras, proteínas e, muitas vezes também, pela verificação da sua ausência (Derrick *et al.*, 1999). As zonas com mais utilidade do espectro de infravermelho são aquelas acima de 1500 cm^{-1} , onde as bandas de absorção da maior parte dos grupos funcionais se desenvolvem, e a zona abaixo de 1500 cm^{-1} , que é característica de cada composto químico (região “fingerprint”, $1500\text{-}650\text{ cm}^{-1}$). Nesta região, algumas bandas associadas a grupos funcionais também se encontram presentes e podem ser utilizadas na interpretação do espectro infravermelho do composto desconhecido. Os materiais que não absorvem na região do infravermelho médio (óxidos, sulfuretos) podem ser eventualmente analisados na região espectral entre 650 e 50 cm^{-1} , se absorverem nesta região e se o espectrómetro FTIR estiver equipado com um detector FIR (*far infrared* – infravermelho longínquo) (Derrick *et al.*, 1999).

A interpretação dos espectros FTIR faz-se ainda pela comparação visual com os espectros padrão presentes nas bases de dados de cada equipamento e também disponíveis na literatura publicada. Nesta análise, é importante estar atento à frequência, formato e intensidade de cada banda (Derrick *et al.*, 1999). A dificuldade associada a este método consiste no facto da maioria dos materiais se encontrar em misturas, com bandas que se sobrepõem, mascarando os compostos presentes. A esta dificuldade acresce o facto da degradação dos materiais poder alterar a configuração, intensidade e frequência das bandas e dar origem a produtos de degradação que não

estariam presentes no material de origem. Por esta razão, nem sempre é possível atribuir todas as bandas a determinado grupo funcional (Mills e White, 1987).

Existem diferentes métodos de preparar a amostra e de proceder à sua análise. Nesta investigação, foi usada a espectroscopia de infravermelho de reflexão total atenuada com transformada de Fourier (μ -ATR-FTIR). As principais vantagens da técnica μ -ATR-FTIR são poder ser aplicada sem amostragem ou de uma maneira não destrutiva; não precisa de pré-tratamento da amostra; o tempo de análise é muito curto, e permite estudos sobre a superfície da obra de arte, a uma escala muito pequena (Sarmiento, 2011).

μ -ATR-FTIR é uma técnica que se baseia na reflexão interna. μ -ATR é levada a cabo por interposição de um cristal transparente aos raios IV em contacto com a superfície de uma amostra (Martin de Fonjaudran *et al.*, 2008). O material do cristal (germânio, silício, diamante) afecta a medição ATR, porque materiais de índice refractivo diferente afectam a profundidade de penetração e a produção de dispersões anómalas. A superfície de contacto é quase circular e mais pequena do que 100 μ m de diâmetro. Deve-se ter especial cuidado quando se utiliza a objectiva ATR para a análise de secções transversais de pinturas, porque com uma área de contacto pequena, é gerada uma pressão elevada no ponto de contacto, havendo a possibilidade de danificar a superfície macia ou alterar a morfologia da superfície da amostra.

A espectroscopia no infravermelho tem a distinta vantagem de fornecer informações sobre as componentes orgânicos e inorgânicos na pintura. Bases de dados contendo os espectros FTIR dos vários componentes de uma pintura já se encontram disponíveis (Price e Pretzel, 2000). Pigmentos inorgânicos e orgânicos, cargas e ligantes, podem todos ser identificados através de espectroscopia de infravermelho (Bacci, 2000; Bruni *et al.*, 1999; Casadio e Toniolo, 2001; Castro *et al.*, 2003; Derrick *et al.*, 1999; Derrick, 1995; Desnica *et al.*, 2003; Doménech-Carbó *et al.*, 2001b; Genestar and Pons, 2005; Kuckova *et al.*, 2005; Low and Baer, 1977; Marengo *et al.*, 2005; Moya Moreno, 1997; Newman, 1979; Salvadó *et al.*, 2005; Shearer *et al.*, 1983).

Os pigmentos inorgânicos simples, tais como óxidos ou sulfuretos metálicos, não produzem quaisquer vibrações na região do *mid-infrared*; as vibrações de rede dessas moléculas ocorrerem na região do *far-infrared*. Os pigmentos inorgânicos

podem também ser compostos por estruturas mais complexas, tais como aniões, que produzem bandas no *mid-infrared*.

Os pigmentos orgânicos apresentam espectros de infravermelho mais complexos do que os pigmentos inorgânicos. Além disso, deve ter-se em consideração que tais pigmentos são mais suscetíveis a alterações na sua estrutura molecular, devido a processos de envelhecimento. Neste caso, os produtos formados contribuirão também para o espectro de infravermelho da zona em análise. Os aglutinantes são outros dos componentes orgânicos presentes numa pintura, que têm vindo a ser amplamente caracterizados através da espectroscopia de infravermelho (Bacci, 2000; Birshstein e Tulchinskii, 1977a; Birshstein e Tulchinskii, 1977b; Cappitelli, 2004; Cappitelli e Koussiaki, 2006; Danillia *et al.*, 2002; Doménech-Carbó *et al.*, 1996, 1997, 2001a, 2001b; Felder-Casagrande e Odlyha, 1997; Jurado-Lopez e Luque de Castro, 2004; Kuckova *et al.*, 2005; Learner, 1996, 1998, 2004, 2005; Meilunas *et al.*, 1990; Moya Moreno, 1997; Odlyha, 1995; Ortega-Aviles *et al.*, 2005; Salvadó *et al.*, 2005), bem como os vernizes de protecção, à base de ceras e resinas (Cartoni *et al.*, 2003). Como todos estes materiais originam uma resposta no infravermelho é natural que haja sobreposição de bandas produzidas pelos respetivos componentes, e que este aspeto deva ser evidentemente considerado, aquando da interpretação dos espectros. Por exemplo, pode haver dificuldade na detecção de gema de ovo na presença de um óleo, tal como o de linhaça, uma vez que estes dois componentes contêm triglicéridos e por isso uma resposta FTIR ambígua. No entanto, como a gema de ovo contém também a proteína, as bandas características desta podem ser usadas como marcador para discernir a presença do ovo. É importante notar ainda que, à semelhança dos pigmentos orgânicos, o envelhecimento de certos aglutinantes pode causar mudanças significativas nas suas bandas de infravermelho. Por exemplo, o envelhecimento do óleo de linhaça, que resulta da oxidação dos triglicéridos, é responsável pelas diferenças que se observam nos espectros de óleos com idade diferente (Meilunas *et al.*, 1990). Antes do envelhecimento o óleo origina bandas de distensão C-H na região 3000-2800 cm^{-1} , uma banda de distensão C=O a 1746 cm^{-1} , bandas de distensão CO-O-C na região 1250-1100 cm^{-1} e bandas *cis* -C=CH a 3010, 1652 e 722 cm^{-1} . Após o envelhecimento por aquecimento, a 120°C durante 24 horas, o espectro de

infravermelho resultante do óleo de linhaça apresenta alterações significativas. As bandas a 3010 e 722 cm^{-1} não são detetadas, enquanto uma nova banda a 970 cm^{-1} aparece no espectro. Essas mudanças indicam uma perda de ligações duplas *cis* e o aparecimento de ligações duplas *trans*. Bandas largas de carbonilo também aparecem na região de 1850-1600 cm^{-1} e as bandas O-H aparecem na região 3600-3000 cm^{-1} como resultado da formação de produtos de oxidação.

1. 3. 2. 6. Pirólise seguida de cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massa (Py-GC-MS)

A cromatografia gasosa (GC) e a cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massa (GC-MS) são as técnicas mais utilizadas na identificação de meios orgânicos em pinturas, nomeadamente na caracterização dos aglutinantes, vernizes e pigmentos orgânicos e dos respetivos produtos de degradação (Colombini e Modugno, 2009). Para este propósito, estes métodos produzem geralmente resultados mais fiáveis e mais precisos de que outras técnicas, devido à sua elevada sensibilidade e especificidade. Os métodos de cromatografia gasosa permitem a identificação de diversos materiais, tais como, os materiais proteicos, gomas vegetais, óleos vegetais, gorduras, resinas animais e vegetais e ceras.

A cromatografia gasosa requer que a amostra seja transportada através da fase estacionária por um fluxo de fase móvel constituída por um gás inerte. A amostra contém uma mistura de compostos orgânicos e move-se através de uma coluna capilar aquecida, onde os componentes se vão separar tendo em conta a sua distribuição entre a fase móvel e a fase estacionária. A ordem de eluição é determinada pelo ponto de ebulição e polaridade dos analitos e a sua interação com a fase estacionária. Em geral, analitos não-polares são mais facilmente separados por uma fase estacionária não-polar, enquanto os analitos polares são mais facilmente separados por uma fase estacionária polar. Os compostos separados saem da coluna a diferentes tempos (tempo de retenção) e são detetados por dispositivos específicos gerando um cromatograma.

A cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massa (GC-MS - *Gas chromatography / mass spectrometry*) é uma combinação sinérgica de duas técnicas

analíticas poderosas. A GC permite a separação de analitos ao longo do tempo, enquanto a MS fornece a informação acerca da estrutura de cada um dos compostos separados. A coluna cromatográfica capilar é diretamente inserida na fonte de ionização do espectrómetro de massa, onde as moléculas são ionizadas e conduzidas para o analisador, que separa os iões pela sua razão massa/carga (m/z). As fontes de ionização mais comuns em GC-MS são as interfaces de impacto eletrónico (EI) e ionização química (CI). Existem vários tipos de analisadores, mas os mais usuais são o quadrupólo e o *ion trap*. Dado que cada molécula ionizada sofre uma fragmentação específica em iões mais pequenos, o espectro de massa, que representa a abundância relativa de cada ião em função de m/z , fornece informação qualitativa que pode ser usada para identificar o composto em si. Os espectros de massa obtidos podem ser comparados automaticamente com os existentes em bases de dados, utilizando para tal programas informáticos que facilitam a identificação dos compostos (Stuart, 2007; Pinna *et al.*, 2009; Colombini e Modugno, 2009; Varella, 2013).

Uma vez que as técnicas de cromatografia gasosa envolvem a análise de compostos voláteis, é de uma importância vital empregar tratamentos da amostra baseados em reações químicas ou por pirólise, que garantam a volatilidade dos compostos a analisar. Vários procedimentos têm sido relatados na literatura, alguns deles limitados à identificação de um determinado tipo específico de compostos. Outros são adequados para a análise de várias classes de compostos numa única microamostra de uma pintura (Colombini *et al.*, 1999; Colombini *et al.*, 2002; Colombini e Modugno, 2004; Andreotti *et al.*, 2006; Modugno *et al.*, 2006; Kouloumpi *et al.*, 2007; Gautier e Colombini, 2007; Bonaduce *et al.*, 2007; Nevin *et al.*, 2008; Colombini e Modugno, 2009; Bonaduce *et al.*, 2009; Colombini *et al.*, 2010).

A análise por GC-MS de amostras de pintura envolve muitas vezes uma reação química de derivatização prévia dos compostos não voláteis, sendo as mais comuns as reações de esterificação, acilação ou sililação dos grupos acídicos e dos álcoois polares. Os agentes de derivatização mais utilizados são o hidróxido de tetrametilamonio (TMAH), o hidróxido de *m*-(trifluorometil)feniltrimetilamonio (TMTFTH) e o hexametildisilozano (HMDS) (Colombini *et al.*, 1999; Colombini *et al.*, 2002; Colombini

e Modugno, 2004; Favaro *et al.*, 2005 ; Andreotti *et al.*, 2006; Colombini e Modugno, 2009; Colombini *et al.*, 2010; Manzano *et al.*, 2011 Kalinina *et al.*, 2012).

A técnica de cromatografia gasosa com pirólise acoplada à espectrometria de massa (Py-GC-MS - *Pyrolysis gas chromatography mass spectrometry*) tem sido recentemente muito utilizada na análise de compostos orgânicos em pinturas, pois permite a utilização de uma microamostra sem necessidade de qualquer tratamento prévio (Chiavari e Prati, 2003; Piccirillo *et al.*, 2005; Osete-Cortina e Doménech-Carbó, 2006; Doménech-Carbó *et al.*, 2009c; Bonaduce e Andreotti, 2009). O uso combinado de um pirolisador e de um sistema injetor de GC ou GC-MS permite que a amostra seja decomposta termicamente (300 - 600 °C) numa atmosfera inerte. Isto causa a clivagem das ligações químicas na estrutura macromolecular produzindo várias moléculas de baixo peso molecular. Esta mistura de compostos é arrastada para a coluna cromatográfica. O pirograma é uma impressão digital do material original, porque o padrão de fragmentação é reproduzível nas mesmas condições (temperatura de pirólise, velocidade de aquecimento, tempo de pirólise, temperatura de interface). O comportamento cromatográfico gasoso dos fragmentos da decomposição térmica depende da sua volatilidade e polaridade. Os compostos polares, que dificilmente são analisados pela cromatografia gasosa tradicional, requerem a adição de um reagente derivatizante à amostra sólida, enquanto no caso dos produtos não-polares ou pouco polares, os resultados são muitas vezes obtidos sem necessidade de derivatização prévia.

Uma vantagem importante da Py-GC-MS é o rápido fornecimento de informação acerca de muitas classes de materiais orgânicos numa única corrida, incluindo não só ligantes orgânicos mas também vernizes e materiais de restauro sintéticos. Além disso, esta técnica é mais adequada do que o GC-MS para identificar materiais orgânicos insolúveis que polimerizaram durante o envelhecimento (Colombini e Modugno, 2009).

As técnicas cromatográficas são consideradas destrutivas, uma vez que requerem a recolha de uma microamostra e a sua destruição através de um tratamento pirolítico ou químico. A amostra não pode ser recuperada e usada em análises posteriores. No entanto, a reduzida quantidade de amostra necessária e a

elevada especificidade da informação obtida faz com que as técnicas de GC e GC-MS sejam consideradas microdestrutivas.

A amostragem em obras de arte de pintura é geralmente realizada com recurso a ferramentas de precisão como os bisturis. Para reduzir a possibilidade de danificar a peça de arte, as amostras são muito limitadas no tamanho (usualmente menos de 1 mg). Essas amostras contêm pequenas quantidades de material orgânico disperso numa matriz predominantemente inorgânica. Por exemplo, uma amostra de uma pintura de cavalete contém pigmentos e meios orgânicos numa razão aproximada de 3:1. Assim, numa amostra pesando 0.6 mg, o material orgânico para identificar é cerca de 150 µg. Quantidades mais pequenas podem dificultar a identificação do meio orgânico. Como em qualquer análise de uma matriz, o equipamento de PY-GC-MS fornece informação acerca da composição global da amostra, destruída pela análise em si. Para recolher informação acerca de uma única camada, é necessária uma amostragem seletiva, mas isto nem sempre é possível. Para uma melhor interpretação dos resultados, um uso integrado de técnicas estratigráficas é muitas vezes recomendado (Pinna *et al.*, 2009; Colombini e Modugno, 2009).

1. 3. 2. 7. Cromatografia líquida de elevada eficiência com deteção por diode-array e espectrometria de massa (LC-DAD-MS)

A cromatografia líquida de elevada eficiência (HPLC - *High-performance liquid chromatography*) é uma técnica analítica que se baseia num processo físico de separação, no qual os componentes a serem separados se distribuem em duas fases: uma fase estacionária, quimicamente ligada a um suporte sólido com grande área superficial e uma fase móvel líquida. A fase móvel líquida percorre a fase estacionária, arrastando consigo os diversos componentes da mistura até um detetor. Esta técnica analítica tem sido amplamente usada na análise de corantes naturais (Colombini e Modugno, 2009), pois permite a separação e subsequente identificação de dezenas de moléculas de corantes a partir de uma pequena quantidade de amostra (5-20 µl) sem necessidade da sua derivatização prévia, o que seria necessário no caso da análise por GC (Surowiec, 2008). HPLC foi introduzida para a identificação de corantes naturais em têxteis históricos por Roelofs (Roelofs, 1975). As separações são feitas geralmente em

colunas C₁₈ de fase reversa, utilizando gradientes de acetonitrilo ou de metanol em água com adição de ácido. Na técnica de HPLC de fase reversa (RP-HPLC - *Reversed phase HPLC*), a fase estacionária é constituída por sílica substituída, geralmente com grupos C₁₈. Neste tipo de colunas, o tempo de retenção é maior para as moléculas mais apolares, enquanto as mais polares eluem rapidamente.

A deteção de corantes por HPLC pode ser realizada com um detetor de ultravioleta-visível (UV-Vis), pois a maioria destes compostos possuem duplas ligações conjugadas ou sistemas aromáticos, que absorvem radiação desta região do espectro electromagnético (Teixeira, 2006). Outro dos detetores frequentemente usados em HPLC é o detetor de *diode-array* (DAD). Este tipo de detetor permite não só obter as características de retenção, como os espectros UV de cada um dos compostos. Em HPLC-DAD pode-se obter o espectro UV à medida que o eluente cromatográfico chega ao detetor. Os espectros de cada pico, obtidos *on-line*, são gravados e podem depois ser comparados com bibliotecas de espectros. Este tipo de detetor permite também a gravação simultânea dos cromatogramas a comprimentos de onda (c.d.o.) diferentes, permitindo assim, a deteção seletiva de diferentes grupos de compostos nos seus c.d.o. máximos de absorvância (Kazakevich e Lobrutto, 2007).

A cromatografia líquida de elevada eficiência com deteção UV-Vis, na maioria das vezes com detetor de *diode-array* (DAD), tem sido muito aplicada na análise de pigmentos *red lake* (Kirby e White, 1996) ou na análise de extratos de tecidos tingidos e arqueológicos contemporâneos, por exemplo, têxteis *Coptic* (Wouters e Verhecken, 1989; Nowik, 2000; Trojanowicz *et al.*, 2004), têxteis anglo-escandinavios (Taylor, 1990; Walton e Taylor, 1991), tecidos de estofamento do século XVII (Halpine, 1996) ou fibras de tapeçaria do século XVII (Novotna *et al.*, 1999).

No entanto, para obter uma elucidação estrutural completa dos compostos é necessário recorrer a outras técnicas tal como a espectrometria de massa. A espectrometria de massa é uma técnica muito útil na identificação de compostos, cuja vantagem principal é a quantidade mínima de composto que é necessária para a análise.

O desenvolvimento das interfaces de ionização à pressão atmosférica possibilitaram enormes avanços na análise dos compostos, uma vez que permitiram

incorporar a utilização da detecção por espectrometria de massa, com a separação por HPLC. A combinação da capacidade de separação da cromatografia líquida, que permite a introdução de compostos “puros” no espectrómetro de massa, com a capacidade de identificação da espectrometria de massa é muito vantajosa, pois permite uma elucidação estrutural dos compostos e a sua determinação quantitativa. As duas interfaces de ionização mais utilizadas na análise de compostos por cromatografia líquida acoplada à espectrometria de massa (LC-MS - *Liquid chromatography mass spectrometry*) são a ionização química à pressão atmosférica (APCI - *Atmospheric pressure chemical ionization*) e a ionização por *eletrospray* (ESI - *Electrospray ionization*). Apesar de não existir uma divisão inequívoca, a ionização por ESI é mais utilizada para compostos iónicos ou polares, e a ionização por APCI para compostos não iónicos e menos polares. Em ambos os tipos de ionização, os espectros de massa podem ser obtidos em modo positivo ou negativo. Os iões carregados dos analitos, provenientes da fonte de ionização, são conduzidos para o analisador do espectrómetro de massa, através da passagem por duas zonas de pressão cada vez menor. Tal como em GC-MS, o analisador separa os iões pela sua razão m/z , originando o espectro de massa. Existem também vários tipos de analisadores em LC-MS, mas os mais utilizados são os analisadores quadrupólo, *ion trap*, sector de dupla focagem e TOF.

O processamento dos resultados em LC-MS pode ser realizado em vários modos, mas o mais comum é o cromatograma de corrente iónica total (TIC - *Total ion current*). O cromatograma de TIC representa graficamente a corrente iónica total em função do tempo e, portanto, são detetados compostos de todos os valores de m/z dentro de uma determinada gama. Para cada pico no cromatograma TIC é fornecido o respetivo espectro de massa, que depois de comparado com os espectros existentes na bibliografia, permite a identificação do composto. No entanto, ao contrário de GC-MS, não existem bases de dados de espectros para LC-MS, o que torna a identificação dos compostos de interesse por vezes mais difícil (Teixeira, 2006).

Já foi demonstrada a utilidade da cromatografia líquida com detecção por espectrometria de massa na análise de corantes orgânicos naturais, em muitos exemplos relatados na literatura (Rosenberg, 2008). É normalmente usada para

complementar a técnica de HPLC-DAD e permite confirmar a presença de uma determinada estrutura ou classe de composto em corantes orgânicos naturais, que constituem frequentemente uma mistura complexa de compostos. Embora os espectros de massa obtidos com as técnicas de ionização de pressão atmosférica suaves sejam tipicamente menos informativos, devido ao seu grau limitado de fragmentação em relação a técnicas como EI ou CI, estes permitem determinar o peso molecular do composto e os fragmentos principais, possibilitando a sua identificação e das suas fontes de origem. (Rosenberg, 2008).

Várias famílias de compostos presentes em corantes naturais de amostras históricas têm sido extensivamente analisados por LC-MS, como é o caso dos flavonoides e das antraquinonas (Surowiec, 2008). A técnica de LC-MS foi utilizada, por exemplo, na identificação de indigo, seus derivados e precursores naturais em têxteis históricos (Puchalska *et al.*, 2004), na identificação dos corantes naturais em tapetes históricos de Arraiolos (Manhita *et al.*, 2014), na análise de pigmentos *red lake* em pintura (White e Kirby, 1997; Ackacha *et al.*, 2003) e na análise de corantes em extratos de têxteis arqueológicos (Szostek *et al.*, 2003; Surowiec *et al.*, 2007).

1. 3. 2. 8. Voltametria de Micropartículas Imobilizadas (VIM)

A voltametria de micropartículas imobilizadas (VIM – *Voltammetry of immobilized microparticles*), apelidada inicialmente de voltametria abrasiva de redissolução (AbrSV - *Abrasive stripping voltammetry*), é uma técnica eletroquímica muito particular, cuja informação analítica é obtida diretamente a partir das propriedades redox dos constituintes de uma amostra sólida, que deve ser minimamente solúvel, ao contrário do que se pretende na maioria dos métodos voltamétricos (Scholz *et al.*, 2005; Scholz e Meyer, 1998; Domenéch-Carbo *et al.*, 2009a).

Esta técnica eletroanalítica consiste primeiramente na imobilização física de micropartículas de uma amostra sólida (menos de 1 µg) sobre a superfície de um eletrodo sólido adequado, o qual é imerso posteriormente numa solução eletrolítica. Seguidamente, este conjunto (a célula eletroquímica) é montado num circuito elétrico

apropriado, ao qual é aplicado um potencial elétrico (E/V) controlado e variável, ao mesmo tempo que se mede e regista a intensidade de corrente elétrica ($i/\mu\text{A}$) gerada na presença da microamostra. O controlo do potencial e a medição da intensidade de corrente (sinal analítico) são realizados com grande precisão através do uso de um potencióstato e os respetivo registo de i vs. E (os voltamogramas) são obtidos através de processamento eletrónico computadorizado.

Os voltamogramas apresentam um perfil que contém normalmente picos de intensidade de corrente em gamas muito restritas de potencial, através dos quais é possível obter informações de natureza qualitativa e semi-quantitativa sobre a composição química da microamostra sólida. Mais concretamente, existindo espécies químicas na amostra que possuam centros metálicos, não metálicos ou grupos funcionais suscetíveis de serem eletroquimicamente oxidados ou reduzidos no eletrodo polarizado (*i.e.*, sejam eletroativos), produzir-se-á um sinal analítico característico da própria espécie, que pode ser utilizado posteriormente na sua identificação (nomeadamente, por comparação com a resposta voltamétrica de espécies químicas conhecidas). Por exemplo, se uma microamostra, contendo supostamente carbonatos básicos de cobre (II) e chumbo (II), for imobilizada num eletrodo e o potencial deste variar no sentido de potenciais mais negativos (comportando-se crescentemente como um cátodo), criar-se-ão condições para que cada um dos centros metálicos possa ser eletroreduzido à sua forma metálica correspondente. Se estas reações de eletrodo ocorrerem, será a uma velocidade e a um valor de potencial que são característicos do centro metálico, uma vez que cada um tem uma estrutura eletrónica intrínseca. Em particular, a uma dado valor de potencial (E), a velocidade com que cada uma das reações eletródica ocorre determinará o número de eletrões que são transferidos por unidade de tempo entre o eletrodo e o respetivo centro metálico e, conseqüentemente, o valor da intensidade de corrente elétrica (i) no circuito, a esse valor de E considerado. Comparando o voltamograma obtido com os voltamogramas dos compostos de referência poder-se-á inferir acerca da possível composição química da microamostra.

No caso de substâncias inorgânicas ou orgânometálicas com centros metálicos eletroativos, a resposta voltamétrica além de depender da natureza do metal,

depende também do seu estado de oxidação e do seu ambiente de coordenação (*e.g.*, cloreto, carbonato, sulfato, etc.). Em função desta dependência, a implementação da VIM pode ser particularmente útil e eficaz na especiação redox e mineralógica de produtos de corrosão, derivados de um mesmo metal ou de uma liga deste.

No caso das substâncias orgânicas, a sua resposta voltamétrica dependerá da maior ou menor suscetibilidade que os seus centros não metálicos (*e.g.*, átomos de enxofre) ou grupos funcionais (*e.g.*, grupos fenol, catecol, quinona, azo, etc.) têm para ceder ou ganhar eletrões num eléctrodo, sabendo-se também que a velocidade da reação e o potencial a que a mesma é rápida dependem da sua natureza química e posição relativa na molécula.

Todos os processos de eléctrodo acima referidos ocorrem nas interfaces eléctrodo/composto/solução e por isso tem ainda que se considerar a importância que a natureza do eléctrodo e a composição química da solução eletrolítica têm nos mesmos (a temperatura constante). Dependendo do valor de pH e da presença de ligandos aniónicos e moleculares, a composição da solução determina em maior ou menor grau a resposta voltamétrica das várias substâncias referidas, na medida em que algumas das reações eletródicas em consideração envolvem a participação de prótons e/ou a participação de espécies químicas coordenantes. Em certa medida, o controlo destes fatores pode expandir o número de possibilidades experimentais para distinguir duas substâncias com comportamento voltamétrico muito idêntico. Entretanto, como interferente principal numa solução eletrolítica surge o oxigénio molecular, que por poder ser eletroreduzido num eléctrodo polarizado negativamente ou poder atuar como oxidante do analito deve ser removido da solução (preferencialmente, saturando a solução e a fase gasosa acima desta com azoto ou argon).

Quanto aos eléctrodos, um dos requisitos mais importantes é permitirem a fácil imobilização das micropartículas de amostra na sua superfície e garantirem que estas não se desprendem da mesma, antes ou durante a medição (Domenéch *et al.*, 2009). Os eléctrodos mais usuais são eléctrodos à base de carbono, com uma superfície relativamente macia e encapsuladora. Os principais são: o eléctrodo de grafite impregnado com parafina (PIGE – *Paraffin impregnated grafite electrode*), o eléctrodo

de pasta de carbono (CPE – *Carbon paste electrode*) e a própria grafite. Entre outras variações incluem-se elétrodos de outros compósitos de carbono (Domenéch-Carbo *et al.*, 2000), ou inovações mais recentes, como o elétrodo de carbono vítreo modificado com um filme de nanotubos de carbono de paredes múltiplas (MWCNTs/GCE – *Multi-walled carbon nanotubes film-coated glassy carbon electrode*) (Teixeira *et al.*, 2011; Veiga *et al.*, 2012). Outro critério importante que estes elétrodos devem obedecer, é permitirem uma relação sinal/ruído o mais elevada possível.

Devido à facilidade de preparação do elétrodo e da própria amostra, ao uso de materiais simples e equipamento relativamente económico, e à rapidez, seletividade e elevada sensibilidade que lhe são associadas, a VIM tem sido aplicada na identificação de produtos de corrosão e de pigmentos inorgânicos e orgânicos, bem como na caracterização de minerais, materiais metálicos e cerâmicos, entre outros (Domenéch *et al.*, 2009; Carvalho *et al.*, 2010). Entre estas aplicações, as mais importantes centram-se no estudo material de bens culturais (Domenéch-Carbó *et al.*, 2001) e materiais arqueológicos (Moreno *et al.*, 2008).

Com o aparecimento de micropotenciostatos, a preços ainda mais baixos que os correspondentes equipamentos de bancada e que os outros equipamentos analíticos usados nas técnicas espectroscópicas ou cromatográficas, a voltametria de micropartículas imobilizadas é uma excelente opção para fazer um estudo material preliminar, onde quer que seja e com a maior simplicidade.

2. PARTE EXPERIMENTAL

2. PARTE EXPERIMENTAL

Tal como já foi referido, por razões que se prendem com a preservação da integridade material e artística dos próprios objetos, houve a necessidade de definir e desenvolver uma abordagem analítica maioritariamente não invasiva e não destrutiva dos retratos em miniatura selecionados. Em toda esta abordagem salvaguardam-se as exceções de três casos limite incontornáveis, em que num deles foi necessário realizar análises ligeiramente invasivas e em outros dois, análises microdestrutivas (por análises invasivas entendam-se análises que implicam o contato da sonda analítica com a peça em estudo; por análises microdestrutivas entendam-se análises que implicam a microdestruição da peça em estudo, por recolha de microamostra).

A abordagem não invasiva e não destrutiva consistiu fundamentalmente na aplicação de técnicas de imagem e analíticas com reconhecida importância e mérito no estudo material de bens culturais. As técnicas de imagem utilizadas incluíram os vários tipos de fotografia para realizar o exame macroscópico das peças, e microscopias ótica e eletrónica (SEM) para identificar as fases e caracterizar os aspetos morfológicos e texturais na superfície. Para realizar a análise química foram utilizadas várias técnicas de investigação material avançadas, tais como μ -Raman e SEM-EDS no estudo material de pigmentos e cargas, pXRF e SEM-EDS na análise elementar dos vários suportes de pintura, e μ -Raman, μ -XRD e SEM-EDS na análise de todos os produtos de degradação (resultantes do processo de envelhecimento dos aglutinantes, ou formados nas interações dos materiais originais entre si ou com o meio ambiente).

O caso em que houve a necessidade de realizar análises ligeiramente invasivas foi aquele em que se realizou a análise por μ -ATR-FTIR para tentar identificar o tipo de aglutinante (óleo e/ou têmpera) que compõe as pinturas e identificar os produtos de degradação que as miniaturas apresentam (incluindo os produtos de corrosão do suporte de cobre). Como se sabe, esta análise implica um contacto mínimo da objetiva de ATR com a superfície da peça, e daí o nível invasivo (muito reduzido) da análise.

As outras duas situações, em que se teve de recorrer a uma abordagem microdestrutiva, foram aquelas em que se fez uso das técnicas cromatográficas Py-GC-MS e LC-DAD-MS. No primeiro caso, a análise por Py-GC-MS foi utilizada com o propósito de identificar de forma inequívoca os aglutinantes usados em algumas

pinturas, bem como confirmar os resultados obtidos de um modo não destrutivo por μ -ATR-FTIR. Esta envolveu a recolha de um número muito limitado de microamostras dos retratos miniatura mais degradados (ME11, ME14, ME461 - Frente e Verso), em áreas com importância figurativa reduzida. No segundo caso, a análise por LC-DAD-MS, a qual foi utilizada para se proceder à identificação inequívoca de um pigmento/corante vermelho orgânico numa das pinturas, envolveu a recolha de apenas uma microamostra da miniatura ME23.

Em adição às técnicas de investigação anteriores, incluiu-se ainda neste trabalho o uso de uma técnica eletroquímica particular, a voltametria de micropartículas imobilizadas (VIM), para identificar produtos de corrosão do suporte de cobre. O uso desta técnica envolveu, sobretudo, o desenvolvimento de um novo sensor voltamétrico para identificação desses produtos.

No Apêndice I, encontram-se descritas todas as metodologias e técnicas de investigação implementadas, equipamentos e detalhes instrumentais usados e condições experimentais adotadas no decurso deste estudo material.

3. APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

3. APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

3. 1. Exames de área

Os exames de área foram realizados com o objetivo principal de documentar o estado de conservação atual de cada uma das peças em estudo e de vislumbrar nestas os detalhes minuciosos e particulares que não são evidentes a olho nu e em condições normais. Para o efeito recorreu-se a técnicas fotográficas em que se utilizaram, para além da iluminação normal, a luz rasante e a luz ultravioleta, a fotografia com filtros de infravermelho, a refletografia do infravermelho e a fotografia estéreo microscópica.

Os resultados dos exames de área, realizados para cada uma das peças, apresentam-se em seguida e também, de modo complementar, no Apêndice II. Na verdade, a maioria das fotografias e imagens estéreo microscópicas são remetidas para este Apêndice II, constituindo um excelente cadastro material sobre cada peça. No corpo de texto que se segue apresentam-se apenas as fotografias e imagens estéreo microscópicas relativas à miniatura ME5 (a título exemplificativo) e outras imagens que evidenciam aspetos muito particulares das outras miniaturas. Na apresentação e discussão destes resultados as peças são separadas em dois núcleos principais, de acordo com o século em que se pensa terem sido criadas: séculos XVII e XVIII.

3. 1. 1. Retratos Miniatura do século XVII

3. 1. 1. 1. Retrato miniatura ME5

Começando pela fotografia normal (Figura 6(A) e 6(B)) e atendendo à própria observação da peça a olho nu, é possível constatar que esta peça encontra-se num estado de conservação relativamente bom, uma vez que apresenta poucas lacunas na camada cromática e só pontualmente se encontram visíveis produtos de alteração do cobre na pintura. Na pintura destaca-se uma área de matiz mais escura, delimitada nos bordos por um contorno de matiz mais clara. A presença destes efeitos justifica-se pelo facto da peça possuir anteriormente uma moldura e de nesse período ter sido aplicado, possivelmente, um



verniz que cobriu apenas a parte não emoldurada. As fotografias da pintura, realizadas com luz rasante e luz ultravioleta (Figura 6(C) e 6(D)), destacam os vários efeitos observados com fotografia normal. A fotografia com luz ultravioleta, em particular, destaca uma camada fluorescente esverdeada não uniforme que corresponde à camada de verniz e um pequeno número de manchas escuras que representam pontos na pintura que terão sido repintados.

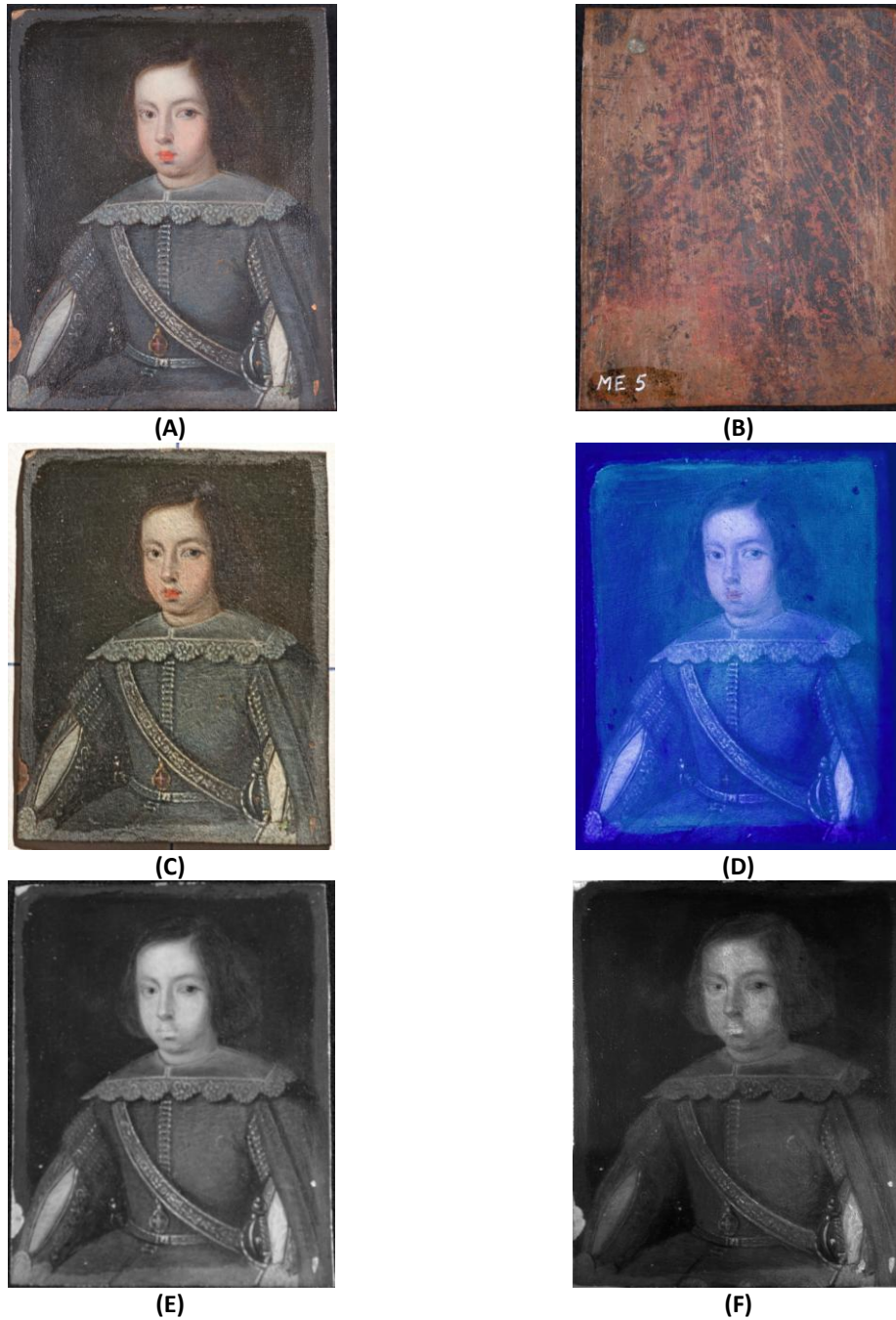


Figura 6. Fotografia com luz visível frente (A) e verso (B); (C) Fotografia com luz rasante; (D) Fotografia com luz ultravioleta; (E) Fotografia com filtro IV e (F) Reflectografia de IV do retrato ME5.

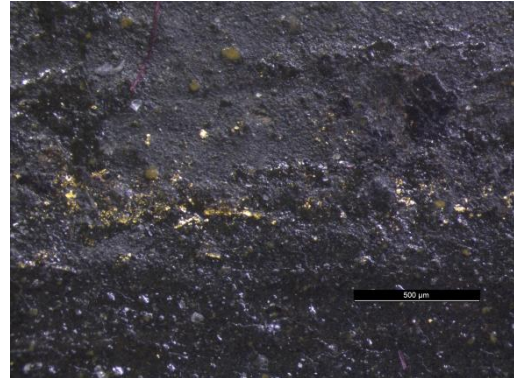
Por seu lado, as fotografias com filtro do IR e a reflectografia de IV (Figura 6(E) e 6(F)) permitem uma observação, sob uma perspetiva diferente, dos traços e dos efeitos utilizados na pintura. Nenhuma delas revela qualquer indício de ter existido um desenho subjacente.

Entretanto, as imagens recolhidas com o estéreo microscópio permitem-nos observar pormenores excecionais de como o pintor deu corpo à sua obra (ver Tabela 1). Nestas imagens sobressaem a complexidade das áreas cromáticas e a extrema subtilidade utilizada para representar as características fisionómicas do rosto do indivíduo e de outros pequenos motivos. Entre os vários pormenores, pode-se observar ainda que a gola e o cinto foram pintados com pinceladas por cima do vestuário cinzento. E em várias áreas da pintura, como por exemplo, no fundo escuro, na gola branca, no cinto e no casaco, é possível observarem-se partículas de pó de ouro dispersas na camada de tinta.

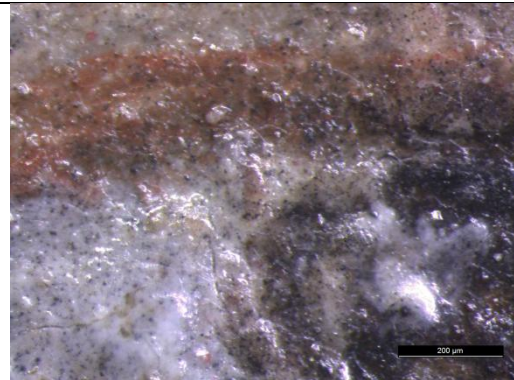
No que diz respeito ao suporte de cobre, sobretudo no que é possível observar no verso da miniatura (Figura 6(B)), há a destacar a alteração generalizada da superfície do cobre, que apresenta a acumulação de produtos de cor avermelhada e negra (à exceção de um pequeno ponto esverdeado), e a presença de muitos riscos longitudinais. Os produtos acumulados resultaram provavelmente de uma corrosão generalizada do cobre e da co-deposição de partículas do meio circundante. Os riscos na superfície cobre (e que também são visíveis em algumas imagens recolhidas na pintura com o estéreo microscópio) resultam muito provavelmente das práticas tradicionais de preparação do suporte metálico para pintura. Conforme foi já referido na revisão bibliográfica, a realização prévia de riscos na superfície do metal ajudaria na adesão da camada preparatória.

Tabela 1. Imagens recolhidas com estéreo microscópio, a diferentes ampliações (intervalo de ampliação 7.8x – 160x), do retrato ME5.

ME5- Retrato de D. Teodósio de Bragança



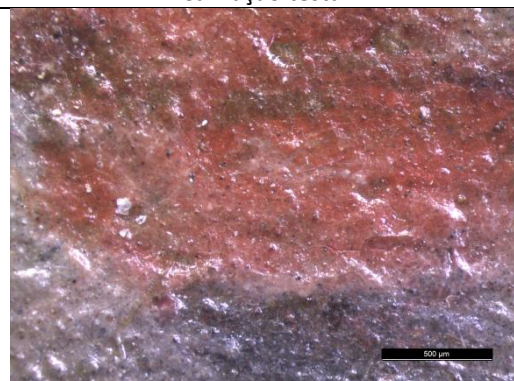
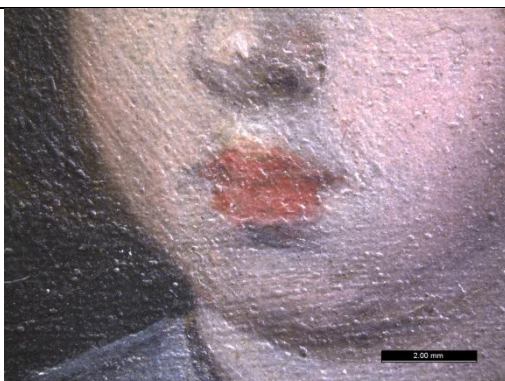
Pó de ouro



Olho

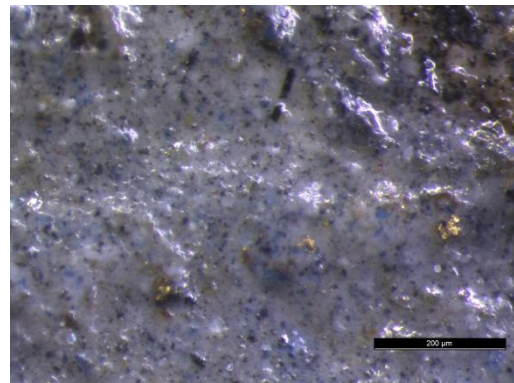
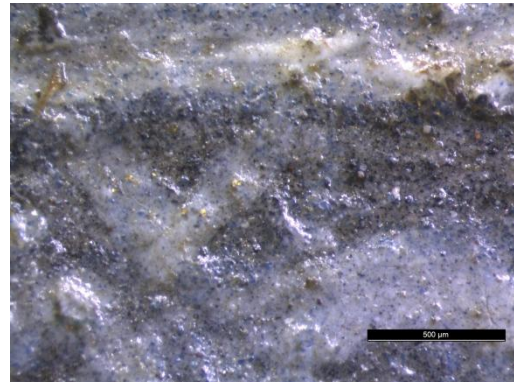


Carnação testa

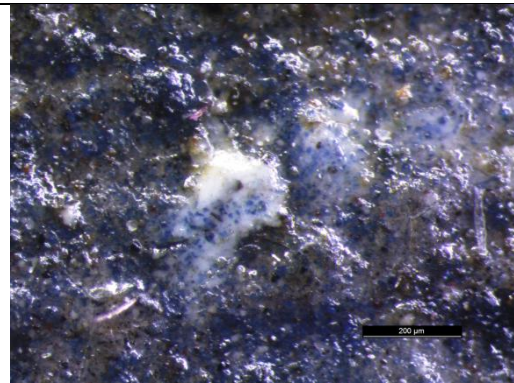
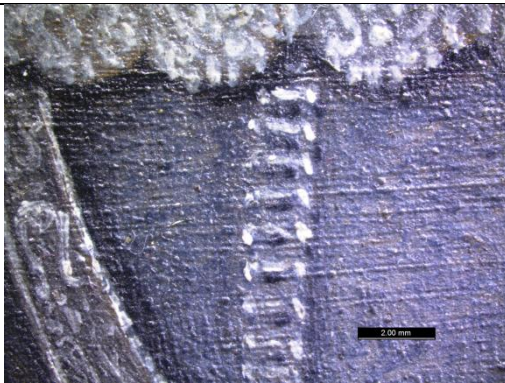


Boca

Tabela 1 / ME5 (continuação)

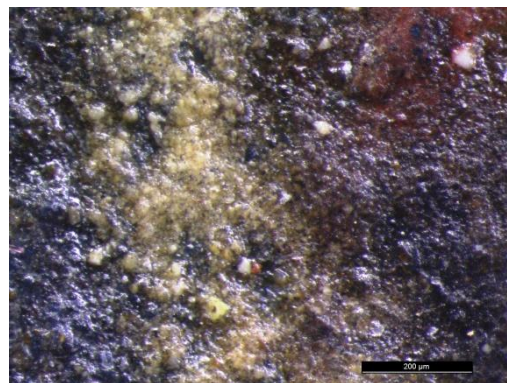


Pó de ouro na gola

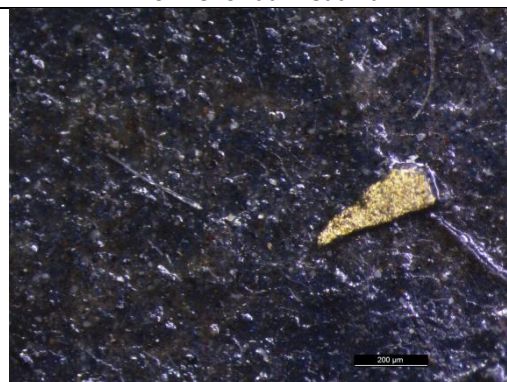
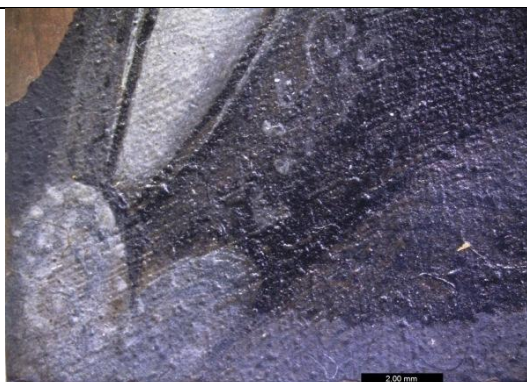


Pormenor do cinto

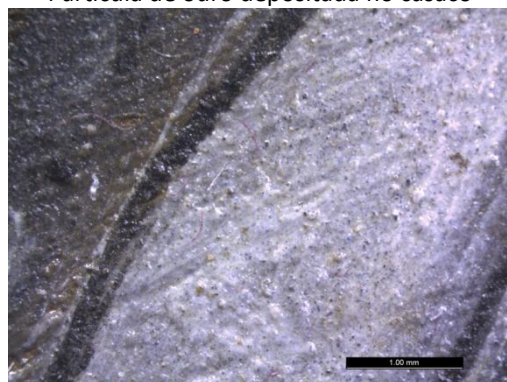
Tabela 1 / ME5 (continuação)



Pormenor da Medalha



Partícula de ouro depositada no casaco



Manga do casaco

3. 1. 1. 2. Retrato miniatura ME7

Com base nas observações realizadas a olho nu e conforme documentado fotograficamente (Figura 15A do Apêndice II) esta peça também se encontra num bom estado de conservação, não apresentando lacunas extensas ou muitas lacunas pequenas distribuídas na camada cromática. A presença de produtos de alteração do cobre também não é muito óbvia. As fotografias com luz rasante e com luz ultravioleta



(Figuras 15A(C) e 15A(D) do Apêndice II) evidenciam e dão suporte a estas observações, destacando-se também nesta pintura, a presença de uma camada de verniz distribuída sobre a maior parte da camada cromática (tal como a miniatura anterior, a camada de verniz terá sido colocada quando a peça estava emoldurada). As fotografias com filtro de IV e a reflectografia de IV (Figuras 15A(E) e 15A(F) do Apêndice II) não revelam qualquer indício de ter existido um desenho subjacente.

As imagens recolhidas com o estéreo microscópio oferecem uma perspetiva melhorada dos pormenores deste retrato de dama (Tabela 4A do Apêndice II). Através destas, observam-se pequenas partículas douradas distribuídas pela superfície de toda a peça. Também se nota que as sombras foram delineadas com cinzentos e que existe um contorno do queixo e do pescoço salientados com um traço a vermelho. No canto dos olhos observa-se um aglomerado vermelho. Este aglomerado vermelho não é exclusivo desta peça, podendo-se observar em outros retratos da coleção (ver adiante) como é o caso dos retratos ME19, ME23, ME637, ME837 e ME838. O rendilhado da gola branca do vestido desta dama, como se verá, também é semelhante às golas rendilhadas apresentadas em outros retratos da coleção. Este tipo de gola seria comum no vestuário do século XVII. Pode-se ainda observar que o bordado amarelo foi pintado por cima do vestido. Um pormenor a sublinhar prende-se com a área da mão, em que a zona usada para a pintar foi aparentemente reservada e delineada. Em algumas imagens nota-se também que existem áreas da camada cromática com microfissuras, com se a tinta tivesse estalado (e.g., carnação da testa e em torno da boca da dama, conforme imagem na Tabela 4A do Apêndice II).

No que diz respeito ao suporte de cobre, sobretudo no que é possível observar no verso da miniatura (Figura 15A(B) do Apêndice II), pode-se observar que a alteração da superfície de cobre não é tão acentuada, como a da miniatura anterior. Há a destacar apenas a presença de áreas muito limitadas, que parecem ter resultado de processos de corrosão localizada. No geral e apesar da sua relativa antiguidade, o aspeto da superfície de cobre revela uma boa conservação da miniatura.

3. 1. 1. 3. Retrato miniatura ME8

As observações realizadas a olho nu e todas as fotografias obtidas sob luz normal, rasante ou UV (Figuras 16A(A), 16A(B), 16A(C) e 16A(D) do Apêndice II) desta peça permitem afirmar que o seu estado de conservação geral é excelente. À exceção de um risco na camada cromática (à direita), não é evidente nesta, qualquer lacuna ou a presença de produtos de alteração do cobre. Em todas estas fotografias também se nota a presença de uma camada de verniz sobre a maioria da camada cromática, que terá sido colocada nas mesmas condições das duas miniaturas anteriores.



As fotografias com filtro de IV e a refletrografia de IV (Figuras 16A(E), 16A(F) 16A(G) e 16A(D), respetivamente, do Apêndice II) não revelam qualquer indício de ter existido um desenho subjacente na conceção do retrato, mas permitem vislumbrar de um modo acentuado uma inscrição no verso da miniatura. Esta inscrição, realizada sobre uma superfície de cobre que se mantém bem conservada, é aquela que identifica o individuo retratado na própria miniatura (Figura 7).

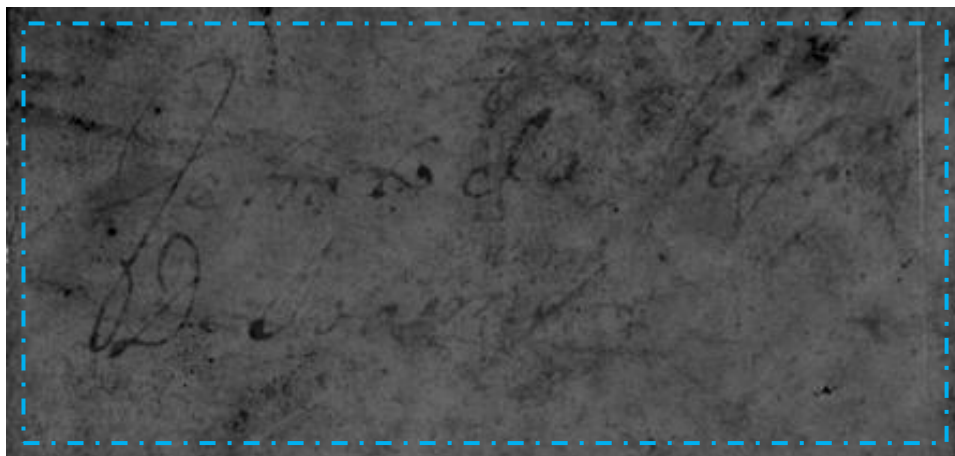


Figura 7. Fotografia com filtro do IV, destaque da frase escrita no verso da miniatura: "retrato da Infanta D. Joanna".

As imagens recolhidas com o estéreo microscópio salientam bem a minúcia e a beleza dos pormenores representados nesta pintura (Tabela 5A do Apêndice II). Um destes pormenores é o pássaro representado na mão direita. Outro pormenor é o da composição do bordado amarelo do vestido, que foi realizado com pó de ouro e que pode explicar a presença das partículas douradas por toda a peça. Neste retrato, tal

como no retrato da dama representada na miniatura ME7, a área das mãos aparentemente também foram reservadas e delineadas, antes de serem pintadas. Em algumas destas imagens notam-se ainda zonas de empastamento de tinta (como na carnação da testa, que aparenta ter uma camada mais espessa de tinta) e aquilo que parecem uns laivos esbranquiçados muito ténues distribuídos sobre a face e os cabelos da menina.

No verso da miniatura, para além do bom estado de conservação geral da superfície de cobre, observa-se uma pequena particularidade, que consiste numa marca vertical de medição produzida possivelmente para fazer o corte da placa de cobre.

3. 1. 1. 4. Retrato miniatura ME11

Inegavelmente, é fácil atestar que esta peça se encontra num estado de degradação muito avançado (ver Figuras 17A(A) e 17A(B) do Apêndice II). Além de deformações bem visíveis no suporte de cobre, apresenta uma grande quantidade de lacunas na camada cromática. Em várias zonas da sua frente e verso são também evidentes aglomerados esverdeados, resultantes da corrosão localizada e ativa do suporte de cobre. Sublinhe-se que esta peça foi escolhida para estudo, por poder ser um boa referência física e temporal na investigação de processos de corrosão que podem estar, ou podem vir a afetar as outras peças da coleção. Naturalmente, que o elevado estado de degradação da peça e o destacamento latente da camada de tinta, em algumas zonas, abrem também caminho à possibilidade de se recolherem microamostras para análise, sem prejuízo para a qualidade geral da peça.



Como se pode comprovar na fotografia com luz ultravioleta (Figura 17A(E) do Apêndice II), este retrato não possui uma camada de verniz, uma vez que não é visível uma camada fluorescente esverdeada indicadora da sua presença.

Nas imagens recolhidas com o estéreo microscópio (Tabela 6A do Apêndice II) destacam-se principalmente as várias zonas esverdeadas de corrosão (em que o grau de alteração química do cobre é muito acentuado, com a formação de produtos polvorentos) e o destacamento da camada de tinta, que parece em progressão.

3. 1. 1. 5. Retratos miniatura ME20

Esta peça apresenta um bom estado de conservação (Figuras 18A(A) e 18A(B) do Apêndice II), no entanto podem-se observar vários repintes dos dois lados. Quando se observa a pintura com um certa inclinação, transversalmente, é possível observar sulcos onde a pintura foi repintada. Podem-se observar as lacunas preenchidas na camada cromática em ambas as pinturas. Também é possível observar uma camada muito espessa de verniz em ambos os lados (Figuras 18A(E) e 18A(F) do Apêndice II). As fotografias com filtro IV e de refletografia de IV (Figuras 18A(G), 18A(H), 18A(I) e 18A(J), respetivamente, do Apêndice II), apresentadas para memória futura, não revelam indícios de utilização de desenho subjacente ou de outras marcas com especial importância.



As imagens recolhidas com o estéreo microscópio destes retratos permitem-nos destacar alguns pormenores interessantes destas pinturas (Tabela 7A do Apêndice II). No caso do retrato de D. João IV, as narinas são preenchidas com uma tinta de cor vermelha. Na ponta do nariz de D. João IV observam-se umas partículas douradas que parecem pó de ouro. As sombras na testa são produzidas com cinzentos, mas quando se passa para o pescoço a sombra é castanha alaranjada. Na zona dos olhos e testa a camada de carnação é muito fina e transparente, conseguindo-se observar por baixo o alaranjado do suporte de cobre. Alguns dos retoques introduzidos na pintura são claramente identificados em áreas bem definidas. No caso do retrato de S. João Baptista, observa-se que a auréola e a vara foram primeiramente desenhadas com um pigmento amarelo e só depois foi colocado o pó de ouro. Destaca-se o pormenor do esgrafitado para representar o pelo do cordeiro. Em algumas zonas são visíveis fissuras na camada cromática.

3. 1. 1. 6. Retratos miniatura ME21

Neste conjunto de dois retratos observa-se que um deles apresenta um estado de conservação relativamente bom e superior ao outro. O retrato da dama com o fundo azul encontra-se claramente num melhor estado de conservação, uma vez que a sua camada cromática apresenta um aspeto muito menos descorado e menos lacunas do que o retrato da dama com moldura. Em ambas as miniaturas, não são muito evidentes produtos de alteração do cobre a não ser no verso não pintado da miniatura ME21 e, claro, a pátina normal de um cobre antigo (Figuras 19A do Apêndice II). A moldura em ferro, que compõe o retrato mais degradado, apresenta-se no entanto bastante corroída.



Estes retratos aparentemente não possuem uma camada de verniz (Figuras 19A(G) e 19A(H) do Apêndice II). As fotografias com filtro IV e de refletografia de IV (Figuras 19A(I), 19A(J), 19A(L) e 19A(M), respetivamente, do Apêndice II), apresentadas sobretudo para memória futura, não revelam indícios de utilização de desenho subjacente ou de outras marcas com especial importância.

As imagens recolhidas com o estéreo microscópio destacam a minúcia e a complexidade cromática de alguns pormenores, sobretudo na composição do retrato em melhor estado de conservação, e a degradação da camada cromática no outro retrato (Tabela 8A do Apêndice II).

3. 1. 1. 7. Retrato miniatura ME23 e pintura no verso

Salvo algumas lacunas, que são claramente visíveis em ambas as pinturas (Figuras 20A(A) e 20A(B) do Apêndice II), esta peça encontra-se num bom estado de conservação, o que é comprovado pela ausência de produtos de corrosão do suporte de cobre (para além da pátina normal).



Através da fotografia com luz ultravioleta é possível observar que apenas o retrato do Senhor Francisco apresenta uma camada fluorescente esverdeada não uniforme, indicadora da presença de uma camada de verniz colocada quando a peça estava emoldurada (Figuras 20A(E) e 20A(F) do Apêndice II).

A fotografia com filtro do IV e, em particular, a imagem da reflectografia de IV (Figuras 20A(G), 20A(H), 20A(I) e 20A(J), respetivamente, do Apêndice II) revelam um pormenor muito interessante no retrato do Senhor Francisco, que até então se encontrava dissimulado na pintura: a presença de um brasão português no fundo claro do retrato (Figura 7). Na fotografia normal e com luz rasante, este corresponde a uma marca difusa de coloração vermelha no fundo esverdeado claro. Uma das possíveis explicações para a presença deste brasão pode ser a sua utilização como carimbo colocado pela casa de Bragança aquando da aquisição da peça, de modo a indicar a propriedade da mesma.



Figura 8. Pormenor do brasão que ficou evidenciado na reflectografia de IV.

Entretanto, através das imagens recolhidas com o estéreo microscópio, são evidenciados os numerosos e variados pormenores excepcionais destas duas pinturas complexas (Tabela 9A do Apêndice II). No retrato do Senhor Francisco observam-se na composição do seu rosto sombras que foram delineadas com castanhos, enquanto a carúncula lacrimal dos olhos é constituída por um aglomerado vermelho, tal como em outros retratos aqui estudados. A área reservada para a gola branca foi previamente delimitada, usando-se aparentemente na produção da gola a técnica do esgrafitado. Esta consiste em pintar a área em causa com tinta da referida cor e em remover a tinta ainda húmida em locais específicos com um bisturi, de modo a conseguir o efeito desejado. A utilização desta técnica neste retrato parece ter paralelo com o pormenor do esgrafitado utilizado para representar a pele do cordeiro do retrato de S. João

Baptista (ME20). Em certa medida, o uso da técnica é uma peculiaridade destas pinturas, uma vez que não é uma técnica comumente encontrada. Ainda na área da gola e sob a camada policromada são facilmente perceptíveis riscos relativamente profundos no suporte de cobre, cuja origem está muito provavelmente relacionada com o processo de preparação da superfície metálica para pintura a óleo (como já foi referido, estes riscos promoveriam uma melhor adesão das camadas preparatórias da pintura).

Por toda a superfície do retrato do Senhor Francisco, e também na pintura da caveira, são ainda observáveis pequenas partículas douradas. Na verdade, com base na presença do motivo oval dourado de contornos bem definidos em torno do retrato, das suas inscrições douradas e da existência na coleção de uma miniatura muito semelhante folheada a ouro (a ME639), pensava-se no início deste trabalho de investigação que haveria uma folha de ouro sob a pintura, cuja tinta tinha sido raspada nessas zonas de modo a produzir os dourados. A disseminação de pequenos pontos dourados pela superfície sugeria ao mesmo tempo, a presença de lacunas pontuais na camada de tinta. No entanto, como será demonstrado adiante, veio a descobrir-se que todos os apontamentos de ouro (em ambas as pinturas da ME23) resultavam da aplicação de uma tinta de ouro por cima da camada cromática.

No fundo esverdeado do retrato, para além da presença do tal brasão português, é ainda digna de nota a presença de uma impressão digital, talvez do pintor. Esta aplicação denominada *priming*, feita com o polegar ou com a palma da mão, pode ser observada num grande número de pinturas. Isto é por exemplo mencionado num tratado francês por Pernety, em 1757: “... *one primes [copper sheets] with a layer of oil paint, which serves as a base for working. One gives it two or three of these layers, and when the last one is still tacky, one rubs it everywhere with the Palm of the hand to give a tooth (grain) that accepts the paint more readily*” (Horovitz, 1999).

Entretanto, quanto à pintura com a caveira, composta apenas por uma camada policromada aparentemente sem camada de verniz, pode observar-se que todas as inscrições, motivos e pormenores dourados foram efetivamente realizadas com tinta de ouro. A banda de cor vermelha, com a inscrição dourada em latim, foi pintada por

cima do céu azul, enquanto a área da caveira parece ter sido previamente reservada, evitando-se a sua representação por cima do céu azul. Na própria frente da caveira é possível observar-se um destacamento de uma película superficial, com um aspeto semelhante a escamas.

3. 1. 1. 8. Retratos miniatura ME461

Esta peça encontra-se marcadamente num avançado estado de degradação. Tanto na sua frente como no verso apresenta uma grande quantidade de lacunas na



camada cromática, sendo possível observar também várias zonas com aglomerados esverdeados e negros resultantes da corrosão do suporte de cobre (Figuras 21A(A) e 21A(B) do Apêndice II). No entanto, uma das marcas mais evidentes é a deformação física na chapa de cobre (ao meio, uma marca de dobra, no sentido transversal), resultante possivelmente de uma ação mecânica de flexão. Esta ação provocou, para além de deformação no suporte, uma grande falha na camada cromática. Nos cantos também se encontram deformações do suporte de cobre.

Tal como a miniatura ME11, esta peça foi escolhida com o propósito de estudar e identificar os produtos de degradação presentes e de tentar entender os processos que estiveram por detrás da sua formação. Através deste conhecimento poder-se-á perceber se as outras peças da mesma coleção estiveram ou estão sujeitas a um contexto de deterioração semelhante, ou o que pode ser feito para evitar a reprodução desses fenómenos de degradação nas peças bem conservadas. A questão que se prende com a possibilidade de realizar uma microamostragem com efeitos irrelevantes nesta peça também foi considerada.

Estes dois retratos não possuem uma camada de verniz, uma vez que na fotografia com luz ultravioleta (Figuras 21A(E) e 21A(F) do Apêndice II) não é observável a camada fluorescente esverdeada que se encontra em outras peças (como na ME7 ou ME8). As fotografias com filtro de IV e refletografia de IV foram também realizadas, mas como não acrescentam nenhuma informação digna de nota e a degradação das pinturas é muito acentuada, estas não são apresentadas.

Nas imagens recolhidas com o estéreo microscópio evidenciam-se os numerosos e variados efeitos de degradação das duas pinturas, destacando-se principalmente as áreas de corrosão e pontos de levantamento da camada de tinta. (Tabela 10A do Apêndice II).

3. 1. 1. 9. Retrato miniatura ME637

Esta peça encontra-se num estado de conservação muito bom, uma vez que apresenta poucas lacunas de dimensão muito reduzida na camada cromática (Figura 22A(A) do Apêndice II). Apenas no seu verso são visíveis alguns produtos esverdeados de alteração do cobre, em zonas relativamente delimitadas (Figura 22A(B) do Apêndice II). Uma curiosidade que sobressai nesta parte da peça são as marcas mais ou menos concêntricas, que parecem ter sido provocadas por marteladas. Como foi referido na revisão bibliográfica, esta era uma prática comum na preparação da chapa de cobre (serviria por exemplo, para atenuar ou eliminar efeitos de ondulação na chapa).



Na fotografia com luz ultravioleta (Figura 22A(D) do Apêndice II) é visível uma camada fluorescente esverdeada não uniforme que corresponde à camada de verniz. Esta terá sido colocada com a peça já dentro da moldura. Observam-se ainda algumas manchas escuras por toda a pintura, que representam pontos na pintura que terão sido repintados. Aliás, quando se observa a pintura com um certa inclinação, transversalmente, é possível observar sulcos onde a pintura foi repintada. Um exemplo deste tipo de mancha, que corresponde a uma zona de repinte, pode ser observado na testa da dama, por cima do seu olho esquerdo (mancha de aspeto púrpura escuro). No vestido é visível uma lacuna preenchida com massa. As imagens recolhidas com o estéreo microscópio dão suporte a algumas destas observações (Tabela 11A do Apêndice II). Nestas pode-se notar também que a zona para pintar a mão terá sido previamente reservada e que os traços largos, de matiz esverdeada, no toucado da dama são compostos de partículas de pigmentos amarelos e azuis. Pela qualidade extraordinária do retrato e para memória futura apresentam-se também em Apêndice, as respetivas fotografias com filtro de IV e refletografia de IV (Figuras 22A(E) e 22A(F), respetivamente, do Apêndice II).

3. 1. 1. 10. Retrato miniatura ME639

Esta peça encontra-se num estado de conservação relativamente bom. Sem comprometer muito a qualidade geral do retrato da dama, apresenta algumas lacunas na



camada cromática. No verso da peça, a folha de ouro também revela lacunas, que não são tão extensas quanto as da parte da frente. A presença de produtos de alteração do cobre é pontual (Figuras 23A(A) e 23A(B) do Apêndice II). Os cantos da peça apresentam algumas deformações plásticas e no centro existe uma perfuração no suporte, feita possivelmente para fixar ou pendurar a peça.

Na fotografia com luz ultravioleta, é visível uma camada fluorescente esverdeada não uniforme que corresponde a uma camada de verniz, colocada com a peça emoldurada. Aparentemente, não se observam zonas de repinte (Figura 23A(D) do Apêndice II).

As imagens estéreo microscópicas mostram os pormenores deste retrato de dama e da folha de ouro sobre o suporte de cobre (Tabela 12A do Apêndice II). Nestas pode-se observar que: existem pequenas partículas douradas a formarem alguns elementos importantes da pintura (como a cercadura oval dourada) e distribuídas erraticamente pela superfície do retrato; as sombras no rosto foram delineadas com castanhos; o colar negro foi pintado por cima da carnação; as camadas de tinta são muito fluidas e finas, havendo empastamento no cabelo; a camada de verniz de proteção encontra-se alterada e amarelecida; nas bochechas da dama existe uma veladura. Refira-se que, por vezes, os pintores estendem sobre a última camada de tinta uma camada fina transparente (ou translúcida) colorida, rica em aglutinante e pobre em pigmentos, a que se dá o nome de “veladura”, cujo objetivo consiste em alterar a cor da camada sobre a qual é aplicada. Nestas imagens saliente-se ainda que existem marcas de riscamento da superfície de cobre, utilizadas para promover as camadas preparatória da pintura. Neste retrato existe também uma âncora (já muito esbatida e enfeitada com pó de ouro) pendurada no vestido da dama, muito semelhante à âncora que se encontra no retrato do Senhor Francisco de Coimans (ME23). Pensa-se que o retrato ME23 e o ME639 sejam de um casal.

No verso, sobre o suporte de cobre encontra-se uma folha de ouro, o que é muito raro de encontrar. Esta pode ter sido usada para ser posteriormente policromada ou apenas como elemento de enriquecimento da peça. Em qualquer dos casos, a folha de ouro pode ter servido como barreira de proteção entre o meio ambiente e o suporte de cobre.

De modo a salientar alguns aspetos particulares do retrato (como o efeito de transparência dos tecidos brancos) e para memória futura apresentam-se também em Apêndice, as respetivas fotografias com filtro de IV e refletografia de IV (Figuras 23A(E) e 23A(F), respetivamente, do Apêndice II).

3. 1. 1. 11. Retrato miniatura ME837

Esta peça encontra-se muito restaurada, observando-se antigas lacunas preenchidas com tintas de cor que diferem do tom original. No retrato e no seu verso são visíveis, em áreas delimitadas, alguns produtos de alteração do cobre que possuem uma cor esverdeada (Figuras 24A(A) e 24A(B) do Apêndice II). No verso, algumas das áreas apresentam uma corrosão acentuada, sendo as deformações físicas nesta face também relevantes.



Na fotografia com luz ultravioleta é visível uma camada fluorescente esverdeada não uniforme que corresponde à camada de verniz (Figura 24A(E) do Apêndice II). Tal como com outras peças da coleção, esta terá sido colocada com a peça já dentro da moldura. Nesta fotografia evidenciam-se também muitas manchas escuras por toda a pintura que representam pontos na pintura que foram repintados. Quando se observa a pintura com um certa inclinação, transversalmente, é possível observar sulcos onde a pintura foi repintada. Uma das zonas que foi muito repintada é a zona da gola do vestido.

Nesta peça encontram-se duas áreas com inscrições de tipo diferente, uma na frente e outra no verso. A primeira inscrição, no lado do retrato da dama, tornou-se apenas evidente depois de se terem realizado as fotografias com filtro de IV (Figura 24A(F) do Apêndice II) e, em especial, através da refletografia de IV (Figura 9 ou Figura 24A(H) do Apêndice II). A inscrição, em latim, consiste no conjunto de palavras bem separadas “AETATIS.....SUAE” (a primeira à esquerda e a segunda à direita do retrato),

cujo significado é “à idade de”. Esta inscrição é comum em retratos e pedras tumulares da época. Às vezes a inscrição era precedida da palavra “anno” (i.e., “anno aetatis suae” ou ainda “AAS”), significando “no ano de sua idade”, ou encurtada para apenas “aetatis”, “aetat” ou “aet.”. Em qualquer dos casos, apareceria um número que traduziria a idade do indivíduo e às vezes o ano civil (por exemplo, “Anno 1629 Aetatis Suae 46” significaria “no ano de 1629 à idade de 46”). Infelizmente, devido à deterioração e perda da camada cromática, não é possível vislumbrar neste retrato nenhum número indicador destes dados. A inscrição, no verso do retrato, também se tornou parcialmente legível depois de se terem realizado as fotografias com filtro de IV (Figura 24A(G) do Apêndice II) e, em especial, a refletografia de IV (Figura 10) ou Figura 24A(I) do Apêndice II). Da inscrição é possível ler “Meu senhor, Miguel Roiz Roiz...”.

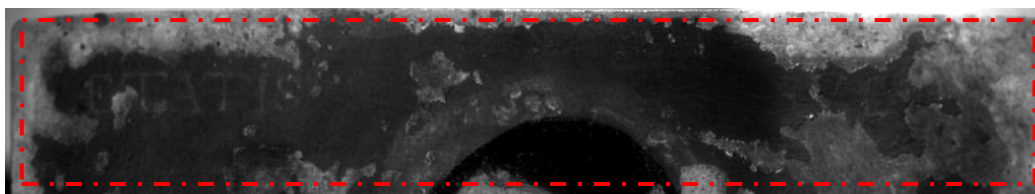


Figura 9. Pormenor da inscrição no retrato de dama ME837: AETATIS SUAE.



Figura 10. Imagem da reflectografia de IV realçada da inscrição do verso em que se consegue ler: “Meu senhor, Miguel Roiz Roiz”.

3. 1. 1. 12. Retrato miniatura ME838

Tal como a peça anterior, esta peça encontra-se igualmente muito restaurada. Nesta observam-se também lacunas preenchidas com tintas de cor que diferem muito do tom original e repintes em várias zonas, como na carnação do rosto, pescoço, bordado do vestido, próprio vestido, mão e por todo o fundo escuro. As duas flores que enfeitam o cabelo são diferentes no centro, pois a da direita possui um centro vermelho e a da esquerda não (Figuras 25A(A) e 25A(B) do Apêndice II). No verso do retrato são visíveis alguns produtos de alteração do cobre, havendo poucas deformações físicas.



A presença de uma camada de verniz, numa área que exclui normalmente o emolduramento, é perfeitamente visível através das fotografias com luz normal e com luz rasante, e confirmada através da fotografia com luz ultravioleta (Figura 25A(D) do Apêndice II). Nesta última fotografia são visíveis também muitas manchas escuras por toda a pintura, que representam pontos repintados. Uma das zonas que foi extensamente repintada é a zona da gola do vestido. As próprias fotografias com filtro de IV e refletografia de IV (Figuras 25A(E), 25A(F) e 25A(G), respetivamente, do Apêndice II) permitem a observação e destaque destas intervenções. As imagens recolhidas com o estéreo microscópio ilustram alguns detalhes interessantes da composição do retrato (como os pormenores fisionómicos do rosto da dama), bem como os repintes realizados e marcas do tempo, tais como o aparecimento de fissuras na camada cromática (Tabela 14A do Apêndice II).

3. 1. 2. Retratos Miniatura do século XVIII

3. 1. 2. 1. Retrato miniatura ME9

Esta miniatura é a mais pequena da coleção em estudo. Encontra-se muito degradada, estando o retrato muito esbatido como se tivesse sofrido um processo abrasivo, e o suporte apresenta sinais de corrosão generalizada (Figuras 26A(A) e 26A(B) do Apêndice II). O efeito abrasivo é bem visível na fotografia com filtro de IV (Figura 26A(E) do Apêndice II) e nas imagens recolhidas com o estéreo microscópio (Tabela 25A do Apêndice II).



A fotografia com luz ultravioleta, não revela a presença de uma camada de verniz (Figura 26A(D) do Apêndice II).

3. 1. 2. 2. Retrato miniatura ME14

Esta peça encontra-se num estado de degradação considerável. Apresenta uma grande quantidade de lacunas na camada cromática e tanto na frente como no verso é possível observar várias zonas com aglomerados esverdeados e vermelhos-acastanhados resultantes da corrosão do suporte de cobre. A peça também apresenta uma fratura profunda no suporte de cobre (Figuras 27A(A) e 27A(B) do Apêndice II) e possui uma camada de verniz, conforme revela a fotografia com luz UV (Figura 27A(D) do Apêndice II).



Esta peça foi escolhida para estudo, pelos mesmos motivos que foram selecionadas as miniaturas ME11 e ME461 do século XVII.

As imagens recolhidas com o estéreo microscópio ilustram resumidamente alguns dos pormenores deste retrato (Tabela 16A do Apêndice II), onde se incluem os produtos de degradação do suporte de cobre.

3. 1. 2. 3. Retrato miniatura ME15

Esta peça, com um suporte de cobre muito delgado (0.42 mm) apresenta várias lacunas de dimensão considerável na camada cromática e algumas zonas com aglomerados esverdeados resultantes da corrosão do suporte de cobre (sobretudo no verso) (Figuras 28A(A) e 28A(B) do Apêndice II). A sua camada cromática de composição muito colorida e rica em pormenores não possui qualquer camada de verniz ou repintes (Figuras 28A(D) do Apêndice II).



As fotografias com filtro de IV e refletografia de IV não denotam a presença de desenho subjacente ou de outras marcas extraordinárias (Figuras 28A(E) e 28A(F) do Apêndice II). Por seu lado, as imagens estéreo microscópicas mostram alguns pormenores da composição do retrato e do suporte de cobre e os vários problemas de deterioração que a superfície da pintura apresenta (Tabela 17A do Apêndice II). Entre os pormenores destaca-se a notável qualidade de representação dos traços

fisionómicos e ornamentos. No rosto, ao nível dos olhos, são visíveis dois sinais que parecem terem sido pintados com tinta negra e depois cobertos pela camada da carnação. Quanto aos problemas de deterioração salientam-se: a presença de muitos pontos negros por toda a pintura, sendo possivelmente focos iniciais de corrosão; as fissuras e lacunas mais ou menos acentuadas em várias áreas da camada cromática; e o desenvolvimento de fenómenos de corrosão nessas zonas de lacuna. As marcas de riscos realizadas no suporte de cobre, características neste tipo de pintura, também se notam em zonas onde houve perda integral da camada de tinta. Na parte de trás, no canto superior direito, observa-se uma amolgadela no suporte.

3. 1. 2. 4. Retrato miniatura ME19

No geral, esta peça apresenta um estado de conservação muito bom, apresentando aparentemente apenas algumas falhas na camada cromática das extremidades e um suporte de cobre razoavelmente inalterado (Figuras 29A(A) e 29A(B) do Apêndice II). No entanto, através das imagens estéreo microscópicas (Tabela 18A do Apêndice II) é possível observar muitas bolhas minúsculas sob a camada de tinta e por toda a pintura, que parecem ser focos iniciais de corrosão intersticial. Nesta pintura não são visíveis fissuras na camada de tinta.



Tal como o retrato anterior, a sua camada cromática, também de composição muito colorida e rica em pormenores (Tabela 18A do Apêndice II), não possui qualquer camada de verniz ou repintes (Figuras 29A(D) do Apêndice II). Tal como a totalidade das miniaturas aqui estudadas, nesta também não se encontra a presença de desenho subjacente, evidenciando-se apenas um risco impróprio na zona do pescoço (Figuras 29A(E) e 29A(F) do Apêndice II).

3. 2. Exames de Ponto

Como facilmente se admitirá até aqui, cada um dos retratos miniatura é composto por uma variedade de materiais, que incluem o suporte de cobre, pigmentos inorgânicos e orgânicos (associados ou não a cargas), aglutinantes, verniz e produtos de alteração. Atendendo a que a maioria destes materiais se encontra na forma de partículas de dimensões micrométricas e distribuído em áreas extremamente reduzidas das pinturas, conforme foi descrito nos exames de área, a sua análise e identificação foi realizada utilizando as seguintes técnicas de investigação microanalítica: SEM-EDS, μ -Raman, μ -ATR-FTIR, μ -XRD, LC-DAD-MS, Py-GC-MS e VIM. A análise elementar do suporte de cobre, sobretudo em áreas em que a superfície de cobre não estava coberta por outros materiais (como o verso da maioria das miniaturas) e possuía uma dimensão $> 10 \times 10 \text{ mm}^2$ foi efetuada maioritariamente por pXRF. Em áreas de dimensão mais reduzida realizou-se complementarmente a análise por SEM-EDS.

Os dados obtidos neste estudo são apresentados de forma sistemática considerando o suporte de cobre sem camada cromática, os pigmentos inorgânicos e orgânicos (dispostos por cores), os aglutinantes, o verniz, e os produtos de alteração (da camada pictórica e do próprio suporte).

3. 2. 1. Suporte de cobre

Todos os suportes de cobre dos retratos sem qualquer pintura ou outro de tipo de cobertura no verso foram analisados por pXRF e quando necessário, por SEM-EDS e μ -XRD. O suporte daquelas peças que não cumpriam esses requisitos (como é o caso das miniaturas ME20, ME23 e ME639) foi analisado apenas por SEM-EDS. Naturalmente, que na análise da superfície destes cobres antigos há que considerar a presença da pátina natural, à base de cuprite.

Em parte, a metodologia aqui seguida foi determinada pela rapidez de análise elevada que o equipamento portátil de XRF permitia. Com este foi possível analisar o verso não pintado das miniaturas de um modo suficientemente completo e muito mais célere que a análise SEM-EDS possibilitava. Por outro lado, as limitações do pXRF na análise química elementar de superfícies de cobre com áreas muito reduzidas (com

área igual ou inferior à área de análise do equipamento) e com outros materiais nas zonas adjacentes (por exemplo, camada cromática) impediram o seu uso eficaz nas miniaturas ME20, ME23 e ME639. Nestes casos, conforme houve oportunidade de verificar, os espectros XRF eram mais complexos, porque evidenciavam não só a presença do cobre e de outros elementos minoritários do suporte, como também a presença de elementos constituintes das camadas preparatória e pictórica, ou em alguns casos, de produtos de degradação.

Entretanto, os resultados obtidos por pXRF (ver exemplo na Figura 11) mostraram que todos os suportes analisados possuem uma elevada percentagem de Cu na sua constituição, a qual varia entre 82.0 e 99.5% (Tabela 2). Muito longe de poderem ser considerados ligas de cobre, estes suportes contêm pequenas percentagens de outros elementos distribuídos na sua superfície, sendo que os mais relevantes são em regra: Pb, As, Ag e Fe (Figura 12). Não se sabe se estes são intrínsecos ao próprio cobre, ou se são impurezas acumuladas naturalmente ou devidas a algum tipo de ação mecânica abrasiva no suporte.

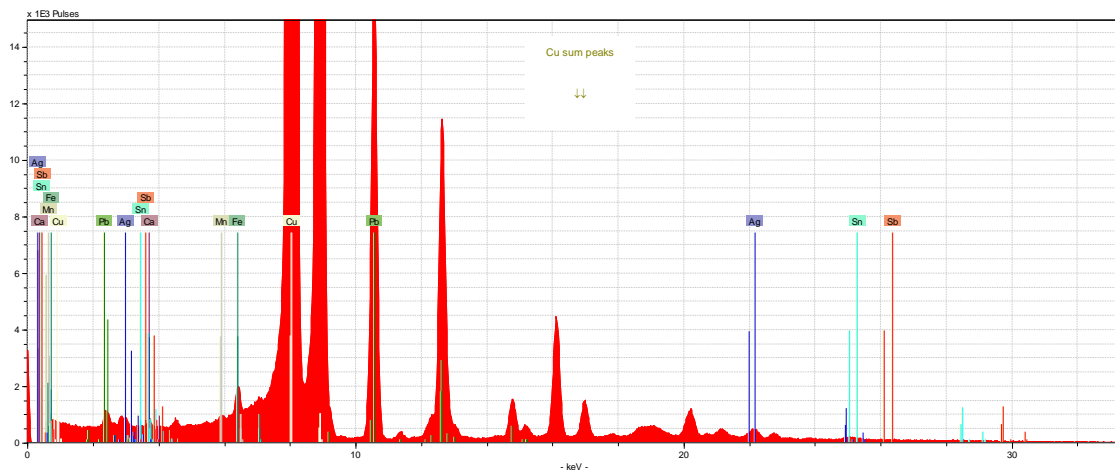


Figura 11. Espectro de XRF obtido, por exemplo, no verso da miniatura ME5.

Tabela 2. Percentagens mássicas de elementos químicos predominantes nos suportes de cobre de treze miniaturas. Resultados obtidos por pXRF, com base em dados de calibração empírica de cobre metálico (ficheiro CU1.CFZ) integrados no *software* S1PXRF (Bruker Nano GmbH).

Elementos e Linhas	Miniaturas												
	ME5	ME7	ME8	ME9	ME11	ME14	ME15	ME19	ME21	ME461*	ME637	ME837	ME838
MnKa1	0.036	0.014	0.014	0.011	0.012	0.009	0.013	0.009	0.011	0.013	0.010	0.009	0.014
FeKa1	0.050	0.028	0.015	0.013	0.019	0.017	0.041	0.030	0.075	0.110	0.013	0.025	0.020
NiKa1	-	0.043	0.180	0.060	-	0.074	-	0.408	0.112	0.036	0.079	0.091	0.350
ZnKa1	0.077	0.047	0.046	0.042	0.044	0.046	0.049	0.037	0.039	0.017	0.040	0.046	0.051
AsKa1	0.875	0.142	0.103	0.760	0.006	0.071	0.085	0.198	0.059	1.810	0.102	0.063	0.289
PbLb1	4.042	0.438	0.412	1.669	0.111	0.110	0.557	0.710	0.407	1.086	0.458	0.078	0.190
BiLb1	-	0.001	0.002	0.003	-0.001	0.007	0.003	-	0.002	-	0.001	0.005	-
AgKa1	0.199	0.120	0.074	0.050	0.106	0.072	0.167	0.064	0.058	0.073	0.059	0.048	0.065
SnKa1	0.107	0.079	0.114	0.062	0.065	0.084	0.080	0.065	0.058	0.101	0.056	0.205	0.125
SbKa1	0.035	0.214	0.201	0.135	0.005	0.286	0.022	0.058	0.337	0.294	0.440	0.141	0.371
CuKa1	92.577	98.822	98.757	98.942	99.598	99.214	98.925	97.903	98.844	82.112	98.926	99.145	98.125

* a análise química elemental da superfície de cobre da pintura ME461 foi possível devido às extensas lacunas da sua camada cromática

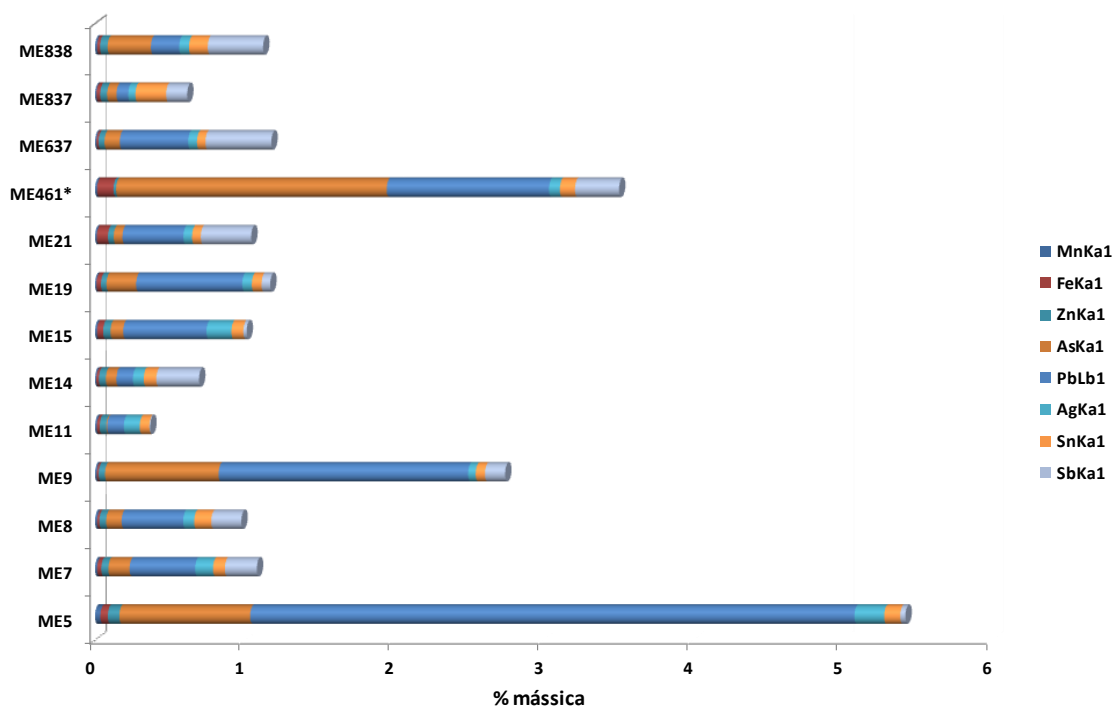


Figura 12. Percentagens mássicas relativas dos principais elementos químicos (excluindo o cobre) nos suportes de pintura analisados por pXRF.

No que diz respeito à elevada percentagem de cobre nos suportes, os resultados obtidos complementarmente por SEM-EDS corroboraram os resultados

obtidos por pXRF (ver Figura 13). Algumas diferenças encontradas entre as duas técnicas, nas percentagens relativas dos elementos, devem-se provavelmente à heterogeneidade da superfície de cobre (*cf.* micrografia na Figura 13) e à diferença na dimensão das áreas analisadas (muito menor na análise por SEM-EDS e por isso muito mais localizada e menos representativa em termos de composição química). Enquanto isso, a análise SEM-EDS dos suportes das miniaturas ME20, ME23 e ME639 também indicou uma composição química elementar semelhante aos suportes das outras miniaturas.

Um outro aspeto que importa ainda aqui salientar, é o facto das micrografias de SEM exporem claramente os vários riscos presentes nas superfícies dos suportes de cobre (*cf.* micrografia na Figura 13), que se acredita estarem relacionados com o método de preparação das próprias placas para pintura, já referido anteriormente.

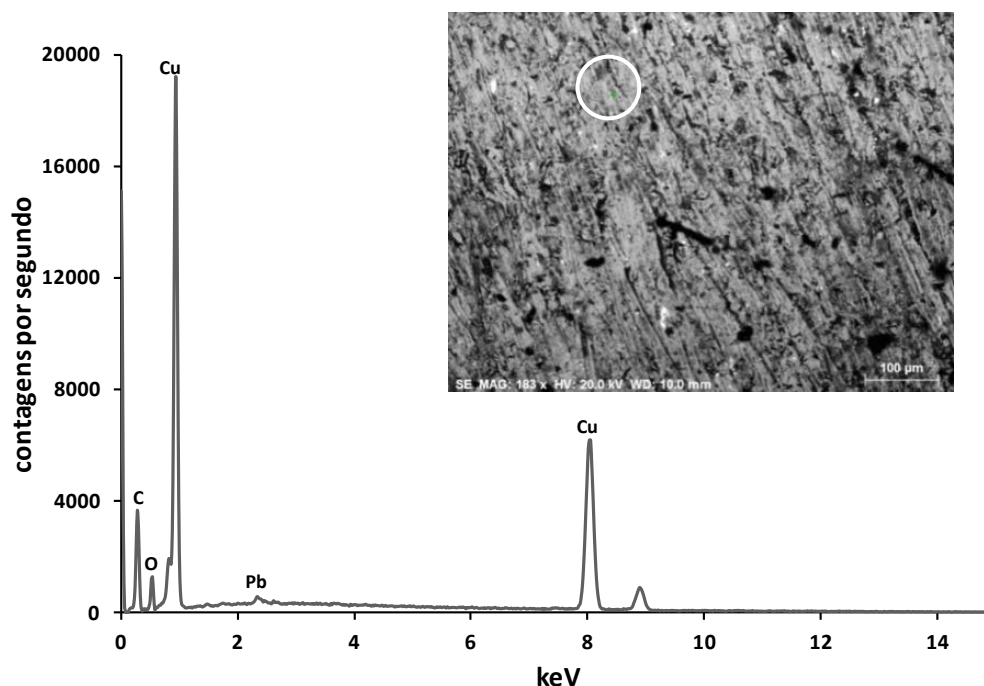


Figura 13. Espectro SEM-EDS de um ponto de análise no suporte de cobre da miniatura ME19 e micrografia com indicação do ponto analisado (ponto assinalado a verde no centro do círculo branco).

3. 2. 1. 1. Douramento do cobre com folha de ouro

Conforme ficou patente nos exames de área das dezasseis peças estudadas existem duas em especial, a ME23 e a ME639, que se destacam não só pela sua beleza,

mas também pela quantidade de zonas douradas que apresentam nas suas frentes e versos. Seja na forma de uma folha, como se observa no verso da peça ME639, ou na forma de pequenos motivos e contornos mais ou menos extensos pintados com uma tinta, como se nota no retrato da própria ME639 e em ambas as pinturas da ME23, estas zonas douradas sugeriam desde logo a presença do ouro, e por isso, o uso de técnicas de douramento na conceção destas peças. Na verdade, como já foi referido, a presença de uma folha de ouro no verso da miniatura ME639 e a possibilidade histórica de haver pinturas realizadas sobre folha de ouro criavam, no início deste trabalho, a expectativa de que as outras pinturas com motivos e contornos dourados pudessem ter sido realizadas sobre folha de ouro. Face a esta expectativa e incerteza, havia aqui uma primeira questão que urgia resolver e que consistia tão simplesmente em verificar essa possibilidade, utilizando as técnicas microanalíticas à nossa disposição. Entretanto, independentemente de esta possibilidade poder ou não ser verificada, a presença da folha de ouro no verso da miniatura ME639 constituía também, e por si só, uma excelente oportunidade de aprofundar o conhecimento científico acerca da técnica de douramento usada nessa altura pelos pintores. Especialmente, porque o douramento de placas de cobre com folha de ouro ter sido raramente realizado e os detalhes que envolviam o processo de douramento serem ainda hoje pouco conhecidos (Fairbanks, 1999; Wadum e Streeton, 2012).

Assim, começou-se por verificar em primeiro lugar a possibilidade de haver uma folha de ouro sob as pinturas. Quando se procedeu à análise das áreas pintadas sem dourados e sem qualquer lacuna, utilizando a SEM-EDS e mesmo a pXRF, observou-se desde logo que o ouro não era detetado e que isso não estava relacionado com qualquer efeito de atenuação da radiação, por parte da camada de tinta superior. Por exemplo, quando uma camada de tinta de óleo (com negro de carvão e ocre misturados) é colocada sobre uma folha de ouro de teste e depois é submetida à análise por pXRF nota-se que mesmo assim é possível detetar o ouro. Nas pinturas, a deteção do ouro só foi possível nas áreas com motivos dourados, como por exemplo, letras, faixas e pequenos apontamentos na roupa, tais como os botões em forma de caveira no Sr. Francisco de Coimans (ME23) ou na âncora pendurada no vestido da dama (ME639). De acordo com os respetivos exames de área, estes

resultados confirmaram que a tinta dourada utilizada era uma tinta de pó de ouro (conforme será abordado mais adiante, a propósito dos pigmentos) e que sob as camadas de tinta não foi usada folha de ouro.

De seguida, no sentido de estudar a folha de ouro e conhecer melhor os detalhes da técnica de douramento, realizou-se um estudo preliminar de várias áreas da folha de ouro, usando para isso a técnica de pXRF. Desta análise, aparte do próprio ouro e do cobre do suporte resultou a deteção de alguns elementos maioritários (Pb e Fe) e de outros elementos em menor proporção, tais como o Ca, Ag, Sn e Sb (Figura 14).

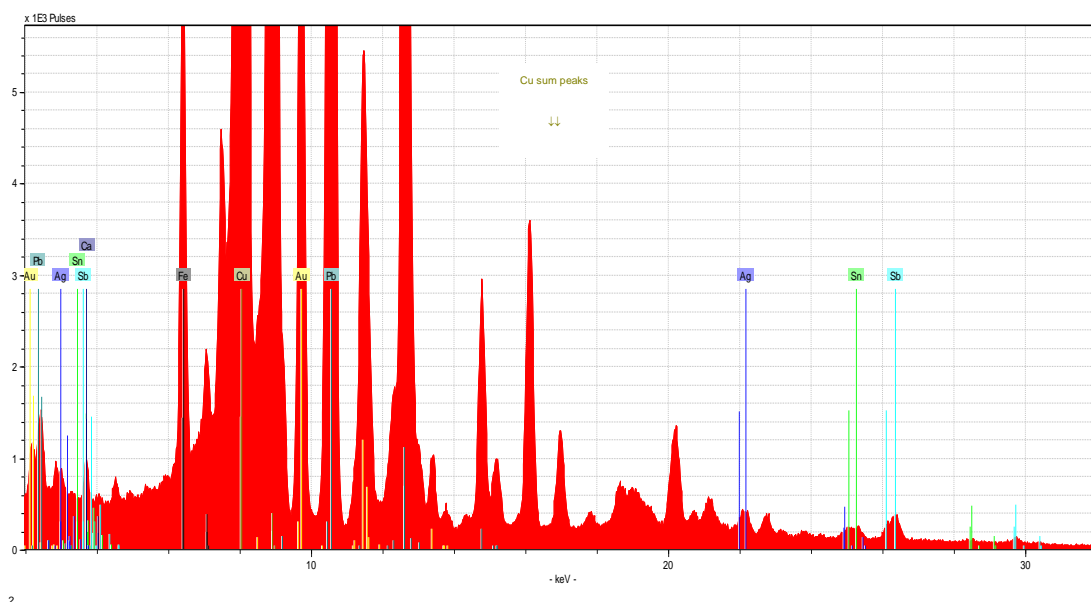


Figura 14. Espectro pXRF obtido na folha de ouro que reveste o verso da miniatura ME639.

À primeira vista, todos estes elementos podem constituir impurezas do ouro, especialmente a prata (Kinneberg *et al.*, 1998). No entanto, a presença dos elementos em maiores proporções (incluindo os elementos que são relativamente incomuns no ouro, tal como é o caso do cálcio) pode ter tido origem no uso de outros materiais no processo de douramento. Em particular, nos materiais que foram usados na preparação dos adesivos para fixar a folha de ouro ao suporte de cobre (por exemplo, a presença do Hg resultaria da técnica do douramento à chama, enquanto o Ca e Pb

das “preparações brancas”, e o Fe de algumas argilas) (Darque-Ceretti e Aucouturier, 2012; Sandu *et al.*, 2011).

Uma vez que o mercúrio não foi detetado na folha de ouro (tanto na análise por pXRF como por SEM-EDS), a possibilidade de que fora usada a técnica do douramento à chama foi excluída (Darque-Ceretti e Aucouturier, 2012; Sandu *et al.*, 2011). A deteção de Pb, Fe e Ca, por outro lado, sugere a possibilidade de ter sido usada uma técnica de douramento baseada numa camada de “preparação branca”, coberta por uma camada de adesivo à base de argilas ricas em ferro e de um composto orgânico, sobre a qual foi imobilizada a folha de ouro.

Para saber mais sobre a morfologia e a composição do arranjo folha de ouro/camada intermédia/suporte de cobre, procedeu-se à análise por SEM-EDS de uma zona de lacuna da folha de ouro (Figura 15 e Figura 16). Através desta análise, apesar de não ser completamente conclusiva no que diz respeito à avaliação da espessura da folha de ouro, estimou-se que a espessura desta não deve ser superior a duas centenas de nanómetro. Por outro lado, a análise SEM-EDS permitiu-nos confirmar que a folha de ouro possui alguma prata na sua composição e acima de tudo, permitiu-nos distinguir duas camadas intermédias, entre o suporte de cobre e a folha de ouro: uma camada sobre o cobre, em que estão presentes os elementos Pb e Ca; e uma camada acima desta e sob o ouro, com os elementos Fe e outros elementos leves, tais como, C, Al, Mg e Si (sendo estes últimos três elementos característicos das argilas). A presença de C nesta camada pode estar correlacionada com a presença de um material orgânico (usado na preparação do compósito argila rica em Fe/orgânico), provavelmente um adesivo orgânico usado para manter o ouro colado ao suporte de metal.

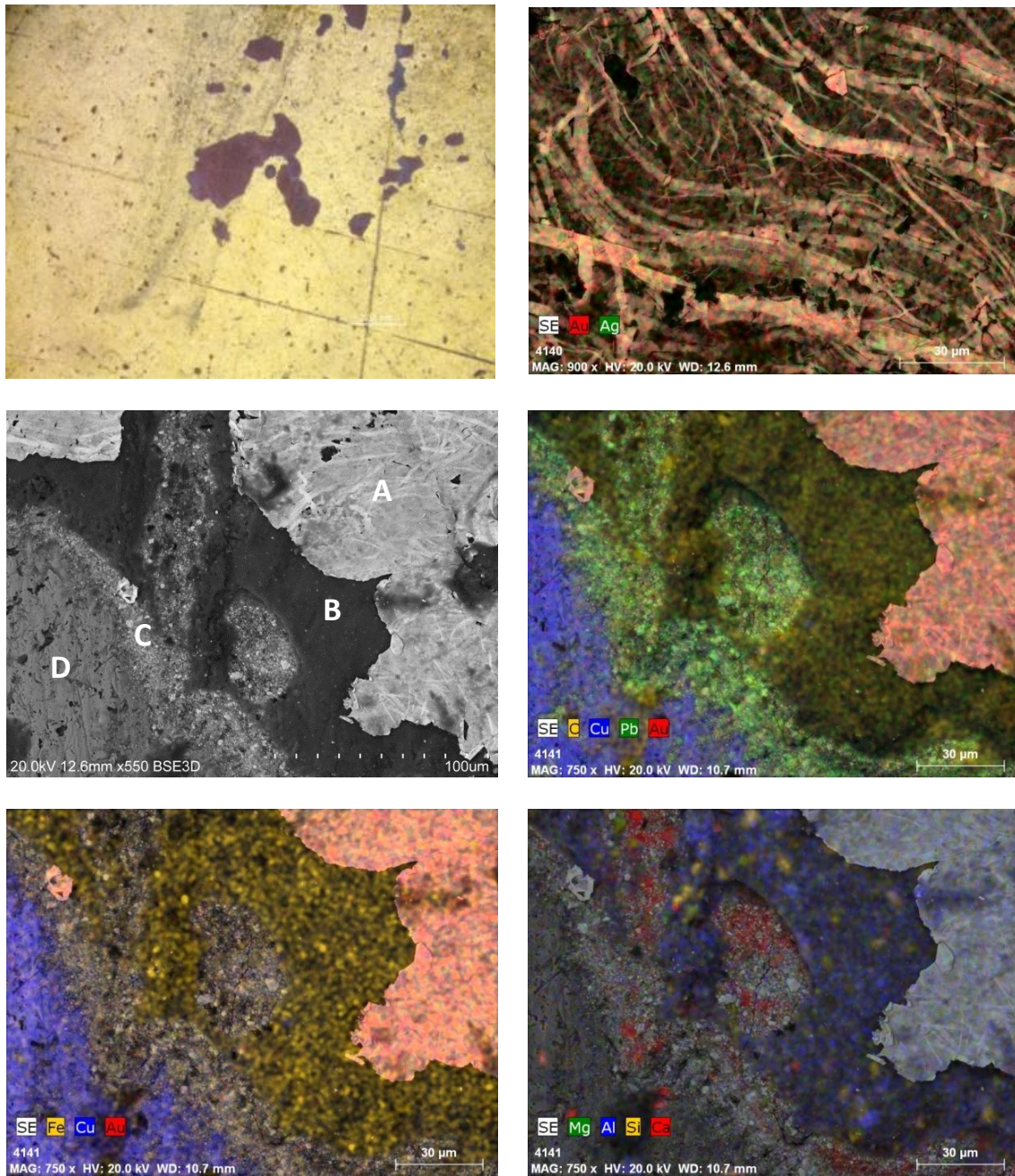
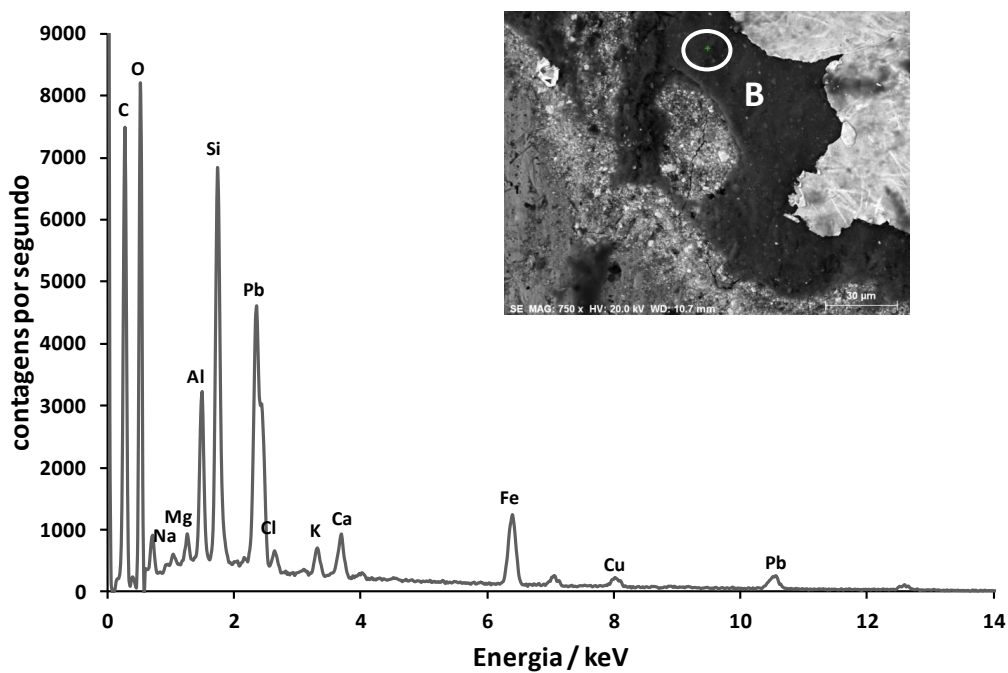
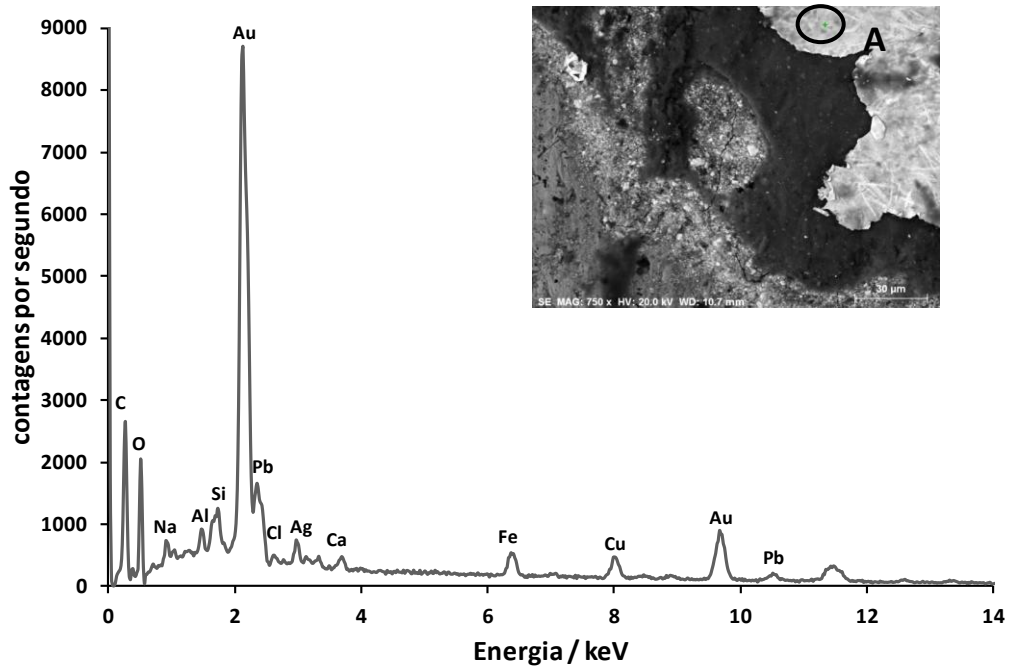


Figura 15. Análise SEM-EDS numa zona de lacuna da folha de ouro, no verso da miniatura ME639.



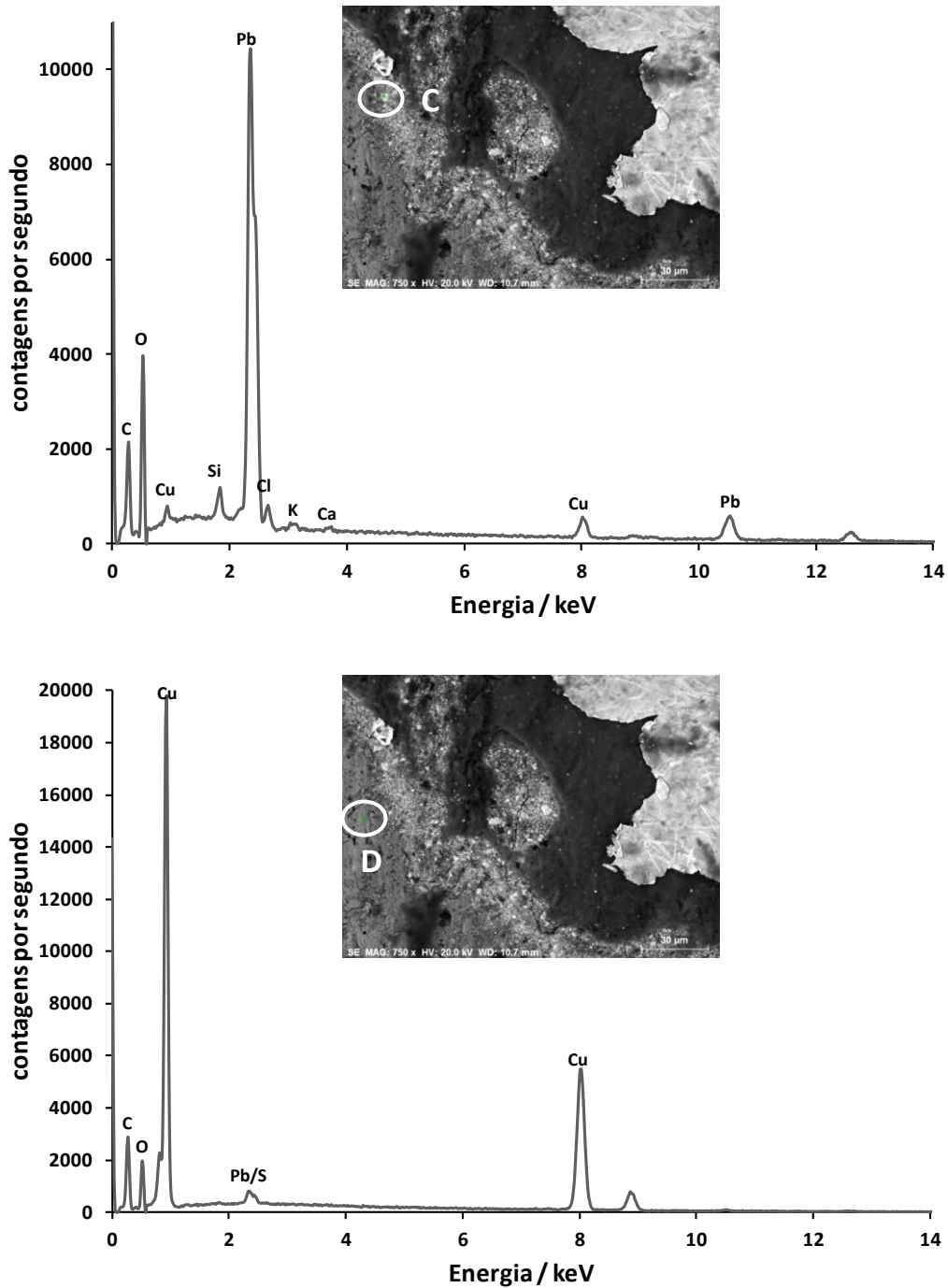


Figura 16. Análise pontual SEM-EDS, em 4 pontos diferentes (A, B, C, D), cada ponto correspondente a uma camada diferente, numa zona de lacuna da folha de ouro no verso da miniatura ME639.

De maneira a tentar identificar o adesivo orgânico desconhecido, de um modo não destrutivo, sem fazer qualquer amostragem, procedeu-se à análise das camadas intermédias com a técnica μ -FTIR-ATR. Os resultados obtidos sugerem a natureza

proteica do adesivo orgânico. A absorvância dos grupos metileno ($2924\text{--}2853\text{ cm}^{-1}$), a banda a 1648 cm^{-1} , atribuída ao sinal da amida I, e a banda a 1540 cm^{-1} , atribuída ao sinal da amida II (Beltran *et al.*, 2015; Centeno *et al.*, 2004), sugerem que o adesivo orgânico usado pode ter sido uma cola animal (Figura 17). Além disso, e de acordo com os dados obtidos por SEM-EDS, esta análise nas camadas intermédias deu-nos também alguma evidência da presença de Pb, Ca, Fe, Al e compostos de Si/sais minerais. De acordo com o espectro apresentado na Figura 17, as bandas a 1413 e 1043 cm^{-1} são atribuídas ao branco de Pb, enquanto as bandas a ~ 1440 e 876 cm^{-1} são características do carbonato de cálcio (Centeno *et al.*, 2004; Franquelo *et al.*, 2009). Por outro lado, a banda larga entre 1200 e 1000 cm^{-1} ($\sim 1099\text{ cm}^{-1}$; estiramento Si–O–Si) e a banda a 695 cm^{-1} podem ser devidas à presença de um pigmento de terra, tal como um ocre (aluminossilicato de ferro) (Bikiaris *et al.*, 1999; Franquelo *et al.*, 2009), enquanto a pequena banda a 3969 cm^{-1} pode ser atribuída à presença da kaolinite no pigmento de terra (Bikiaris *et al.*, 1999).

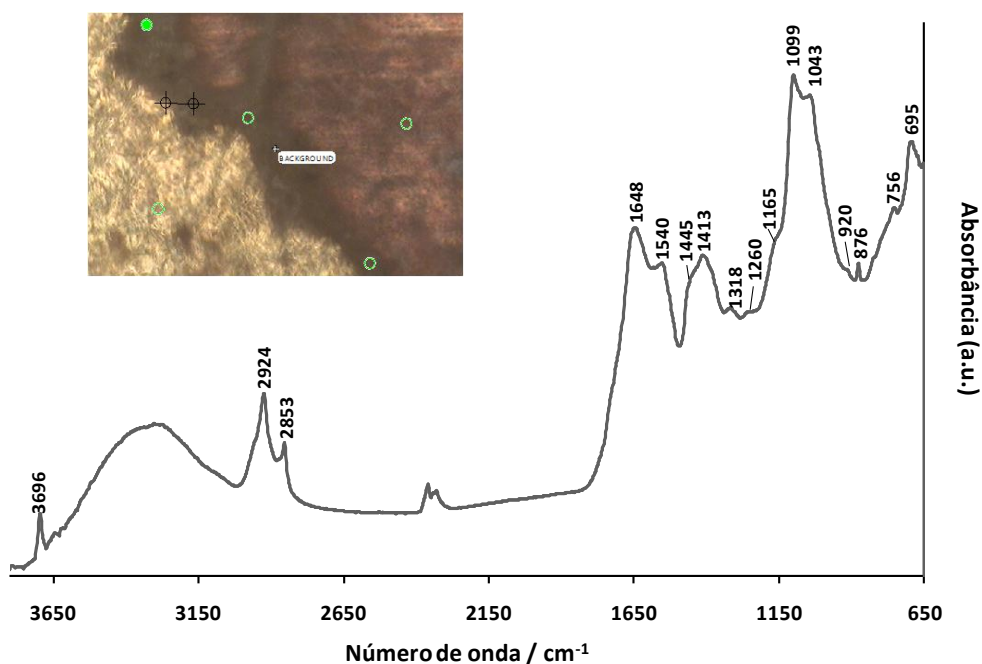


Figura 17. Espectro de IV, realizado numa das lacunas da folha de ouro, no verso da miniatura ME639.

Este conjunto de resultados sobre a técnica de douramento, aplicada no verso da miniatura ME639, parece indicar o uso de uma técnica muito semelhante à que terá sido usado por Frans van Mieris no Retrato de Florentius Schuy de 1666 (Mauritshuis, The Haia, Países Baixos). Sem avançar qualquer consideração sobre o uso de um adesivo orgânico, a análise desta pintura famosa revelou que há uma camada abaixo da folha de ouro, contendo terra vermelha e amarela, giz/cré e branco de chumbo (Wadum e Streeton, 2012).

Portanto, quem quer que fosse o pintor desconhecido e qualquer que fosse a sua intenção de aplicar o douramento em chapa de cobre, podemos observar que o artista parece ter adotado uma receita que foi relativamente comum na época e em outros lugares artísticos europeus.

3. 2. 1. 2. Inscrições a tinta no suporte de cobre

Conforme foi revelado nos exames de área de duas das miniaturas do século XVII, a ME8 e a ME837, observaram-se nos versos de ambas, zonas manuscritas com tinta aparentemente negra. De maneira a tentar identificar que tipo de tinta teria sido usada e se seriam inscrições feitas na mesma época da produção dos retratos, procedeu-se à sua análise, utilizando as espectroscopias μ -Raman e μ -ATR-FTIR, bem como a μ -XRD. A este respeito deve-se acrescentar que, desde início se admitiu que esta tarefa não se afiguraria fácil, uma vez que existem centenas de receitas de tintas publicadas na literatura ao longo de vários séculos (Senvaitiene *et al.*, 2005). Na verdade, ao longo do tempo foi utilizado um número considerável de tintas diferentes, cujo tipo e composição química iriam depender de sobremaneira da área geográfica e do período histórico em que se enquadrava o seu uso. A tinta-da-china, a tinta ferrogálica e a tinta à base de extratos de madeira húmida (*logwood*) foram algumas das tintas que tiveram um uso mais generalizado, embora uma série de outros meios gráficos também tenham sido utilizados em determinadas épocas e lugares (Bicchieri *et al.*, 2008). A tinta-da-china, desenvolvida efetivamente na China há um par de milénios e usada amplamente a partir daí, era composta basicamente de negro de

fumo (fuligem) misturado com a goma-arábica ou uma cola de peixe. É uma tinta muito negra, com grande poder de cobertura e quando seca é indelével.

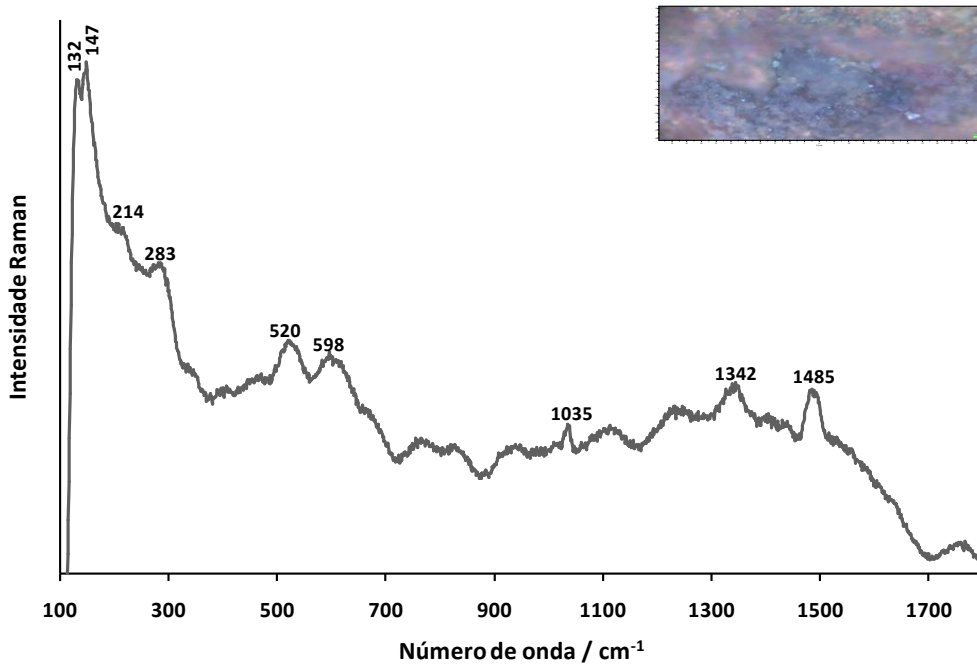
Em relação às tintas ferrogálicas, conhecem-se diversas receitas medievais para produzir este tipo de tintas, em que utilizavam vários materiais tais como sulfato de ferro (II) (vitriolo verde) e, por vezes, também sulfato de cobre (II) (vitriolo azul) juntamente com ácido galotânico (um tanino extraído da noz de galha, produzida no carvalho) e um ligante à base de goma-arábica e água (Krekel, 1999). Estes sais de sulfato provavelmente não eram puros e podiam ser misturados com outros sais de metais, incluindo o sulfato de zinco (II) (vitriolo branco) (Burgio *et al.*, 2010).

No que diz respeito à tinta de extratos de madeira húmida (*logwood*), apesar deste tipo de tinta ter sido utilizada por vezes como um composto puro, vários sais (sais metálicos de Fe, Cr e Cu, ou sais de carbono amorfo) eram adicionados frequentemente ao extrato de madeira, de modo a fazer variar a sua cor, matiz e durabilidade (Bicchieri *et al.*, 2008).

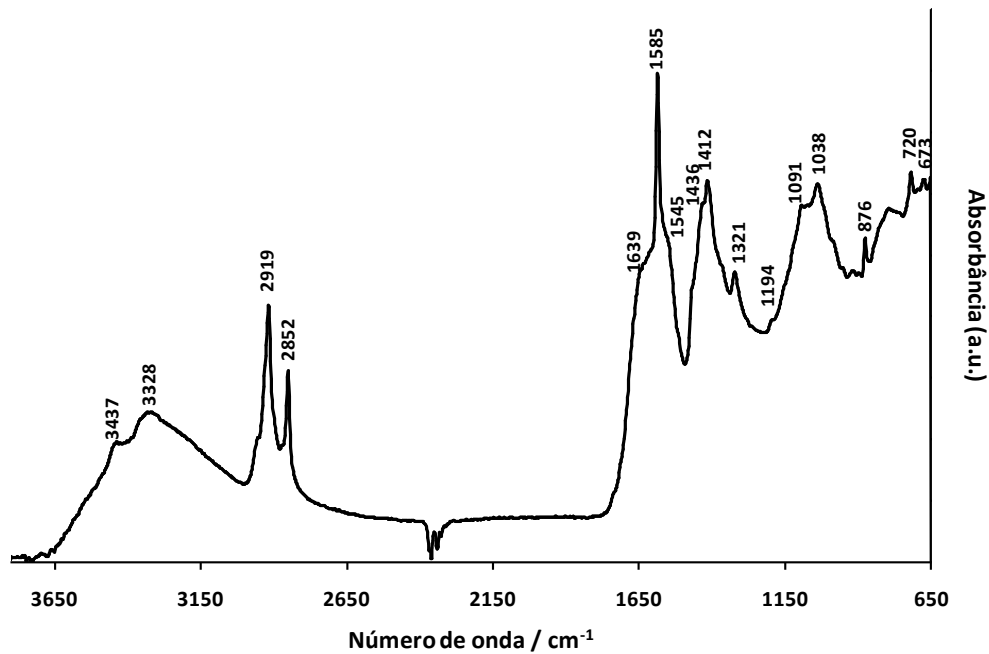
Relativamente aos resultados obtidos por μ -Raman e μ -ATR-FTIR em ambas as miniaturas (Figura 18 (A, B) e Figura 19 (A, B)), apesar dos respetivos espectros apresentarem uma série de picos bem definidos, a sua análise por comparação com as bases de dados publicados na literatura foi inconclusiva no que diz respeito ao tipo de tinta presente.

Os dados recolhidos na análise por μ -XRD (Figura 18 (C) e Figura 19 (C)), por seu lado, sugeriram a probabilidade das duas tintas de ambas as miniaturas serem tintas à base de carbono, uma vez que não se detetaram sais metálicos característicos, quer da tinta do tipo ferrogálica, (como os sulfatos de ferro ou zinco), quer de uma tinta tipo *logwood* (como os sais de crómio). Na verdade, os exames de área realizados com recurso à fotografia com filtro de IV e a refletografia de IV antecipavam de certo modo, a ausência de uma tinta do tipo ferrogálica e a forte possibilidade de uma tinta à base de carbono. Como se sabe, o primeiro tipo de tinta não é visível neste género de registo fotográfico, da mesma maneira que é visível o segundo tipo de tintas, uma vez que as ferrogálicas não absorvem no IV como absorvem os materiais à base de carbono (Bomford, 2002; Belluci *et al.*, 2011).

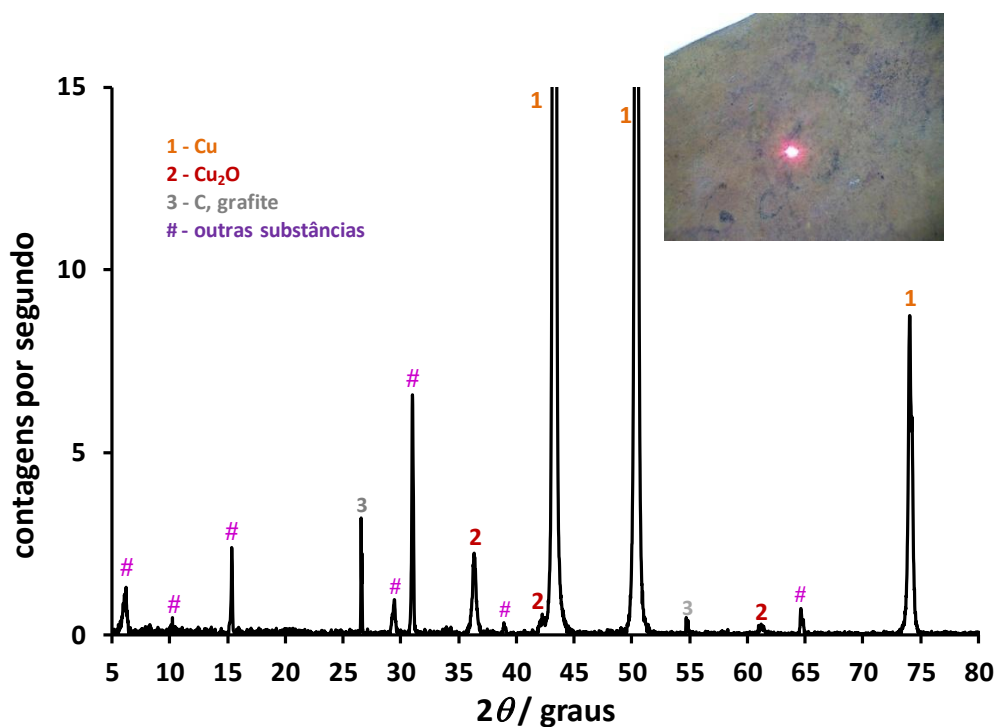
Nos difratogramas das tintas, além dos compostos de cobre esperados, como por exemplo a cuprite, e de outros sem relação conhecida às tintas referidas, apenas a grafite foi encontrada. Apesar disto, também não se pode garantir efetivamente que a grafite presente provenha da tinta, dado que partículas de poeiras provenientes da atmosfera, que se depositam ao longo do tempo sobre a superfície das peças, podem ser uma possível fonte de contaminação (Salvado *et al.*, 2011).



(A)

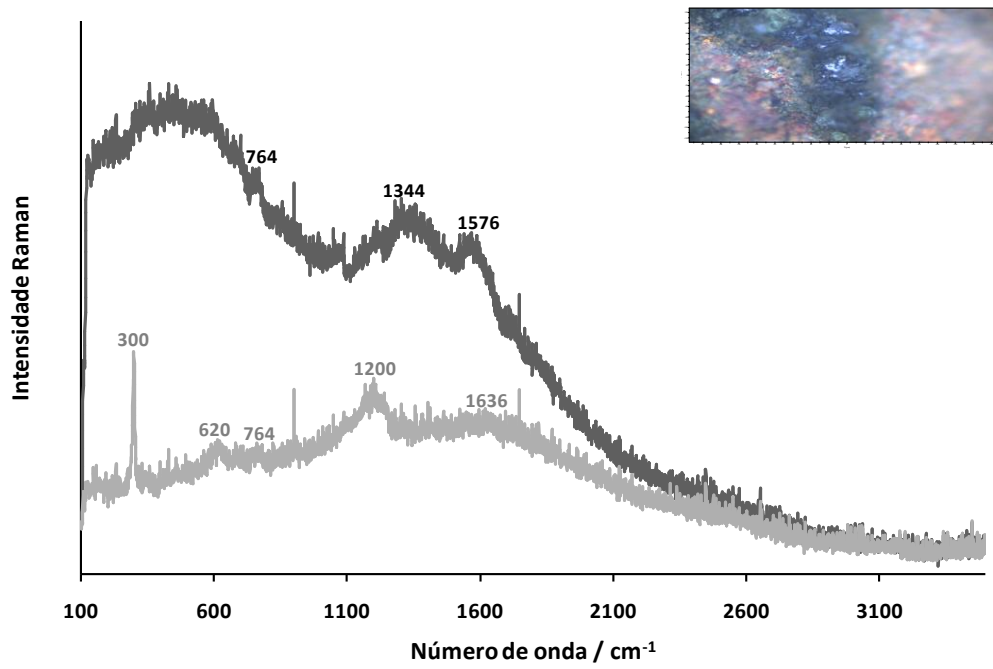


(B)

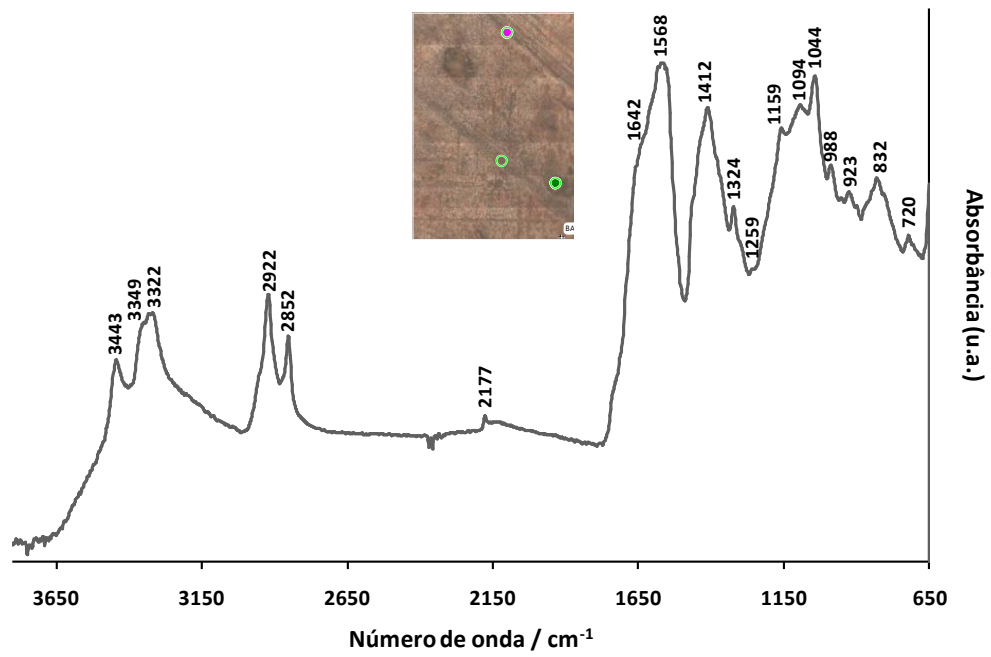


(C)

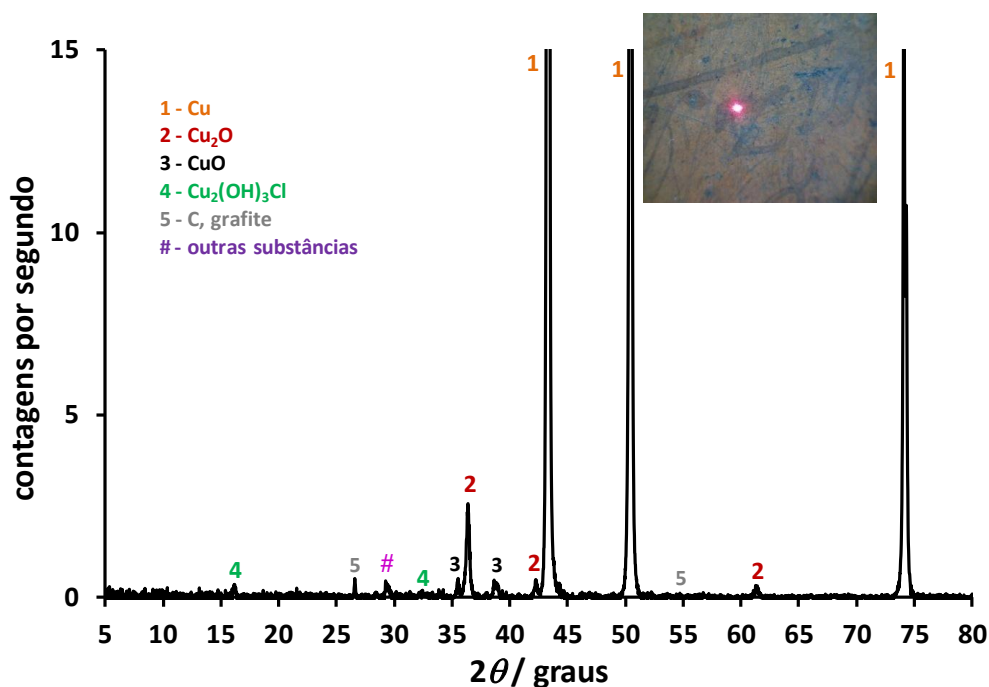
Figura 18. (A) Espectro Raman obtido na zona da tinta existente no verso da miniatura ME8; (B) Espectro de IV da tinta; (C) Difratoograma obtido diretamente nas áreas manuscritas com tinta negra, que estão presentes no verso da miniatura ME8, com respectiva identificação de alguns picos. A identificação dos picos dos difratogramas foi realizada com recurso às bases de dados e número de identificação que constam na Tabela XRD (Tabela 20A no Apêndice IV).



(A)



(B)



(C)

Figura 19. (A) Espectros Raman obtidos em dois pontos diferentes da tinta presente no verso da ME837; (B) Espectro de IV obtido num ponto da tinta do verso da miniatura ME837; (C) Difratoograma obtido diretamente nas áreas manuscritas com tinta negra, que estão presentes no verso da miniatura ME837, com respectiva identificação de alguns picos. A identificação dos picos foi realizada com recurso às bases de dados e número de identificação que constam na Tabela XRD (Tabela 20A no Apêndice IV). Importa salientar que os picos identificados como sendo do cloreto de cobre básico dizem respeito à clinoatacamite/paratacamite, ou eventualmente à anatacamite, excluindo-se a atacamite e a botlaquite.

3. 2. 2. Pigmentos Inorgânicos e Orgânicos

Neste subcapítulo apresentam-se de forma organizada de acordo com a cor que possuem, todos os pigmentos inorgânicos e orgânicos identificados nos vinte retratos analisados de forma sistemática, através das técnicas microanalíticas: μ -Raman, SEM-EDS, μ -FTIR e LC-DAD-MS. Atendendo às dimensões submilimétricas das partículas dos pigmentos e sua distribuição numa camada policromática muito delgada, as três primeiras técnicas foram especialmente eficazes na análise não destrutiva das peças. A LC-DAD-MS apesar de ter implicado a realização de uma análise microdestrutiva, exigindo a recolha pontual de uma microamostra de uma pintura, foi imprescindível na identificação de um pigmento orgânico.

A análise dos espectros vibracionais (Raman e FTIR) das partículas investigadas e a identificação dos pigmentos correspondentes ou de outros constituintes foi realizada usando as bases de dados dos materiais de referência indicados na literatura, exceto quando indicado. Em relação à intensidade relativa das bandas de cada espectro Raman e FTIR foi adotada a seguinte nomenclatura: vs – muito forte, s – forte, m – média, vw- muito fraca, sh – ombro, br – ampla.

3. 2. 2. 1. Pigmentos Brancos, cargas e compostos associados

A análise de partículas de matiz branca na superfície das camadas pictóricas levou à identificação de sete compostos: o carbonato de chumbo (PbCO_3), ou cerussite (forma mineral); o branco de chumbo, também conhecido como carbonato de chumbo básico [$2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$], ou hidrocerussite (forma mineral); o carbonato de cálcio (CaCO_3), ou calcite (forma mineral); o sulfato de cálcio dihidratado ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), ou gesso (forma mineral); o quartzo (SiO_2); e a anatase e rutilo (dois polimorfos de óxido de titânio (IV) (TiO_2)).

3. 2. 2. 1. 1. Carbonato de Chumbo e Branco de Chumbo

Os dois compostos de chumbo, presentes nestas pinturas, foram identificados com base nos seus espectros de Raman característicos. Para o PbCO_3 , uma única banda

a 1053 (s) cm^{-1} e para o $[2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb(OH)}_2]$, um duplete de bandas a 1053 (m) cm^{-1} e 1049 (s) cm^{-1} , resultantes em ambos casos do modo de distensão simétrico do ião CO_3^{2-} (Figura 20) (Correia *et al.*, 2007). O duplete de bandas do branco de chumbo é atribuído, geralmente, à existência de iões carbonato em pelo menos dois sítios diferentes. Como é do conhecimento geral, um destes compostos de chumbo (nomeadamente, o branco de chumbo) foi muito usado no passado, como principal pigmento branco para dar origem à cor branca nas áreas pintadas, ou para iluminar algumas cores e destacar outras. Ao mesmo tempo, este composto também era usado numa camada preparatória, que se aplicava previamente sobre a tela a ser pintada (e que no presente caso é uma placa de cobre) (Horovitz, 1986; Horovitz, 1999; Bargellini, 1999; Pavlopoulou e Watkinson, 2006; Zaccaron, 2013; Pitarch *et al.*, 2014). No entanto, tanto quanto foi possível observar em vários estudos (Correia *et al.*, 2007; Aibéo *et al.*, 2008; Perez-Rodriguez e Duran, 2014) e também neste estudo, o branco de chumbo normalmente não aparece como único composto de chumbo presente nas pinturas. O outro composto que coexiste com o branco de chumbo, normalmente em proporções diferentes, é o PbCO_3 . De acordo com a literatura (Correia *et al.*, 2007), este composto pode resultar da degradação do branco de chumbo ou ser um subproduto deste (especialmente se o branco de chumbo tiver sido preparado a partir de chumbo metálico em vez de ter sido obtido a partir da sua forma mineral natural, a hidrocerussite). No entanto, a análise por RS e SEM-EDS de várias áreas brancas e coloridas (Figura 21 e Tabela 19A no Apêndice III) permitiu identificar vários grãos brancos como sendo PbCO_3 , e por isso o seu uso como pigmento branco (obtido muito provavelmente a partir da sua forma natural, o mineral cerussite) não pode ser descartado (Aibéo *et al.*, 2008).

Em qualquer dos casos, embora ambos os compostos de chumbo se possam encontrar omnipresentes nas pinturas (tanto nas camadas pictóricas como nas camadas preparatórias, tal como as análises por SEM-EDS de algumas miniaturas sugerem), e sejam bons “dispersores” Raman na sua forma pura, a sua identificação por RS nas pinturas nem sempre foi simples (especialmente nas camadas preparatórias). Neste estudo, os espectros obtidos para os compostos de chumbo mostram, invariavelmente, efeitos da elevada fluorescência e baixa qualidade, quando

comparados com os espectros obtidos para outros compostos. Muito provavelmente, isto deve-se à influência do meio aglutinante (ex. óleo de linhaça, que é apontado como tendo sido o principal ligante usado nas pinturas a óleo sobre suporte de cobre) nas propriedades dispersivas Raman destes compostos de chumbo. O mesmo tipo de problemática com os espectros Raman dos compostos de chumbo foi também referenciada por Aibéo *et al.* durante a análise das camadas preparatórias de pinturas dos séculos XIX e XX (Aibéo *et al.*, 2008). Em adição a estes problemas, também deve ser referido que a visualização e posterior focagem do feixe de laser nos pequenos grãos brancos em áreas coloridas requer alguma perícia e que, a diferenciação entre o branco de chumbo e uma mistura de branco de chumbo com carbonato de chumbo nem sempre é fácil, uma vez que as bandas a 1053 cm^{-1} , descritas para ambos os compostos, podem aparecer sobrepostas.

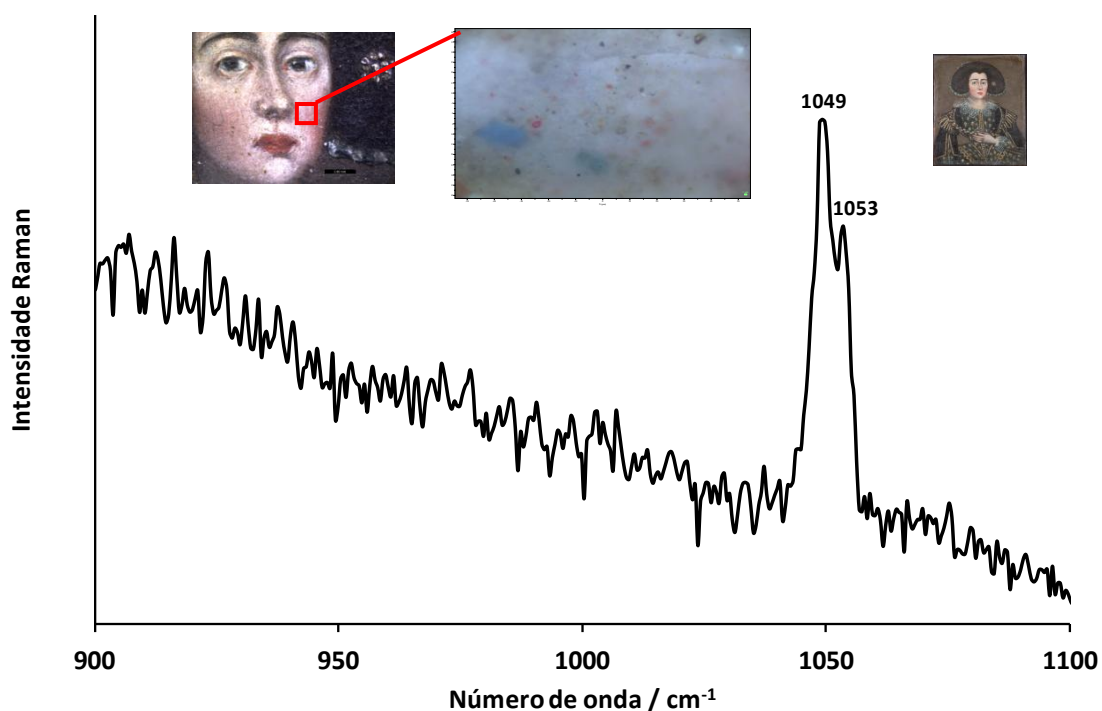
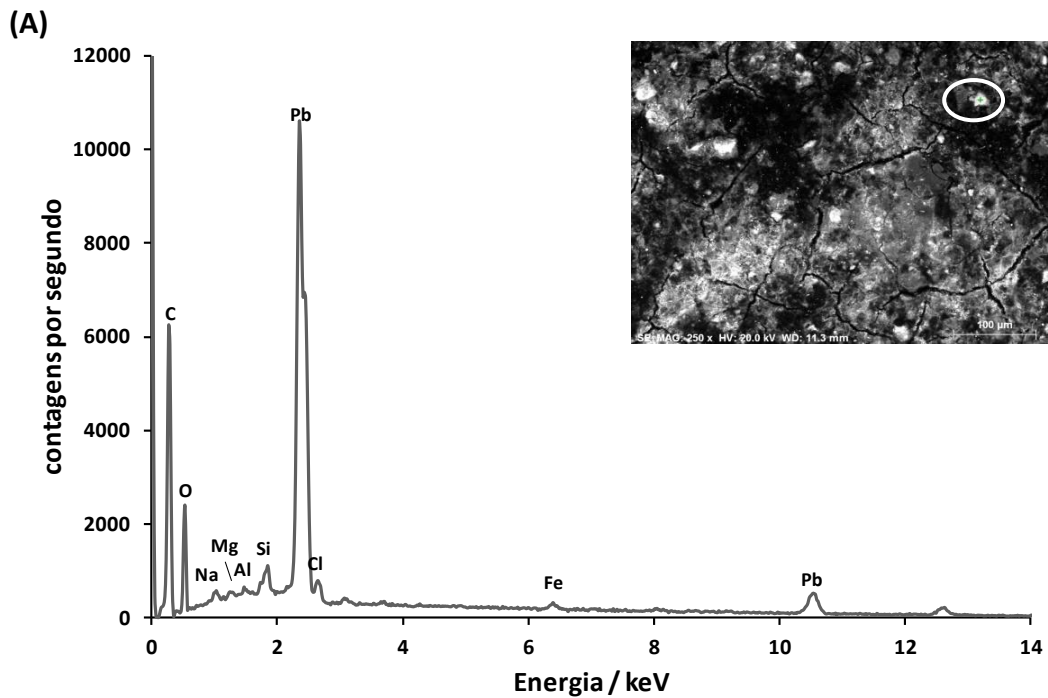
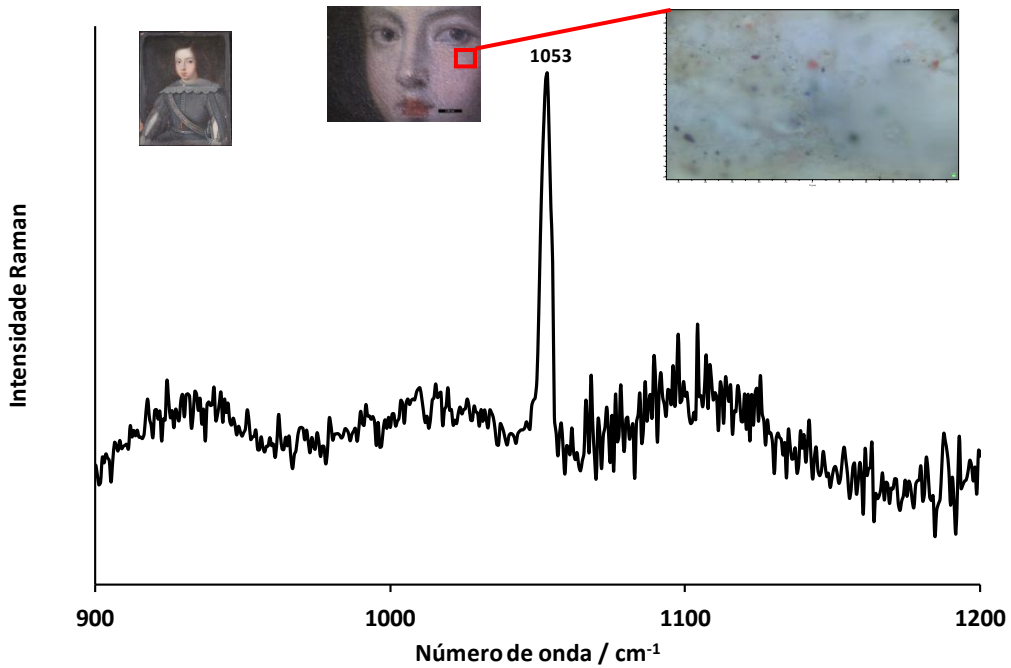


Figura 20. Espectro Raman característico do branco de chumbo obtido, por exemplo, na carnação da dama da miniatura ME7.



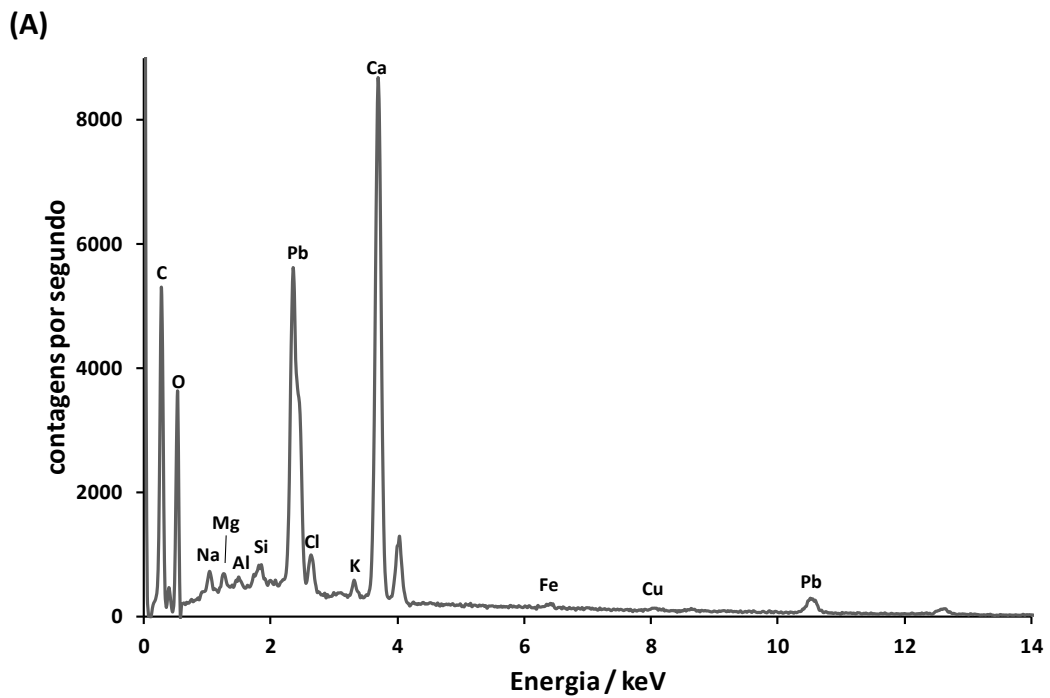
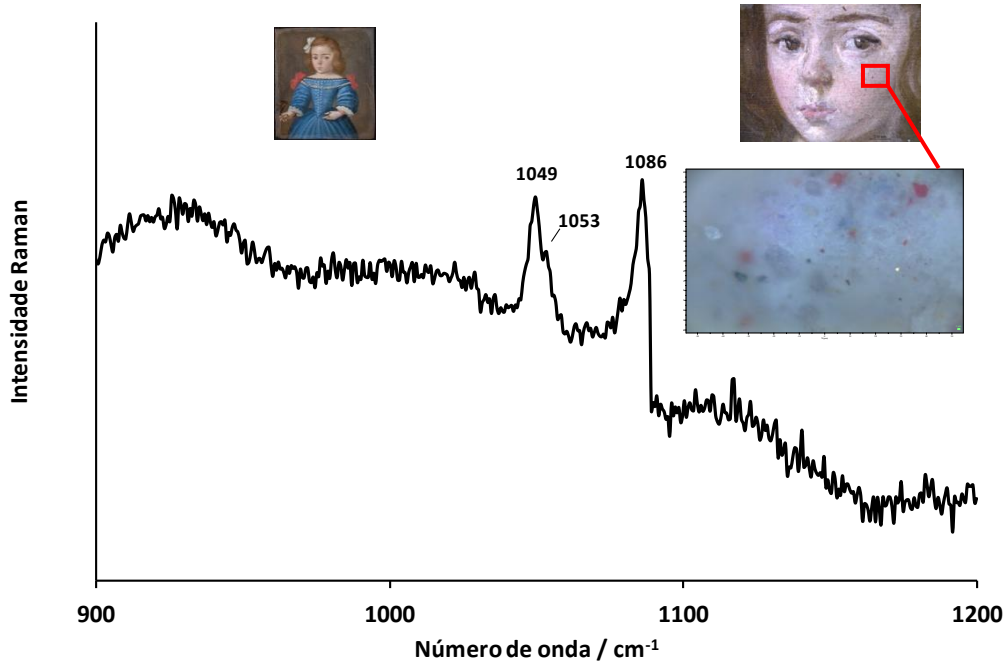
(B)

Figura 21. (A) Espectro Raman característico do carbonato de chumbo obtido, por exemplo, na carnação do D. Teodósio da miniatura ME5; (B) Espectro EDS obtido na mesma zona, evidenciando a presença do chumbo e carbono.

3. 2. 2. 1. 2. Carbonato de Cálcio

Em relação à presença do carbonato de cálcio, CaCO_3 , um composto que pode ser obtido facilmente a partir de várias fontes naturais (nomeadamente, calcite, giz/cré e casca de ovo, entre outras fontes), este é facilmente identificado pelas suas bandas características de Raman a 1086 (s), 713 (w), 282 (m) e 156 (vw) cm^{-1} (espectro não mostrado). A primeira banda resulta do modo de distensão simétrico do ião carbonato, a segunda resulta do modo de flexão no plano deste anião, e a última banda resulta das vibrações reticulares (Gunasekaran e Anbalagan, 2007).

O carbonato de cálcio foi identificado na maioria das camadas pictóricas, quase sempre associado ao principal pigmento branco, o branco de chumbo (ver Figura 22 e 23). Foi identificado, por exemplo, em zonas de carnação, nas zonas brancas dos olhos, em peças de vestuário e no cabelo branco da dama da miniatura ME19.



(B)

Figura 22. (A) Espectro Raman do branco de chumbo em conjunto com o carbonato de cálcio devido à presença de uma banda bastante intensa a 1086 cm^{-1} . Em (B) espectro de SEM-EDS tipicamente obtido em áreas brancas (por exemplo, carnações e zona branca dos olhos), indicando o cálcio do CaCO_3 , em conjunto com o chumbo, supostamente do $[\text{2PbCO}_3 \cdot \text{Pb(OH)}_2]$.

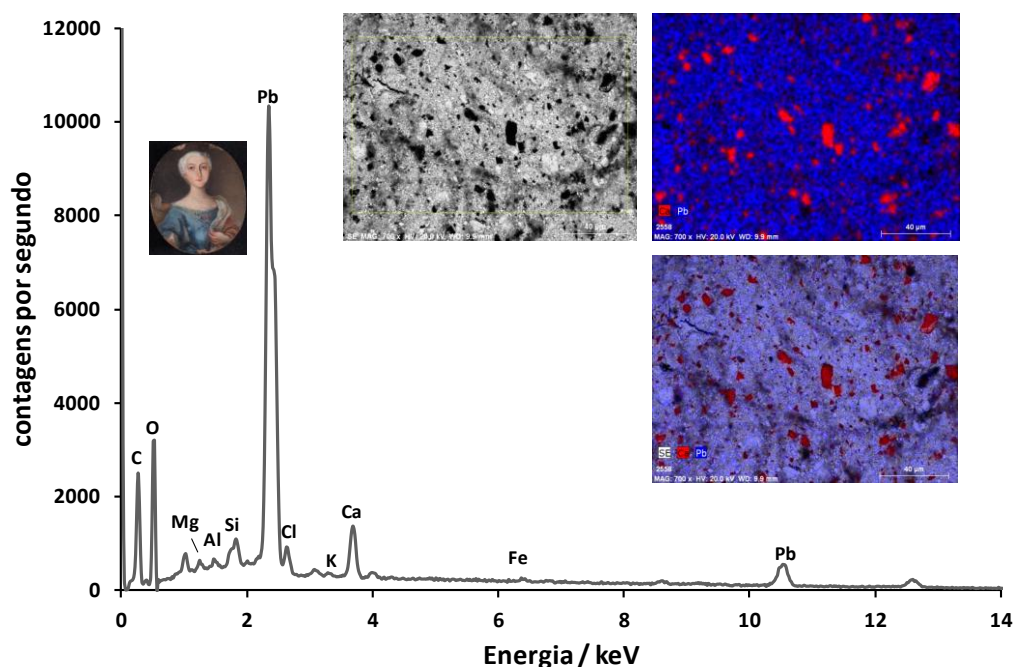


Figura 23. Mapa SEM-EDS que mostra a distribuição do Pb e Ca no cabelo da dama da miniatura ME19; Espectro de EDS obtido numa área do cabelo da dama da miniatura ME19, o cálcio do CaCO_3 , em conjunto com o chumbo do $[\text{2PbCO}_3 \cdot \text{Pb(OH)}_2]$.

Ao analisar as zonas de carnação por $\mu\text{-ATR-FTIR}$ foi possível encontrar num mesmo espectro, as bandas características de infravermelho destes três compostos: branco de chumbo, carbonato de chumbo e calcite. Apresenta-se, como exemplo, o espectro de IV obtido na carnação da dama da miniatura ME461 Frente (Figura 24).

O branco de chumbo é identificado com base no seu espectro de infravermelho muito intenso e característico, com bandas a cerca de 3539-3537 (w), 1420-1397 (vs), 1045 (s), 854 (vw), 777-770 (m) e 682-681 (s) cm^{-1} (Brooker *et al.*, 1983; Nakamoto, 1997).

O carbonato de chumbo, por seu lado, é identificado com base nas bandas de infravermelho que ocorrem a: 1398 (vs) e 1052 (s), devido aos modos de distensão assimétrica e simétrica do ião carbonato $\nu(\text{CO}_3^{2-})$, respetivamente; e, 838 (s) e 678 (s) cm^{-1} , devido aos modos de flexão para fora e no plano do ião carbonato $\delta(\text{CO}_3^{2-})$, respetivamente (Brooker *et al.*, 1983; Nakamoto, 1997). Normalmente, presente numa concentração relativamente baixa, o carbonato de chumbo por vezes é difícil de identificar de modo inequívoco, porque só a banda a 838 cm^{-1} é visível. A identificação

nunca deve basear-se na presença de uma única banda, uma vez que outros compostos podem produzir bandas semelhantes. No entanto, apesar de alguns compostos terem absorções fortes nesta região (um exemplo é celadonite, um mineral do grupo das micas (Langley e Burnstock, 1999) a existência de uma banda a 838 cm^{-1} no espectro sugere fortemente a presença de carbonato de chumbo nas amostras.

O carbonato de cálcio, na forma de calcite, é caracterizado por um espectro de infravermelho com bandas de absorção que ocorrem a $2515\text{-}2514\text{ (w)}$, 1794 (m) , 1420 (vs) , 876 (s) e $713\text{ (m)}\text{ cm}^{-1}$ (Gettens *et al.*, 1993; Matsuda e Tsukada, 1998). Desenvolvendo bandas em números de onda em que nenhum outro composto, especialmente o branco de chumbo, parece absorver, as bandas a 2515 e 1794 cm^{-1} são atribuídas a modos de combinação do ião carbonato (Gunasekaran e Anbalagan, 2007) e a banda a 876 cm^{-1} é atribuída ao modo de flexão fora-do-plano do ião carbonato. Estas são as bandas mais importantes para a identificação deste composto (Matsuda e Tsukada, 1998; Learner, 2004). As bandas a 1420 e 713 cm^{-1} são atribuídas ao modo de distensão assimétrica e à flexão no plano do ião carbonato, respetivamente (Adler e Kerr, 1963; Nakamoto, 1997). Quando presente em pequenas quantidades, a identificação deste composto é muito difícil, uma vez que as bandas fracas não são normalmente visíveis, e com exceção para a banda que ocorre a 875 cm^{-1} , todas as outras bandas são mascaradas pelas bandas do branco de chumbo, um dos principais componentes das pinturas.

As três bandas a 2919 , 2850 e 1716 cm^{-1} , podem ser atribuídas aos ésteres gordos insaturados, as quais sugerem que o ligante é ou gema de ovo ou emulsão óleo-ovo ou emulsão óleo-cola animal. O tipo de ligante presente nestas pinturas será abordado adiante. As bandas a 1645 e 1545 cm^{-1} podem se dever a produtos de degradação dos compostos de chumbo e a banda a 1327 cm^{-1} é característica dos oxalatos de cálcio. Estes produtos de degradação serão também referidos mais à frente.

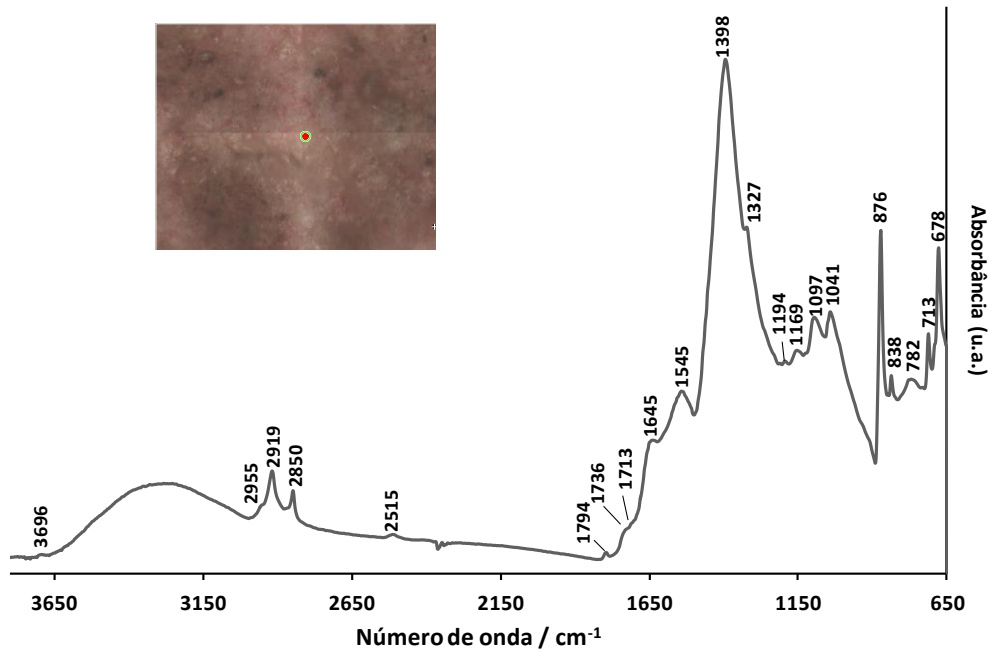


Figura 24. Espectro de IV obtido na carnação da dama da miniatura ME461 Frente.

Quando a análise da camada preparatória foi conseguida de modo oportuno (sem danificar a pintura, aproveitando zonas de lacuna na camada cromática), também foi possível determinar a presença da calcite na sua composição, em conjunto com os pigmentos brancos de chumbo (Figura 25). Estes resultados não são incomuns neste tipo de obras de arte. Conforme relatado em vários tratados que abordam os materiais usados em pintura a óleo sobre cobre, o CaCO_3 foi muitas vezes usado em várias camadas como carga, para manipular a transparência entre camadas. Por outro lado, apesar da necessidade de ser ainda provado, a informação da Figura 25 sugere que uma camada preparatória intermédia (baseada em giz/calcite) foi aplicada entre o suporte de cobre e a camada preparatória à base de branco de chumbo, no caso da miniatura ME11. A camada intermédia de calcite observou-se também no caso das miniaturas ME14 e ME641. Isto foi possível, devido ao facto destas miniaturas em particular apresentarem um elevado número de lacunas nas suas camadas cromáticas, o que permitiu observar, por SEM-EDS, *in situ*, esta camada de calcite.

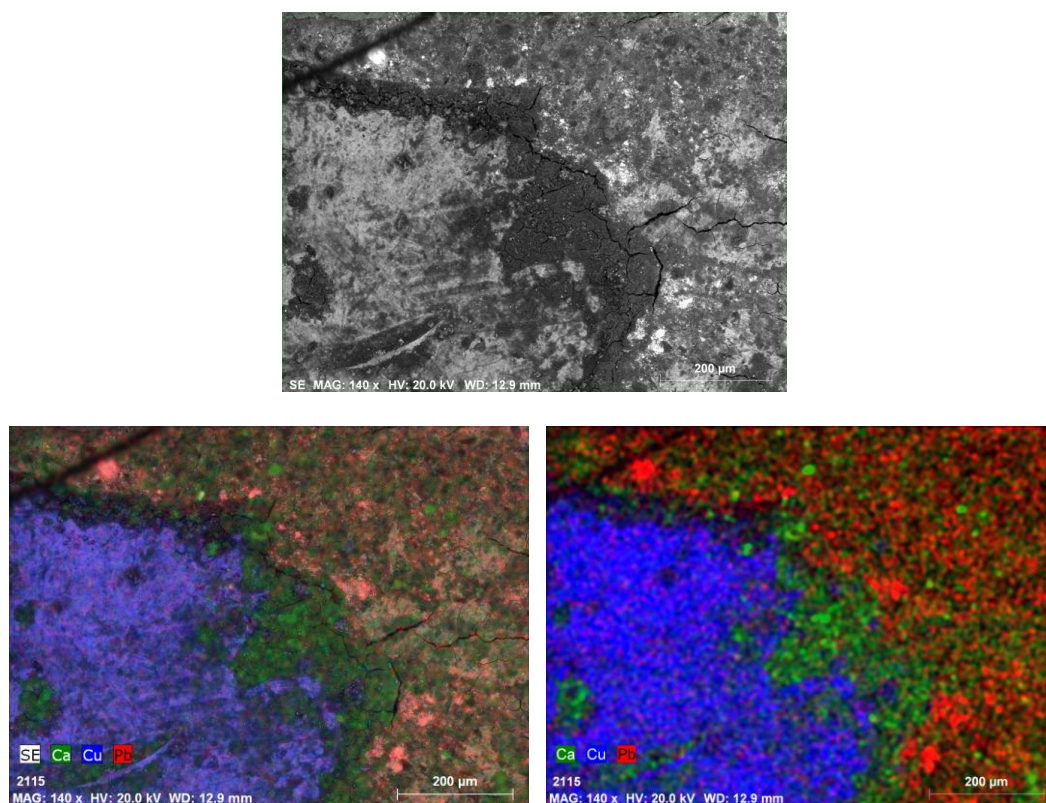


Figura 25. Mapas SEM-EDS obtidos numa área danificada da miniatura ME11, mostrando os elementos metálicos do branco de chumbo e do carbonato de cálcio sobre a superfície de cobre. Aparentemente, o elemento Ca parece estar distribuído numa camada intermédia entre a placa de cobre e a camada que contém o branco de chumbo.

3. 2. 2. 1. 3. Sulfato de Cálcio

Outro dos materiais identificados foi o gesso, sulfato de cálcio di-hidratado, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, também conhecido como *terra alba*. Este composto tem sido utilizado desde a antiguidade até ao presente, especialmente em argamassas que servem de suporte à pintura mural. Na pintura de cavalete foi sobretudo utilizado na camada preparatória das pinturas do século XV produzidas em Itália (Eastaugh *et al.*, 2004). Na natureza, pode apresentar-se sob a forma de cristais de anidrite (sulfato de cálcio anidro) e gesso (sulfato de cálcio di-hidratado). O $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ foi identificado em apenas uma das miniaturas, no fundo negro da miniatura ME639 (Figura 26), com base na sua banda RS característica a $1007 \text{ (vs) cm}^{-1}$ (Antunes *et al.*, 2014).

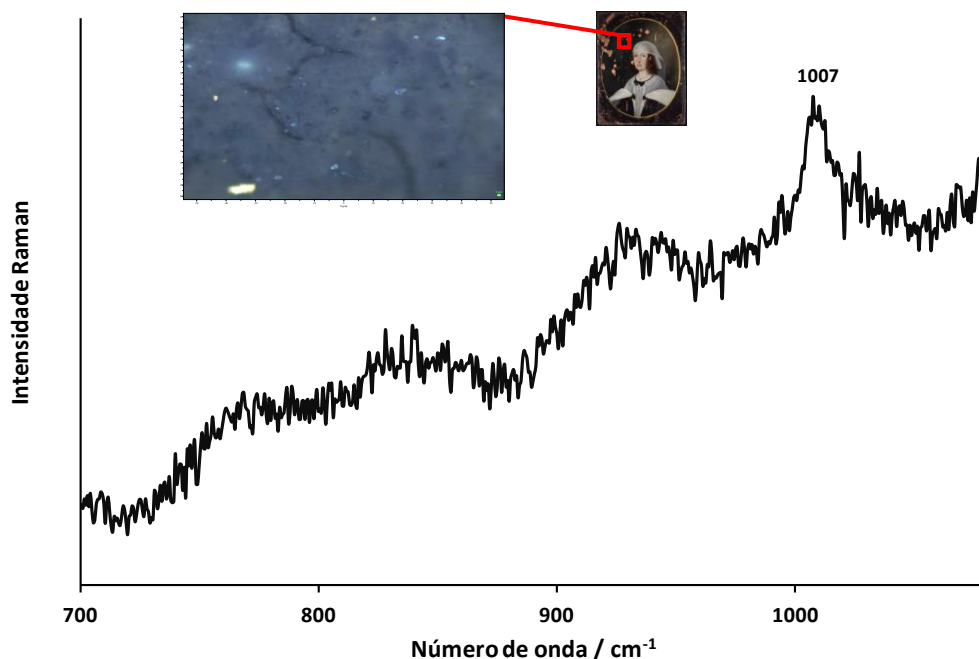


Figura 26. Espectro Raman de uma partícula de sulfato de cálcio di-hidratado, gesso, encontrada no fundo negro da miniatura ME639.

3. 2. 2. 1. 4. Quartzo

O α -quartzo (sílica (SiO₂) trigonal), um polimorfo de sílica natural muito abundante na crosta continental da Terra e um componente muito comum dos ocre, foi detetado na carnação da miniatura ME5, na zona negra dos olhos da miniatura ME461, e no cabelo da miniatura ME9 (Figura 27). As suas bandas Raman características surgem a 130 (m), 262 (vw), 354 (vw) e 466 (s) cm⁻¹. A banda mais intensa a 464 (s) cm⁻¹ é resultante do modo de vibração simétrico da ligação Si-O-Si (dos tetraedros SiO₄) (Aru *et al.*, 2014). No entanto, deve notar-se que o quartzo, um material inerte e algo robusto, é um componente comum do pó atmosférico e por isso pode estar presente nas pinturas como contaminante, em vez de fazer parte de um pigmento.

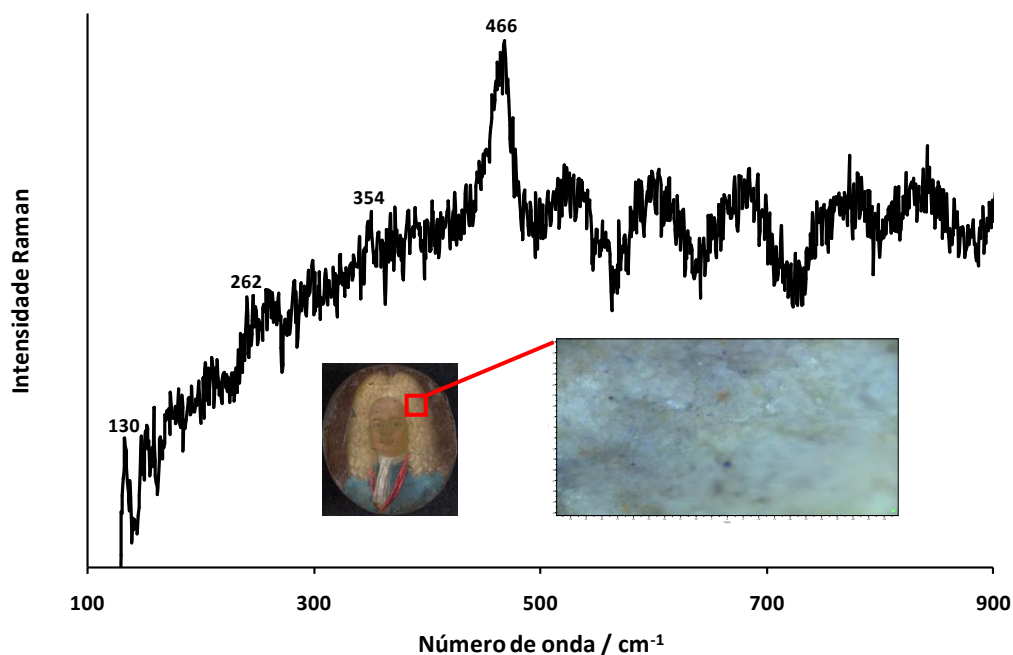


Figura 27. Espectro Raman de uma partícula de quartzo (SiO_2) encontrada, por exemplo, no cabelo do cavaleiro da miniatura ME9.

3. 2. 2. 1. 5. Rutilo e Anatase

Por último, outros dos materiais brancos encontrados nas miniaturas estudadas foram o rutilo e a anatase, dois polimorfos naturais de TiO_2 (óxido de titânio (IV)).

A identificação do rutilo foi feita com base no espectro Raman apresentado na Figura 28, onde claramente se pode observar as bandas características do rutilo a 146 (w), 234 (br), 446 (s), e 611 (s) cm^{-1} (Chaplin *et al.*, 2005; Gutiérrez-Neiva *et al.*, 2013; Aru *et al.*, 2014; Perez-Rodriguez e Duran, 2014; Ferreira *et al.*, 2014). Este composto foi encontrado: nos olhos da D. Joana da miniatura ME8 e no pássaro que a Infanta tem na mão; nos olhos do cavaleiro da miniatura ME9; e no cabelo do D. Teodósio na miniatura ME5.

A anatase foi identificada por RS, no manto amarelo do S. João Baptista (Figura 29), com base nas suas bandas Raman características a 635 (m), 513 (m), 395 (m), 195 (vw) e 142 (vs) cm^{-1} (Chaplin *et al.*, 2005; Gutiérrez-Neiva *et al.*, 2013; Aru *et al.*, 2014; Perez-Rodriguez e Duran, 2014; Ferreira *et al.*, 2014).

A análise por SEM-EDS das zonas onde aparece o elemento Ti, nomeadamente, no cabelo do D. Teodósio (rutilo) e no manto amarelo do S. João Baptista (anatase), mostra a presença simultânea do elemento Fe e do elemento Ti (Figuras 30 e 31). A presença destes compostos de Ti, nas pinturas do século XVII e XVIII aqui estudadas e em áreas não retocadas, poderá então ser explicada pelo facto de serem elementos constituintes minoritários dos ocres de ferro (óxido de ferro (III), oxihidróxido de ferro (III)) usados nestas pinturas como pigmentos vermelhos (Laver, 1997; Clark *et al.*, 2007; Gutiérrez-Neira *et al.*, 2013). O titânio é um elemento frequentemente presente nos solos e rochas, pelo que surge inúmeras vezes associado a pigmentos ocres, inclusive, alentejanos (Gil *et al.*, 2007). Outro exemplo é o caso da carnação do homem da miniatura ME11, onde se obtêm um espectro Raman com as bandas características da hematite juntamente com as bandas características da anatase (ver adiante no sub-capítulo dos pigmentos vermelhos: hematite).

Até recentemente, a presença de qualquer um dos polimorfos de TiO_2 era considerada como um marcador temporal na arte Europeia, uma vez que eles só começaram a ser produzidos e utilizados em pintura no início do século XX (Laver, 1997). No entanto, esta afirmação encontra-se agora em discussão (Clark *et al.*, 2007). Por exemplo, Edwards *et al.* (Edwards *et al.*, 2006) relataram a presença da anatase em fragmentos de pigmentos vermelhos e brancos na pintura de antigos potes cerâmicos romanos, encontrados no Reino Unido. A anatase foi também encontrada em pintura indiana medieval do século XVII (Ravindran *et al.*, 2011). Gutiérrez-Neira *et al.* relatam a presença de rutilo na camada preparatória de uma pintura do pintor espanhol Diego Velázquez: "Adoracion de los magos" (1619). No caso desta pintura, de acordo com o local em que o espectro foi obtido, a presença deste composto pode ser devido à sua presença na areia usada na camada de preparação, uma vez que esta aparece na vizinhança da tela (Gutiérrez-Neira *et al.*, 2013).

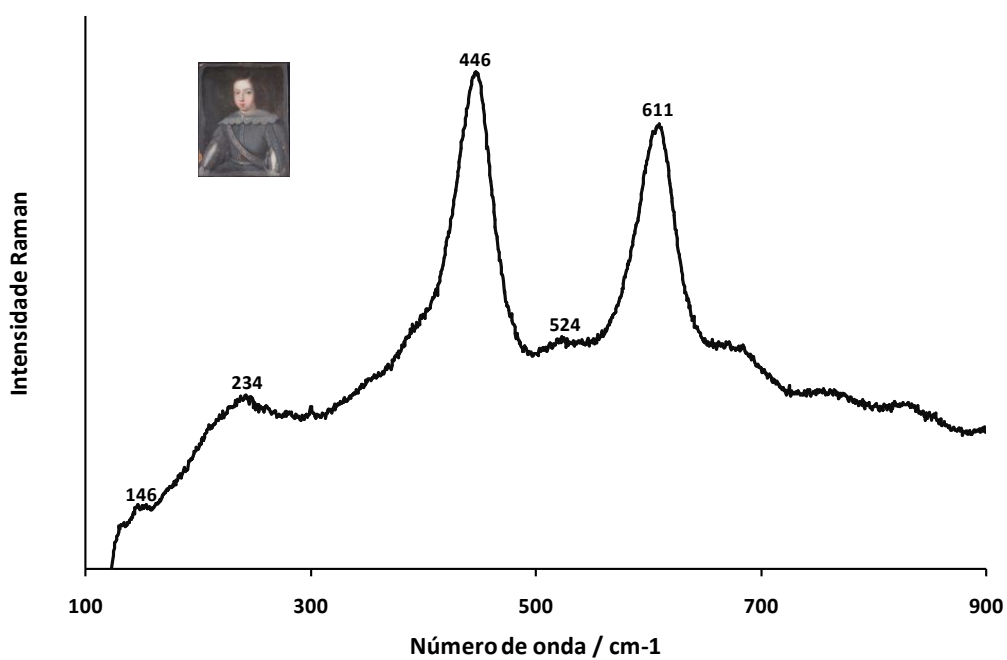


Figura 28. Espectro Raman de uma partícula de rutilo (polimorfo de TiO_2) encontrado no cabelo do D. Teodósio, miniatura ME5.

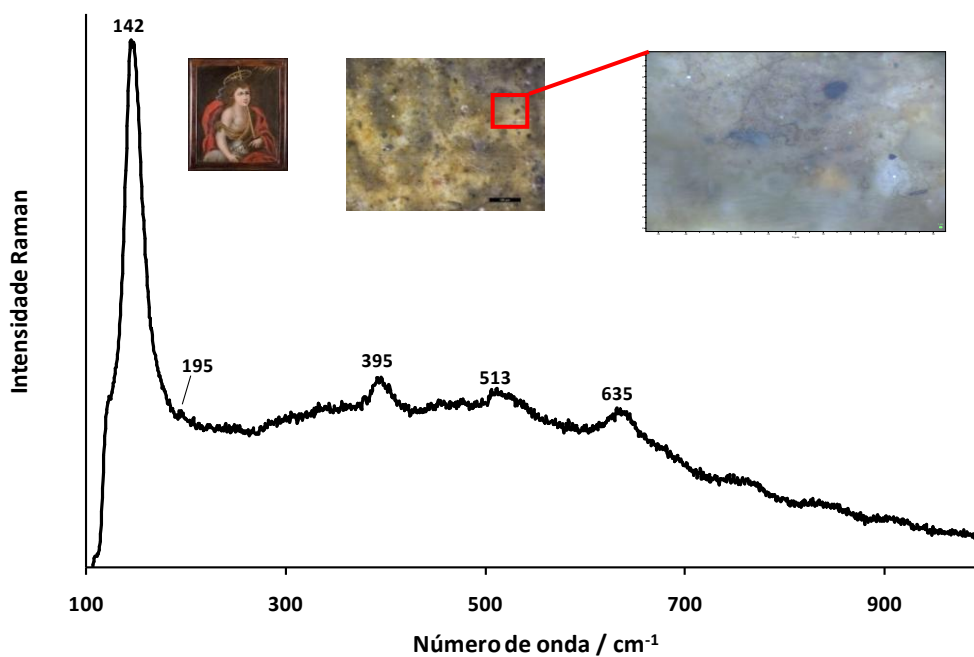


Figura 29. Espectro Raman de uma partícula de anatase (polimorfo de TiO_2) encontrada no manto amarelo do S. João Baptista da miniatura ME20Verso.

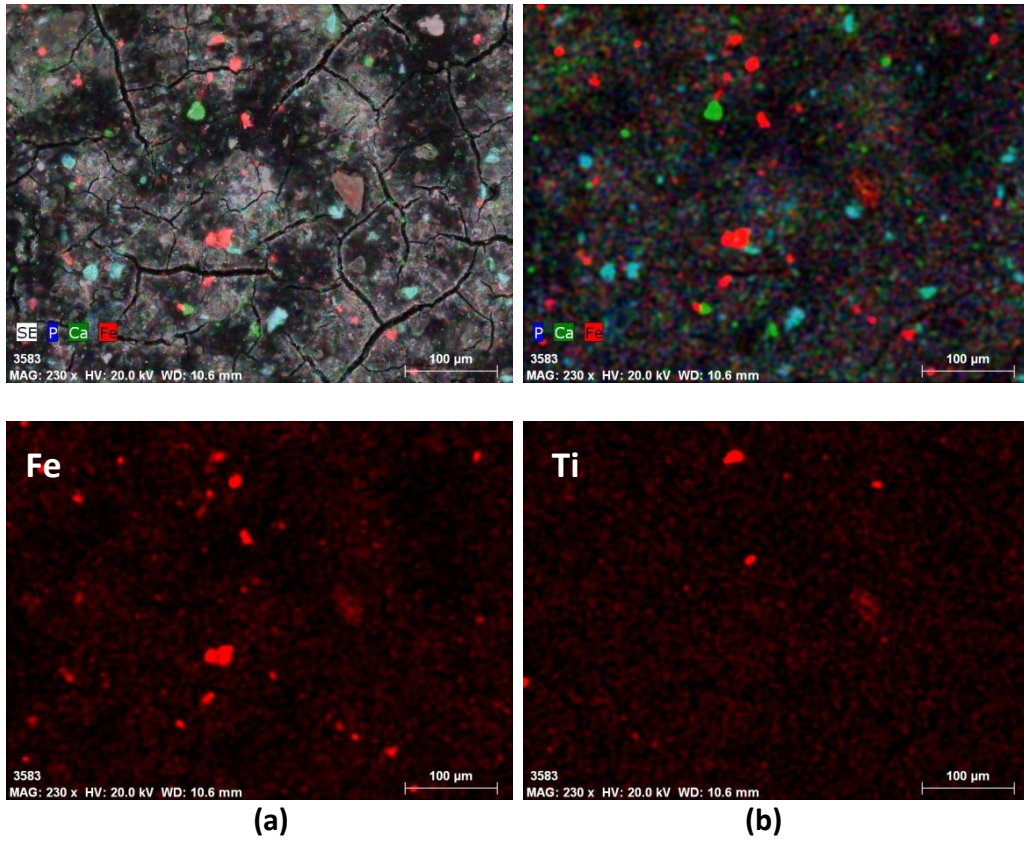
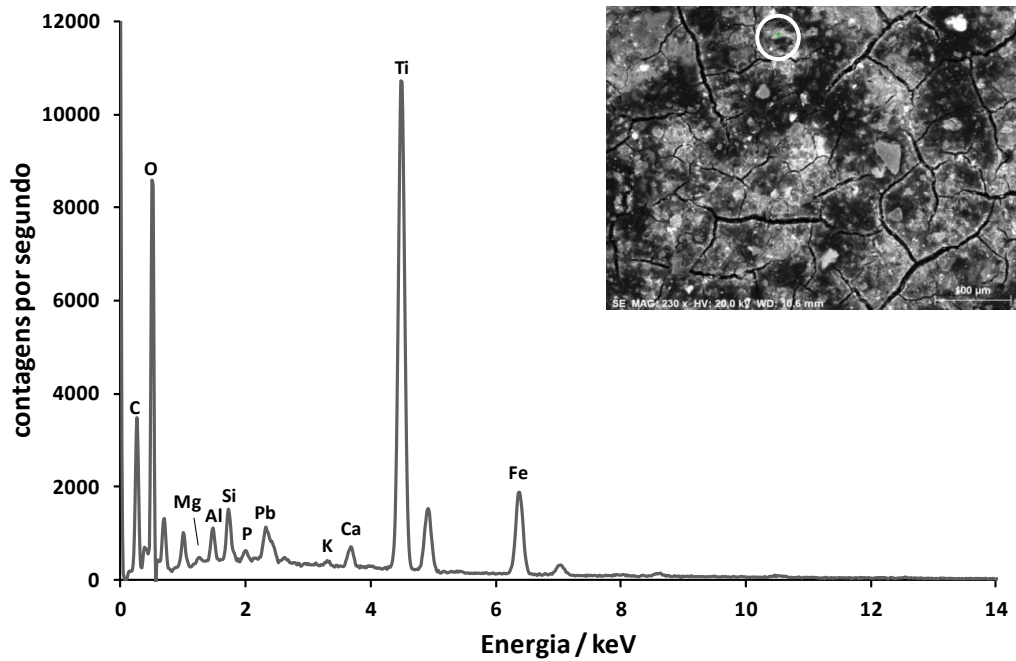
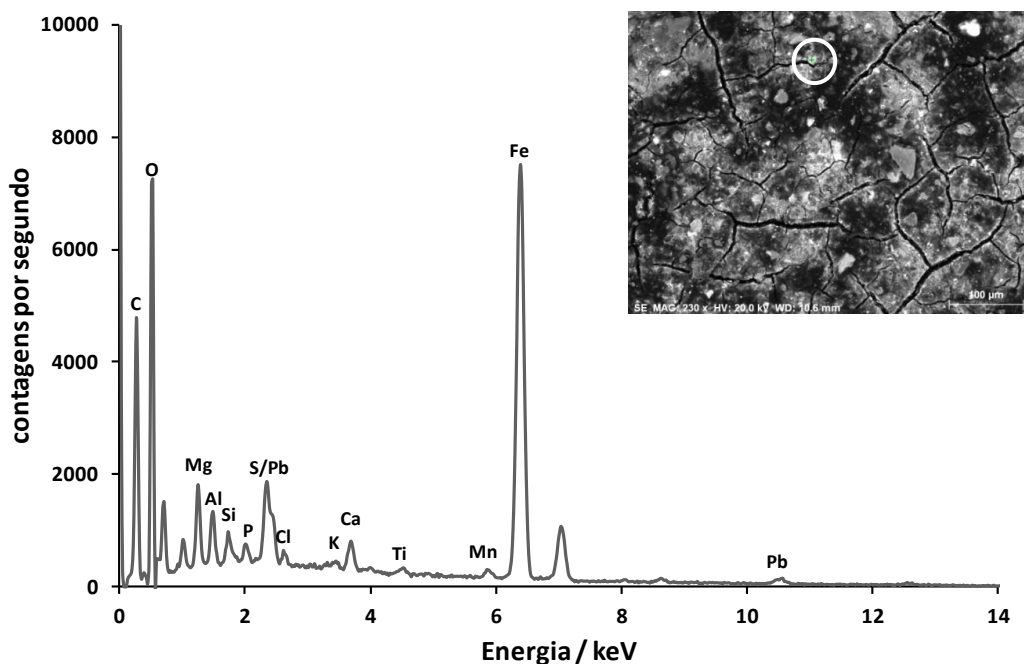


Figura 30. Análise SEM-EDS na zona do cabelo do D. Teodósio (a) Mapa elementar do Fe e do Ti.



(A)



(B)

Figura 31. Análise EDS pontual de duas partículas na zona do cabelo do D. Teodósio, uma partícula contendo (A) titânio e outra à base de (B) ferro.

3. 2. 2. 2. Pigmentos amarelos e compostos associados

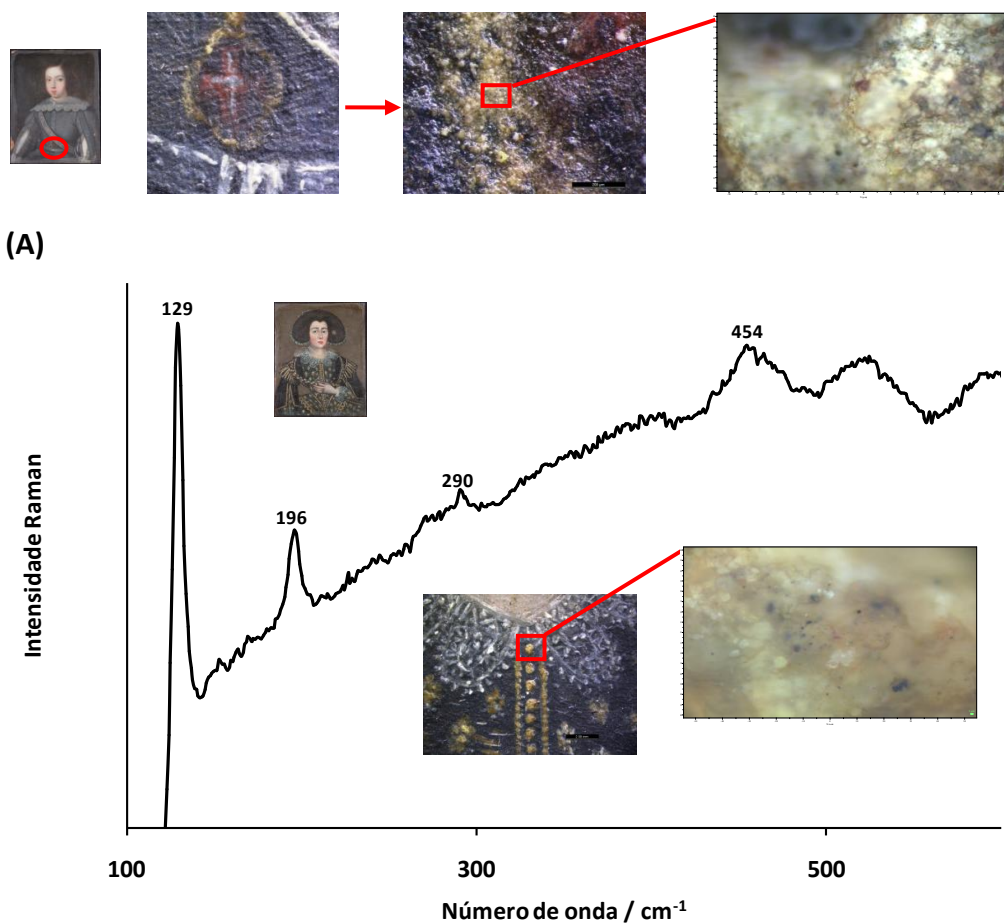
A análise de partículas amarelas ou douradas levou à identificação de sete compostos: amarelo de chumbo e estanho do *tipo I* (Pb_2SnO_4), goetite ($\alpha\text{-FeOOH}$), auripigmento (As_2S_3 , encontrado pontualmente na carnação da dama da miniatura ME838), massicote, pó de ouro, amarelo de Nápoles e amarelo de Nápoles pirocloros (amarelo de Nápoles modificado com uma estrutura ternária de óxido).

3. 2. 2. 2. 1. Amarelo de chumbo e estanho do *tipo I*

O amarelo de chumbo e estanho do *tipo I* (estanoato de chumbo (II), Pb_2SnO_4) foi amplamente utilizado em pinturas por toda a Europa entre 1300 e 1750 AD, após o que foi gradualmente substituído por outros pigmentos amarelos, como por exemplo o amarelo de Nápoles (Eastaugh *et al.*, 2004).

Este pigmento foi identificado em várias miniaturas por RS (Figura 32), com base nas suas bandas de Raman características a 129 (vs), 196 (m), 290 (w) e 454 (vw) cm^{-1} , sendo a presença do chumbo e estanho confirmada por SEM-EDS (Figura 33). Nos

retratos miniatura, este pigmento foi usado para dar a cor primária amarela a pequenos detalhes. Com algumas exceções, foi principalmente usado para dar cor a ornamentos de vestuário. O amarelo de chumbo e estanho do *tipo I* foi usado, por exemplo, na cruz do D. Teodósio (ME5), no bordado do vestido da dama ME7, ou ainda no colar da dama da miniatura ME20.



(B)
Figura 32. Espectro Raman do pigmento amarelo de chumbo e estanho do *tipo I*, obtido, por exemplo, (A) na zona da cruz do D. Teodósio (ME5), ou (B) no bordado do vestido da dama ME7.

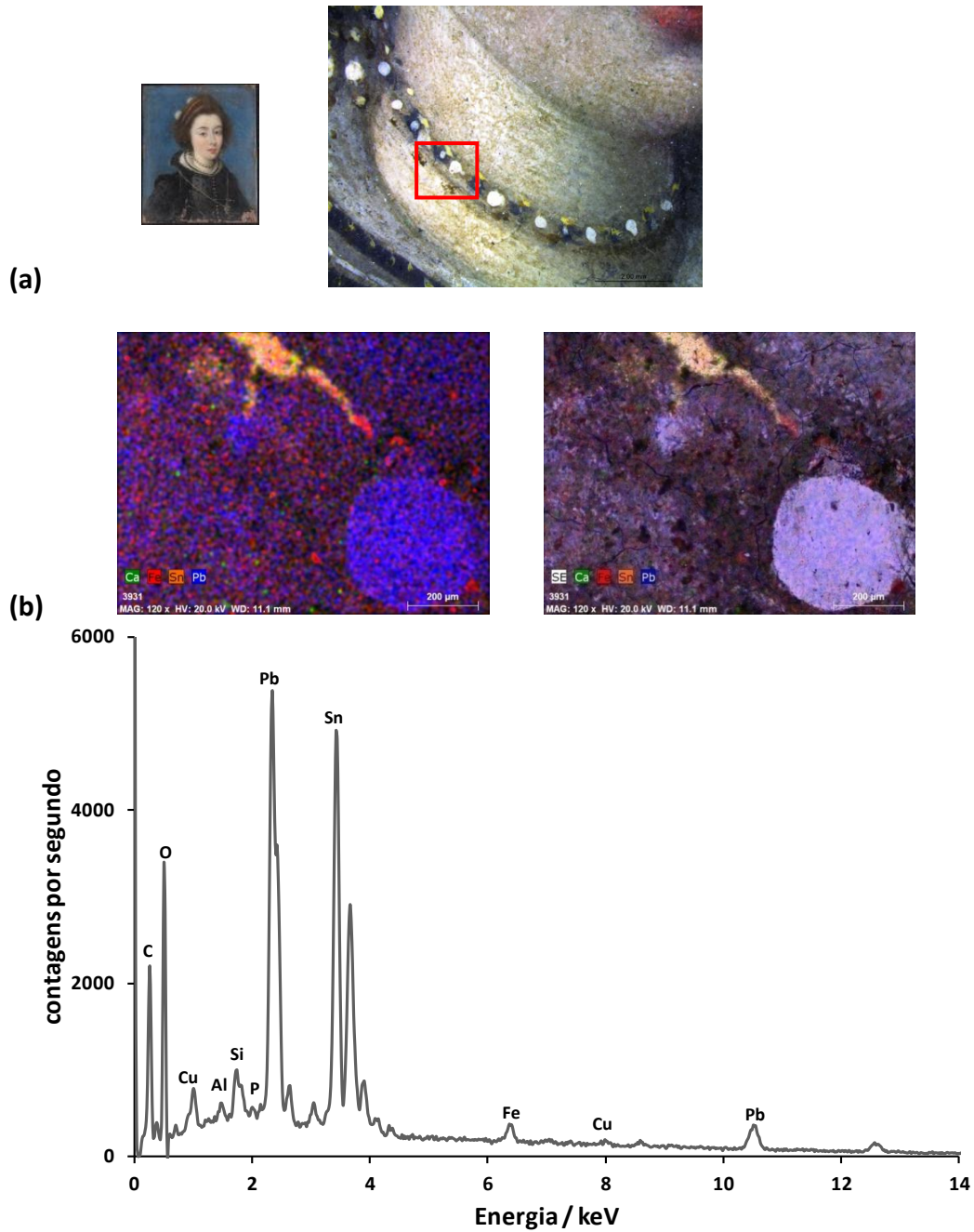


Figura 33. (a) Imagem do colar da dama da miniatura ME21; (b) Mapa EDS da zona amarela do colar da dama ME21, correspondente ao amarelo de chumbo e estanho do *tipo I*; (c) espectro EDS.

3. 2. 2. 2. 2. Goetite

O oxihidróxido de ferro (III), α -FeOOH, também conhecido pelo nome do mineral com a mesma composição - goetite, foi identificado em algumas áreas amarelas e em várias outras áreas cromáticas de algumas miniaturas (ver Tabela 19A

no Apêndice III), a partir de espectros Raman, tal como o que é apresentado na Figura 34. Embora existam na literatura, algumas flutuações nos números de onda das bandas da goetite (devido a modificações estruturais que podem estar presentes), o grupo de bandas Raman a 205 (vw), 245 (w), 300 (m), 390 (s) e 480 (w) cm^{-1} , em particular, encaixa-se bem no espectro Raman característico registado para a goetite (Bouchard e Smith, 2003). A presença deste composto amarelo nas pinturas em estudo não é inesperada. Este tem sido utilizado, desde o período Paleolítico, como um dos principais pigmentos amarelos, sob a forma natural conhecido como ocre amarelo, e depois do século XVIII sob várias formas sintéticas (por ex. amarelo Marte) (Bell *et al.*, 1997). Quando as partículas amarelas de goetite são encontradas em áreas não amarelas das pinturas, estas aparecem misturadas com partículas de outras cores, com o objetivo de dar uma cor especial a essa área da pintura (por exemplo, a cor verde como será demonstrado adiante).

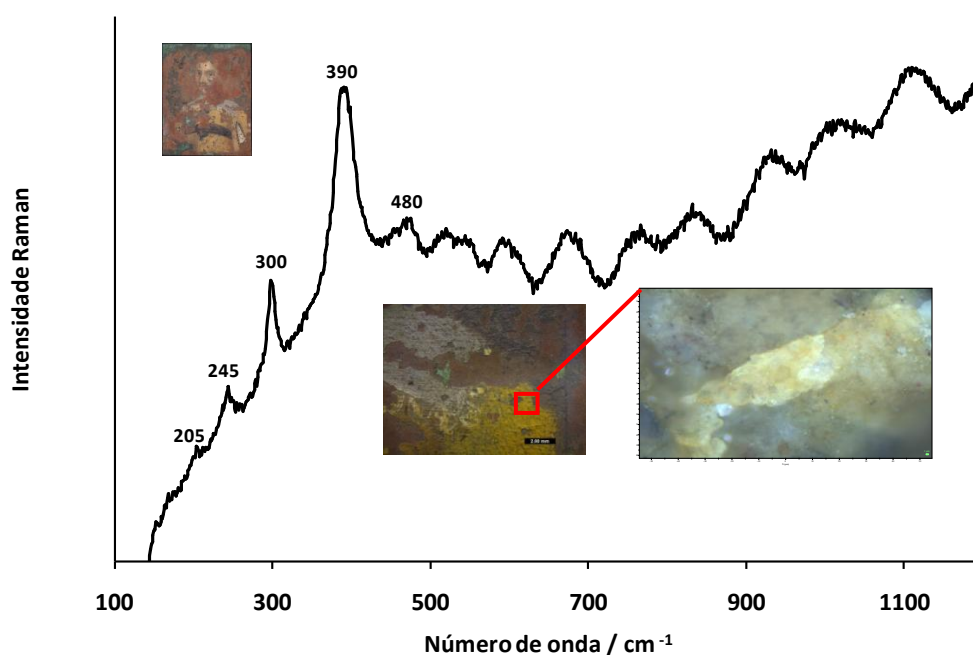


Figura 34. Espectro Raman do pigmento goetite identificado, por exemplo, no casaco do homem da miniatura ME11.

3. 2. 2. 2. 3. Auripigmento

O auripigmento, um sulfureto de arsénio (III), cujo nome deriva da palavra em latim *auripigmentum*, que literalmente significa “tinta de ouro” (Eastaugh *et al.*, 2004), foi identificado em apenas uma miniatura e numa área restrita. Mais precisamente, o auripigmento foi identificado na carnação da dama retratada na miniatura ME838 (Figura 35), com base na cor dourada de alguns grãos na camada pictórica e nas bandas de Raman características detetadas a 155 (vw), 202 (w), 292 (m), 310 (s), 354 (s) e 381 (vw) cm^{-1} . A banda Raman a 252 cm^{-1} diz respeito a outro pigmento existente na periferia do grão analisado (ver bandas Raman do cinábrio/vermelhão mais à frente). A sua descoberta nesta miniatura parece estar relacionada com a intenção de criar efeitos específicos sobre algumas áreas da pele, tais como um efeito de luz em áreas bem iluminadas, ou um efeito de sombra bege nas extremidades das áreas mais coloridas. A ausência do auripigmento em outras miniaturas e a sua substituição por outros pigmentos amarelos, tais como a amarelo de chumbo e estanho do *tipo I* e a goetite, pode estar relacionada com os vários problemas associados com o seu uso (por exemplo, alta toxicidade do auripigmento e de outras substâncias relacionadas com ele, bem como o desenvolvimento de reações indesejáveis com alguns pigmentos de cobre e pigmentos à base de chumbo) (Fitzhugh, 1997; Eastaugh *et al.*, 2004). De facto, o auripigmento parece ter tido pouco uso no Norte da Europa, em detrimento dos outros pigmentos amarelos mais dominantes na paleta Europeia.

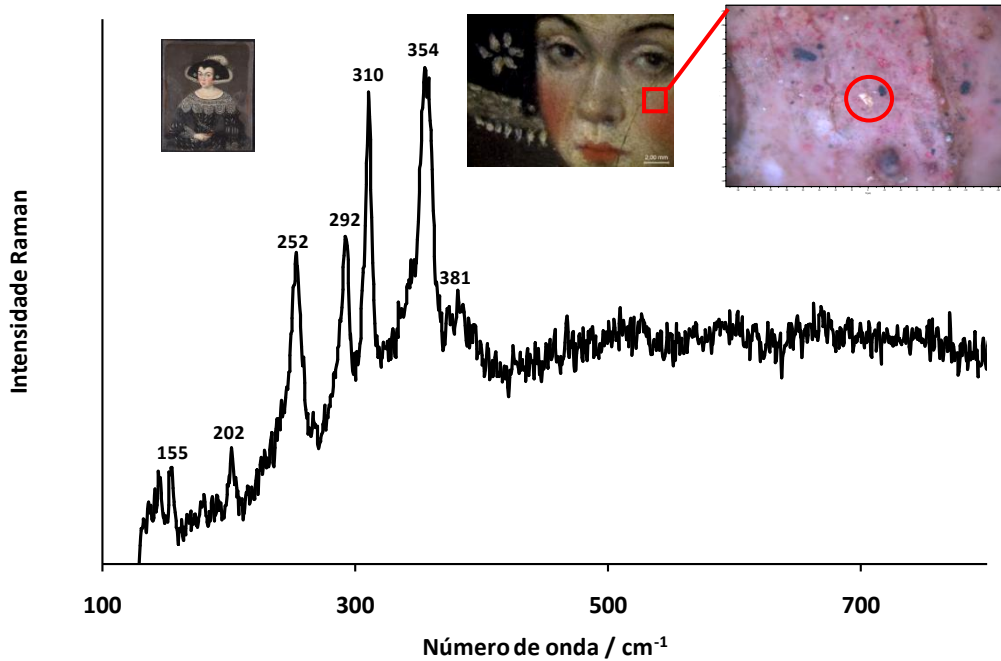


Figura 35. Espectro Raman da partícula de auripigmento identificado na carnação da dama da miniatura ME838.

3. 2. 2. 2. 4. Massicote

O pigmento massicote é conhecido atualmente como óxido de chumbo (II) amarelo, com uma estrutura interna cristalina ortorrômbica (β -PbO), dimórfico com a forma tetragonal litárgio (α -PbO; mais vermelho-alaranjado do que o massicote) (Rapp, 2009).

O massicote, conhecido desde a antiguidade como um pigmento amarelo (muitas vezes apelidado de *yellow painter's litharge*, quando usado como agente secante em pinturas a óleo) foi identificado em algumas miniaturas (ver Tabela 19A no Apêndice III), mais especificamente nos ornamentos do vestuário pintados a amarelo. A sua identificação foi feita com base no espectro Raman de grãos amarelos como o que é apresentado na Figura 36, onde claramente se podem observar as bandas características do massicote a 142 (vs), 284 (m) e 381 (w) cm^{-1} (Smith e Clark, 2002; Bouchard e Smith, 2003). O massicote não é aqui confundido com o seu dimórfico litárgio, porque o litárgio possui um espectro Raman ligeiramente diferente, com as bandas características a 149 (vs), 289 (vw), *ca* 342 (w) (Bell *et al.*, 1997; Smith e Clark,

2002; Bouchard e Smith, 2003). O massicote existe como mineral nativo, assim como produto resultante do aquecimento do branco de chumbo a temperaturas elevadas (o litárgio também pode ser encontrado na sua forma mineral e é obtido a baixas temperaturas). Na microanálise Raman, intencionalmente ou não, também pode ser produzido por degradação provocada pelo aquecimento do laser de outros óxidos de chumbo (por exemplo, PbO_2 (negro) e litárgio (vermelho-alaranjado) (Burgio *et al.*, 2001), ou sulfureto de chumbo (II) (PbS ; cor negra)), presentes como produtos de degradação do branco de chumbo usado nas pinturas.

No presente caso, e tendo em conta a energia e potência dos lasers usados, não foi encontrada qualquer evidência que possa sugerir o desenvolvimento de tal efeito. O espectro obtido não revela a presença de bandas largas com um desvio para números de onda mais baixos, que são característicos de massicote formado por degradação provocada pelo laser dos óxidos de chumbo acima mencionados (incluindo o óxido de chumbo vermelho, Pb_3O_4) (Burgio *et al.*, 2001). Adicionalmente, os compostos de cor mais escura (incluindo o PbS) não foram identificados na mesma área, onde foram identificados os grãos amarelos de massicote. Sendo assim, acredita-se que o massicote encontrado foi usado intencionalmente como pigmento amarelo nas pinturas.

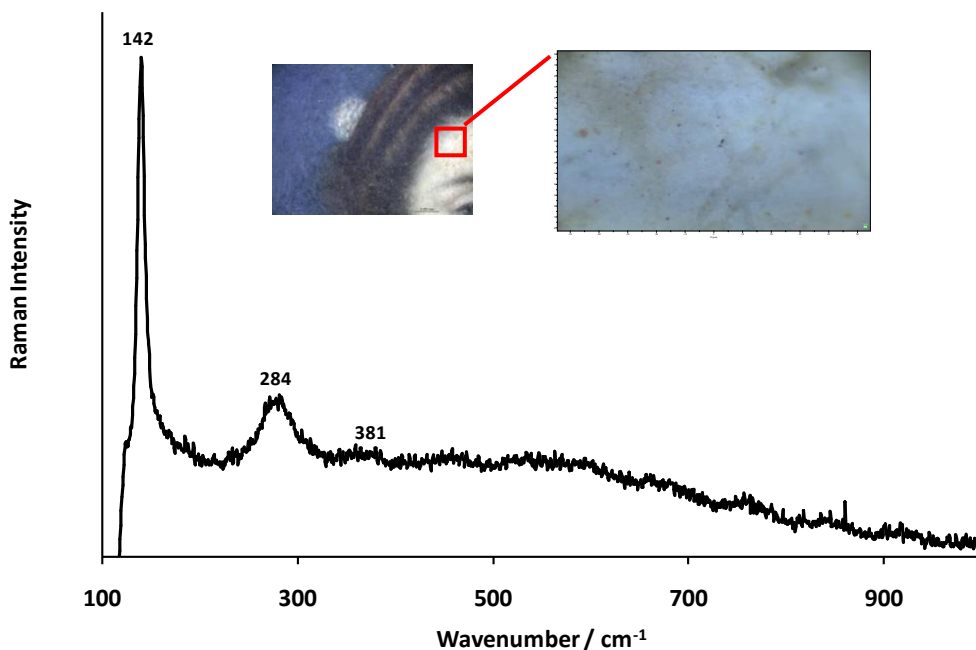


Figura 36. Espectro Raman do pigmento massicot identificado, por exemplo, na carnação da dama da miniatura ME21.

3. 2. 2. 2. 5. Pó de ouro

Um pigmento usado para dar um surpreendente tom dourado, em alguns apontamentos de vestuário, foi o ouro em pó. Este pigmento, conhecido principalmente por *shell gold* (Eastaugh *et al.*, 2004), foi identificado num número restrito de miniaturas (ME7, ME8, ME20, ME23, ME639, ME837) através da análise por SEM-EDS.

Através da análise por SEM-EDS confirmou-se que o pigmento dourado se tratava sempre do elemento Au (Figura 37), e como as micrografias SEM-EDS mostram (Figura 38), o ouro foi aplicado sob a forma de flocos, sobre as camadas de tinta.

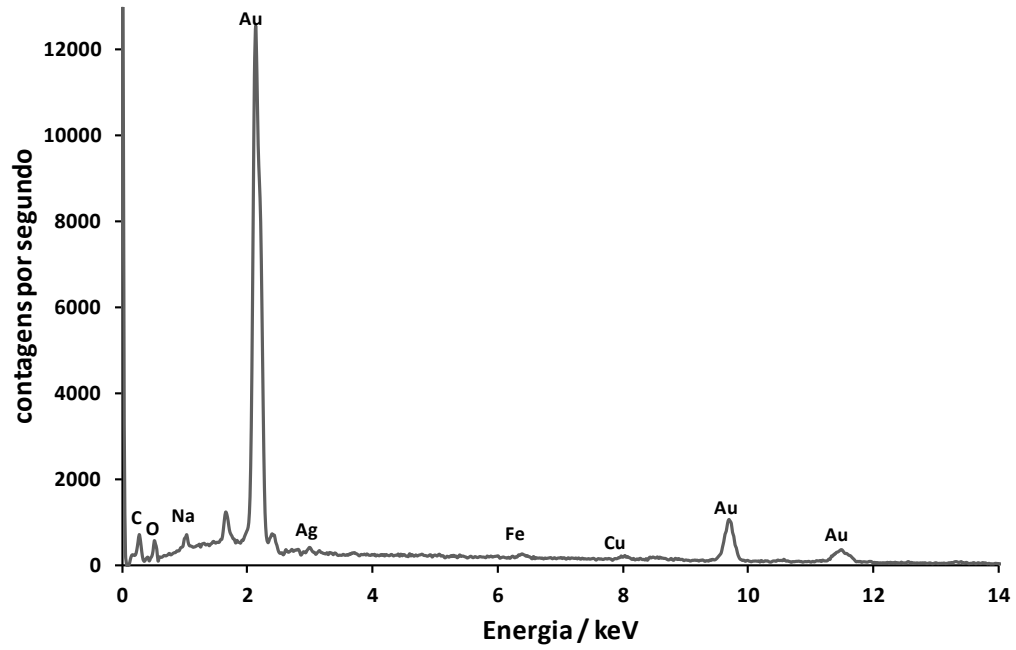


Figura 37. (A) Espectro EDS das partículas de ouro na zona do botão em forma de caveira do casaco do Senhor Francisco de Coimans, miniatura ME23.

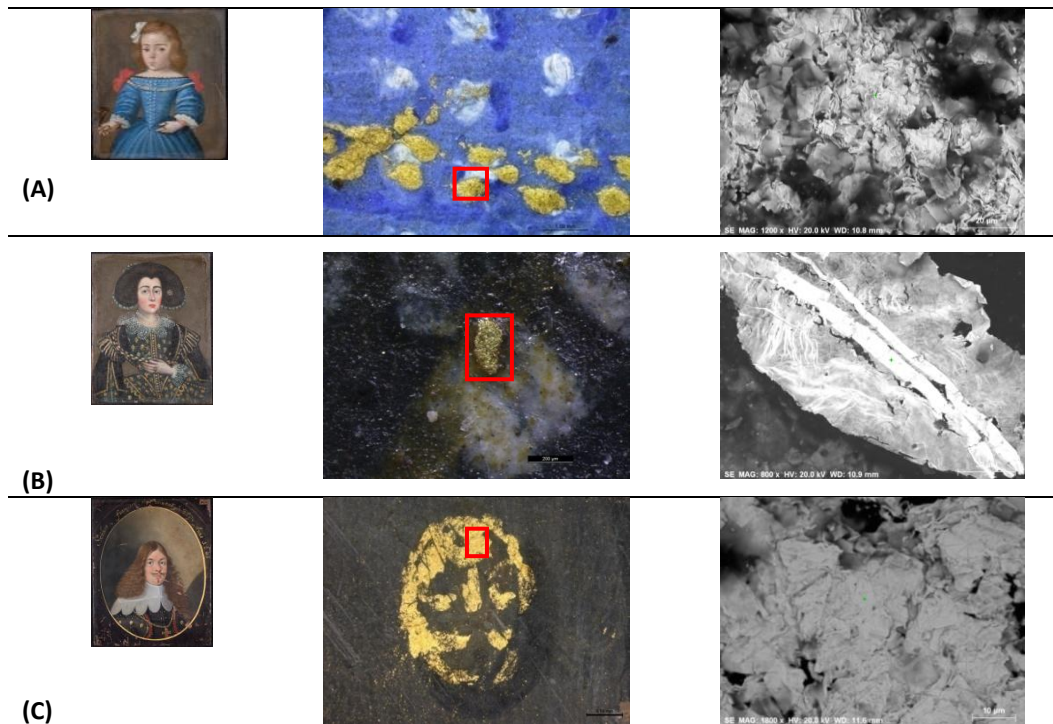


Figura 38. À direita, imagens de elétrons retrodifundidos (BSE) obtidas: (A) no bordado amarelo do vestido da Infanta D. Joana, ME8; (B) no bordado amarelo do vestido da dama da miniatura ME7; (C) no botão em forma de caveira do casaco do Senhor Francisco de Coimans, miniatura ME23.

De maneira a tentar identificar o agente de fixação orgânico desconhecido, de um modo não destrutivo sem fazer qualquer amostragem, procedeu-se à análise das várias zonas do pó de ouro com a técnica de μ -FTIR-ATR. Os vários resultados obtidos sugerem uma natureza proteica do ligante orgânico. As bandas características de proteína são observadas no espectro FTIR obtido (Figura 39), nomeadamente: a amida I (banda de distensão $\nu(\text{CO})$ a $\sim 1648 \text{ cm}^{-1}$), a amida II (banda de distensão $\nu(\text{CN})$ e banda de flexão $\delta(\text{NH})$ a $\sim 1540 \text{ cm}^{-1}$), a banda de flexão $\delta(\text{CN})$ a $\sim 1453 \text{ cm}^{-1}$, e as bandas de distensão $\nu(\text{OH})$ e $\nu(\text{NH})$ a $3400\text{-}3000 \text{ cm}^{-1}$. Adicionalmente, também são observadas as absorções características da distensão assimétrica do grupo metilo $\nu_{\text{asym}}(\text{CH}_3)$ a $\sim 2963 \text{ cm}^{-1}$ e a distensão assimétrica do grupo metileno $\nu_{\text{asym}}(\text{CH}_2)$ a $\sim 2935 \text{ cm}^{-1}$, e ainda a banda de absorção a 2875 cm^{-1} , que diz respeito à distensão simétrica do grupo metilo $\nu_{\text{sym}}(\text{CH}_3)$ (Derrick *et al.*, 1999; Centeno *et al.*, 2004; Beltran *et al.*, 2015). De acordo com o espectro apresentado na Figura 39, as bandas a ~ 1413 e $\sim 1043 \text{ cm}^{-1}$ são atribuídas ao branco de chumbo, enquanto a banda a $\sim 876 \text{ cm}^{-1}$ é característica do carbonato de cálcio (Derrick *et al.*, 1999; Centeno *et al.*, 2004; Franquelo *et al.*, 2009).

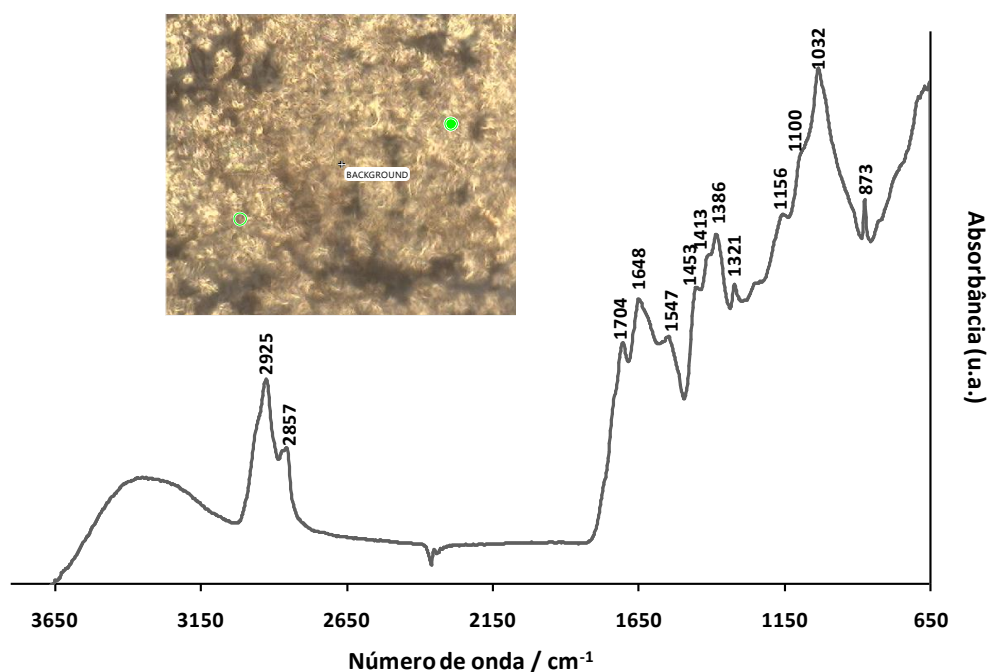


Figura 39. Espectro de IV na mesma zona do botão em forma de caveira do casaco do Senhor Francisco de Coimans, miniatura ME23.

3. 2. 2. 2. 6. Amarelo de Nápoles/Amarelo de Nápoles pirocloros

Em adição, aos cinco pigmentos amarelos reportados acima, foi possível identificar o amarelo de Nápoles não modificado (antimoniato de chumbo amarelo (II) ($\text{Pb}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$), que pode aparecer com diferentes razões molares Pb:Sb) e o amarelo de Nápoles modificado, um óxido de estrutura ternária (antimoniato de chumbo amarelo (II), com o antimónio parcialmente substituído por outros elementos, como o estanho, ferro e zinco) (Correia *et al.*, 2007; Hradil *et al.*, 2007; Kirmizi *et al.*, 2010; Rosi *et al.*, 2011; Doménech-Carbó *et al.*, 2012).

Pensa-se que este grupo particular de pigmentos de chumbo e antimónio (também conhecidos como pirocloros amarelos de Nápoles, devido à sua estrutura química particular similar ao mineral bindeimite) tenha tido uma grande popularidade na arte europeia, entre a segunda metade do século XVII e a primeira metade do século XVIII, após o que foram gradualmente substituídos por outros pigmentos modernos. Em algumas das pinturas estudadas, a presença do amarelo de Nápoles e/ou das suas variações químicas foi julgada com base numa série de espectros Raman obtidos, mais ou menos similares ao espectro apresentado na Figura 40, com bandas a 140 (vs), 298 (m), 333 (m), 448 (w), 510 (m) e 974 (vw) cm^{-1} . As primeiras cinco bandas são características do amarelo de Nápoles, mas não se pode excluir com confiança, a presença das suas variações químicas (Kirmizi *et al.*, 2010; Pelosi *et al.*, 2010). De acordo com o que se encontra bem estabelecido na literatura, o desenvolvimento de uma banda muito forte, que varia entre 125 cm^{-1} e 135 – 139 cm^{-1} ou que vai até 147 cm^{-1} (Correia *et al.*, 2007; Rosi *et al.*, 2011) deve-se ao modo de distensão da ligação Pb-O nestes compostos de chumbo e antimónio (e em outros pigmentos amarelos de chumbo), sendo a sua posição dependente do tempo, temperatura, razão molar Pb:Sb e a presença de outros átomos metálicos presentes aquando da sua síntese. Em todos os espectros adquiridos destacou-se sempre uma banda muito forte à volta de 140 cm^{-1} . Por outro lado, no conjunto destes espectros, as três bandas que se seguem, e que estão relacionados com os modos de vibração das ligações Sb-O e Pb-S (Rosi *et al.*, 2011), parecem ter características mais aleatórias. Na maior parte dos espectros aparecem bem definidas, mas em alguns espectros são muito fracas ou quase impercetíveis. Em particular, as bandas de 333 e 448 cm^{-1} , cuja ausência é assumida

por alguns autores (Rosi *et al.*, 2011; Cartechini *et al.*, 2011) como indicação da presença de pirocloro antimoniato de chumbo de estrutura original, enquanto para outros autores (Doménech-Carbó *et al.*, 2012), a presença dessas bandas (em conjunto com as bandas a 140 and 510 cm^{-1}) podem ser indicativas da presença do composto. Entretanto, na maior parte dos espectros, a banda que aparece por volta de 510 cm^{-1} (atribuída ao alongamento simétrico do octaedro presente SbO_6 na estrutura cúbica dos pirocloros amarelos de Nápoles) (Rosi *et al.*, 2011; Doménech-Carbó *et al.*, 2012) apresenta uma intensidade média, sendo ligeiramente mais intensa nos poucos espectros em que as bandas a 333 and 448 cm^{-1} são quase imperceptíveis.

Tendo em conta os resultados publicados sobre as diferentes formas desses pirocloros amarelos de Nápoles e algumas interpretações diferentes neles apresentados, os dados descritos acima sugerem que há uma forte probabilidade de as principais formas de piroantimoniato amarelo usados nestas pinturas terem uma estrutura parcialmente modificada, ou significativamente modificada pela inserção de um terceiro óxido (Pelosi *et al.*, 2010; Rosi *et al.*, 2011). Isto não é incomum, uma vez que vários estudos científicos já publicados focados nas pinturas europeias (principalmente no período entre 1500 e 1850) (Hradil *et al.*, 2007; Cartechini *et al.*, 2011) revelaram a ocorrência conjunta de Pb, Sb e Sn (ou Fe) nas camadas pictóricas. Por seu lado, considerando o número limitado de espectros obtidos com bandas bem definidas a 140 e 510 cm^{-1} , mas sem bandas perceptíveis a 333 e 448 cm^{-1} , o antimoniato de chumbo não modificado, i.e., o amarelo de Nápoles (Kirmizi *et al.*, 2010), parece estar presente numa menor extensão.

Para confirmar estas suposições e saber quais são os elementos que, eventualmente, podem fazer parte dos compostos antimoniatos de chumbo modificados, as áreas onde esses compostos foram encontrados, foram analisadas por SEM-EDS. Estas análises confirmaram que a forma dominante de pirocloros amarelos de Nápoles é aquela em que existe modificação do antimónio por outros elementos, e que o elemento dominante é o estanho (outros elementos, tais como o zinco e o ferro também foram encontrados mas em menores proporções, ver exemplo na Figura 41). A identificação positiva de grãos de amarelo de Nápoles na sua forma original também foi possível, mas numa frequência menor (as linhas de emissão do Pb e Sb foram

observadas em alguns espectros EDS, sem qualquer sinal de Sn, Zn ou Fe; resultados não mostrados). Assim como é assumido em outros trabalhos (Hradil *et al.*, 2007), aqui não é sempre claro o que pode ter causado o uso simultâneo de amarelos Pb-Sb-Sn e amarelo de Nápoles, o último aparentemente em menor quantidade.

Além disso, é importante mencionar que a pequena banda Raman identificada à volta de 976 cm^{-1} (Figura 40) deve-se, muito provavelmente, à presença de sulfato de chumbo (PbSO_4 , anglesita). Tal como já foi referido em trabalhos anteriores (Hradil *et al.*, 2007; Correia *et al.*, 2007), este composto aparece muitas vezes associado com o amarelo de Nápoles e com os seus compostos ternários Pb-Sb-Sn, como um subproduto que resulta da sua síntese.

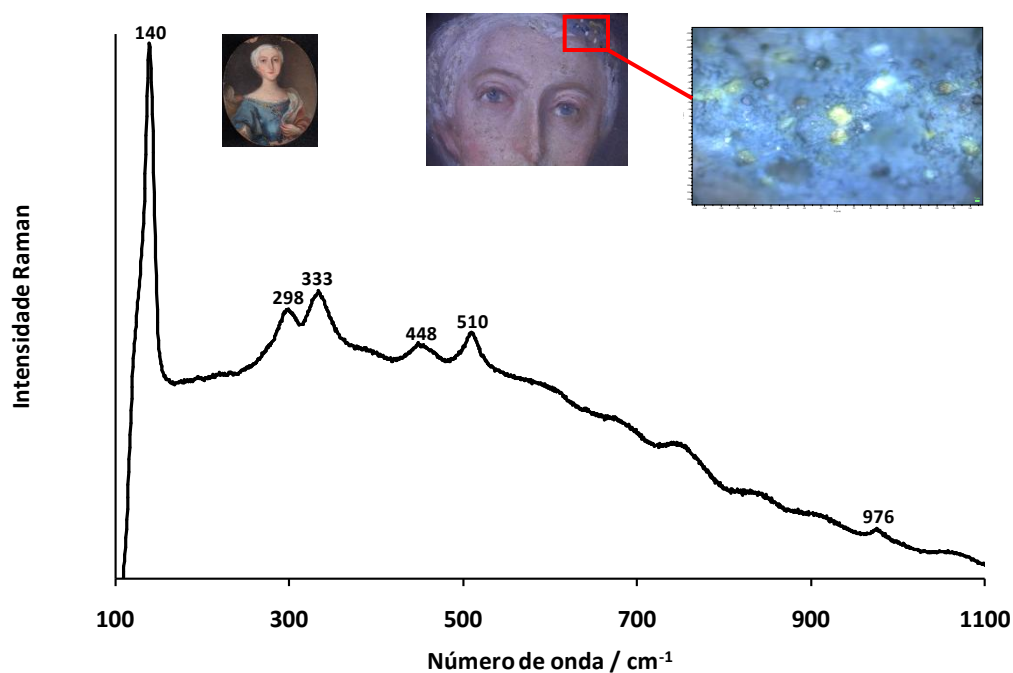


Figura 40. Espectro Raman do pigmento amarelo de Nápoles encontrado, por exemplo, no enfeite do cabelo da dama ME19.

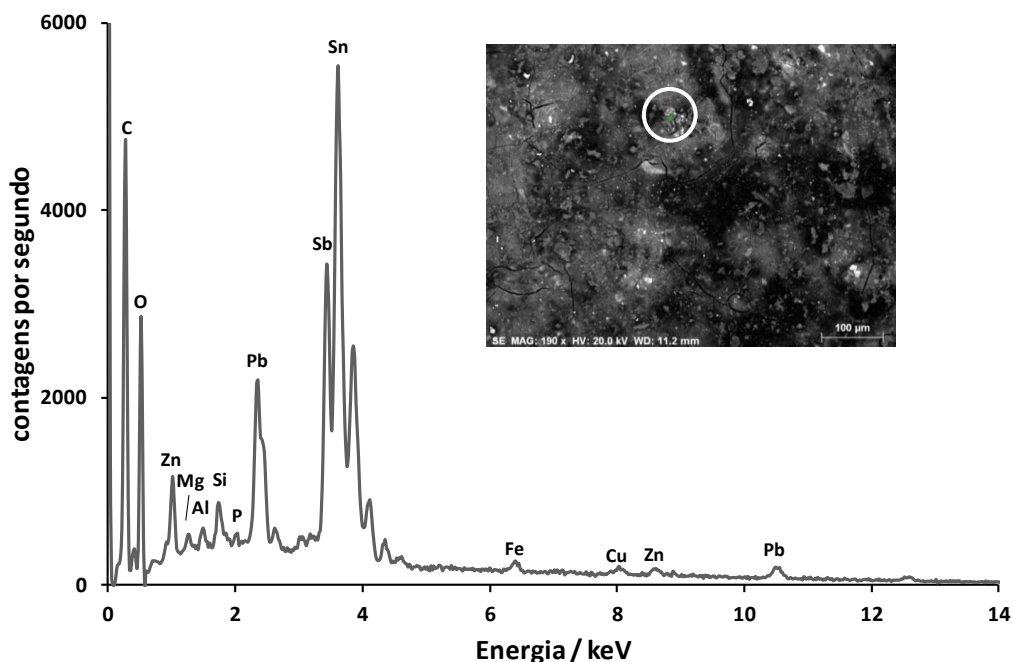


Figura 41. Imagem dos elétrões retrodifundidos (BSE) de uma área com partículas de pirocloro amarelo de Nápoles e espectro EDS de uma dessas partículas (cruz verde).

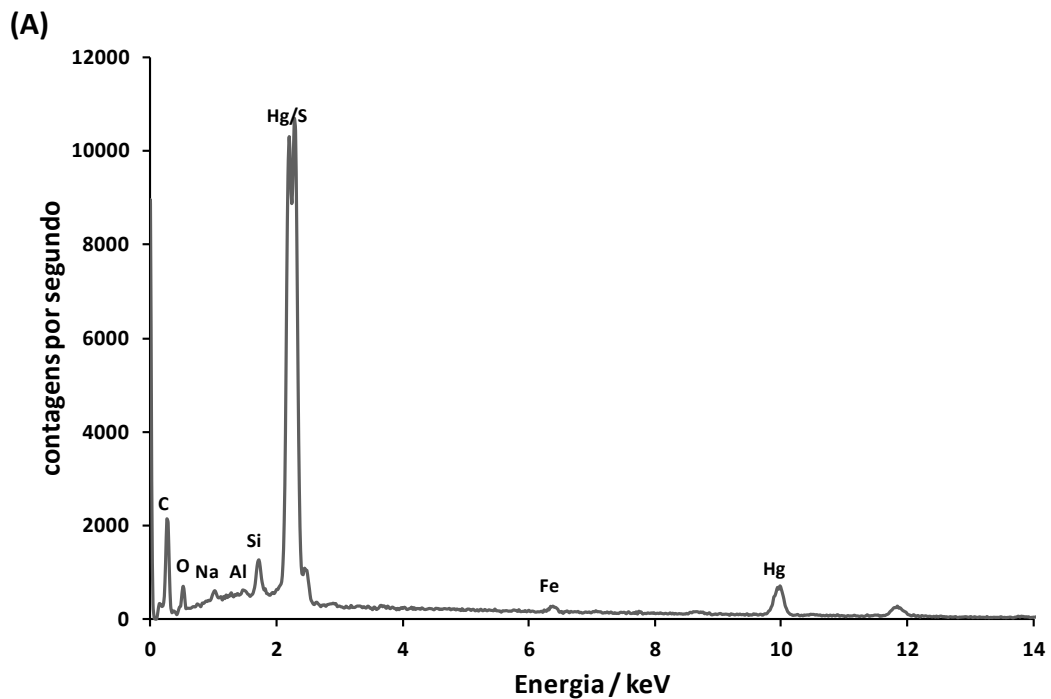
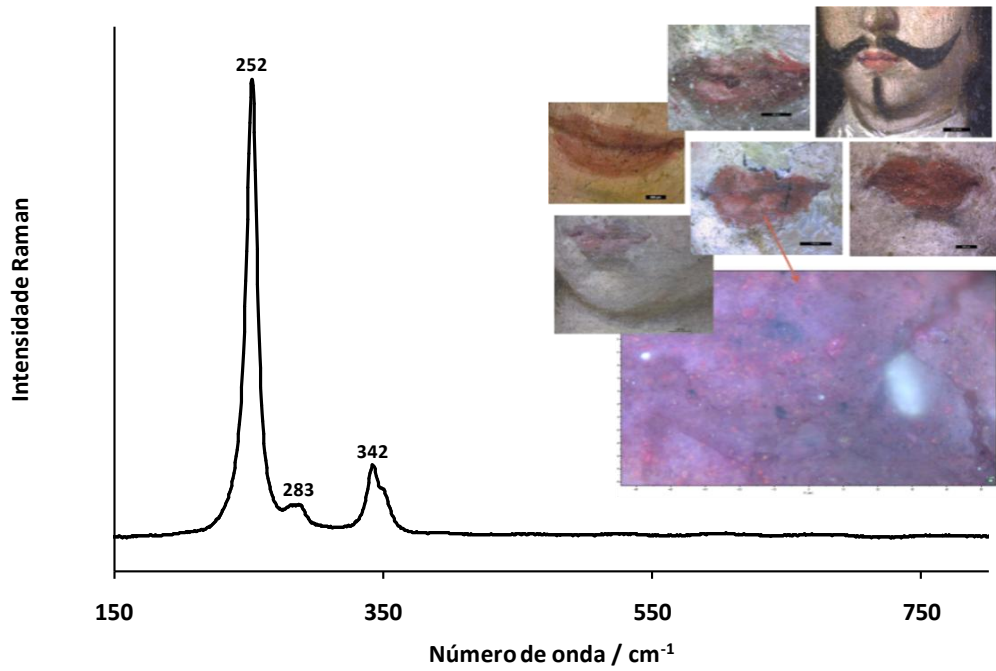
3.3.2.3. Pigmentos Vermelhos

Na análise de diferentes áreas vermelhas das pinturas foi possível identificar inequivocamente por μ -Raman, a presença de grãos vermelhos de vermelhão/cinábrio, de hematite, e em menor extensão e misturado com vermelhão, o mínio/óxido de chumbo (coloração vermelha-alaranjada) (Tabela 19A no Apêndice III). Excepcionalmente, em uma dessas áreas vermelhas (mais precisamente, as extensas áreas vermelhas no lado reverso da miniatura ME23, onde é representada uma alegoria da morte), devido às limitações dos lasers disponíveis no equipamento de μ -Raman, não foi possível identificar o pigmento responsável pela cor vermelha. A análise por μ -FTIR (no modo de refletância total atenuada (ATR)) foi a segunda escolha, mas infelizmente, o espectro obtido mostrou ser muito complexo, provavelmente devido à presença de muitos compostos diferentes (pigmentos e aglutinantes) interferindo entre si. Para tentar ultrapassar estes problemas, decidiu-se utilizar duas técnicas analíticas diferentes, ou seja, SEM-EDS para conhecer a composição química elementar da área vermelha e LC-DAD-MS para detetar e identificar a presença de algum composto orgânico específico responsável pela cor

vermelha. Assim, através da análise por LC-DAD-MS foi possível identificar um quarto composto: o corante orgânico cochinha.

3.3.2.3.1. Cinábrio/Vermelhão

O pigmento vermelho vivo observado em todas as pinturas foi identificado como sendo o sulfureto de mercúrio (II), HgS, vulgarmente conhecido como vermelhão (forma sintética) ou cinábrio (mineral) (Roy, 1997). Estas duas formas, indistinguíveis por RS, exibem um espectro Raman bem definido, com bandas características a 342 (m), 283 (w) e 252 (vs) cm^{-1} (Figura 42 (A)). Este pigmento é um “dispersor” Raman tão poderoso, que mesmo quando está presente em pequenas quantidades é facilmente identificado. Embora isto seja uma vantagem para a sua identificação, torna ao mesmo tempo a identificação de outros pigmentos com resposta inferior, mais difícil (por exemplo, a goetite, cujas bandas são muitas vezes mascaradas pelas do vermelhão). As principais áreas das pinturas onde o vermelhão está presente são as bocas e as carnações rosadas das personagens retratadas. Misturado em proporções adequadas com os pigmentos brancos, o vermelhão é utilizado no primeiro caso para se obter uma cor vermelha natural para os lábios, e no último caso, para se obter um tom rosáceo para a pele. A sua presença em algumas destas zonas foi comprovada por SEM-EDS (Figura 42 (B)).



(B)

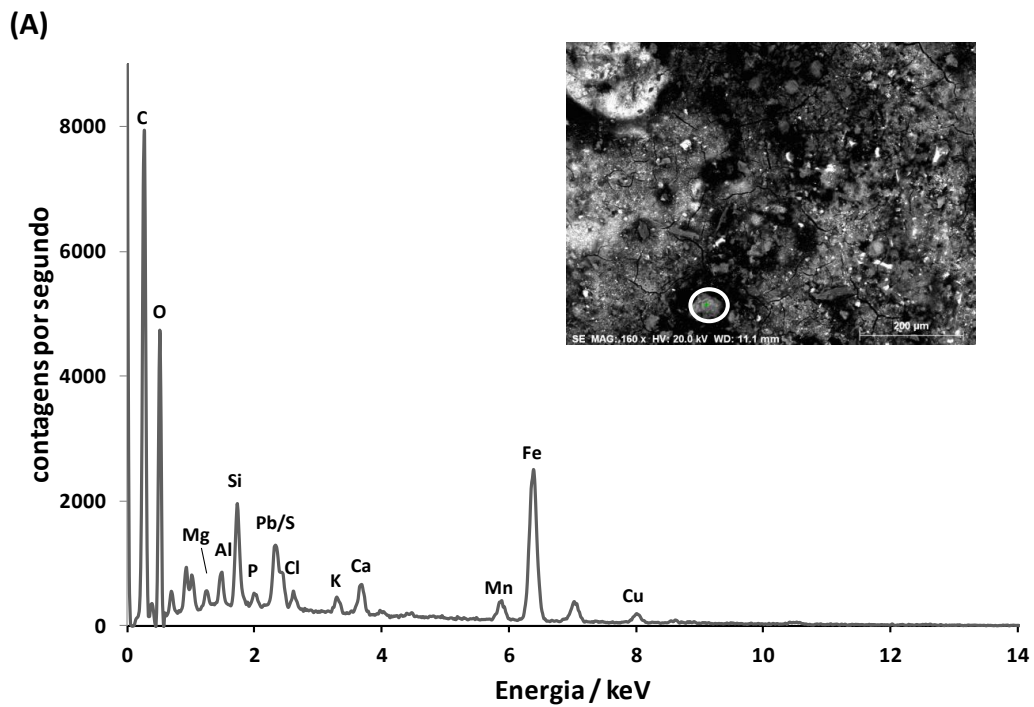
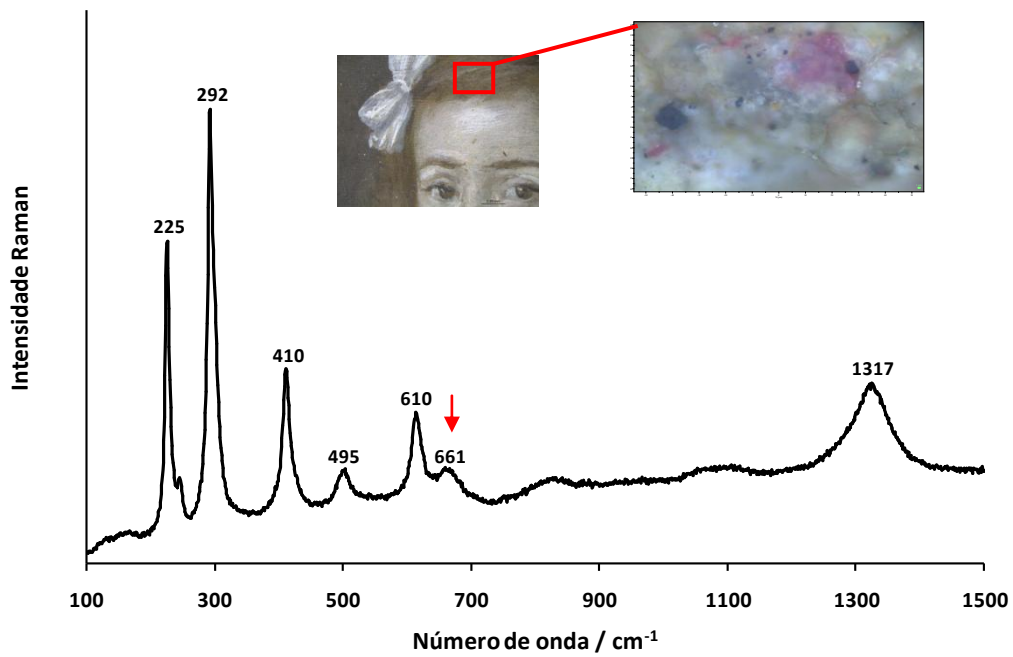
Figura 42. (A) Espectro Raman do vermelhão/cinábrio (HgS), que está presente em todos os lábios de todas as personagens retratadas nas miniaturas; (B) espectro EDS de uma partícula de vermelhão presente numa zona de lábios, onde se evidencia a presença do mercúrio e do enxofre, seus constituintes.

3.3.2.3.2. Hematite

O óxido de ferro (III), $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, vulgarmente conhecido como mineral hematite, ou a forma sintética equivalente, vermelho de Marte, foi identificado com base nas suas bandas Raman, que ocorrem a 1317 (br), 612 (s), 495 (m), 410 (s), 292 (vs) e 225 (vs) cm^{-1} (Figura 43 (A)).

Como é sabido desde tempos antigos, a hematite é o principal componente dos pigmentos de óxidos de ferro vermelhos, castanhos e roxos, sendo estes usados vulgarmente na forma de terras ricas em hematite, tais como os ocre, ou sob a forma de úmbria queimada e úmbria *sienna* (Eastaugh *et al.*, 2004). A sua presença nestas pinturas é relativamente omnipresente, mas as principais áreas onde este pigmento foi detetado foram as zonas de carnação, as áreas de sombra e as áreas mais escuras. Entre essas áreas destacam-se os cabelos castanhos, as pupilas dos olhos e áreas sombreadas da pele dos indivíduos, algumas peças de vestuário e acessórios, bem como o fundo da pintura. Na maioria destes casos, a hematite é encontrada frequentemente misturada com outros pigmentos para dar, à primeira vista, uma cor específica ou um tom especial a essas áreas pintadas. Por exemplo, as cores castanhas são normalmente adquiridas pela mistura de diferentes pigmentos como hematite, amarelo ocre, branco de chumbo e negro de carbono em várias combinações. Este foi provavelmente o procedimento utilizado para se obter a cor castanha clara, do cabelo da criança retratada na miniatura ME8 (Figura 43 (A)). No entanto, não se pode descartar o facto de que a cor de algumas dessas zonas possa ser devida à cor de pigmentos naturais que contêm hematite, tais como as terras castanhas/avermelhadas e não pela combinação da hematite em si com outros pigmentos.

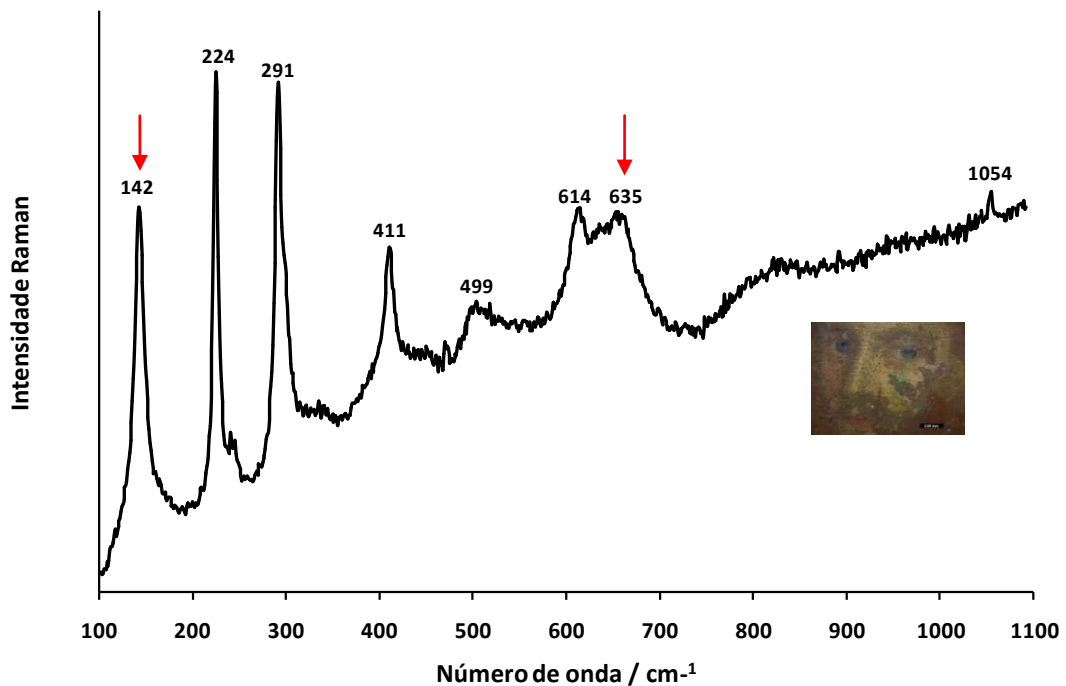
Um dos elementos que geralmente aparece associado à hematite nestes pigmentos de terras castanhas é o manganês sob a forma de óxido de manganês (IV) (MnO_2) (Bikiaris *et al.*, 2000; Hradil *et al.*, 2003). A banda a 661 cm^{-1} do espectro Raman da hematite é devida à presença do óxido de manganês (IV). A associação do óxido de manganês (IV) à hematite, no cabelo da D. Joana (miniatura ME8), foi complementada pela análise por SEM-EDS (Figura 43 (B)), onde se supõe que o manganês e o ferro provêm desses compostos. Outro exemplo é o cabelo castanho do S. João Baptista da miniatura ME20Verso.



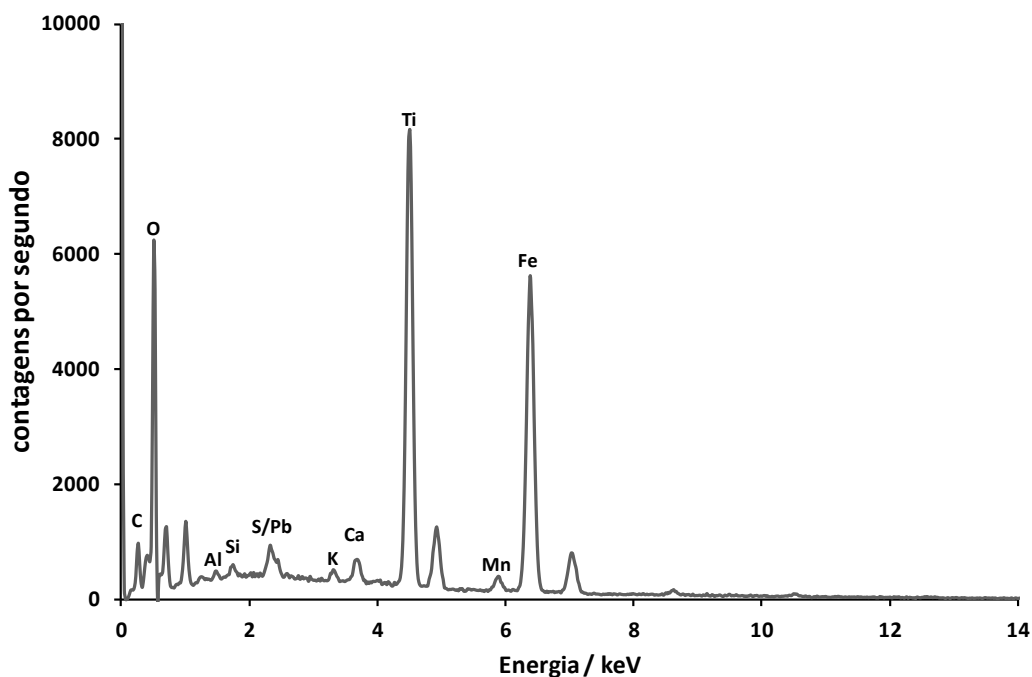
(B)

Figura 43. (A) Espectro Raman da hematite ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) encontrada na zona do cabelo da D. Joana da miniatura ME8, em que a banda a 661 cm^{-1} diz respeito ao óxido de manganês (MnO_2). (B) Espectro SEM-EDS de uma partícula na zona do cabelo da D. Joana da miniatura ME8.

Neste estudo, outro elemento que se encontra muitas vezes associado aos óxidos de ferro é o titânio, tal como já foi referido atrás. Esta associação observou-se na carnação do homem da miniatura ME11, no manto amarelo do S. João Baptista da miniatura ME20Verso e no manto castanho da dama da miniatura ME19. Ao analisar por RS, por exemplo, a carnação do homem da miniatura ME11, obteve-se um espectro Raman da hematite em que, para além das bandas que dizem respeito à hematite, se podem observar as bandas Raman a 142 e 635 cm^{-1} que dizem respeito à anatase, um dos polimorfos do TiO_2 (Figura 44 (A)). A banda a 1054 cm^{-1} diz respeito ao carbonato de chumbo, que também se encontra presente nessa área. A análise por SEM-EDS dessa área veio confirmar a presença simultânea do elemento Ti e do elemento Fe (Figura 44 (B)).



(A)



(B)

Figura 44. (A) Espectro Raman, da hematite em conjunto com algumas bandas características da anatase (142 e 635 cm^{-1}), obtido na carnação do homem da miniatura ME11. (B) Espectro EDS de uma partícula na zona da carnação da testa do homem da miniatura ME11.

3.3.2.3.3. Mínio

O óxido de chumbo (II, IV), Pb_3O_4 ($2\text{PbO}\cdot\text{PbO}_2$), comumente conhecido como mínio (a designação aceite para a sua forma mineral, que se forma em condições oxidantes severas) ou óxido de chumbo vermelho (um dos primeiros pigmentos sintéticos a ser produzido, aquecendo o litárgio (PbO) ou o branco de chumbo ao ar acerca de $480\text{ }^\circ\text{C}$), foi identificado com base nas bandas Raman a 551 (vs), 481 (w), 391 (w), 225 (w), 149 (m) e 122 (vs) cm^{-1} (Figura 45). As bandas muito intensas a 551 e 122 cm^{-1} são atribuídas, respetivamente, ao modo de distensão da ligação $\text{Pb}^{\text{IV}}\text{-O}$ e ao acoplamento das deformações angulares das ligações $\text{O-Pb}^{\text{IV}}\text{-O}$ e $\text{O-Pb}^{\text{II}}\text{-O}$ (Bouchard e Smith, 2003). Por outro lado, a banda muito intensa a 149 cm^{-1} não pode ser atribuída somente ao Pb_3O_4 , uma vez que é de esperar que esta banda para este óxido de chumbo seja de média intensidade. De facto, na análise por RS de alguns grãos vermelhos, esta banda não foi tão intensa como a mostrada na Figura 45.

Uma explicação plausível para a elevada intensidade desta banda, é a possibilidade de outros compostos de chumbo, além do Pb_3O_4 , também se

encontrarem presentes no grão, dando por isso origem ao espectro apresentado. Um dos candidatos mais fortes é o litárgio, o óxido de chumbo (II) vermelho alaranjado (α -PbO) dimórfico do amarelo massicote (β -PbO), e cujo espectro Raman apresenta uma banda muito intensa à volta de 148 cm^{-1} e outras mais fracas a 339 e 343 cm^{-1} (Smith e Clark, 2002; Bouchard e Smith, 2003). Uma vez que o litárgio parece encontrar-se associado com Pb_3O_4 e não só, é concebível que possa ser uma impureza do próprio Pb_3O_4 . Isto não é totalmente inesperado, uma vez que o litárgio é muitas vezes encontrado como impureza comum numa amostra natural de Pb_3O_4 , ou resultante da síntese imperfeita do óxido de chumbo vermelho usado (Feller, 1986; Eastaugh *et al.*, 2004). Em conformidade, a sua utilização como secante/sicativo do meio aglutinante, uma aplicação bem conhecida do litárgio em pinturas a óleo (por exemplo, de noz e óleos de linhaça), parece ser pouco razoável aqui.

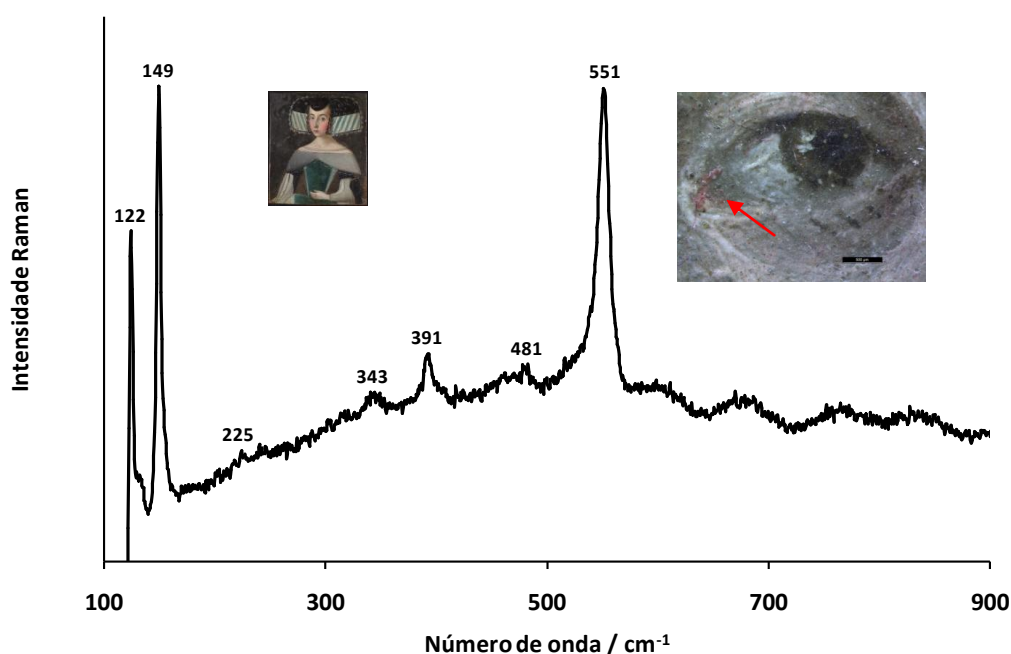


Figura 45. Espectro Raman do mínio (mínio/óxido de chumbo vermelho, Pb_3O_4) misturado provavelmente com o litárgio (α -PbO, com bandas Raman a 149 e 343 cm^{-1}).

O espectro Raman do mínio acima apresentado é representativo da análise de vários grãos, mas na análise de outros grãos similares, a banda a 149 cm^{-1} é consideravelmente menos intensa e a banda a 343 cm^{-1} não é por vezes detetada.

No que diz respeito à menor utilização de Pb_3O_4 nestas pinturas e a sua presença em algumas áreas da camada pictórica, em que também foi encontrado o HgS, é provável que tenha sido utilizado como adulterante cromático do sulfureto de mercúrio (II), como descrito em várias referências (Feller, 1986) em vez de ser usado como um pigmento isolado (Figura 46).

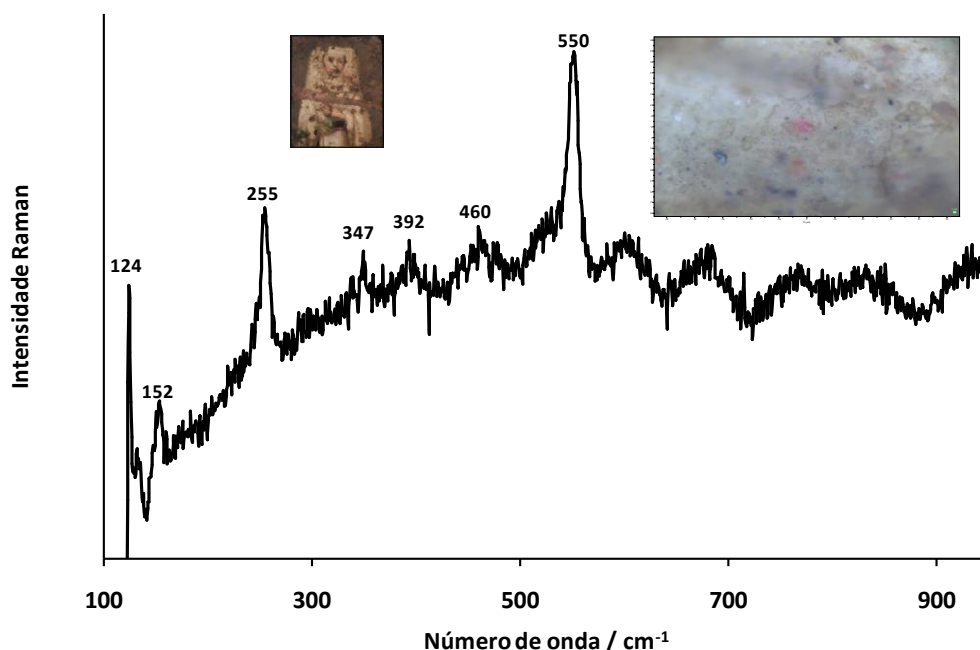


Figura 46. Espectro Raman de uma partícula vermelha alaranjada na sobrelha da freira da miniatura ME461, em que se obtêm as bandas Raman do mínio e do vermelhão/cinábrio.

3.3.2.3.4. Cochinilha

Em relação ao pigmento responsável pela cor vermelha profunda do manto (e outras áreas afins) retratado no verso da miniatura ME23, tal como já foi referido atrás, não foi possível identificá-lo por μ -Raman e μ -ATR-FTIR. Por outro lado, a análise elementar por SEM-EDS forneceu evidências consistentes a favor da presença de uma laca vermelha (*red lake*), enquanto o recurso à análise por LC-DAD-MS confirmou essa suspeita, identificando o pigmento como sendo a cochinilha.

Na verdade, a análise preliminar e não destrutiva das áreas vermelhas (manto vermelho, faixa vermelha e olhos retratados no céu) por SEM-EDS revelou a presença

de carbono, alumínio, chumbo (muito provavelmente com origem a partir da camada de branco de chumbo subjacente), cálcio, potássio, silício e enxofre (Figuras 47 e 48), entre outros elementos. Apesar da forte suposição de que o pigmento vermelho escuro usado nestas áreas poderia ser de natureza orgânica, mais precisamente um *red lake*, devido às fortes semelhanças na cor dessas áreas com os de outras pinturas antigas onde foi utilizado o pigmento (especialmente, para retratar as cores de tecidos ricos e reposteiros) (Kirby *et al.*, 2007), como se sabe a presença de carbono por si só não garante a presença de um composto orgânico. Por outro lado, a presença de alumínio e potássio, que estão provavelmente relacionados com um substrato insolúvel, podem ser usados com algumas reservas como indicadores da presença de pigmentos *red lakes*. Esta correlação é apoiada pelo facto de os pigmentos *red Lake*, utilizados na pintura da Europa Ocidental, serem preparados até ao final do século XVIII com alúmen, geralmente alúmen de potássio (sulfato de alumínio e potássio dodecahidratado, $\text{AlK}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$), além do corante orgânico e de outros ingredientes importantes, como uma substância alcalina (Schweppe e Roosen-Runge, 1986; Kirby *et al.*, 2007). Esta substância alcalina era normalmente soda ou potassa cáustica, preparada a partir da lixiviação de cinzas de madeira, ou alguma outra substância preparada a partir de vários materiais que contêm cálcio. O uso desta substância pode aumentar o nível de potássio ou de cálcio no pigmento *red lake*. A presença e a variabilidade de outros elementos (por exemplo, S, Si, P e Mg) nestes pigmentos vermelhos podem ter origens semelhantes, sem ser relacionado com a interferência de outros pigmentos. Na verdade, as fontes do corante, o alúmen, a substância alcalina, entre outros, e até mesmo a própria receita e os recipientes de reação utilizados, todos eles podem afetar e determinar a composição final do pigmento *red lake* (Kirby *et al.*, 2007).

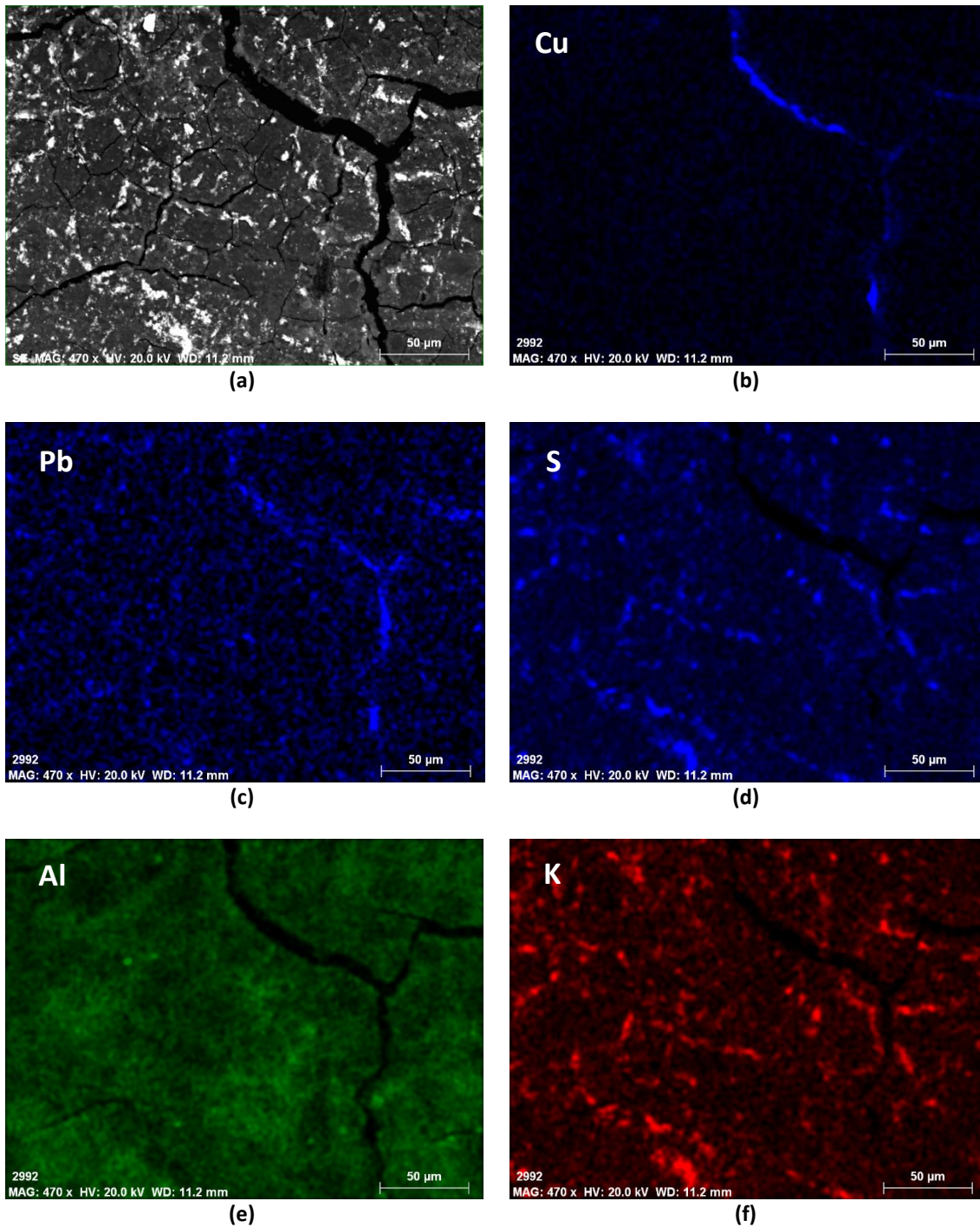
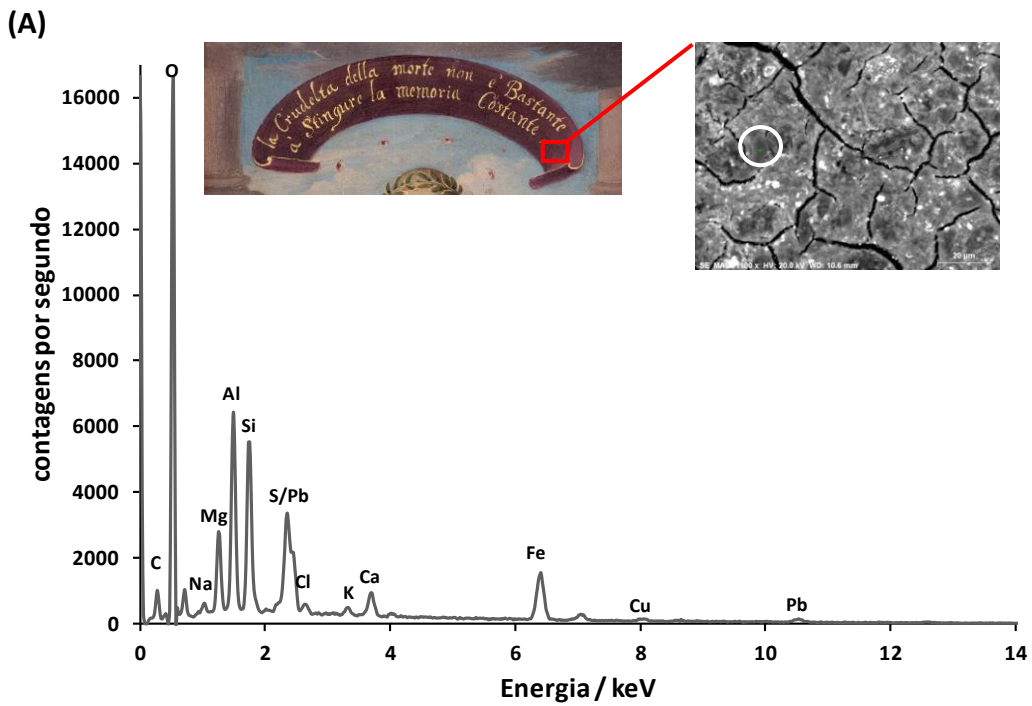
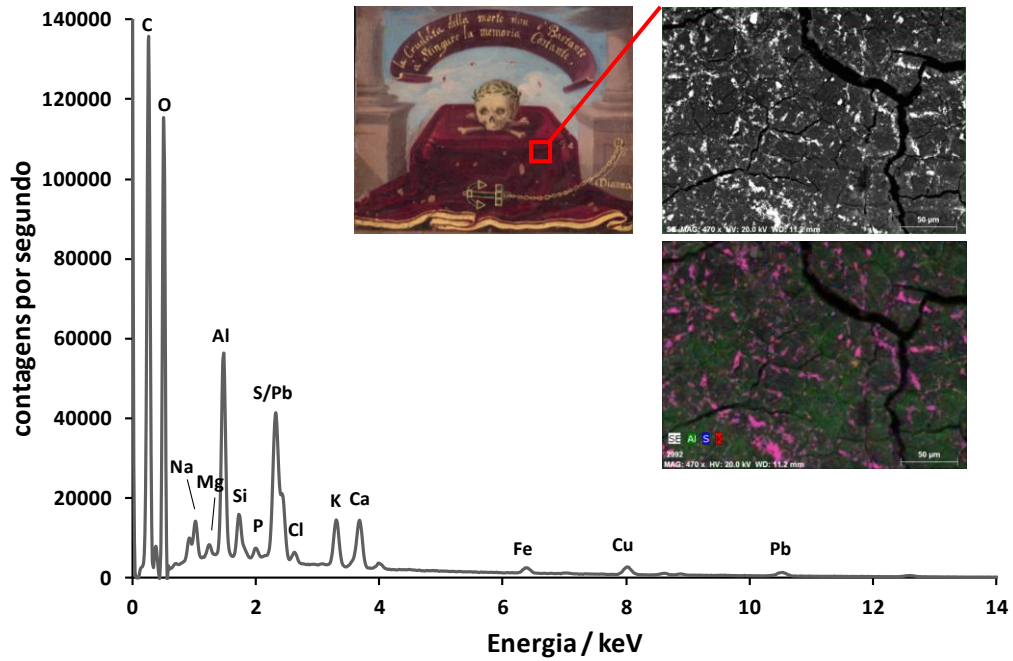


Figura 47. Dados SEM-EDS recolhidos no verso da miniatura ME23: (a) microfotografia do manto vermelho com uma fissura na camada pictórica, e mapas de distribuição de (b) Cu, (c) Pb, (d) S, (e) Al e (f) K. Mapas (b) e (c) destacam, respetivamente, a presença de cobre e chumbo na área de uma fissura, em que os sinais de fluorescência de raios X dos elementos por baixo da camada pictórica (placa de cobre e chumbo do branco de chumbo usado na camada de preparação) são mais fortes; mapas (c) e (d) distinguem bem a distribuição do enxofre do chumbo, uma vez que o pico principal no espectro de EDS de ambos se sobrepõem um com o outro; mapas (e) e (f) mostram, respetivamente, a distribuição de Al e K, dois dos principais elementos químicos de alúmen.



(B)

Figura 48. Detalhe do lado reverso da miniatura ME23, com destaque para (A) um manto vermelho e para (B) a zona da banda vermelha, ambas analisadas por SEM-EDS, e os dados SEM-EDS mostrando os elementos químicos Al, K e S que são característicos do alúmen (um ingrediente importante de um pigmento *red lake*).

A fim de confirmar a presença do alegado pigmento *red lake* e tentar identificá-lo, procedeu-se à análise por LC-DAD-MS, usando uma microamostra previamente recolhida no manto vermelho. Através dos resultados obtidos foi possível confirmar a presença de um *red lake* na amostra e a sua identificação como sendo a cochilinha. Na Figura 49 apresentam-se os cromatogramas obtidos para esta microamostra. O pico com o tempo de retenção de 14.42 e 14.82 minutos (nos cromatogramas de DAD e MS, respetivamente) foi identificado como ácido carmínico (CA) uma vez que os dados MS e UV são consistentes com os publicados na literatura para esta antraquinona.

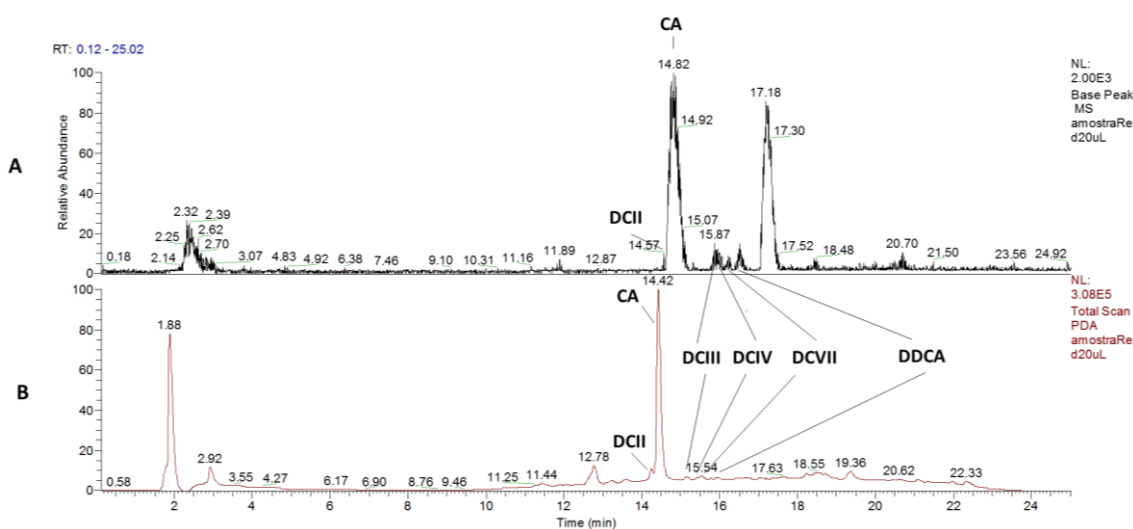


Figura 49. Cromatograma (A) MS e (B) DAD obtidos na análise da micro amostra recolhida no manto vermelho no verso da miniatura ME23.

No espectro de MS (Figura 50B), pode-se observar a presença de iões a m/z 491, 447, 429, correspondentes ao ião molecular $[MH]^-$ do ácido carmínico, à perda de CO_2 e à libertação de H_2O , respetivamente. Os fragmentos detetados a m/z 357, 327 e 299 correspondem a uma série de iões resultantes da degradação do grupo açúcar, típica dos C-glucósidos depois da perda de dióxido de carbono, nomeadamente devido à libertação de grupos com massa 90, 120, e 148 Da ($C_3H_6O_3$, $C_4H_8O_4$, e $C_5H_8O_5$), respetivamente (Lech *et al.*, 2015).

No espectro de UV obtido *on-line* para o composto com tempo de retenção 14.42 min (Figura 50A) são evidenciadas as três bandas características do espectro de

UV do ácido carmínico a 275, 306 e 493 nm (Stathopoulou *et al.*, 2013), o que confirma também a presença desta antraquinona na amostra analisada.

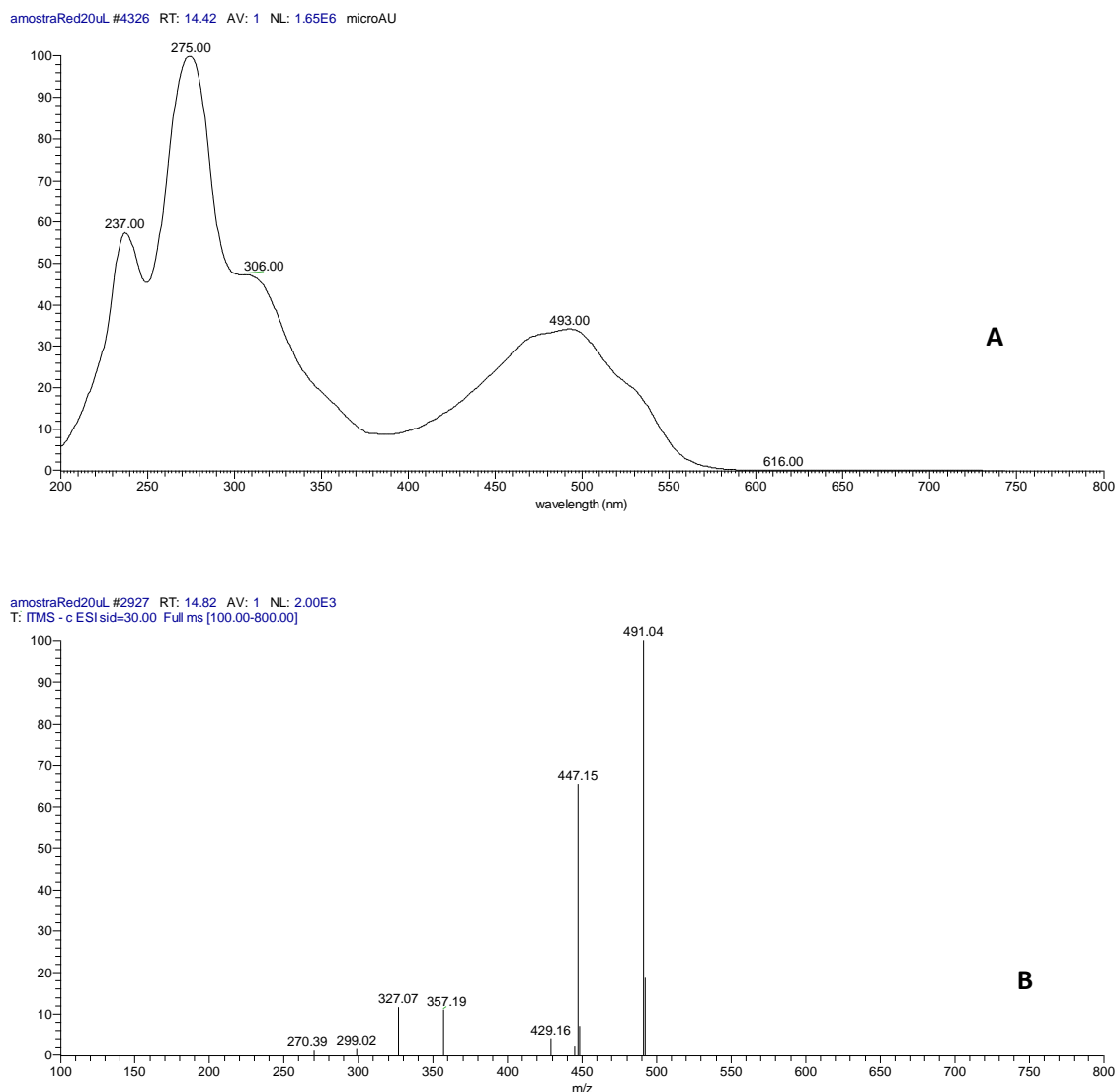


Figura 50. Espectro (A) UV e espectro (B) MS obtidos para o composto com tempo de retenção de 14.42 e 14.82, nos cromatogramas DAD e MS, respectivamente. Este composto foi identificado como sendo o ácido carmínico (CA).

O ácido carmínico é o principal constituinte do corante cochilinha (94-98%). As várias espécies deste inseto têm, no entanto, impressões digitais características de outras antraquinonas minoritárias (incluindo o ácido quermésico e ácido flavo quermésico), bem como de alguns compostos antraquinóides denominados dcII, dcIII, dcIV, dcVII, e ddca, entre outros (Hofenk-de Graaff, 2004), o que permite distingui-las

em amostras históricas. Nos cromatogramas apresentados na Figura 49, foi detetada a presença dos cromóforos dcII, dcIII, dcIV, dcVII, e ddca, uma vez que os cromatogramas MS e os espectros UV (dados não mostrados) correspondem aos que são atribuídos a estes compostos (Lech *et al.*, 2015). No entanto, os ácidos quermésico e flavoquermésico não foram identificados na amostra. Este facto, juntamente com a presença dos compostos dcII, dcIII, dcIV, dcVII, e ddca numa ordem de eluição específica (Stathopoulou *et al.*, 2013; Lech *et al.*, 2015) levou-nos a concluir que, provavelmente, a cochinilha americana (*Dactylopius coccus* Costa) foi a espécie utilizada para preparar o pigmento presente na pintura, uma vez que esta é a espécie de cochinilha onde ácidos quermésico e flavoquermésico estão presentes em menor quantidade (0.4 – 2.2%) (Degano *et al.*, 2009). Na verdade, as duas principais regiões da América Central e do Sul, onde a cochinilha podia ser encontrada eram os Andes Peruanos e o atual México. O cultivo ativo do inseto para o tingimento e como principal fonte de pigmento já estava bem estabelecido no México quando os espanhóis chegaram, e como se sabe, este país foi a principal fonte da cochinilha disponível na Europa até ao final do século XVIII (Kirby *et al.*, 2007), o que é consistente com o período atribuído aos retratos estudados neste trabalho.

3. 3. 2. 4. Pigmentos Azuis

A análise por μ -Raman de grãos azuis levou à identificação de três pigmentos azuis inorgânicos: a azurite, o azul da Prússia e o ultramarino natural/lazurite; bem como, de um corante orgânico: o índigo.

3. 3. 2. 4. 1. Azurite

A azurite, um carbonato básico de cobre ($2\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$), é um pigmento azul natural com um tom esverdeado. Foi obtido, desde tempos antigos, a partir do mineral com o mesmo nome. O seu análogo sintético, conhecido por azul *verditer* e com partículas que são normalmente mais arredondadas (perto de uma conformação esférica), de tamanho pequeno e regular e um pouco mais verde na tonalidade, é conhecido por ser produzido artificialmente a partir do século XVII (Roy, 1997; Scott,

2002; Eastaugh *et al.*, 2004). Apesar da concorrência desta forma sintética e da existência de outros pigmentos azuis impressionantes, como o precioso azul ultramarino natural, a azurite foi considerado o pigmento azul mais importante na pintura europeia durante toda a Idade Média, até à segunda metade do século XVII/início do século XVIII, em que outros pigmentos azuis igualmente atrativos se tornaram mais acessíveis (Roy, 1997) (ver à frente, o azul da Prússia). Durante esse período de tempo, a azurite e o azul *verditer* (que se tornou largamente disponível) foram usados, quer de modo isolado como camada base antes da aplicação do ultramarino, quer como pigmento principal usado numa mistura de vários pigmentos. Neste caso particular, eram misturados com pigmentos amarelos como o amarelo de chumbo e estanho e o ocre amarelo para produzir a cor verde (ver adiante). Por outro lado, estes pigmentos azuis podem aparecer em zonas de tinta no qual são utilizadas as cores mais claras (como carnação), para adicionar efeitos de sombra a essas áreas. Na verdade, algumas dessas aplicações específicas de $2\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ foram encontradas em várias das miniaturas estudadas. A sua presença em várias das áreas examinadas foi confirmada por RS (Figura 51), com base nas bandas Raman a 248 (m), 400 (vs), 767 (w), 838 (w), 1095 (m) e 1431 (m) cm^{-1} , concordantes com os espectros de referência de Bell *et al.*, (Bell *et al.*, 1997) e Bouchard e Smith (Bouchard e Smith, 2003).

Nas pinturas em estudo é difícil identificar de forma inequívoca qual foi a forma de $2\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ usada. No entanto, a presença de partículas azuis com várias dimensões e formas irregulares (forma angular e fraturada), sugere que a azurite foi a forma usada. Outro aspeto importante que deve ser enfatizado está relacionado com o facto de que algumas áreas originalmente pintadas de azul com azurite terem agora uma aparência esverdeada. Isto é referenciado várias vezes em pinturas a óleo antigas, sendo a principal causa o amarelecimento ou escurecimento do óleo usado como meio aglutinante ou do verniz colocado mais tarde por cima da camada cromática, e não a transformação de azurite em malaquite (Gettens e Fitzhugh, 1966). De facto, a malaquite não foi detetada nessas áreas.

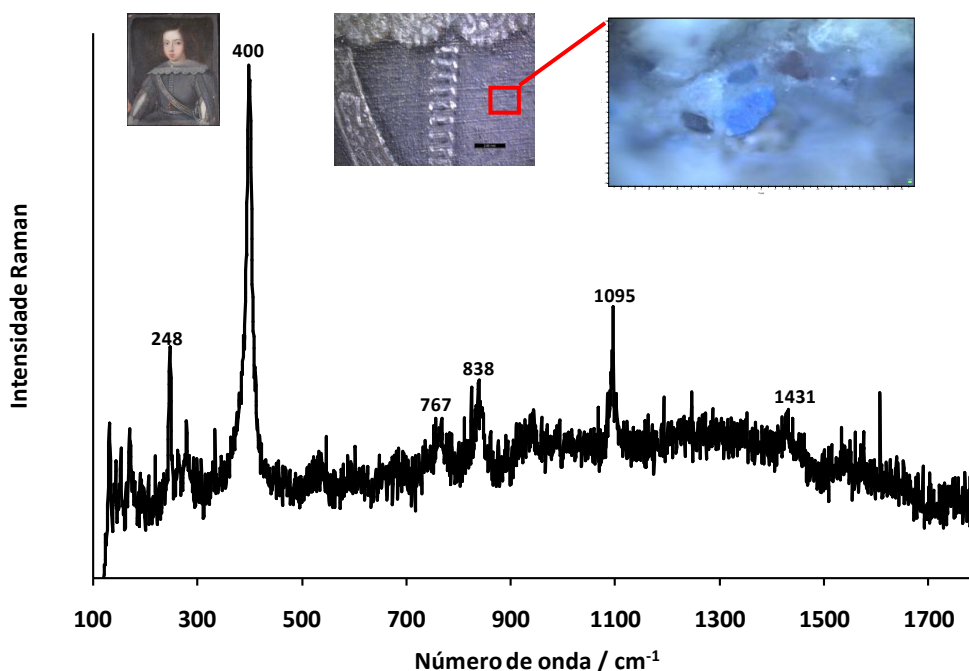


Figura 51. Espectro Raman do pigmento azurite identificado no casaco do D. Teodósio retratado na miniatura ME5.

3. 3. 2. 4. 2. Azul da Prússia

O azul da Prússia, quimicamente conhecido como um hexacianoferrato (II) de ferro (III) hidratado ($\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3 \cdot 14-16 \text{H}_2\text{O}$) e nomeado como o primeiro dos pigmentos modernos (uma vez que foi introduzido artificialmente no início de 1700), é um pigmento azul com um tom vívido escuro que foi amplamente utilizado pelos pintores (Fitzhugh, 1997). Assim que se tornou amplamente disponível a partir de 1724, começou a ser utilizado no lugar de outros pigmentos azuis conhecidos até à data (por exemplo, o índigo, um pigmento mais “fugitivo”, e o ultramarino natural, um pigmento muito caro nessa altura). Atualmente, a sua identificação por espectroscopia de Raman pode ser realizada com base nas seguintes bandas características: 282 (w); 538 (vs); 2102 (m); 2154 (vs) cm^{-1} , onde as duas bandas a números de onda mais elevados são atribuídas aos modos de vibração da ligação $\text{C}\equiv\text{N}$ no ião hexacianoferrato ($\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$), e as bandas à volta de 538 e 282 cm^{-1} , são assumidas como sendo devido aos modos de alongamento da ligação $\text{Fe}-\text{C}$ e de deformação da ligação $\text{Fe}-\text{CN}$. Sempre que o ruído de fundo e a fluorescência são elevados, ou a concentração de

pigmento é baixa, apenas as duas bandas a 2154 e 2102 cm^{-1} são facilmente observadas.

Nas pinturas em estudo, este pigmento só foi encontrado numa das miniaturas (ME19). Esta miniatura, relativamente bem preservada é datada do século XVIII, um período totalmente consistente com a introdução e utilização de azul da Prússia. O pigmento é encontrado em diferentes áreas da pintura, com destaque para o vestido da senhora, em que a RS dos grãos azuis produz um espectro com bandas que se ajustam bem com as do azul da Prússia (Figura 52). Em algumas áreas do vestido os grãos de azul da Prússia aparecem misturados com o branco de chumbo, resultando em uma tonalidade azul-celeste, enquanto em outras áreas esses grãos aparecem misturados com negro de carbono para lhes dar um efeito de sombra. Além disso, e à semelhança de outros pigmentos azuis, também foi encontrado na área de carnação, provavelmente para adicionar sombras nos tons de pele (Roy, 1997). Na análise deste pigmento por RS é também de salientar que este é muito sensível ao feixe de laser verde, sendo a sua transformação em carbono rapidamente observada sob alguns miliwatts de iluminação.

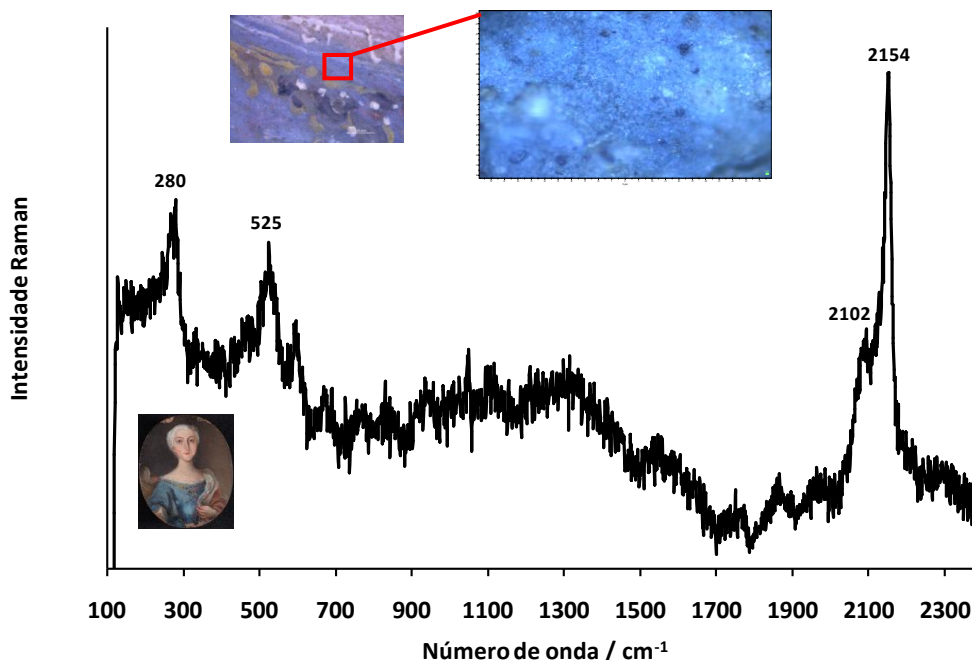


Figura 52. Espectro Raman do pigmento azul da Prússia, encontrado no vestido da dama da miniatura ME19.

3.3.2.4.3. Ultramarino natural/Lazurite

O ultramarino natural, o mineral lazurite em pó $(\text{Na,Ca})_8[(\text{S,Cl,SO}_4,\text{OH})_2(\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24})]$, foi o melhor e o mais dispendioso de todos os pigmentos azuis, que poderiam ser usados pelos pintores (Roy, 1997; Eastaugh *et al.*, 2004). Com um magnífico brilho azul, este pigmento histórico foi realmente obtido a partir da pedra semi-preciosa lápis-lazúli, uma fonte natural maciça de lazurite.

Apesar da elevada reputação artística do ultramarino natural, o seu elevado valor comercial restringiu o seu uso, pelo menos até a introdução da sua versão sintética mais barata, que ficou disponível apenas no início do século XIX. Antes deste período, e, dependendo da área azul a pintar, o uso de ultramarino natural foi reservado principalmente para elementos iconograficamente importantes de uma pintura, enquanto nas outras áreas o seu uso foi acompanhado de outros pigmentos azuis menos dispendiosos, tais como azurite e índigo (Roy, 1997). Nas pequenas pinturas, tais como os retratos aqui apresentados, o seu uso foi estendido naturalmente para outros elementos de uma pintura, como as vestes (notavelmente na miniatura ME8, onde o ultramarino natural foi misturado com pigmentos brancos para dar os tons mais claros de azul), itens decorativos e até mesmo fundos de pintura (fundo azul na miniatura ME21).

A presença do ultramarino natural em algumas das miniaturas estudadas (ver Tabela 19A no Apêndice III) foi confirmada pelas bandas de Raman proeminentes a 259 (w), 290 (sh), 548 (vs), 584 (sh) e 1097 (s) (Figura 53) (Bell *et al.*, 1997), que resultam dos iões S_3^- and S_2^- encurralados nos cristais lazurite. Além disso, a sua presença é totalmente consistente com o período de produção destes retratos e da indisponibilidade do ultramarino sintético nessa época. Além disso, a despesa associada ao uso de ultramarino natural também não deve ter sido importante aqui, pois a riqueza de quem encomendou os retratos (membros da Casa Real de Bragança, de Portugal) era inquestionável.

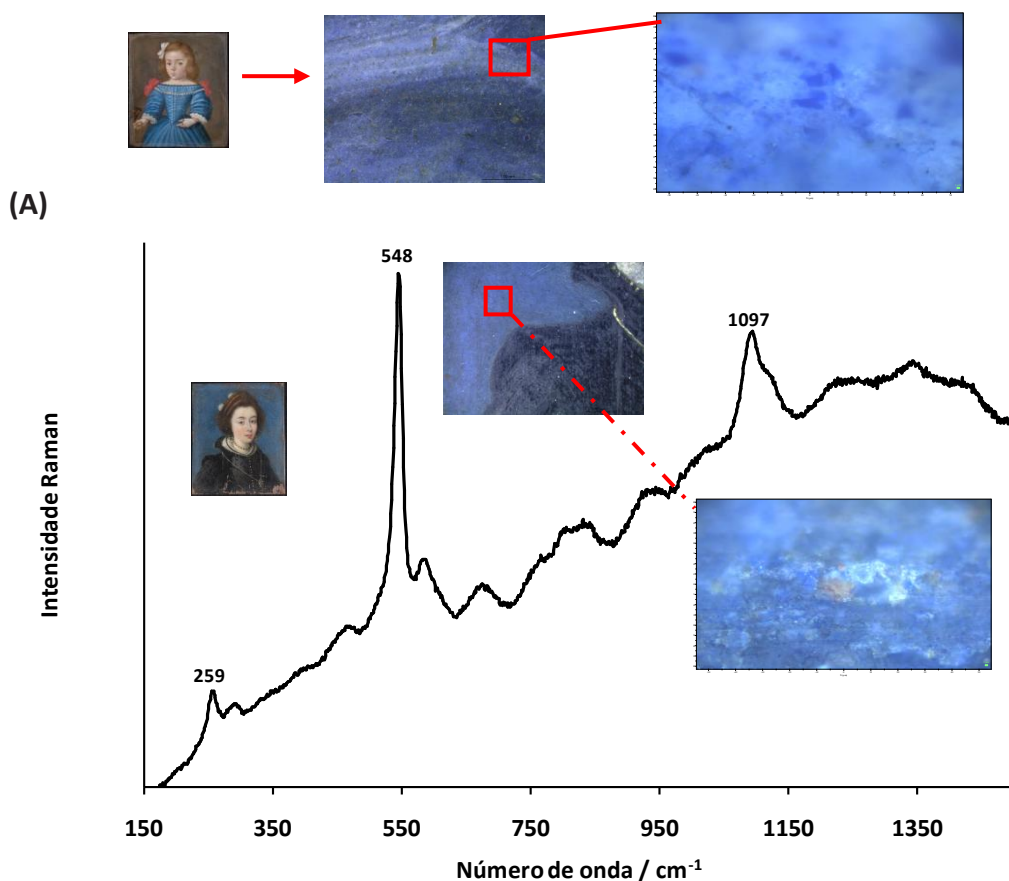


Figura 53. Espectro Raman do pigmento ultramarino natural/lazurite identificado, por exemplo, (A) no vestido azul da D. Joana da miniatura ME8, ou (B) no fundo azul da miniatura ME21.

3.3.2.4.4. Índigo

O índigo (indigotina - $\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_2$) é um pigmento orgânico azul escuro (e um dos principais corantes usados nas artes de tingimento) que foi usado como pigmento em menor extensão, quando comparado com outros pigmentos azuis importantes, tais como a azurite, o ultramarino natural e o azul da Prússia, entre outros. Era produzido a partir da planta tropical do género *Indigofera* (como *Indigofera tinctoria*, nativa da Índia e de outros lugares) e outros géneros (tais como a *Isatis tinctoria L./dyer's woad*, nativa da Europa) (Fitzhugh, 1997), até ao fim do século XIX, a partir do qual a produção de análogos sintéticos foi substituindo gradualmente a forma natural. Na Europa, o pigmento ou corante não originário da Índia foi conhecido sob o nome de *woad*.

Conhecido na Europa desde a era Grego-Romana, o índigo com origem na Índia (e também na Pérsia) começou a ser massivamente introduzido na Europa a partir do século XII, e no final do século XV, a descoberta do caminho marítimo para a Índia Oriental pelos portugueses aumentou ainda mais o uso do índigo na Europa. Durante este tempo e até ao século XVII, o índigo na Europa teve uma dura concorrência com o índigo *woad* indígena de outros lugares (por exemplo, a América do Sul). No entanto, acabou por se tornar o favorito dos pintores, devido ao maior conteúdo em grupos cromóferos “azuis”. De facto, a maioria das ocorrências de índigo na pintura situa-se entre os séculos XII e XIX, com particular destaque para a pintura a óleo criada entre os séculos XV e XVII (Fitzhugh, 1997). Em pinturas a óleo que datam dos séculos XV e XVI, o pigmento foi bastante utilizado para criar subcamadas pictóricas de azul-escuro ou em misturas com outros pigmentos para produzir cores e tons específicos (por exemplo, para obter cores verde quando misturado com pigmentos amarelos, ou para o fortalecimento sombras em áreas pintadas com outros pigmentos azuis mais claros) (Hommes, 2002). Por várias razões, tais como o desenvolvimento de métodos de pintura a óleo que resolvem o problema do descoramento da cor azul do índigo, a sua aplicação em camadas superiores da pintura tornou-se mais comum no século XVII. Nesta situação, recomendava-se que a tinta a óleo com índigo deveria ser misturada com branco de chumbo e / ou giz para modelar a cor azul, e ao mesmo tempo diminuir a velocidade de secagem (devido à ação sicativa do branco de chumbo). De acordo com várias receitas históricas, foram utilizados muitos outros processos para aumentar a pureza de índigo e melhorar a sua permanência em pinturas a óleo (Hommes, 2002). Ainda assim, esse processo não impediu a inclusão de outras substâncias na pintura final. Por todas estas razões, não é incomum encontrar nas áreas em que foi usado o pigmento índigo vários outros elementos químicos tais como, o chumbo, cálcio, ferro, silício, alumínio, entre outros, em adição aos elementos constituintes da indigotina (Hommes, 2002; Zagora, 2013). No presente estudo, o pigmento orgânico azul-escuro, seja de origem na Índia ou a versão *woad*, foi inequivocamente identificado por RS no cabelo, carnação, cinto, gola e no casaco do cavalheiro retratado na miniatura ME20 (que pensa-se tratar-se do retrato de D. João IV). Na Figura 54 apresenta-se o espectro Raman obtido, onde se podem observar as bandas Raman características do índigo a

1588 (sh), 1575 (w), 600 (m), 547 (m), 465 (vw), 279 (vw), 253 (w), 174 (vw) e 134 (w) cm^{-1} . Complementarmente, a análise por SEM-EDS (Figura 55) das áreas em que foi encontrado o índigo permitiu-nos confirmar a presença dos vários elementos citados acima, com especial ênfase no alumínio, um elemento que sugere o uso de pedra alum calcificada, que era recomendada nas receitas históricas para a preparação deste pigmento orgânico para ser usado na pintura a óleo (Vandenabeele e Moens, 2005).

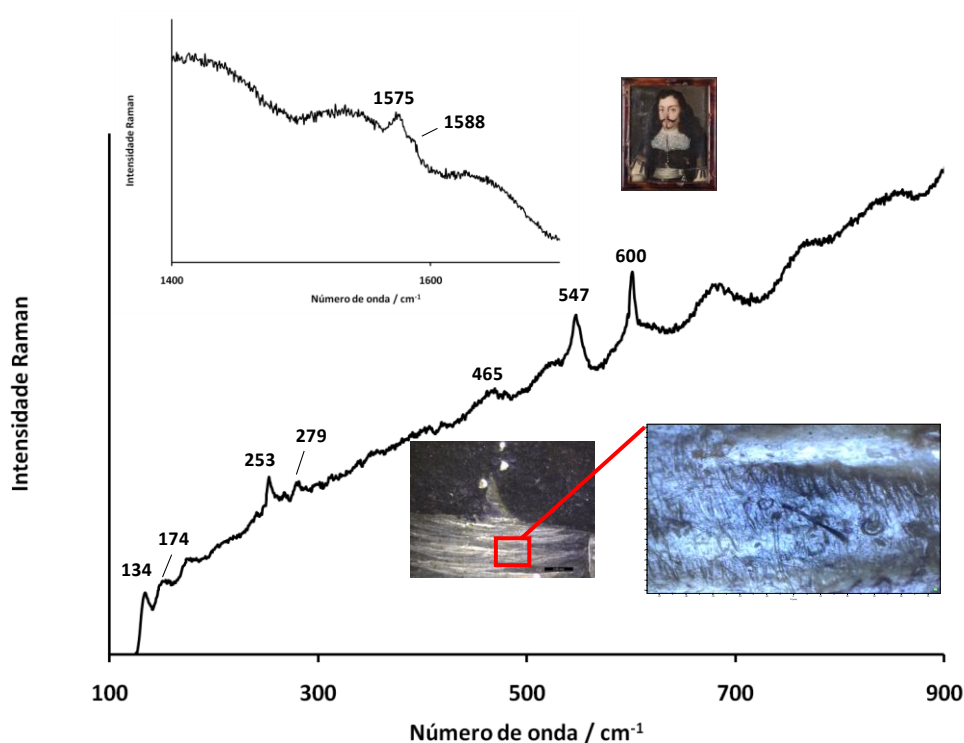


Figura 54. Espectro Raman de partículas azuis escuras com um aspeto fibroso correspondente ao pigmento índigo, presentes no cinto do D. João IV.

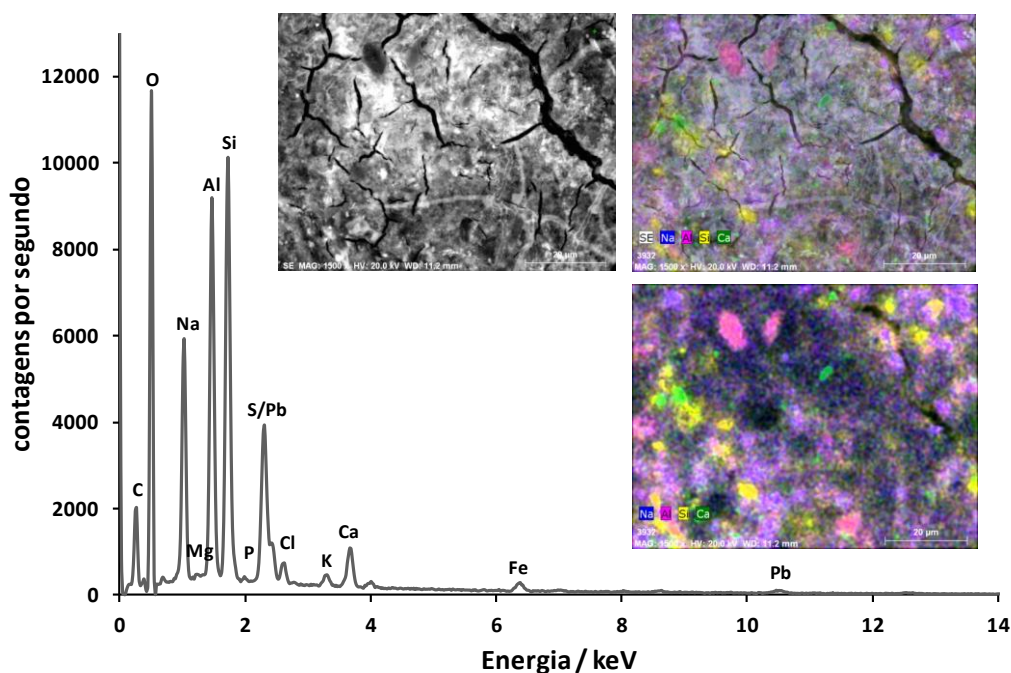


Figura 55. Espectro EDS onde se evidencia a presença de alguns elementos químicos que acompanham normalmente a preparação do índigo para pintura.

3. 3. 2. 5. Pigmentos negros

A análise de grãos negros levou à identificação de três substâncias diferentes: o negro de carbono de origem animal, em todas as miniaturas, a surpreendente covelite (CuS) em quatro miniaturas e o óxido de manganês (IV), também em quatro miniaturas.

3. 3. 2. 5. 1. Negro de carbono

A análise por RS da maioria dos grãos negros deu origem invariavelmente a um espectro Raman (Figura 56) com duas bandas largas distintas a *ca.* 1590 (s,br) e 1340 (s,br) cm^{-1} , característico de material à base de carbono pouco organizado (Perez-Rodriguez e Duran, 2014). A primeira banda é conhecida comumente como a *banda G*, enquanto a segunda é chamada de *banda D1 (the defect band)*. Ambas as bandas são devidas às vibrações das ligações no plano dos anéis de grafite (Wang *et. al.*, 1990; Beyssac *et. al.*, 2003; Potgieter-Vermaak *et. al.*, 2011; Perez-Rodriguez e Duran, 2014). Estes resultados permitem-nos concluir que foram usados materiais à base de carbono

como pigmentos negros. Tendo uma estrutura pouco organizada ou amorfa, estes podem ser divididos em quatro subgrupos: carvões (*e.g.*, carvões de madeira), carbonos de chama (como negro de carvão e negro de fumo), coques (*e.g.*, negros de osso, marfim e de corno/armação animal e outros de natureza vegetal) e carvões cristalinos (grafite e seu análogo sintético) (Eastaugh *et. al.*, 2004). Apesar do osso e o marfim terem diferenças de composição e de estrutura, que representam as diferentes propriedades destes materiais, a sua composição geral é muito semelhante: uma matriz orgânica composta principalmente por proteína de colagénio reticulado (colagénio tipo I) e uma fase mineral, cuja principal componente é apatite biológica (apatite anidro no osso e hidroxapatite no marfim). Quando aquecido a altas temperaturas, de modo a produzir pigmentos negros de osso e de marfim, a diferenciação entre estes materiais torna se muito difícil (Eastaugh *et. al.*, 2004; Wang *et al.*, 2007).

Os pigmentos negros à base de carbono são relativamente ubíquos em todas as áreas mais escuras das pinturas estudadas. Sobre a sua natureza, os resultados Raman sugerem que não foram usados pigmentos negros de origem animal, uma vez que a banda a cerca de 960 cm^{-1} atribuída ao modo de distensão simétrico do ião fosfato da hidroxapatite não se encontra presente nos vários espectros Raman obtidos (Tomasini *et. al.*, 2012; Perez-Rodriguez e Duran, 2014). Por outro lado, sabe-se também que a ausência desta banda pode resultar num falso negativo no que diz respeito à presença de pigmentos negros de origem animal. Para resolver esta questão, recorreu-se à análise complementar por SEM-EDS dessas áreas mais escuras (Figura 57). Esta análise permitiu detetar a presença dos elementos fósforo e cálcio, que são indicadores aceitáveis da presença de pigmentos negros à base de carbono de natureza animal (Potgieter-Vermaak *et. al.*, 2011; Tomasini *et. al.*, 2012; Perez-Rodriguez e Duran, 2014), sugerindo assim a sua possível presença nesta pinturas.

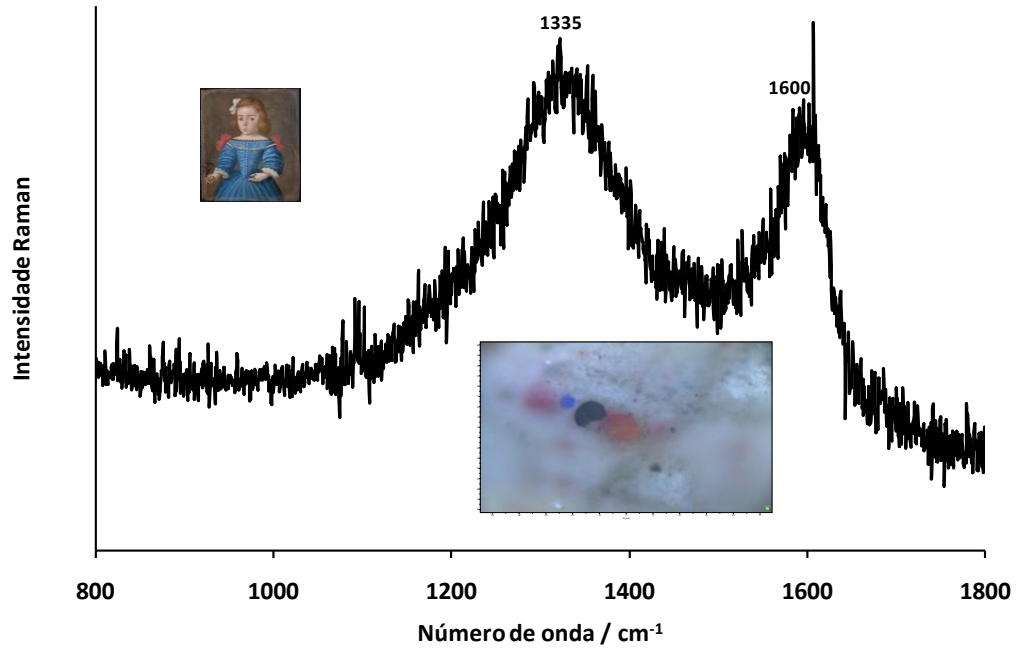


Figura 56. Espectro Raman característico do negro de carbono obtido, por exemplo, num grão negro no olho da miniatura ME8.

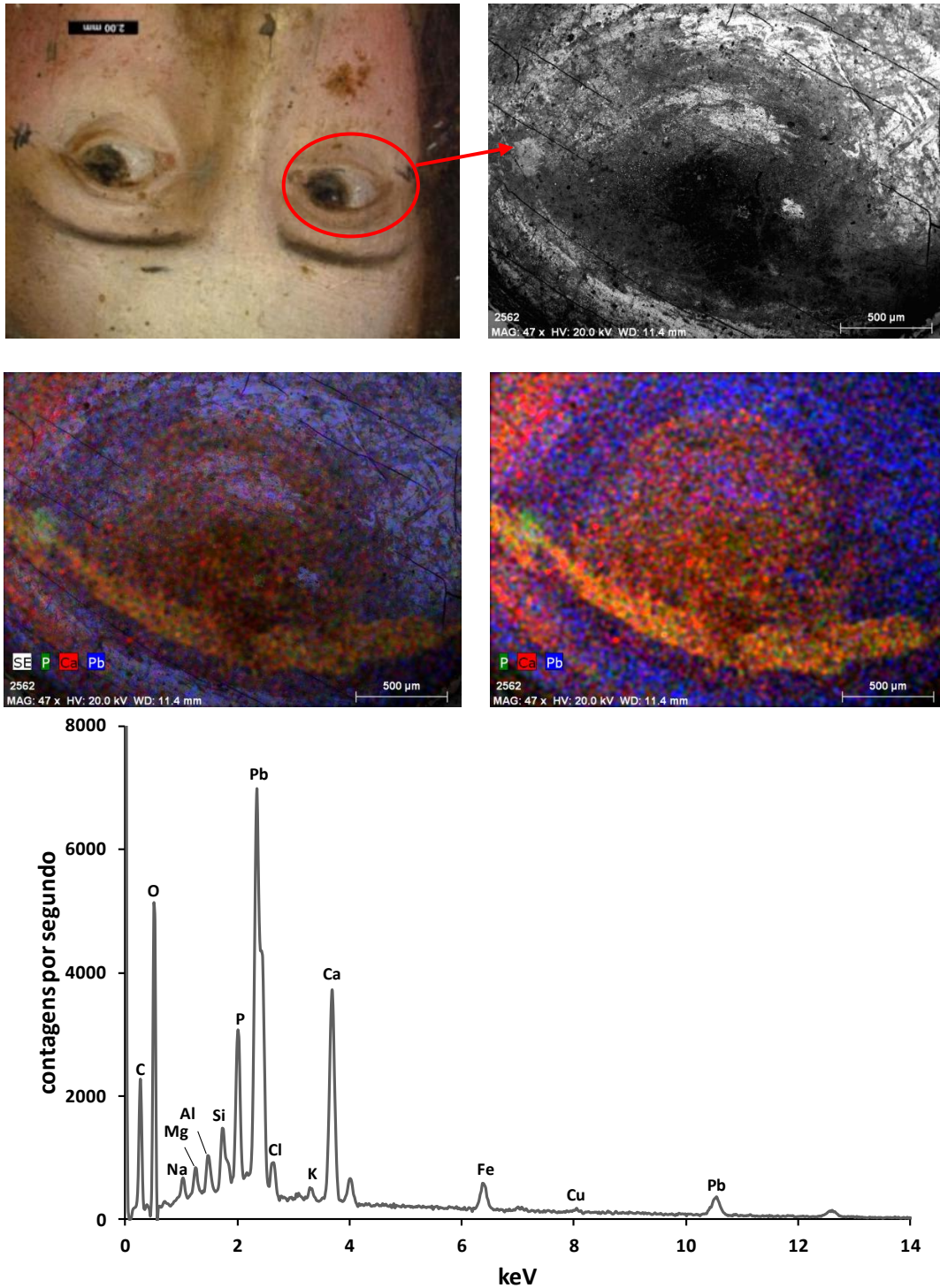


Figura 57. Imagem SEM e correspondentes mapas e espectro EDS obtidos numa partícula negra no olho da dama da miniatura ME15, mostrando os elementos químicos do fosfato de cálcio $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ (característico dos pigmentos de carbono de origem animal) e do elemento chumbo (proveniente do branco de chumbo usado para produzir as áreas brancas do olho).

3.3.2.5.2. Covelite

A exceção notável, às partículas negras à base de carbono anteriores, é um grupo considerável de grãos com uma aparência preta azulada, observada num pequeno conjunto de miniaturas (nomeadamente, na carnação dos indivíduos da miniatura ME5 e ME14, nos olhos da freira da miniatura ME461 e nas sobrancelhas do cavaleiro da miniatura ME11). Estas partículas negras azuladas foram analisadas por RS e positivamente identificadas como sendo de sulfureto de cobre (II), CuS, com base nas bandas Raman observadas a 136 (w), 262 (m) e 472 (s) cm^{-1} (Figura 58) (Mernagh e Trudu, 1993). Sempre que este composto de cobre preto foi identificado numa dada área, nenhum outro composto preto ou pigmento que contém cobre foram identificados por RS nesse mesmo lugar.

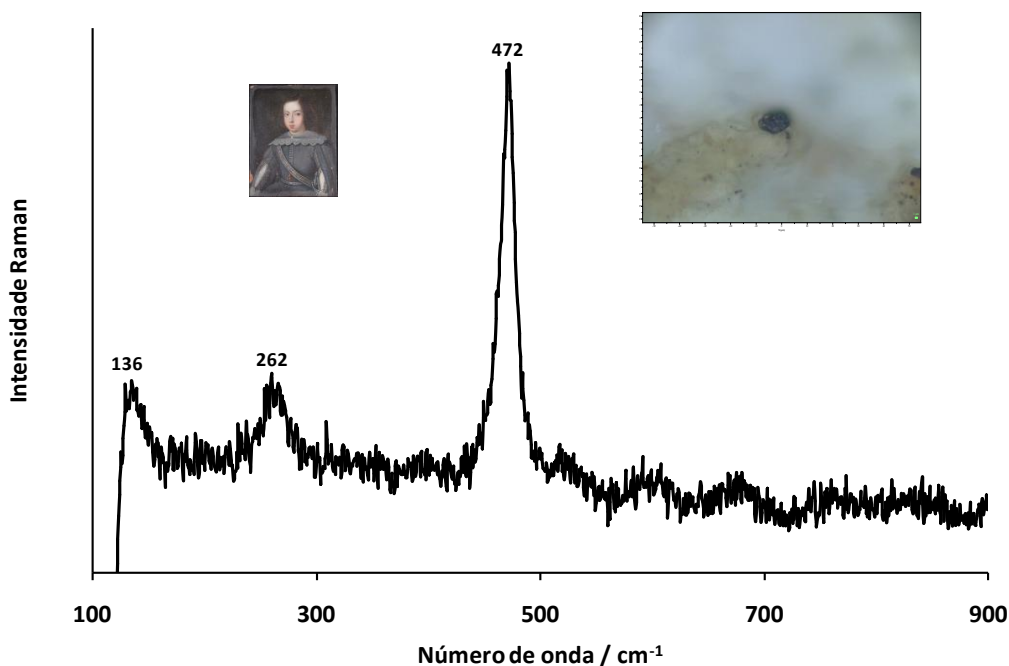


Figura 58. Partículas negras azuladas encontradas, por exemplo, na carnação da miniatura ME5 e correspondente espectro Raman, característico da covelite. Uma partícula é mostrada no centro da imagem.

Por outro lado, uma análise SEM-EDS realizada nestas áreas permitiu-nos confirmar que o elemento Cu encontra-se bem distribuído sobre a superfície da camada de tinta (ver o exemplo apresentado na Figura 59), sugerindo que a sua presença ocorre sob a forma de sulfureto de cobre (II). Aqui, a presença do elemento

enxofre não pode ser provado de forma inequívoca pela análise SEM-EDS devido à presença ubíqua de chumbo na camada de tinta (proveniente do branco de chumbo) e da sua interferência bem conhecida na identificação do próprio enxofre (a linha $K_{\alpha 1}$ do enxofre (2.307 keV) e a linha $M_{\alpha 1}$ do chumbo (2.364 keV) encontram-se muito próximas uma da outra) (Goldstein *et. al.*, 2005).

O sulfureto de cobre (II), com uma coloração azul escuro - índigo tendendo para o negro-azulado, existe na natureza como mineral, chamado por covelite desde 1832. Além disso, pode ser também um produto de corrosão/alteração (formada naturalmente (Scott, 2002) ou sinteticamente (Bersch, 1901; Smith e Clark, 2002), do próprio cobre ou dos seus sais e pigmentos. Por exemplo, Bersch descreveu-o como sendo um pigmento resultante da reação do cobre e enxofre a ferver (Bersch, 1901), conhecido por ele como azul petróleo, enquanto outros o descreveram como sendo um mono-sulfureto de cobre, CuS , com um tom azul brilhante (Eastaugh *et. al.*, 2004). Mais tarde, em duas comunicações diferentes, Orna defendeu que o sulfureto de cobre (II) foi usado com moderação na antiguidade (civilizações egípcia e romana) como pigmento azul, porque era propenso a degradar-se e a adquirir um tom castanho-escuro/negro (Orna *et. al.*, 1980). No Oriente, especialmente na China, o sulfureto de cobre (II) foi identificado como pigmento ancestral. Duang *et al.* (Duang *et al.*, 1987) identificaram um sulfureto de cobre negro nos pigmentos usados em pintura mural no templo Qutan na província Qinghai, Noroeste da China e mais recentemente, Jin *et al.* (Jin *et al.*, 2010) afirmaram que a covelite foi usada como pigmento na decoração de lacas na China durante a dinastia West Han (206 BC – 8 AD). Na Europa, por outro lado, o uso de CuS como pigmento após o início da era de Cristo tem sido uma questão duvidosa por causa da raridade de evidências concretas desta aplicação particular. Em consonância com isto, Correia *et al.* (Correia *et al.*, 2007) relataram um achado raro acerca da presença da covelite nas pinturas a óleo do artista português Henrique Pousão (1859-1884), argumentando que este composto se formou por reação entre o elemento Cu de um pigmento e o elemento S de outro pigmento, coexistindo na mesma área pintada.

Neste estudo, de acordo com as evidências experimentais encontradas, o argumento anterior não se aplica, uma vez que outros pigmentos de cobre,

percursores da covelite, não foram identificados nas áreas analisadas (por exemplo, a azurite pode reagir com os iões enxofre e produzir CuS (Smith e Clark, 2002)). Além disso, também não foi encontrada qualquer evidência da ação do ião sulfureto nos pigmentos circundantes (por exemplo, a conversão do branco de chumbo em compostos com a cor negra como galena/sulfureto de chumbo (II) ou a platnerita, que podem ser identificados por espectroscopia Raman (Miguel *et al.*, 2009; Muralha *et al.*, 2012; Aceto *et al.*, 2012)).

Em face de tudo isso, e sabendo que é difícil estabelecer a verdadeira razão para a sua presença em algumas das miniaturas, acreditamos que a covelite foi usada por algum motivo como pigmento, devido à sua disponibilidade natural e tom negro azulado dos seus cristais. Aparentemente, quando usado em tintas de óleo e mantido em ambientes relativamente limpos, este pigmento parece ser razoavelmente estável.

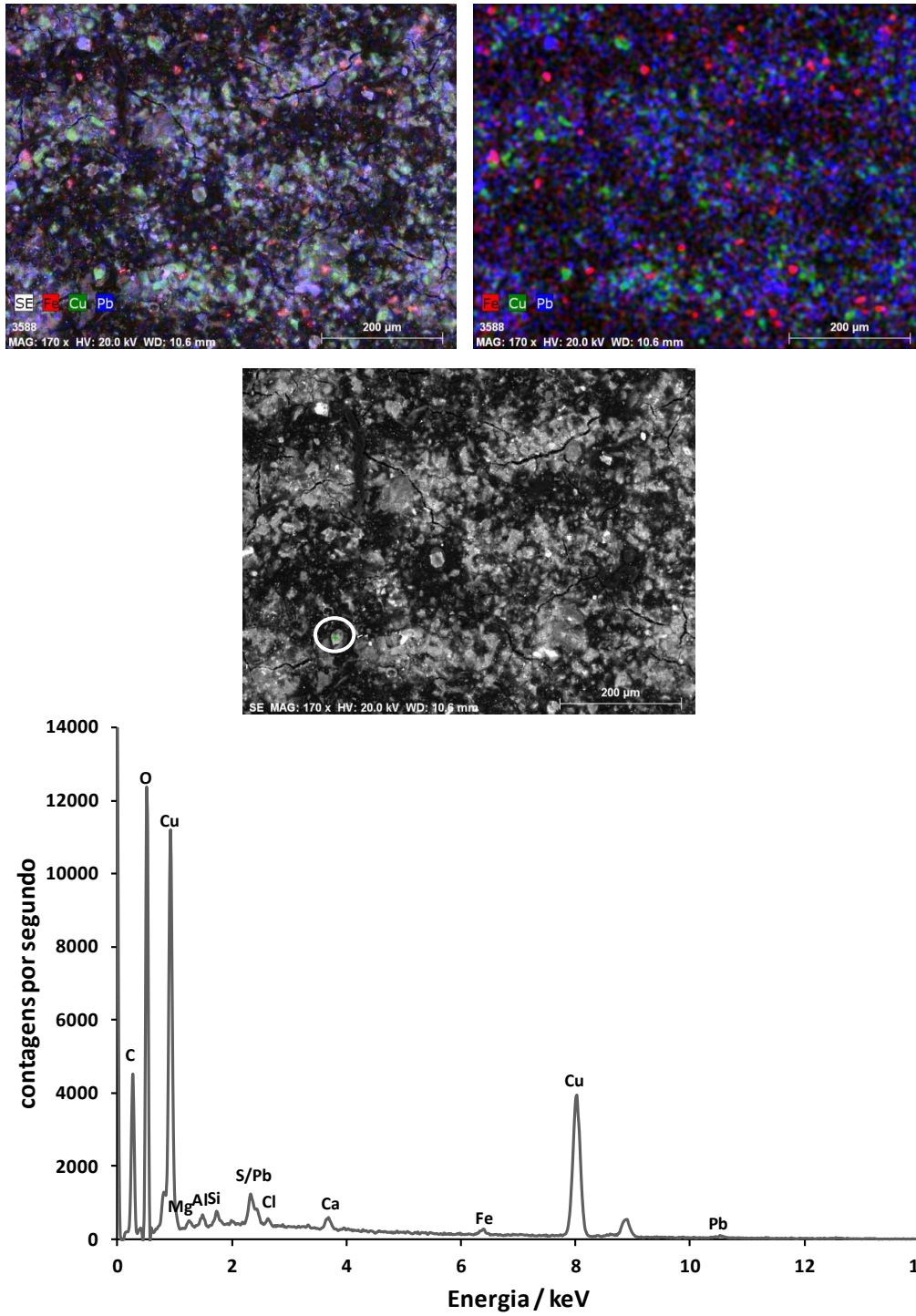


Figura 59. Mapas SEM-EDS com a distribuição elemental do ferro, cobre e chumbo numa área onde foi encontrada a covelita (CuS), e imagem BSE, sem o mapa químico, mostrando a partícula analisada e o espectro SEM-EDS correspondente.

3.3.2.5.3. Pirolusite

Neste estudo, foram também identificadas algumas partículas negras como sendo o óxido de manganês (IV), MnO_2 . Este é um sólido castanho escuro-negro que ocorre na natureza sob a forma de um mineral chamado pirolusite (Spring *et al.*, 2003). A pirolusite já foi identificada em algumas camadas preparatórias castanho-avermelhadas, de pinturas do século XVI e XVII de artistas como Perugino e Moretto e Moroni, misturada com ocres amarelos e vermelhos (Spring *et al.*, 2003). O óxido de manganês (IV) contribuiria para a secagem dos óleos nas pinturas a óleo.

No caso da pirolusite (MnO_2), apenas o manganês foi facilmente detetado na análise de partículas por EDS, podendo assim distinguir-se da umbra castanha escura (pigmento de terra natural castanho contendo hidróxidos de ferro e óxidos de manganês), onde o manganês está sempre associado ao ferro.

Nas pinturas em estudo, o MnO_2 foi identificado com base nas suas bandas Raman características observadas a 300 (w), 533 (m) e 661 (s) cm^{-1} (Figura 60) (Bikiaris *et al.*, 2000; Hradil *et al.*, 2003; Gutiérrez-Neiva *et al.*, 2013), em algumas áreas negras da miniatura ME14, e em conjunto com a hematite em algumas áreas castanhas (conforme já foi referido anteriormente a propósito da hematite, no subcapítulo dos pigmentos vermelhos).

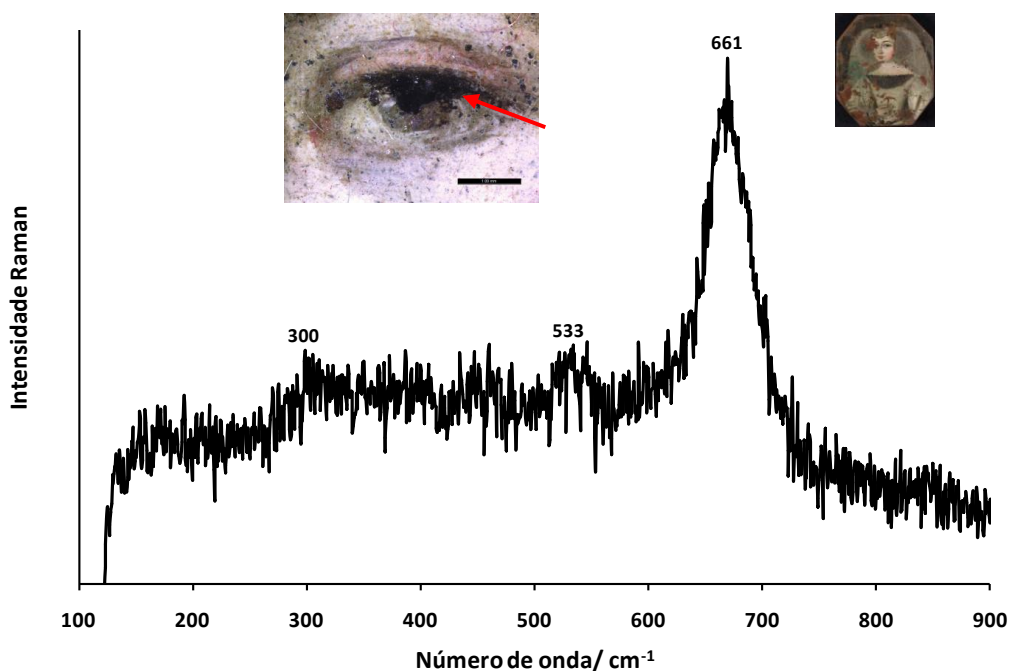


Figura 60. Espectro Raman de uma partícula de óxido de manganês (IV), MnO_2 , encontrada na zona negra dos olhos da dama da miniatura ME14.

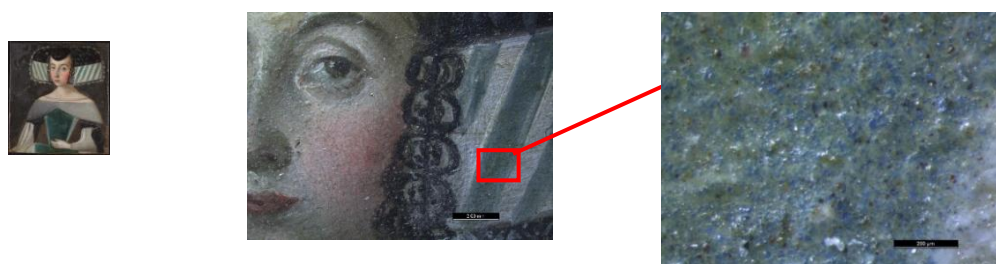
3. 3. 2. 6. Pigmentos Verdes

No conjunto de pinturas estudadas, a cor verde aparece com pouca frequência. Além disso, os pigmentos verdes originais mais usados nos séculos XVII e XVIII, como a malaquite e terras verdes, e os fugitivos verdete e resinato de cobre (Gettens e Fitzhugh, 1966; Scott, 2002; Eastaugh *et. al.*, 2004; Conti *et. al.*, 2014), também não foram encontrados nestas pinturas. Em vez disso foi identificada uma mistura de pigmentos que no seu conjunto produzem um verde específico. Os pigmentos utilizados para produzir a cor verde foram aqueles que foram utilizados para produzir as outras cores principais, até agora apresentadas. Por exemplo, as listas verdes na touca da dama da miniatura ME637 foram produzidas a partir de uma mistura de pigmentos: principalmente, azurite (azul) e goetite (amarelo), ao qual foi adicionado também a hematite (vermelho) e o branco de chumbo (branco) (Figura 61). Outro exemplo é o caule verde de uma flor que a dama na miniatura ME14 tem no seu lado direito, na qual a cor verde parece ser um resultado da combinação de azurite, com uma camada de verniz colocada no topo. Nessa área, nenhum pigmento inorgânico

amarelo foi detetado. Além disso, foi também confirmado que a cor verde, cuja aparência é muito semelhante ao resinato de cobre, não provém definitivamente deste pigmento.



(A)



(B)

Figura 61. (A) Exemplo de um caule verde da flor que a dama ME14 tem na mão, onde a cor verde resulta de uma mistura de pigmentos; (B) Exemplo da cor verde nas riscas da touca da dama ME637, a qual que resulta de uma mistura de pigmentos: azurite e goetite, com hematite e branco de chumbo, (adicionado provavelmente para dar um tom acinzentado à cor verde)

A Tabela 19A, no Apêndice III, contém um resumo de todos os pigmentos encontrados nas miniaturas analisadas pelas várias técnicas microanalíticas: SEM-EDS, μ -Raman, LC-MS-DAD e μ -ATR-FTIR.

3. 2. 3. Aglutinante

Como o aglutinante numa pintura é uma pequena parte do material a estudar e a quantidade de amostra disponível é em regra muito diminuta, devem-se utilizar técnicas analíticas com elevada sensibilidade para fazer a sua identificação (Marinach *et al.*, 2004). Além disso, as técnicas selecionadas devem fornecer informações específicas sobre os constituintes da amostra, que evitem ambiguidades ou interpretações erradas sobre os mesmos. Para cumprir estas exigências, a opção mais prudente é aplicar, se possível, mais do que um procedimento analítico para analisar a amostra. Neste âmbito, as técnicas cromatográficas (Colombini *et al.*, 2010) e as espectroscópicas (Bitossi *et al.*, 2005) encontram-se entre as técnicas mais eficazes, e por isso mais empregues na análise de constituintes orgânicos da amostra (Sarmiento, 2011). Face a estas evidências, a identificação do tipo de aglutinante usado nesta coleção de retratos miniatura foi realizada utilizando, de um modo complementar, μ -ATR-FTIR e Py-GC-MS.

Tal como já foi referido, as principais vantagens da espectroscopia de infravermelho supracitada são: poder ser aplicada sem amostragem ou qualquer pré-tratamento, diretamente sobre a superfície da obra de arte e à escala micrométrica, e ao mesmo tempo, de um modo não destrutivo; e o tempo de análise associado ser relativamente pequeno (Castro *et al.*, 2004; Castro *et al.*, 2008; Sarmiento, 2011). Deste modo, e no sentido de conhecer o mais completamente possível o tipo de ligante presente na composição deste tipo de pinturas, todas elas sem exceção foram sujeitas à análise por espectroscopia μ -ATR-FTIR. Neste estudo procedeu-se à análise de diferentes áreas de cada pintura, que pareceram mais significativas. Na Tabela 3 apresentam-se de modo sistematizado e com base no tipo de bandas características de cada género de aglutinante considerado (à base de óleo, de proteína, ou de óleo-proteína) todos os resultados obtidos por μ -FTIR-ATR.

Tabela 3. Compilação dos resultados obtidos por μ -ATR-FTIR para a identificação dos aglutinantes em todas as pinturas.

Pinturas	Aglutinante		
	Tipos de bandas identificadas em pontos de análise diferentes		
	Óleo	Proteína	Óleo e proteína simultaneamente
ME5		✓	✓
ME7		✓	✓
ME8		✓	✓
ME11			✓
ME20 Frente		✓	
ME20 Verso	✓		✓
ME21 Frente	✓	✓	
ME21 Verso	✓		
ME23 Frente		✓	✓
ME23 Verso		✓	
ME461 Frente	✓		✓
ME461 Verso	✓		✓
ME637	✓	✓	✓
ME639		✓	✓
ME9	✓		✓
ME14	✓	✓	✓
ME15			✓
ME19		✓	

É certo que a interpretação da informação recolhida por espectroscopia de infravermelho, do ponto de vista da identificação e classificação do aglutinante em termos da sua natureza oleosa, proteica (normalmente à base de gema de ovo) ou mista (*tempera grassa*), nem sempre é fácil e conclusiva, quando realizada de um modo isolado e independente de outras técnicas. Esta dificuldade assenta principalmente no facto dos vários géneros de aglutinante possuírem triglicéridos, que ao sofrerem normalmente alterações significativas, transformam-se em produtos predominantes e indiferenciados e com uma assinatura de IV comum. De igual forma,

a distinção entre proteínas e lípidos num aglutinante de natureza mista, dificilmente poderá ser conseguida apenas por μ -FTIR. A estas limitações, acresce ainda o facto da interpretação dos espectros de IV ser seriamente dificultada, e por vezes impossível de realizar, quando as bandas com origem em pigmentos inorgânicos, produtos de degradação, ou compostos formados durante o envelhecimento e oxidação do filme, predominam no espectro de IV. Naturalmente que materiais orgânicos resultantes de intervenções realizadas nas peças podem constituir uma dificuldade adicional. Por estes motivos, a natureza do aglutinante foi também investigada por cromatografia gasosa com pirólise acoplada à espectrometria de massa (Py-GC-MS).

A identificação dos aglutinantes em pintura por Py-GC-MS é também um processo relativamente complicado, principalmente devido à reduzida quantidade e elevada complexidade da amostra analisada. No entanto, esta tarefa tem sido facilitada, no caso da pintura a óleo, pelo facto de a diversidade dos materiais utilizados como aglutinantes neste tipo de pintura estar normalmente limitada aos óleos secativos (e.g. linhaça, papoila, noz e girassol) e ao ovo, o que permitiu a definição de compostos biomarcadores que possibilitam a identificação do tipo de aglutinante (Shilling e Khanjian, 1996; Columbini e Modugno, 2009; Stoner e Rushfield, 2012).

Os óleos secativos têm na sua constituição uma grande quantidade de triglicéridos, que durante o processo de secagem e envelhecimento, através de reações de oxidação e decomposição, originam ácidos gordos monocarboxílicos (e.g. ácidos palmítico, esteárico, oleico e linoleico) e dicarboxílicos (e.g. ácidos pimérico, subérico, azelaico e sebácico). Os ligantes à base de têmpera de ovo são constituídos também por uma percentagem elevada de triglicéridos originando ácidos gordos, mas a presença de proteína animal é detetada através da identificação de biomarcadores específicos, como os derivados do esteróide animal colesterol; o indol, composto resultante da degradação do triptofano, aminoácido característico do ovo e da caseína, durante a pirolise; e os alquil-nitrilos que são formados durante a pirólise, a partir da reação entre os ácidos gordos e os grupos amina dos aminoácidos (Shilling e Khanjian, 1996; Columbini e Modugno, 2009; Stoner e Rushfield, 2012).

A razão das quantidades de ácido azelaico (A) e palmítico (P) tem sido descrita como um parâmetro para distinguir entre os óleos de secagem, ovo e a mistura de óleo com ovo (*tempera grassa*). Os valores de $A/P > 1$ indicam a presença de óleo de secagem, $A/P < 0.3$ são típicos de ovo e $0.5 < A/P < 1$ indica o uso da *tempera grassa*. A proporção do ácido palmítico (P)/ácido esteárico (S) pode ser utilizada para distinguir entre os óleos de secagem, uma vez que estes dois ácidos gordos estão menos sujeitos a reações químicas durante o envelhecimento. Os valores típicos de P/S são 1 - 2 para o óleo de linhaça, 2.2 - 3.0 para óleo de noz, > 3 para o óleo de papoila e 1.8 - 2.3 para a *tempera grassa*. A soma das quantidades de ácidos dicarboxílicos (ΣD) sobre o teor de ácidos gordos total é outro dos parâmetros que pode ser utilizado para identificar o tipo de ligante de lípidos, uma vez que se ΣD for superior a 30% do teor total em ácidos gordos, o óleo de secagem é o único ligante lipídico presente, se for inferior a 10%, não existem óleos de secagem, e no caso da *tempera grassa* ΣD tem um valor entre 10 e 20% (Shilling e Khanjian, 1996; Colombini *et al.*, 2002; Andreotti *et al.*, 2006; Bonaduce e Andreotti, 2009).

A abordagem cromatográfica, conforme já foi referido no procedimento experimental, restringiu-se à análise de um número muito reduzido de microamostras de pinturas que se encontravam mais degradadas. As microamostras analisadas foram recolhidas da camada pictórica das miniaturas ME11, ME21Frente, ME461Frente e Verso e ME14Frente. Na Tabela 4 são apresentados os parâmetros característicos dos aglutinantes obtidos para as amostras analisadas.

Tabela 4. Parâmetros característicos determinados por análise Py-GC-MS das microamostras recolhidas das miniaturas.

Pinturas	A/P	P/S	ΣD	Colesterol	Aglutinante	
Século XVII	ME11	1.0	2.0	11.8	Sim	<i>Tempera grassa</i>
	ME21 Frente	1.0	2.7	42.9	Não	Óleo de Noz
	ME461 Frente	1.1	1.9	42.1	Não	Óleo de Linhaça
	ME461 Verso	1.4	1.5	38.8	Não	Óleo de Linhaça
Século XVIII	ME14	1.0	2.0	39.7	Não	Óleo de Linhaça

3. 2. 3. 1. Aglutinante de natureza oleosa

Os dados obtidos por μ -FTIR-ATR em algumas miniaturas sugerem que o ligante presente será um óleo de secagem (ver Tabela 3). Na Figura 62 apresentam-se alguns dos espectros de IV obtidos, que sugerem o uso do óleo de secagem como aglutinante na coleção de pinturas em miniatura estudada.

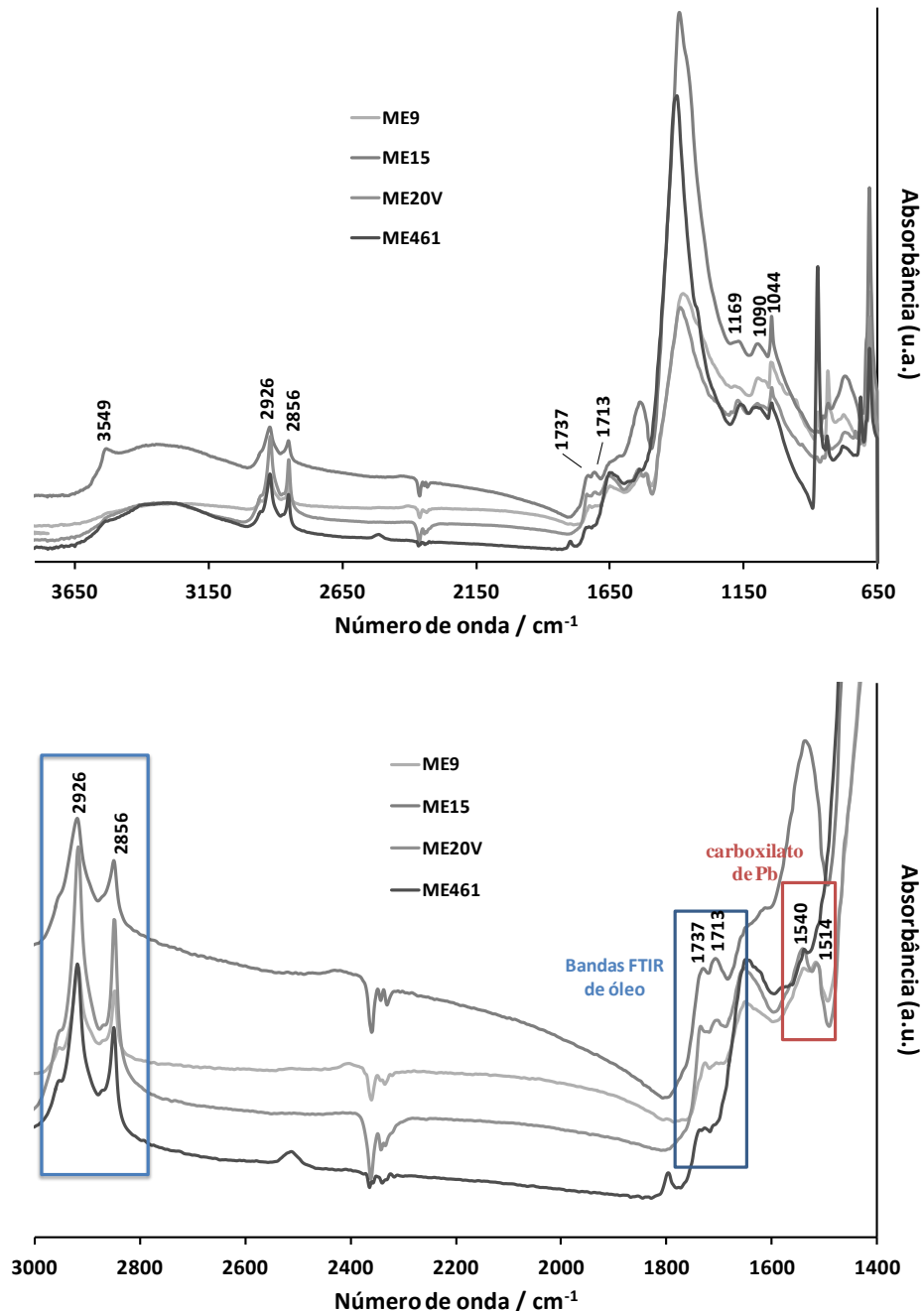


Figura 62. Espectros de IV obtidos em algumas das miniaturas (ME9, ME15, ME20Verso, ME461) onde se podem observar as bandas de óleo envelhecido: ~ 1737 , $\sim 1713 \text{ cm}^{-1}$ e as bandas dos carboxilatos de chumbo, um duplete a: ~ 1540 , $\sim 1514 \text{ cm}^{-1}$.

O processo de secagem ou envelhecimento de um óleo é um processo de polimerização oxidante a partir do qual são produzidos ácidos gordos livres, com um peso molecular inferior, ácidos dicarboxílicos, e radicais peroxo. De acordo com o publicado na literatura, as bandas que aparecem na região de 3000-2800 cm^{-1} são devidas às vibrações de distensão do grupo metileno C-H e dos grupos metilo terminais das cadeias dos ácidos gordos dos triglicéridos (Salvadó, 2005). As bandas de vibração de distensão C-H características aparecem a 2926 cm^{-1} (distensão assimétrica CH_2) e 2854 cm^{-1} (distensão simétrica CH_2). A distensão da ligação C=O de absorção do éster do triglicérido aparece a $\sim 1736\text{-}1728 \text{ cm}^{-1}$, a comprimentos de onda inferiores aos dos aglutinantes lipídicos frescos ($\sim 1745 \text{ cm}^{-1}$) (Figura 62). A intensidade desta banda está relacionada com as ligações éster que ainda estão presentes nos aglutinantes lipídicos (van der Weerd *et al.*, 2005). Os ácidos gordos livres apresentam uma banda de vibração correspondente ao grupo ácido carboxílico (-COOH) que aparece a $\sim 1712\text{-}1705 \text{ cm}^{-1}$. Esta banda é então resultante de ácidos carboxílicos formados, segundo a maioria dos investigadores, pela hidrólise dos triglicéridos presentes nos óleos ou na gema de ovo (Meilunas *et al.*, 1990; van der Weerd *et al.*, 2005; Sarmiento, 2011). Esta região do espectro infravermelho não é geralmente afetada por pigmentos ou outros componentes geralmente presentes em pinturas antigas (van der Weerd *et al.*, 2005). O envelhecimento dos aglutinantes lipídicos dá igualmente origem a uma distensão a $\sim 1414 \text{ cm}^{-1}$ ($\nu\text{C=O}$) (van der Weerd *et al.*, 2005; Higgitt e White, 2005) que é sobreposta pela distensão carbonato de alguns pigmentos como o branco de chumbo ou por carboxilatos de chumbo ($\nu_s\text{COO}$). Finalmente, o intervalo entre 1500 - 900 cm^{-1} , é uma região de impressão digital, e a banda a 721 cm^{-1} que corresponde a rotação do grupo CH_2 , estão ambas relacionadas com os ácidos gordos. Quando não sofrendo a interferência de pigmentos absorvendo na mesma região espectral ou em regiões adjacentes, o tripleto éster típico de óleos ou da gema de ovo frescos, geralmente localizado a $\sim 1240, 1165 \text{ e } 1099 \text{ cm}^{-1}$ (com uma configuração em tridente para os óleos e uma intensidade semelhante entre bandas para o ovo) apresenta-se deformado ou de difícil visualização. A banda a $\sim 1240 \text{ cm}^{-1}$ geralmente desaparece, enquanto as duas restantes se mantêm localizadas a $\sim 1172\text{-}1170 \text{ cm}^{-1}$ e $1103\text{-}1099 \text{ cm}^{-1}$, quando não sobrepostas por absorções de determinados

pigmentos (van der Weerd *et al.*, 2005). No caso da gema de ovo envelhecida, o espectro μ -FTIR do tripleto éster sofre uma alteração semelhante (Meilunas *et al.*, 1990; Felder-Casagrande e Odlyha, 1997).

Os espectros de IV apresentados na Figura 62 também indicam a presença de carboxilatos de chumbo, sob a forma de um duplete a 1540 e 1514 cm^{-1} , estas bandas estão relacionadas com a vibração de distensão assimétrica COO^- , associadas com os meios de ligação em algumas das miniaturas. Neste caso, os ácidos gordos livres ou os ácidos dicarboxílicos resultantes do envelhecimento do óleo de secagem podem reagir com os pigmentos e produzir novos compostos químicos, tais como sais de ácidos gordos de catiões metálicos (cobre, chumbo e cálcio). Por vezes, também aparece uma banda a 3571 cm^{-1} ou $\sim 3450 \text{ cm}^{-1}$ relacionada com a vibração de distensão do grupo OH dos hidroperóxidos (R-O-OH) ou dos álcoois (R-OH), produtos relacionados também com o processo de envelhecimento (Salvadó, 2005).

Os dados obtidos por μ ATR-FTIR para o caso das miniaturas ME21, ME461 (frente e verso) e ME14 indicaram a presença de ambas as bandas de proteína e de óleo de secagem (Tabela 3). Na Figura 63 apresenta-se, como exemplo, os espectros de IV obtidos para a miniatura ME21, em que procedendo à análise em duas áreas diferentes na mesma pintura obtiveram-se resultados diferentes: bandas de óleo (gola branca) e bandas de proteína (fundo azul).

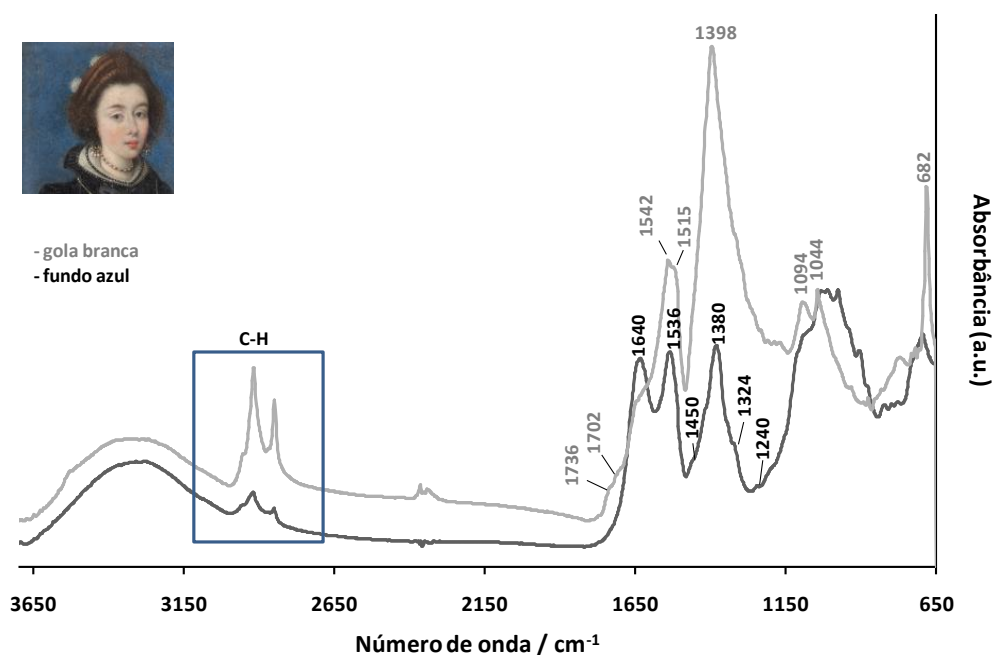


Figura 63. Espectro de IV onde se podem observar bandas de óleo (gola branca) e bandas de proteína (fundo azul) na miniatura ME21 frente.

Tomando em consideração estes resultados, microamostras recolhidas das miniaturas ME21, ME461 (frente e verso) e ME14 foram analisadas por Py-GC-MS. Foi realizada em primeiro lugar uma análise sem derivatização prévia da amostra (dados não apresentados), com o objetivo de identificar os possíveis biomarcadores de proteína. A existência de proteína no aglutinante deste tipo de pinturas seria originado muito provavelmente pela utilização de ovo ou mistura de óleo/ovo (*tempera grassa*), e portanto, seria de esperar a deteção por Py-GC-MS de compostos como o indol, derivados de colesterol ou alquil-nitrilos (Chiavari *et al.*, 1993; van der Werf *et al.*, 2008). No entanto, para estas amostras, nenhum destes compostos foi identificado, sendo as bandas de proteína identificadas por μ -ATR-FTIR muito provavelmente originadas por contaminações antropogénicas.

A análise por Py-GC-MS das amostras das miniaturas ME21, ME461 (frente e verso) e ME14, após derivatização com TMAH, indicam a utilização de um óleo de secagem como aglutinante, uma vez que foram detetados em todos os cromatogramas, a presença dos ácidos monocarboxílicos e dicarboxílicos metilados característicos, a saber, ácidos palmítico (esadecanóico), esteárico (octadecanóico),

oleico (9-octadecenóico), pimelico (heptanodióico), subérico (octanedióico), azeláico (nonanodióico) e sebácico (decanedióico), e a ausência de biomarcadores de proteína. Além disso, foram obtidos os valores típicos de A/P e ΣD para óleos de secagem em todas as amostras.

Na Figura 64, são apresentados dois exemplos de cromatogramas Py-GC-MS obtidos após derivatização com solução de TMAH. A Figura 64A corresponde ao cromatograma Py-GC-MS de uma amostra (ME461Frente) onde foi possível identificar o óleo de linhaça como agente aglutinante utilizado. Perfis cromatográficos semelhantes foram obtidos para amostras ME461Verso e ME14. As razões P/S obtidas foram 1.9, 1.5 e 2.0, respetivamente, para ME461Frente, ME461Verso e ME14, correspondendo a valores típicos da razão P/S para o óleo de linhaça.

No caso da amostra ME21Frente (Figura 64B) a relação P/S obtida foi de 2.7 que corresponde a um valor característico para o óleo de noz. Muitos autores referem-se à dificuldade de distinguir entre óleo de noz puro e misturas de óleos de linhaça ou papoila com ovo, apenas utilizando a razão P/S (Shilling e Khanjian, 1996; Colombini *et al.*, 2002; Andreotti *et al.*, 2006; Bonaduce e Andreotti, 2009). No entanto, uma vez que esta amostra foi analisada com e sem derivatização, e não foram detetados os biomarcadores de proteínas, a presença de uma mistura de óleo e ovo pode ser excluída, e assim o óleo de noz foi muito provavelmente o ligante utilizado neste retrato.

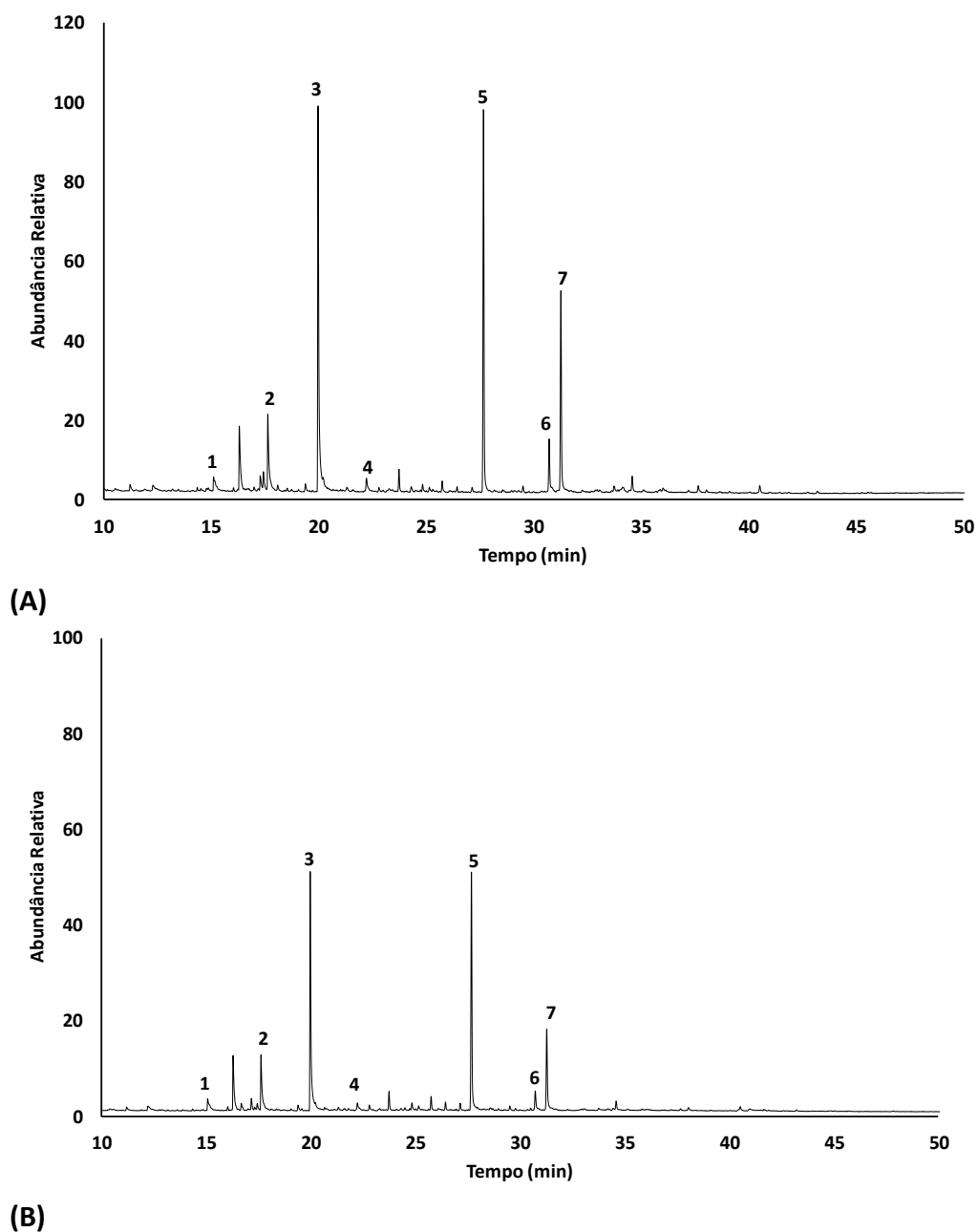


Figura 64. Cromatogramas de Py-GC-MS obtidos para as amostras das miniaturas (A) ME461Frente e (B) ME21Frente. Identificação dos compostos: (1) éster dimetílico do ácido pimélico, $t_r=15.011$ min; (2) éster dimetílico do ácido subérico, $t_r=17.605$ min; (3) éster dimetílico do ácido azelaico, $t_r=20.097$ min; (4) éster dimetílico do ácido sebácico, $t_r=22.213$ min; (5) éster metílico do ácido palmítico, $t_r=27.775$ min; (6) éster metílico do ácido oleico, $t_r=30.767$ min; e (7) éster metílico do ácido esteárico, $t_r=31.355$ min.

3. 2. 3. 2. Aglutinante de natureza proteica

As bandas características de proteína dizem respeito à amida I (banda de distensão $\nu(\text{CO})$ a $\sim 1648 \text{ cm}^{-1}$), a amida II (banda de distensão $\nu(\text{CN})$ e banda de flexão $\delta(\text{NH})$ a $\sim 1540 \text{ cm}^{-1}$), a banda de flexão $\delta(\text{CN})$ a $\sim 1453 \text{ cm}^{-1}$, as bandas de distensão $\nu(\text{OH})$ e $\nu(\text{NH})$ a $3400\text{-}3000 \text{ cm}^{-1}$. Adicionalmente, também são observadas as absorções características da distensão assimétrica do grupo metilo $\nu_{\text{asym}}(\text{CH}_3)$ a $\sim 2963 \text{ cm}^{-1}$ e a distensão assimétrica do grupo metileno $\nu_{\text{asym}}(\text{CH}_2)$ a $\sim 2935 \text{ cm}^{-1}$, e da banda de absorção a 2875 cm^{-1} , que diz respeito à distensão simétrico do grupo metilo $\nu_{\text{sym}}(\text{CH}_3)$ (Stuart, 2007; Centeno *et al.*, 2004; Beltran *et al.*, 2015).

Os dados obtidos por μ ATR-FTIR sugerem a natureza proteica do ligante em algumas miniaturas (ver Tabela 3). Alguns dos espectros de IV obtidos são apresentados na Figura 65. A absorvância dos grupos metileno ($2924\text{-}2853 \text{ cm}^{-1}$), a banda a $\sim 1642 \text{ cm}^{-1}$, atribuída ao sinal de Amida I e uma banda a $\sim 1546 \text{ cm}^{-1}$, atribuída ao sinal de Amida II, sugerem que o ligante utilizado pode ter sido um ligante de origem animal (Derrick *et al.*, 1999; Centeno *et al.*, 2004; Franquelo *et al.*, 2009).

No caso da miniatura ME23Verso (Figura 65B), o pigmento vermelho utilizado no manto vermelho foi identificado por LC-MS-MS como sendo o pigmento vermelho orgânico cochinha (Veiga *et al.*, 2015). Esta camada vermelha escura revela a presença de um material proteico (bandas a $1642, 1546, 1400, 1450$ e 1240 cm^{-1}), que pertence em parte ao meio aglutinante, mas que também pode estar relacionada com a origem animal do próprio pigmento vermelho (Salvadó, 2005).

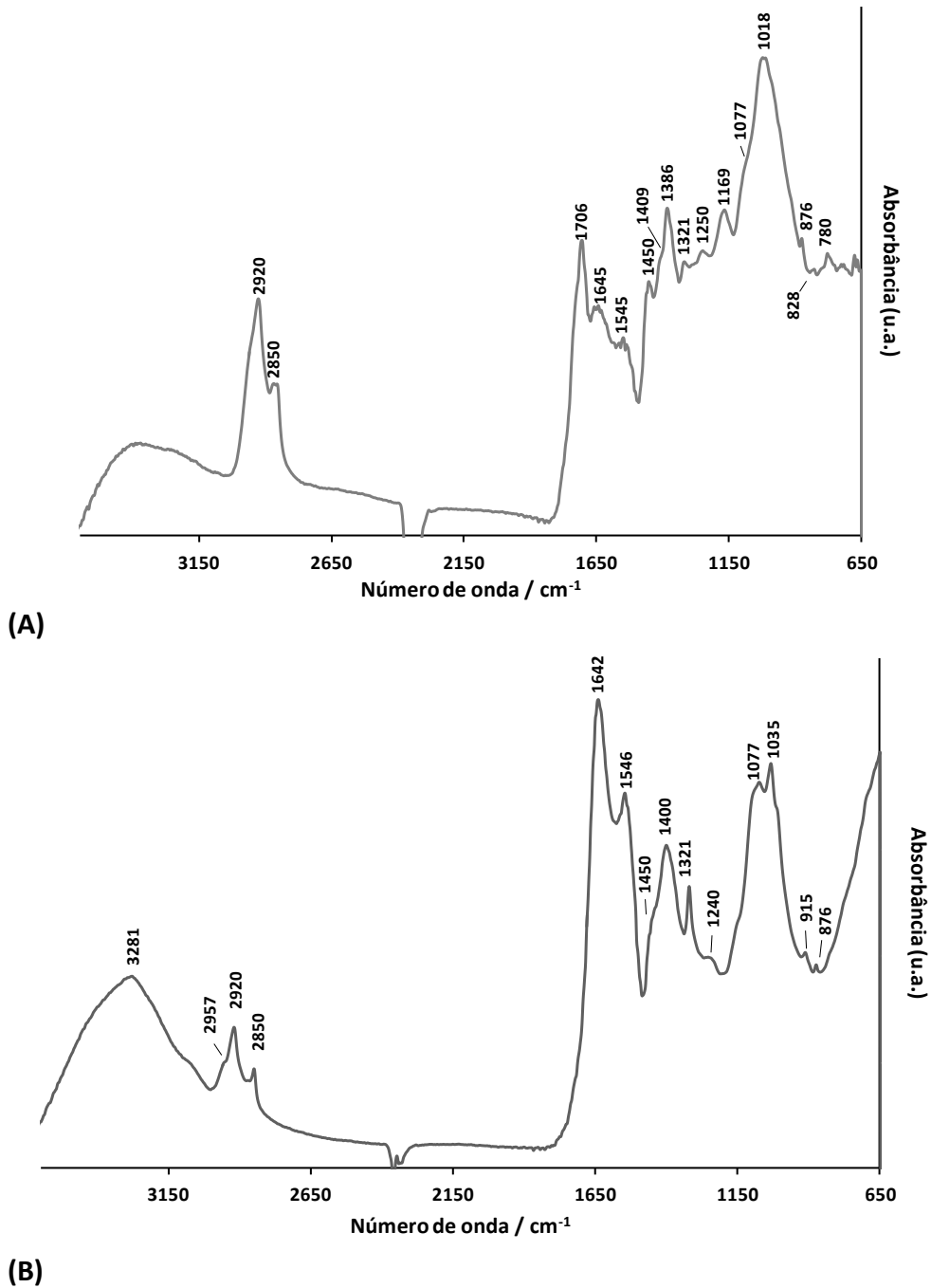


Figura 65. Espectros de IV obtidos nas miniaturas ME637 (A) e ME23 (B) que mostram as bandas características de um aglutinante de natureza proteica.

Um exemplo diferente é o caso da miniatura ME11. No espectro de IV obtido na carnação do cavaleiro podemos encontrar bandas de óleo de secagem e as bandas de proteína simultaneamente (Figura 66). Neste caso, a técnica *tempera grassa* pode ter sido usada. A utilização de aglutinantes diferentes na mesma tinta, e devido às

dimensões micrométricas da estrutura das camadas cromáticas, torna o estudo mais interessante, mas ao mesmo tempo mais difícil.

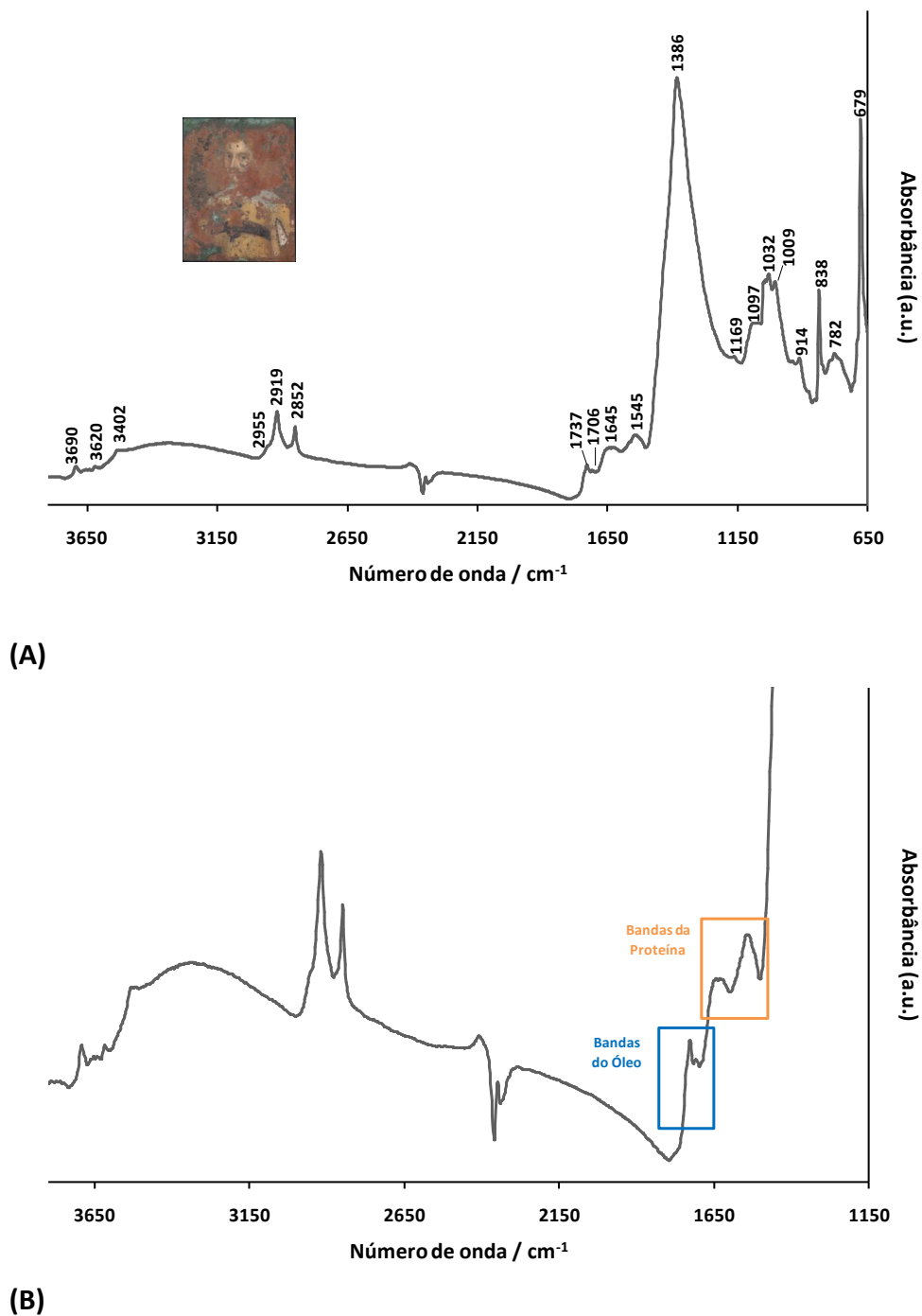


Figura 66. Espectro de IV obtido para a miniatura ME11: presença de bandas de óleo e bandas de proteína simultaneamente.

Na Figura 67 é apresentado o cromatograma de Py-GC-MS obtido para a amostra recolhida da camada cromática da ME11 após derivatização com TMAH. Os

resultados μ ATR-FTIR indicaram para esta pintura a presença das bandas de proteína e das bandas de óleo de secagem (Tabela 3), mas no cromatograma Py-GC-MS previamente obtido sem derivação (dados não apresentados), não foi detetada a presença de biomarcadores de proteína. A análise do cromatograma da Figura 67 permitiu a identificação dos ácidos mono e dicarboxílicos metilados característicos dos óleos de secagem. No entanto, a $t_r = 45.566$ min, foi também identificado o derivado do colesterol: colest-3,5-dieno-7-ona. A degradação por pirólise do colesterol, esteroide característico de gordura animal, leva à formação de pequenas quantidades dos seus produtos de oxidação, sendo o mais abundante o colest-3,5-dieno-7-ona, mas o colest-4,6-dien-3-ol e o colest-4,6-dien-ol também já foram identificados, mas em quantidades menores (Chiavari *et al.*, 1993; Carbini *et al.*, 1996; van der Werf *et al.*, 2008; Bonaduce e Andreotti, 2009). A identificação deste biomarcador específico de proteína leva-nos à conclusão de que a têmpera de ovo também estava presente no ligante orgânico utilizado nas camadas de pintura do retrato ME11. Além disso, as razões A/P (1.0) e P/S (2.0) e o valor ΣD (11.8) obtidos para esta amostra estão em conformidade com os relatados na literatura para as misturas de têmpera de ovo e meios aglutinantes à base de óleo (*tempera grassa*).

Os resultados obtidos por análise de GC-Py-MS confirmaram os resultados obtidos por μ ATR-FTIR, o que nos leva à conclusão de que *tempera grassa* foi quase certamente o ligante utilizado na pintura ME11. O mau estado de conservação da pintura também é possivelmente uma indicação da presença de têmpera no aglutinante, uma vez que é descrito nas referências históricas que o uso da têmpera de ovo poderia reforçar a degradação da pintura durante o processo de envelhecimento (Varella, 2013).

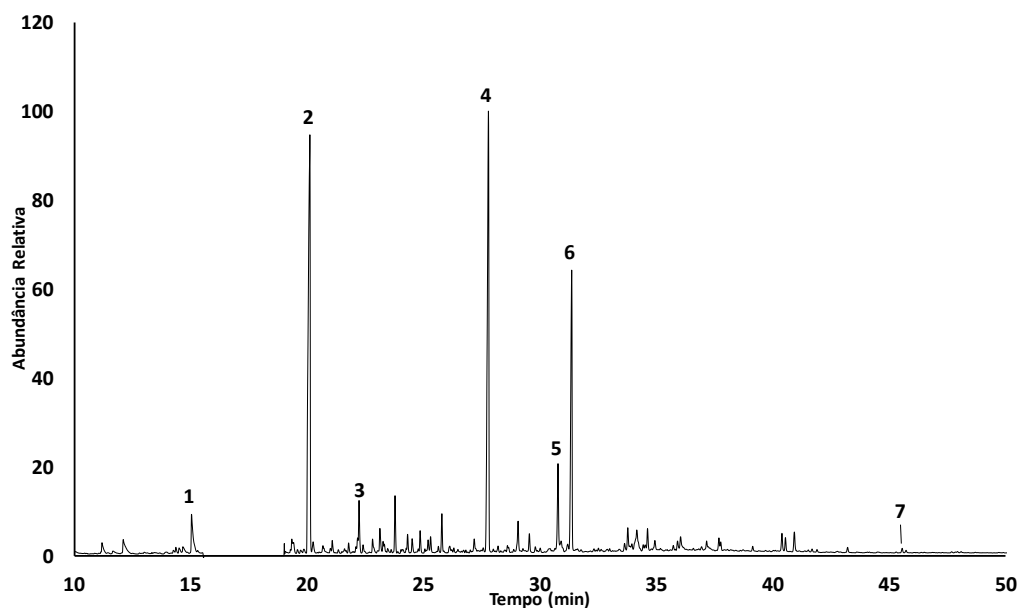


Figura 67. Cromatograma de Py-GC-MS obtido para a amostra da miniatura ME11. Identificação dos compostos: (1) éster dimetílico do ácido pimélico, $tr=15.011$ min; (2) éster dimetílico do ácido azelaico $tr=20.097$ min; (3) éster dimetílico do ácido sebáico, $tr=22.213$ min; (4) éster metílico do ácido palmítico, $tr=27.775$ min; $tr=27.775$ min; (5) éster metílico do ácido oleico, $tr=30.767$ min; (6) éster metílico do ácido esteárico, $tr=31.3550$ min; e (7) colestá-3,5-dieno-7-ona, $tr=45.566$ min.

3. 2. 4. Verniz

A superfície de algumas pinturas foi revestida com uma fina camada de verniz, que serve dois propósitos principais: proteger a película de tinta da sujidade, humidade, poluentes, abrasões e radiação UV e melhorar a aparência da tinta, de acordo com o efeito final desejado. Diferentes componentes podem ter sido utilizados como verniz. O mais tradicional eram misturas de uma resina natural (*dammar*, *mastic*, copal, âmbar) com óleo, ou misturas de resinas, mas goma vegetal ou cera também podem ter sido utilizadas (Hommes, 2002) Em particular, as resinas *mastic* e *dammar* eram usualmente utilizadas como verniz em pinturas (Derrick *et al.*, 1999).

Os dados obtidos por μ ATR-FTIR permitiram identificar a presença de um verniz envelhecido do tipo triterpenóide *dammar* / *mastic* em várias miniaturas: ME5, ME7, ME8, ME20, ME23, ME637, ME639 e ME14. O espectro de IV característico deste tipo de verniz obtido, por exemplo na miniatura ME5, apresenta-se na Figura 68. As bandas características deste tipo de verniz são: ~ 3446 ($3600-3200\text{ cm}^{-1}$, banda de

distensão OH), ~ 2936 e ~ 2870 ($3100-2800\text{ cm}^{-1}$, bandas de distensão CH), ~ 1704 ($1740-1640\text{ cm}^{-1}$, banda de distensão C=O), ~ 1458 e ~ 1383 ($1480-1300\text{ cm}^{-1}$, bandas de distensão C-H), 1248 , 1167 e 1132 cm^{-1} ($1300-900\text{ cm}^{-1}$, bandas de distensão C-O) (Derrick *et al.*, 1999) É possível verificar que se trata de um verniz envelhecido, mas não foi possível determinar se as camadas de verniz detetadas são de origem ou se foram aplicadas em algum tratamento no decorrer dos vários séculos de existência destas peças.

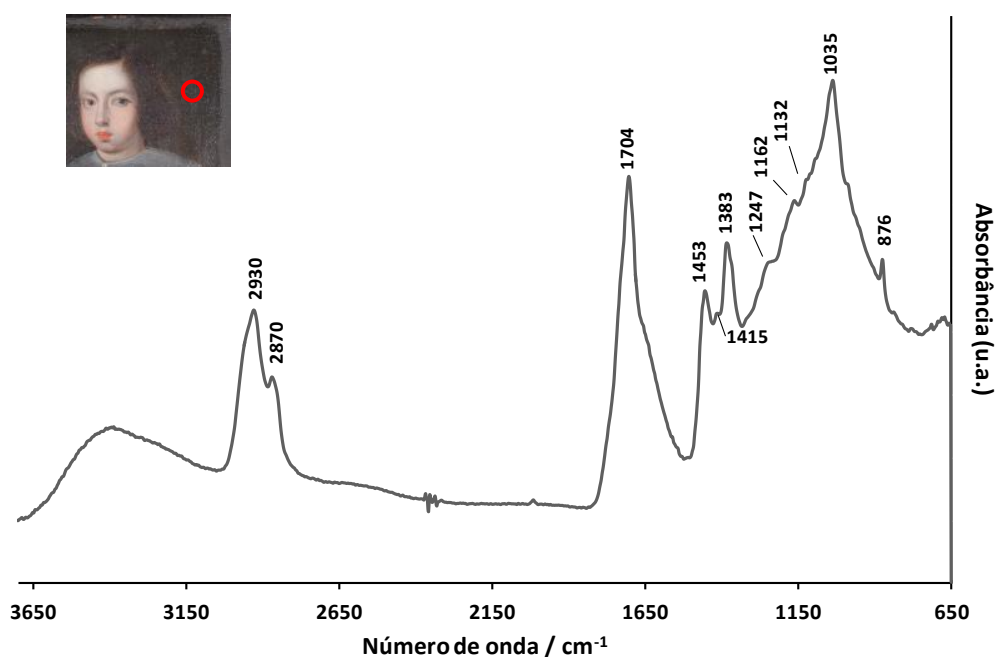


Figura 68. Espectro de IV característico do verniz envelhecido obtido na miniatura ME5.

3. 2. 5. Produtos de alteração

Os retratos miniatura e o seu suporte de cobre em conjunto com o ambiente que os rodeia são, como se compreende, um sistema muito complexo, no qual se desenvolvem os mais variados tipos de ações e interações e das quais resulta invariavelmente algum tipo de alteração físico-química dos materiais constituintes do objeto de arte. Essas ações e interações podem incluir processos físicos e reações químicas entre os constituintes do objeto (suporte, pigmentos, aglutinantes e verniz) e destes com agentes externos (*e.g.*, vapor de água, sais e substâncias orgânicas gasosas,

presentes num ambiente interno relativamente húmido, não isotérmico e contaminado).

Conforme foi antecipado previamente, os produtos que normalmente resultam da alteração e degradação de pinturas de base oleosa ou proteica (especialmente, sais orgânicos de cálcio e chumbo) e de artefactos à base de cobre (*i.e.*, os produtos de corrosão) podem ser diferenciados e classificados em famílias de compostos químicos. Entre estas salientam-se os carboxilatos metálicos de cadeia longa (nomeadamente, oleatos, palmitatos, estearatos e azelatos), os oxalatos metálicos (sais derivados do ácido oxálico e catiões metálicos), os carboxilatos metálicos de cadeia curta (em especial, formatos e acetatos) e os compostos inorgânicos pouco solúveis.

Dado que a maioria destes produtos aparecem disseminados e integrados nas áreas pintadas e em quantidades normalmente vestigiais (com exceção dos produtos de corrosão do cobre), o uso de algumas das técnicas analíticas até aqui utilizadas na caracterização dos materiais primários manteve-se igualmente importante (salvo algumas exceções de ordem prática).

3. 2. 5. 1. Carboxilatos metálicos de cadeia longa: Carboxilatos de Pb, Ca e Cu

A análise μ -ATR-FTIR das camadas pictóricas de todas as peças, que como já se sabe contêm geralmente pigmentos brancos à base de chumbo, revelou invariavelmente a presença de carboxilatos deste metal. Nos vários espectros μ -ATR-FTIR obtidos, como aquele que se apresenta na Figura 69, podem observar-se as bandas características dos carboxilatos de chumbo, onde se evidencia a forte absorção no intervalo $1540\text{-}1510\text{ cm}^{-1}$, correspondente às distensões assimétricas no grupo -COO^- típicas destes compostos, bem como a presença das bandas a 930 e 731 cm^{-1} (Robinet e Corbeil, 2003; Noble *et al.*, 2005; Salvadó *et al.*, 2009). Tal como foi observado em outros estudos (Higgitt *et al.*, 2003), também nestes espectros, a banda mais forte manifestou-se na forma de um duplete de bandas a ~ 1540 e $\sim 1510\text{ cm}^{-1}$. No entanto, segundo Van der Weerd, a formação de carboxilatos de chumbo também se pode manifestar na forma de uma única banda centrada a ~ 1520 ou $\sim 1536\text{ cm}^{-1}$ (van der Weerd *et al.*, 2005). Os vários picos adicionais que se podem observar nesta região podem ser devidos a diferentes estruturas de coordenação dos carboxilatos de

chumbo. Por seu lado, uma banda a $\sim 1419 \text{ cm}^{-1}$, que é atribuída à distensão simétrica no grupo $-\text{COO}^-$ destes carboxilatos metálicos (Higgitt e White, 2005), não aparece bem definida nos espectros obtidos, devido à forte sobreposição da banda $\sim 1435\text{-}1400 \text{ cm}^{-1}$ produzida pelas vibrações de distensão nos grupos carbonato do branco de chumbo e calcite. Entretanto, as bandas que aparecem na região $3000\text{-}2800 \text{ cm}^{-1}$, ou seja a 2955 , 2919 e 2849 cm^{-1} , são devidas provavelmente às vibrações de distensão CH do metileno e dos grupos metilo terminais existentes nas cadeias dos ácidos gordos, enquanto a banda a 720 cm^{-1} é devida à vibração de rotação no grupo $-\text{CH}_2$ (δCH_2) destes mesmos ácidos (Robinet e Corbeil, 2003; Mazzeo *et al.*, 2008; Salvadó *et al.*, 2009; Otero *et al.*, 2014). Note-se que, quando as bandas das vibrações de distensão nos grupos $-\text{COO}^-$ dos carboxilatos metálicos têm lugar (entre os 1600 e 1400 cm^{-1}), a banda característica das vibrações de distensão (C=O) dos vários ácidos gordos, que se desenvolve normalmente à volta de 1700 cm^{-1} , não aparece ou é muito fraca (como é o caso do espectro da Figura 69) (Robinet e Corbeil, 2003; Otero *et al.*, 2014).

Para além da presença dos carboxilatos de chumbo nas camadas de tinta, também foram detetados os carboxilatos de cálcio, mas aparentemente apenas em três miniaturas (ME20Verso, ME15 e ME637). Na Figura 70 apresenta-se um espectro de IV representativo da presença deste grupo de carboxilatos, com um conjunto de bandas característico a: 2914 , 2847 , 1576 , 1539 e 1471 cm^{-1} . Os dois primeiros pares de bandas são devidos aos mesmos tipos de vibração apontadas para os carboxilatos de chumbo e a banda a 1471 cm^{-1} é devida a vibrações de flexão nos grupos $-\text{CH}_2$ (Salvadó *et al.*, 2009; Salvadó *et al.*, 2011; Otero *et al.*, 2014).

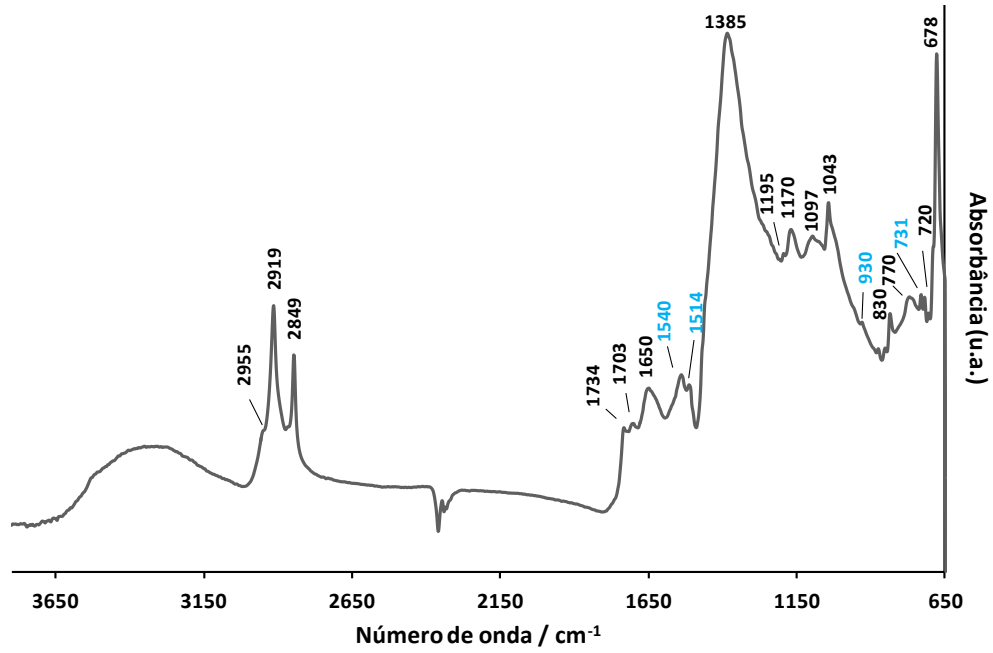


Figura 69. Espectro de IV representativo de uma área pintada da miniatura ME20Verso, com algumas das bandas características dos carboxilatos de chumbo salientadas a azul.

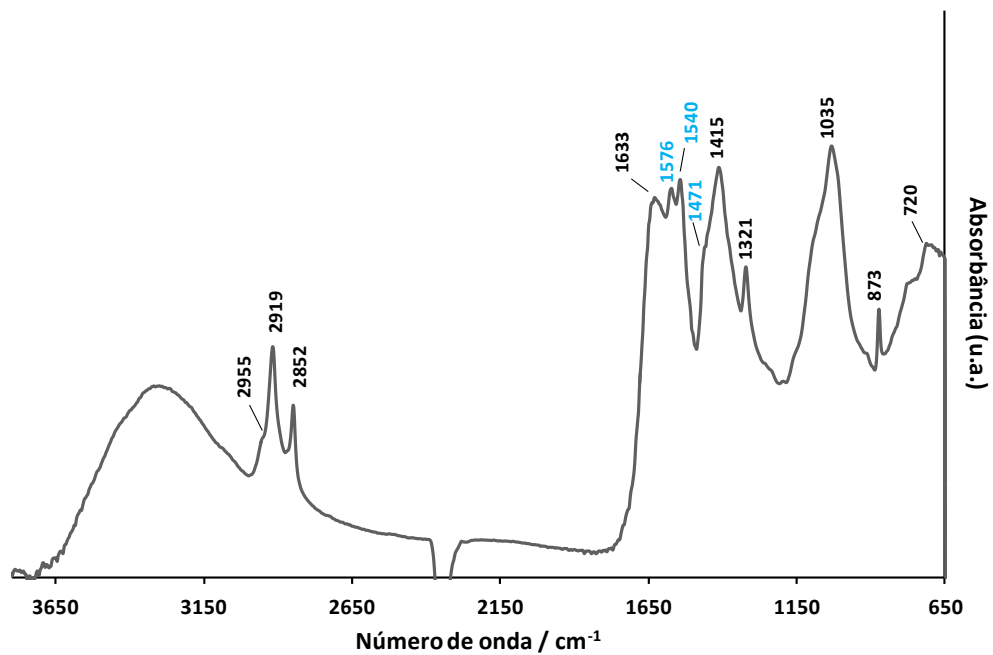


Figura 70. Espectro de IV obtido numa área pintada da miniatura ME637Frente com algumas das bandas características dos carboxilatos de cálcio salientadas a azul.

As análises SEM-EDS realizadas em algumas destas zonas mais degradadas da camada de tinta, não permitiram a identificação inequívoca dos dois tipos de carboxilatos (Pb e Ca, respetivamente) através da deteção dos elementos metálicos constituintes, porque a presença generalizada do branco de chumbo e da calcite contribuem também com esses elementos. Apesar disso, essas análises podem dar algumas indicações quanto a morfologia das superfícies afetadas, como é mostrado na Figura 71. Nesta figura, para além das fraturas bem evidentes na camada de tinta, é possível observar sulcos na superfície da mesma, que parecem resultar de um processo de lixiviação dos componentes da própria tinta. Este processo pode ter sido promovido eventualmente por gradientes de humidade e temperatura. De acordo com o mapa EDS da figura, estes sulcos parecem ser zonas de acumulação de carbono. No entanto, não se pode estabelecer seguramente que tipo de composto de carbono será e muito menos se são carboxilatos, oxalatos ou carbonatos, para enumerar apenas alguns sais à base de carbono.

Um terceiro grupo de carboxilatos metálicos de cadeia longa, encontrado em zonas substancialmente degradadas das pinturas, foi o grupo dos carboxilatos de cobre. Este foi detetado num número muito restrito de miniaturas e em áreas onde não se conhece a presença de pigmentos de cobre, como a azurite. Por isso, pode-se admitir que este tipo de sal orgânico resultou da reação entre catiões cobre (II), provenientes da oxidação do suporte de cobre, e os aniões carboxilato que se formam na ionização dos ácidos gordos livres, durante o envelhecimento do aglutinante usado na camada preparatória. Presumivelmente, e tanto quanto é avançado na literatura da especialidade (Pavlopoulou e Watkinson, 2006; Stoner e Rushfield, 2012), alguns destes sais podem ser oleatos de cobre, de cor verde translúcida.

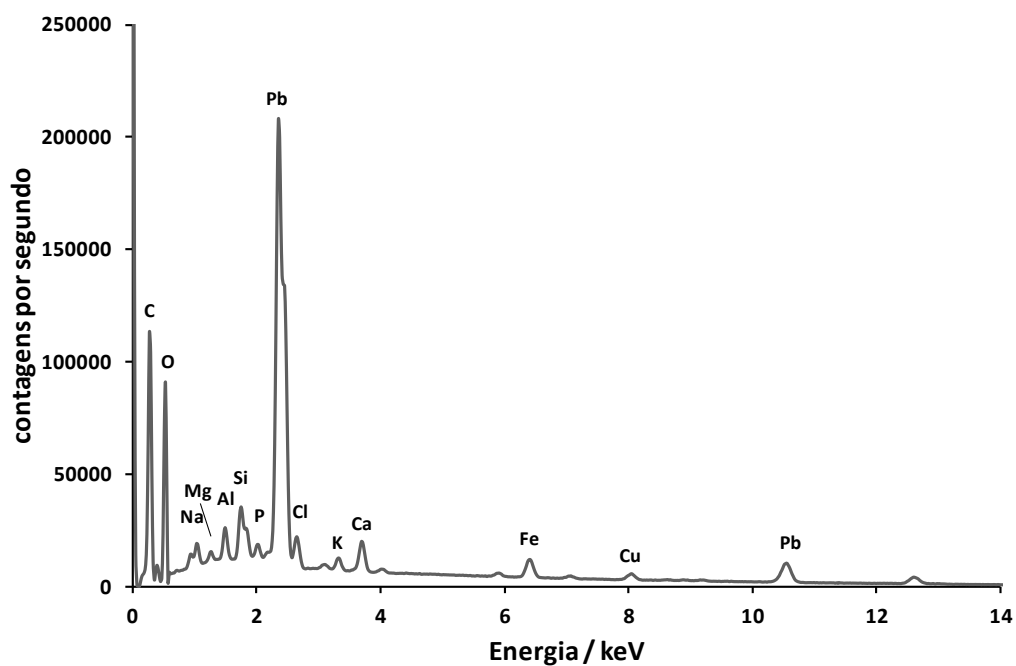
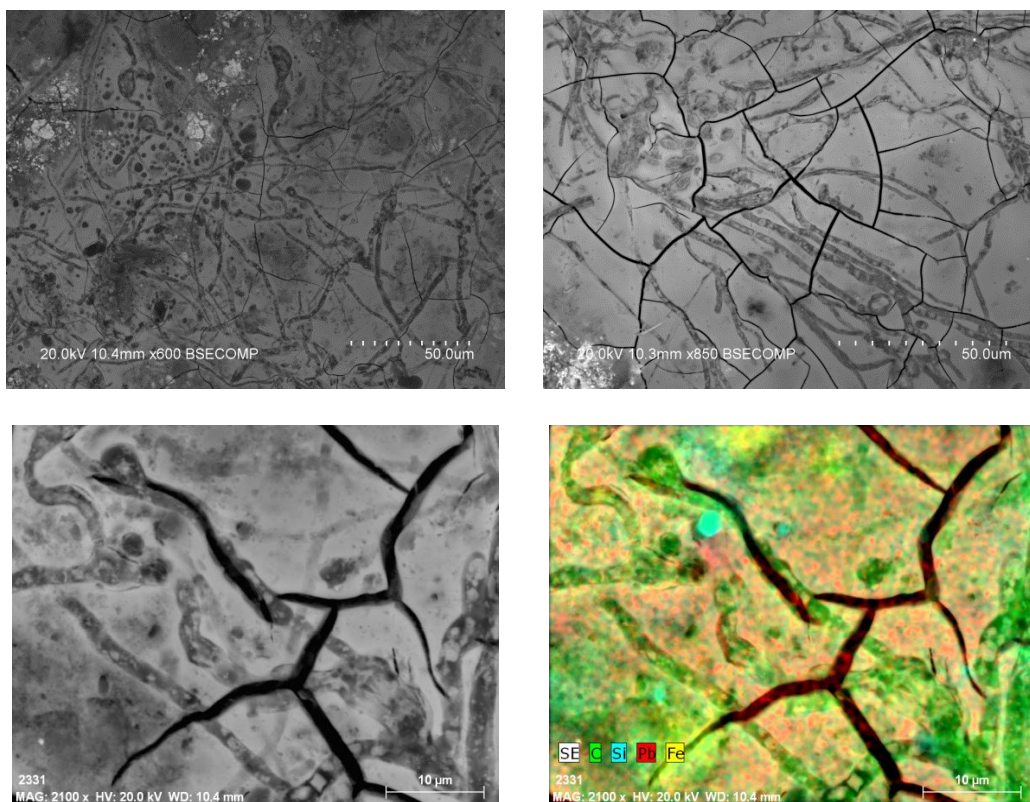


Figura 71. Micrografias, mapa e espectro SEM-EDS obtido numa zona do fundo castanho, da miniatura ME11. No mapa EDS é possível vislumbrar, sob as zonas de fratura da camada de tinta, a presença de chumbo (provavelmente do branco de chumbo utilizado na camada preparatória).

A presença destes carboxilatos de cobre nestas pinturas assentou na observação de uma banda característica muito forte a 1585 cm^{-1} (correspondente a uma vibração de distensão do grupo -COO^- (Mazzeo *et al.*, 2008; Salvadó *et al.*, 2009; Salvadó *et al.*, 2013; Otero *et al.*, 2014)) nos vários espectros de IV, conforme é bem evidente num espectro obtido na miniatura ME14 (Figura 72). Além desta banda característica, os carboxilatos de cobre apresentam ainda bandas a cerca de 1470 e 1415 cm^{-1} , que correspondem a vibrações de flexão nos grupos -CH_2 e distensão simétrica nos grupos -COO^- , respetivamente (Otero *et al.*, 2014). Entretanto, a presença de uma banda a cerca de 3450 cm^{-1} (ou às vezes a 3571 cm^{-1}) sugere que houve degradação dos constituintes do aglutinante usado, uma vez que esta banda é associada à distensão dos grupos -OH de produtos formados durante o processo de envelhecimento dos hidroperóxidos (RO-OH) ou dos álcoois (ROH) (Salvadó *et al.*, 2005).

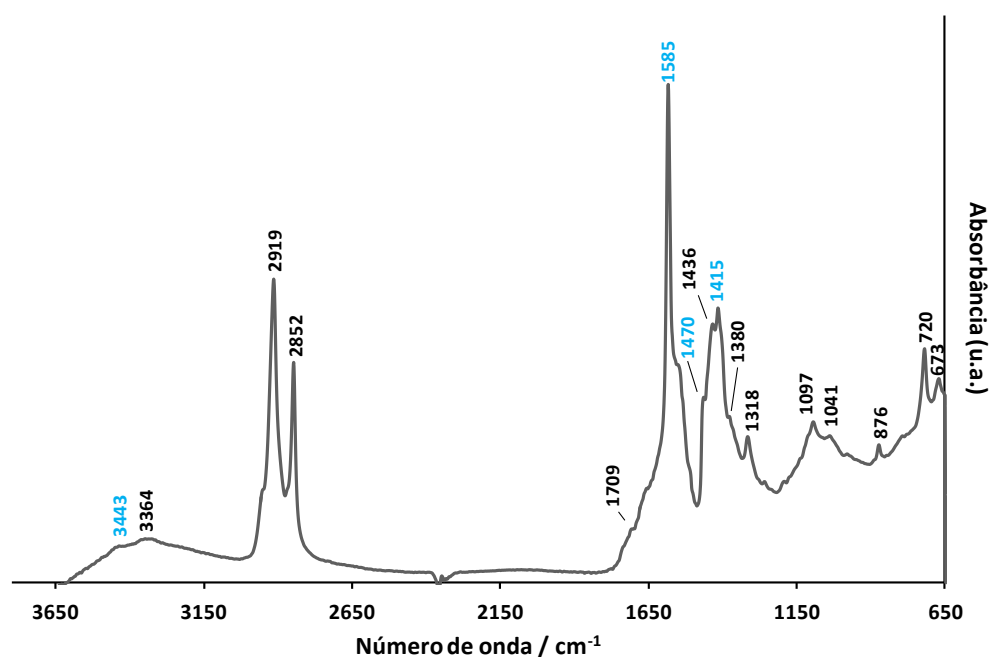


Figura 72. Espectro de IV obtido numa área pintada da miniatura ME14, com algumas das bandas características dos carboxilatos de cobre salientadas a azul.

Deste estudo, centrado na presença e identificação de carboxilatos metálicos, deve destacar-se que as bandas devidas às vibrações de distensão dos respetivos

grupos -COO^- (que se incluem entre os 1600 e 1400 cm^{-1}), e em especial as que correspondem às vibrações de distensão assimétrica permitiram diferenciar os metais dos respectivos carboxilatos (Otero *et al.*, 2014). Por outro lado, a distinção clara entre os vários carboxilatos de um mesmo metal por observação direta dos espectros FTIR não se afigurou igualmente simples, devido aos diferentes compostos possuírem assinaturas no infravermelho muito semelhantes. Com base na observação direta dos espectros de IV obtidos para cada grupo de carboxilatos metálicos e nos dados constantes na literatura sobre o assunto (Otero *et al.*, 2014), poder-se-á apenas especular que, quer o carboxilato de chumbo quer o carboxilato de cobre poderão ser os respetivos palmitatos ou estearatos, enquanto o carboxilato de cálcio poderá ser um estearato. A utilização da μ -XRD não foi esclarecedora a este respeito.

3. 2. 5. 2. Oxalatos de Pb, Ca e Cu

A análise das camadas pictóricas das peças, por espectroscopia μ -ATR-FTIR, permitiu detetar oxalatos de chumbo, cálcio e cobre. A identificação dos primeiros ($\text{PbC}_2\text{O}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) nos respetivos espectros assentou na presença das suas bandas características a: 1635 , 1580 , 1290 , 781 e 773 cm^{-1} (Figura 73). A banda a 1290 cm^{-1} está relacionada com a distensão simétrica do grupo -COO^- e o duplete característico em torno de 781 e 773 cm^{-1} está relacionado com as vibrações de flexão OCO (Salvadó *et al.*, 2009; Mancilla *et al.*, 2009; Van der Snickt *et al.*, 2011; Monico *et al.*, 2013).

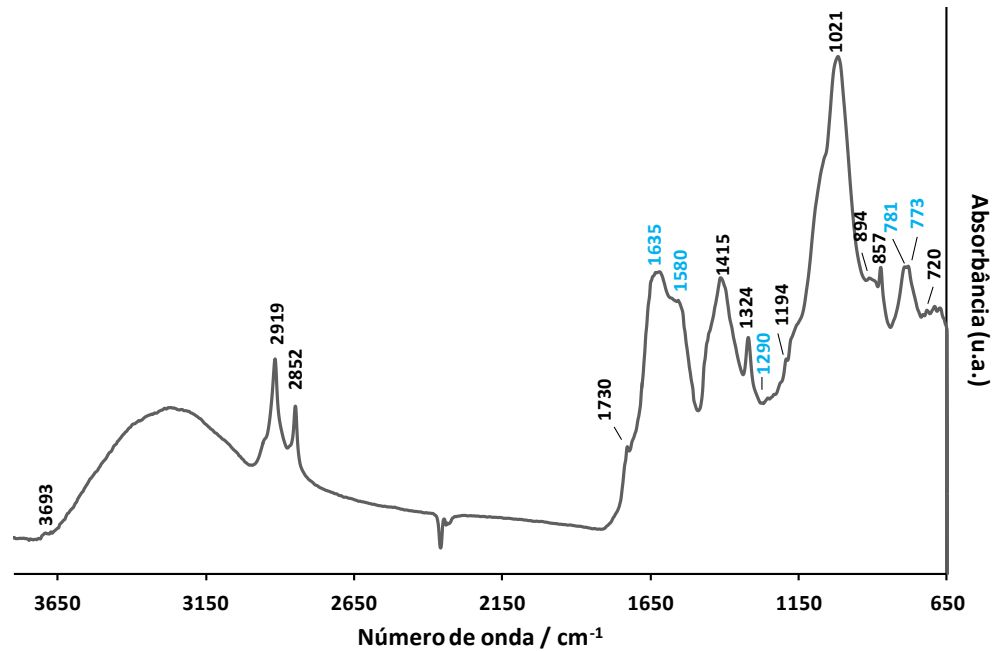


Figura 73. Espectro de IV obtido numa área pintada da miniatura ME9, com algumas das bandas características dos oxalatos de chumbo salientadas a azul.

Os oxalatos de cálcio, $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, ao invés do que foi possível verificar com os oxalatos anteriores, foram detetados em todas as pinturas. Sabendo que os espectros de IV característicos deste tipo de compostos podem apresentar bandas de absorção de média intensidade nos intervalos $1323\text{-}1313\text{ cm}^{-1}$ ($\nu_s\text{C-O}$); $1622\text{-}1620\text{ cm}^{-1}$ ou $\sim 1660\text{-}1640\text{ cm}^{-1}$ ($\nu_{as}\text{C=O}$) e 780 cm^{-1} ($\delta\text{O-C=O}$) (Nevin *et al.*, 2008; Lluveras *et al.*, 2008; Lluveras *et al.*, 2010), mostra-se na Figura 74 um espectro de IV representativo dos resultados obtidos numa das peças. A banda a $\sim 1660\text{-}1640\text{ cm}^{-1}$ ($\nu_{as}\text{C=O}$) pode-se encontrar sobreposta com a banda de absorção larga centrada a 1650 cm^{-1} , correspondente à Amida I presente nos aglutinantes de natureza proteica, tal como foi referido atrás. Sendo certo que não é aconselhável proceder à identificação de um composto, apenas pela deteção de uma única banda, importa ressaltar aqui que, dos materiais habitualmente usados em pintura antiga, nenhum absorve no intervalo espectral $1323\text{-}1313\text{ cm}^{-1}$. Como tal, uma banda neste intervalo espectral muito restrito pode ser por si só indicativa da presença de oxalatos de metais numa pintura (Derrick *et al.*, 1999). De fato, os resultados obtidos por $\mu\text{-XRD}$ sugeriram que pelo menos um oxalato de cálcio está presente em algumas pinturas e que este se trata da

forma dihidratada, a wedelita, $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Figura 75). A whewellite, a forma monohidratada não foi detetada.

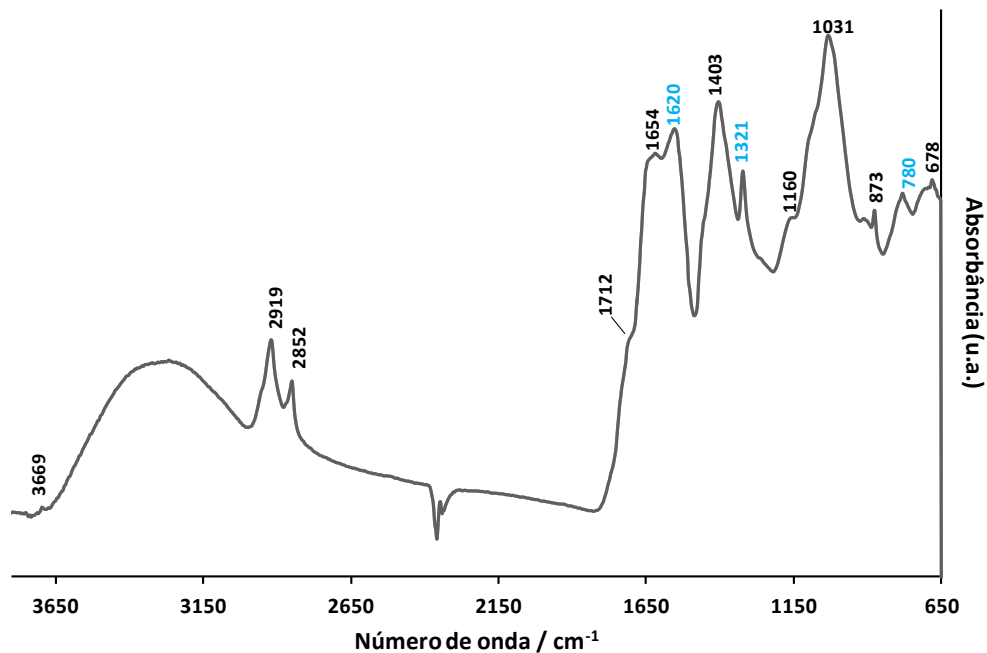
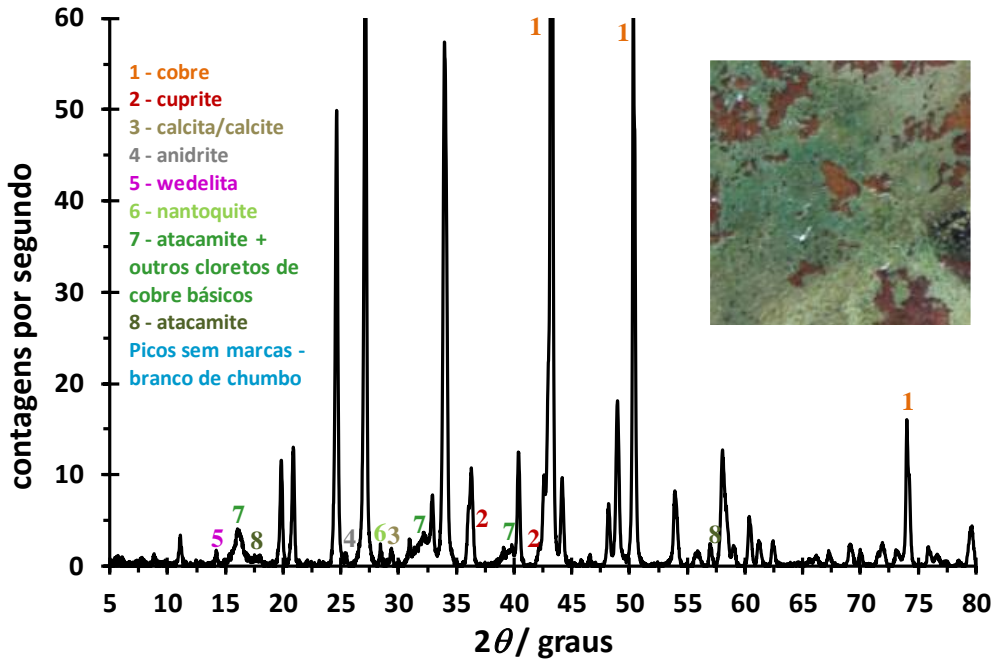
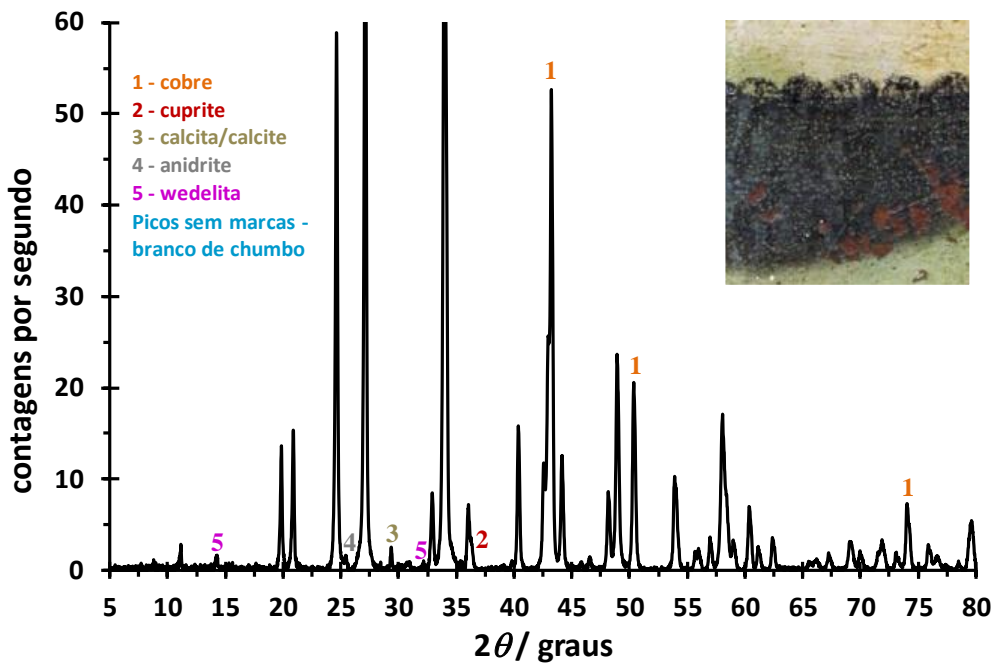


Figura 74. Espectro representativo de uma análise μ -ATR-FTIR, com algumas das bandas características dos oxalatos de cálcio salientadas a azul.



(A)



(B)

Figura 75. Difrátogramas obtidos diretamente em duas áreas da ME14 (Frente). São identificados os picos correspondentes ao cobre, a alguns dos seus produtos de corrosão, e a produtos constituintes das camadas preparatória e pictórica (incluindo produtos de alteração). Em (A), entenda-se por “outros cloretos de cobre básicos” a possibilidade de estarem também presentes um ou mais dos seguintes produtos: a clinoatacamite/paratacamite, um cloreto e hidróxido de cobre(II) ($\text{CuCl}_2 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$ e/ou $\text{Cu}(\text{OH})\text{Cl}$), ou eventualmente, a anatacamite.

Os oxalatos de cobre, $\text{CuC}_2\text{O}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, também foram identificados nesta série de análises, mas aparentemente só em algumas miniaturas. A sua presença em algumas destas pinturas (Figura 76) baseou-se na observação do conjunto de bandas características a $\sim 1660 \text{ cm}^{-1}$ ($\nu_s\text{COO}$), $\sim 1316 \text{ cm}^{-1}$ e $\sim 1363 \text{ cm}^{-1}$ ($\nu_s\text{COO}$) (Salvadó *et al.*, 2009) e $\sim 828 \text{ cm}^{-1}$ (δOCO) (Nevin *et al.*, 2008; Lluveras *et al.*, 2008; Salvadó *et al.*, 2009; Lluveras *et al.*, 2010; Salvadó *et al.*, 2013). A absorção a $\sim 1660 \text{ cm}^{-1}$, típica destes compostos, pode aparecer sobreposta pelas absorções do grupo acetato.

Neste estudo particular, os resultados obtidos por μ -XRD não permitiram confirmar a presença destes oxalatos, nomeadamente a moolooíte ($\text{CuC}_2\text{O}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n \sim 0.4 - 0.7$)). A presença de outros produtos com picos de difração mais definidos e intensos (como os do branco de chumbo e de vários produtos de corrosão do cobre) provavelmente mascara a sua deteção (Salvadó *et al.*, 2009).

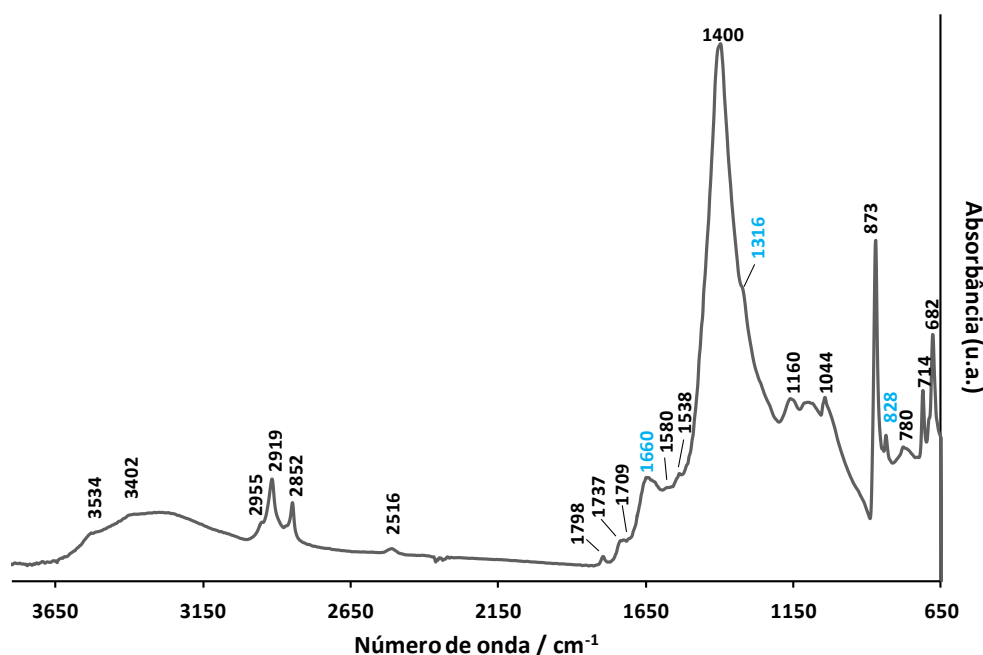


Figura 76. Espectro representativo de uma análise μ -ATR-FTIR, com algumas das bandas características dos oxalatos de cobre salientadas a azul.

3. 2. 4. 3. Carboxilatos metálicos de cadeia curta

Os carboxilatos metálicos de cadeia curta, considerando-se em especial os de cobre (*i.e.*, os formatos e acetatos de cobre), ocorrem normalmente como produtos de

corrosão em obras de arte, mas em casos específicos podem também estar presentes como pigmentos (Scott, 2001). Nestas peças, verificou-se que este tipo de produtos (principalmente, um formato) estavam presentes como produtos de corrosão em algumas áreas de pintura e sobretudo em áreas não pintadas (Figura 77). Assim, e em conformidade com o que foi referido na revisão bibliográfica sobre o assunto, a causa principal para a formação deste tipo de produtos de corrosão nas peças em estudo foi muito provavelmente a presença de poluentes orgânicos gasosos (em especial, ácido fórmico e/ou formaldeído), libertados naturalmente por materiais (como as madeiras, as colas e vernizes) presentes no mesmo espaço, onde as miniaturas estiveram grande parte do tempo armazenadas. Algumas delas estiveram inclusive em contacto direto com objetos de madeira, uma vez que estavam emolduradas com este tipo de material.

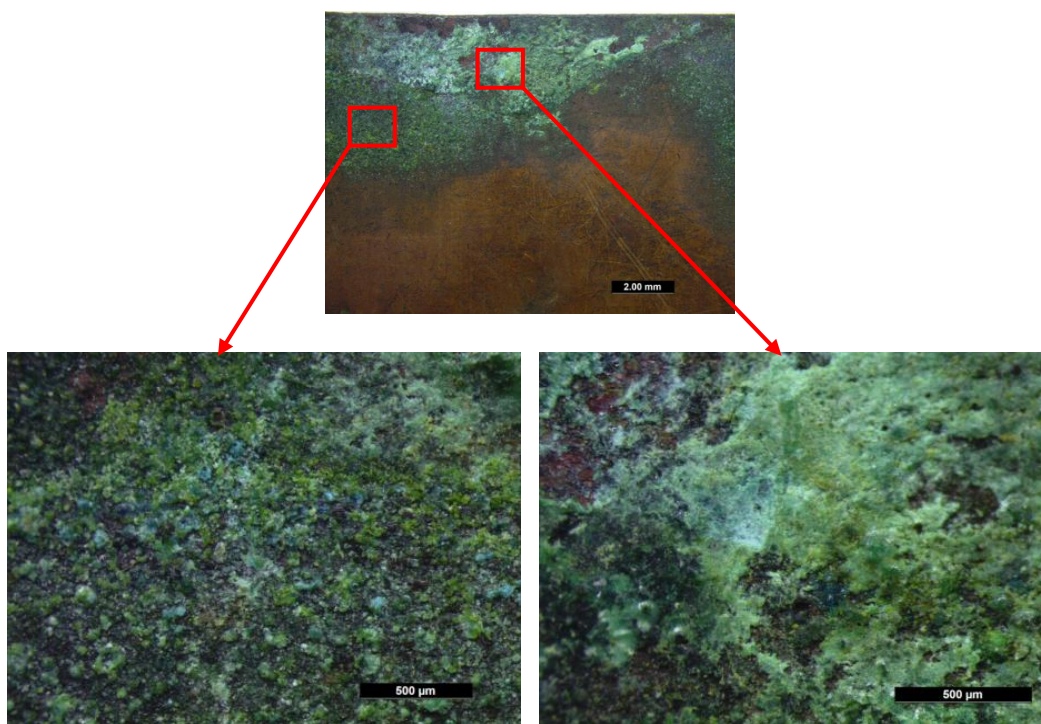
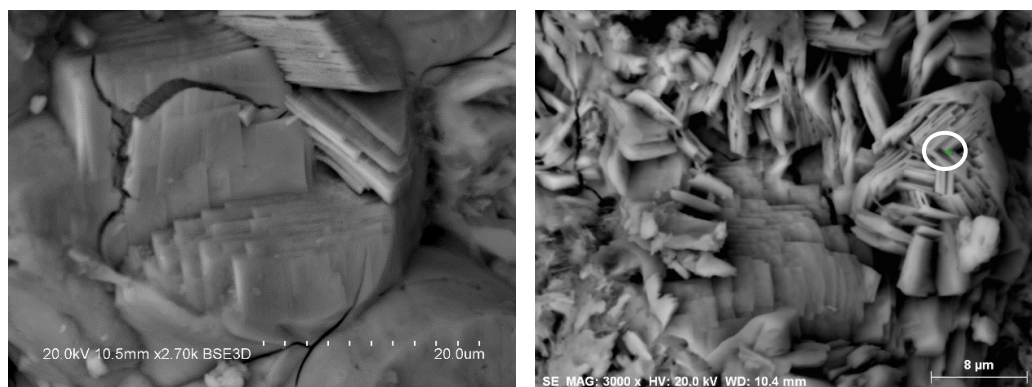


Figura 77. Conjunto de imagens representativas das zonas esverdeadas no verso da miniatura ME11.

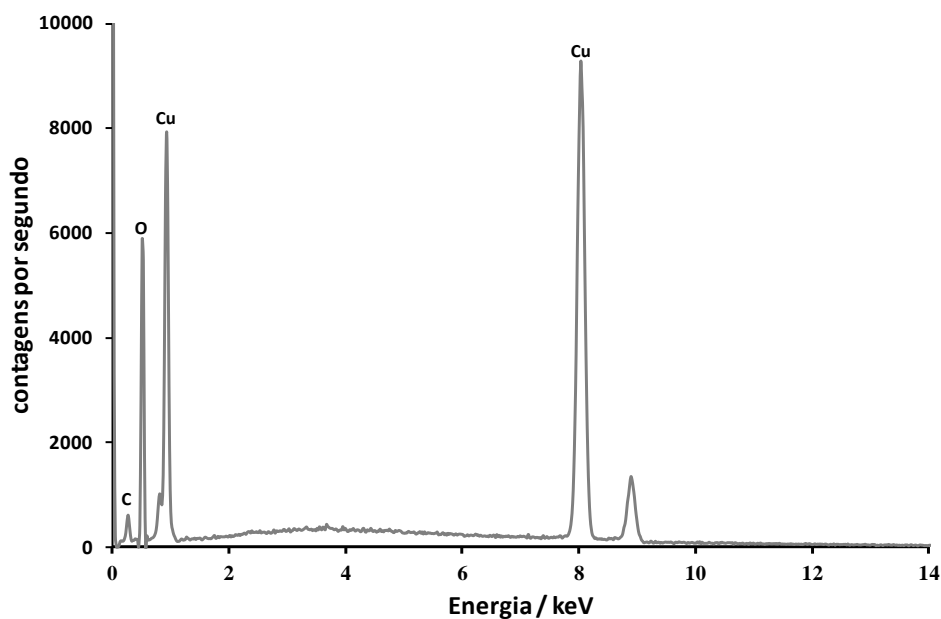
Experimentalmente, a detecção deste tipo de produtos e a identificação particular de alguns deles foi alcançada através da utilização de uma abordagem multianalítica, em que se fez uso de SEM-EDS, μ -Raman, μ -ATR-FTIR e μ -XRD. Tomando como ponto de partida para este estudo a miniatura ME11, uma vez que as áreas de corrosão nesta peça eram relativamente grandes e pareciam ser suficientemente representativas das outras miniaturas corroídas, procedeu-se em primeiro lugar à avaliação micromorfológica e identificação química elementar das fases presentes. Para o efeito escolheram-se várias zonas de corrosão (frente e verso da miniatura) para se realizar a análise por SEM-EDS.

Na grande maioria dos pontos analisados por SEM-EDS os resultados evidenciaram a presença de um material bem cristalizado, composto principalmente por cobre, e tanto quanto se pôde avançar (devido à condição de baixo vácuo usada), carbono e oxigénio (Figura 78). A presença de outros elementos, como o cloro, só foi detetada num número muito restrito de pontos de corrosão desta miniatura. Apesar deste resultado sugerir a presença de cloretos de cobre como produtos de corrosão, uma análise mais detalhada destes pontos foi deixada para um momento oportuno (ver adiante, nos produtos de alteração inorgânicos).

Entretanto, a ocorrência exclusiva de cobre, carbono e oxigénio num produto de corrosão do próprio metal indicava que este deveria ser um carbonato de cobre ou de um sal orgânico de cobre (como um formato ou, para citar os carboxilatos mais comuns, um acetato) (Scott, 2002; Švarcová *et al.*, 2009; Švarcová *et al.*, 2014). Tendo em conta a cor proeminente do produto de corrosão não identificado, a malaquite ($\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$) parecia ser o único candidato provável entre os vários carbonatos de cobre. Por sua vez, entre os sais orgânicos de cobre, que são claramente verdes, havia uma miríade de possibilidades que podiam corresponder ao produto de corrosão sob investigação. Este poderia ser um formato de cobre mais ou menos conhecido ou poderia ser um membro do grande conjunto de verdigris (que compreende todos os acetatos de cobre neutros, básicos ou mistos) (Scott *et. al.*, 2001; López-Delgado *et. al.*, 2001; Scott, 2002; Aceto *et. al.*, 2010; San Andrés *et. al.*, 2010).



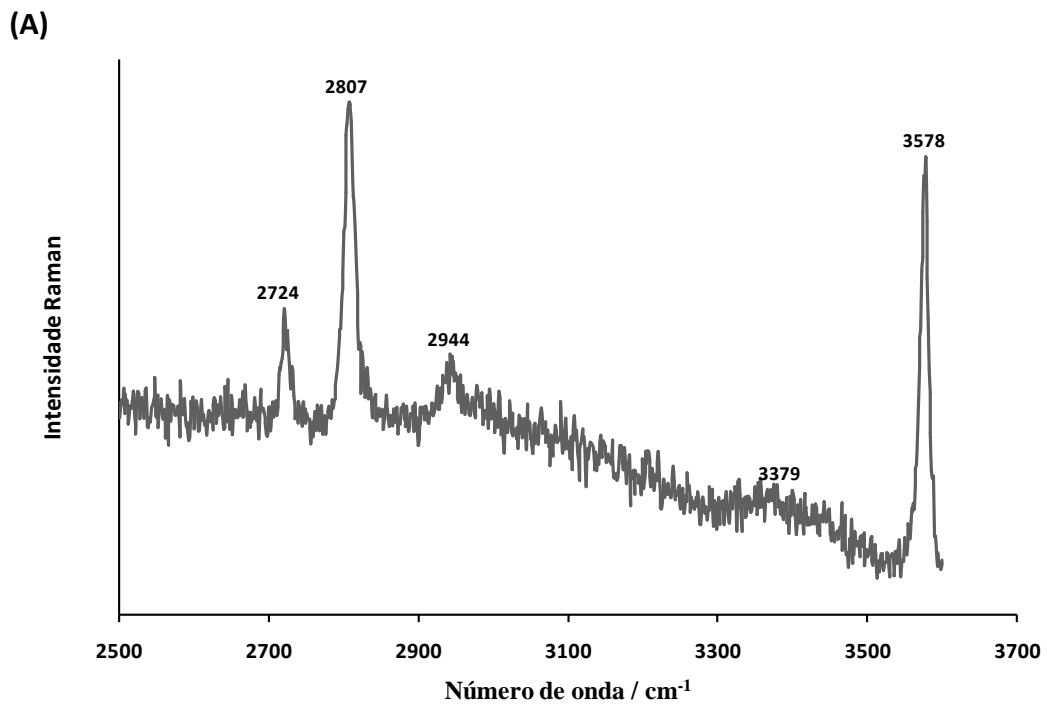
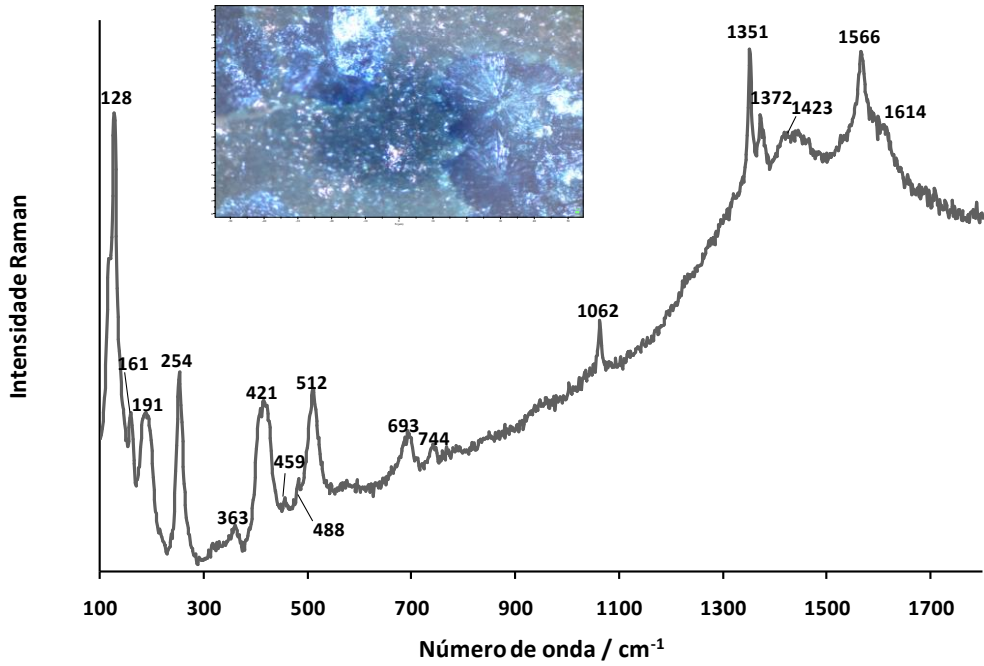
(A)



(B)

Figura 78. (A) Micrografias SEM representativas dos produtos de corrosão presentes numa das áreas esverdeadas da miniatura ME11 (canto superior esquerdo da parte da frente), e (B) espectro EDS correspondente.

Para diferenciar o possível carbonato básico de cobre dos sais orgânicos, ou para distinguir estes últimos entre si e obter finalmente a identidade correta do produto de corrosão, a análise SEM-EDS foi seguida da utilização de duas técnicas relativamente rápidas, as espectroscopias μ -Raman e μ -ATR-FTIR. Na sequência destas análises observou-se, num primeiro momento, que a grande maioria dos espectros Raman (Figura 79) e de FTIR (Figura 80) dos produtos de corrosão presentes nas principais áreas esverdeadas da miniatura ME11 eram substancialmente diferentes dos que são característicos da malaquite ou de outros produtos de corrosão comuns.



(B)

Figura 79. Espectro Raman característico do produto de corrosão esverdeado, presente na miniatura ME11, considerando a região espectral (A) 100-1800 cm^{-1} e (B) 2500-3600 cm^{-1} .

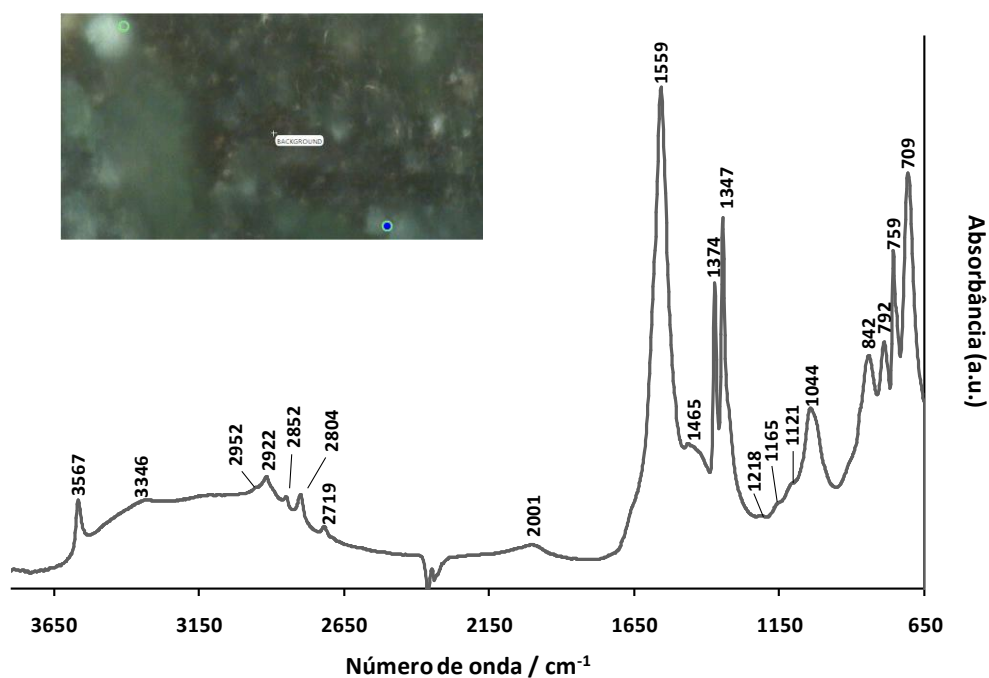


Figura 80. Espectro de IV característico do produto de corrosão esverdeado, presente na miniatura ME11.

No entanto, depois de uma exaustiva pesquisa na literatura, foi possível estabelecer uma boa concordância entre a grande maioria dos espectros Raman obtidos nas zonas de corrosão esverdeadas da ME11 e os que foram obtidos por Robinet e Thickett (Robinet e Thickett, 2005) para um formato e hidróxido de cobre (II) de composição não especificada encontrado num olho de bronze egípcio, e por Eggert *et al.* (Eggert *et al.*, 2011) para um formato de cobre básico sintético com a fórmula $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{HCOO}$ (formatotrihidróxido de cobre (II)). Por sua vez, os dados de FTIR correspondentemente obtidos nas áreas esverdeadas da ME11 também revelaram uma boa correlação com os resultados obtidos por Eggert *et al.* (Eggert *et al.*, 2011) e por Haseloff (Haseloff, 2011) para o formato de cobre básico sintetizado pelos próprios. Na Tabela 5 é possível comparar os resultados obtidos neste trabalho com os resultados respectivamente reportados nessas investigações anteriores, e confirmar a sua elevada correlação.

Tabela 5. Bandas Raman e de IV de produtos de corrosão obtidas neste estudo (na miniatura ME11) e em outros estudos anteriores, e possível natureza das bandas.

$\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{HCOO}$ (Eggert <i>et al.</i> , 2011)	Copper formate hydroxide (Robinet e Thickett, 2005)	$\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{HCOO}$ (Haseloff, 2011)	Produto de corrosão esverdeado da ME11		Atribuição das vibrações*
Bandas Raman (cm^{-1})	Bandas Raman (cm^{-1})	Bandas de IV (cm^{-1})	Bandas Raman (cm^{-1})	Bandas de IV (cm^{-1})	
72					
96					
118					
127(m)	127(m)		128(s)		Rede do carboxilato
138					
165(sh)	164(sh)		161(sh)		Rede do carboxilato
181(m)	182(m)		191(m)		Rede do carboxilato
253(m)	254(m)		254(s)		Rede do carboxilato
			363(w)		
425(w)	423(w)		421(m)		Distensão CuO
457(w)	456(w)	455(m)	459(vw)		Distensão CuO
			488(sh)		Distensão CuO
513(m)	509(m)	497(m)	512(m)		Flexão CuO no plano
	692(w)	713(m)	693(w)	709(vs)	Flexão OCO no plano
745(w)	742(w)		744(vw)		
	758(w)	759(w)		759(m)	Flexão OCO no plano
		790(br)		792(m)	Flexão CuO no plano
		848(m)		842(m)	Flexão CuO no plano
897(w)					
		1047(m)		1044(s)	Flexão fora do plano em CH do formato
	1062(m)		1062(m)		Flexão CH fora do plano
1124(m)				1121(sh)	Flexão CH fora do plano
				1165(vw)	
				1218(vw)	
1350(vs)	1349(vs)	1347(vs)	1351(s)	1347(vs)	Distensão simétrico em OCO do formato
1370(m)	1370(m)	1374(s)	1372(w)	1374(s)	Flexão no plano em CH do formato
			1423(vw)	1465(br)	Flexão CH no plano
1566(m)	1563(m)	1563(vs)	1556(s)	1559(vs)	Distensão assimétrica em OCO do formato
			1614(vw)		
				2001(vw)	
2712(m)	2719(m)	2719(m)	2724(m)	2719(vw)	Distensão CH
2815(vs)	2802(vs)	2802(m)	2807(vs)	2804(w)	Distensão CH
				2852(vw)	Distensão CH do formato
2932(w)		2900(vw)		2922(w)	
	2943(w)	2946(br)	2944(w)	2952(vw)	Distensão OH
		3316(br)	3379(vw)	3346(br)	Distensão OH
3574(s)	3572(s)	3567(s)	3578(vs)	3567(m)	Distensão OH

Intensidade relativa: vs – muito forte, s - forte, m - média, w - fraca, vw – muito fraca, sh - ombro, br – ampla; *Atribuições baseadas nas referências (Carter III *et al.*, 1991; Mitchel *et al.*, 1997; Bastidas *et al.*, 2000; Trentelman *et al.*, 2002; Robinet&Thickett, 2005; Egger *et al.*, 2011).

A presença deste produto de corrosão foi confirmada por μ -ATR-FTIR em pelo menos mais duas miniaturas: a ME14 e a ME461 (Figura 81). Devido à raridade relativa deste tipo de formato de cobre básico em objetos de museu e sua potencial descoberta em três peças da coleção em estudo, os produtos de corrosão foram ainda submetidos a análises de μ -XRD no sentido confirmar a sua presença efetiva. O conjunto de análises realizadas sobre estes produtos deu invariavelmente um padrão de XRD bem definido, tal como o apresentado na Figura 82. Estes padrões de XRD e as bases de dados à nossa disposição permitiram-nos a identificação rápida do cobre (como esperado) e o bem-conhecido óxido cuproso/cuprite (Cu_2O), que tem uma cor vermelho-tijolo. Por outro lado, a identificação dos picos restantes destes padrões de XRD não foi assim tão simples, sobretudo porque as bases de dados de XRD sobre os carboxilatos de cobre, especialmente sobre os formatos de cobre básicos, estão ainda por completar (Scott *et. al*, 2001; Scott, 2002; Eggert *et al.*, 2011).

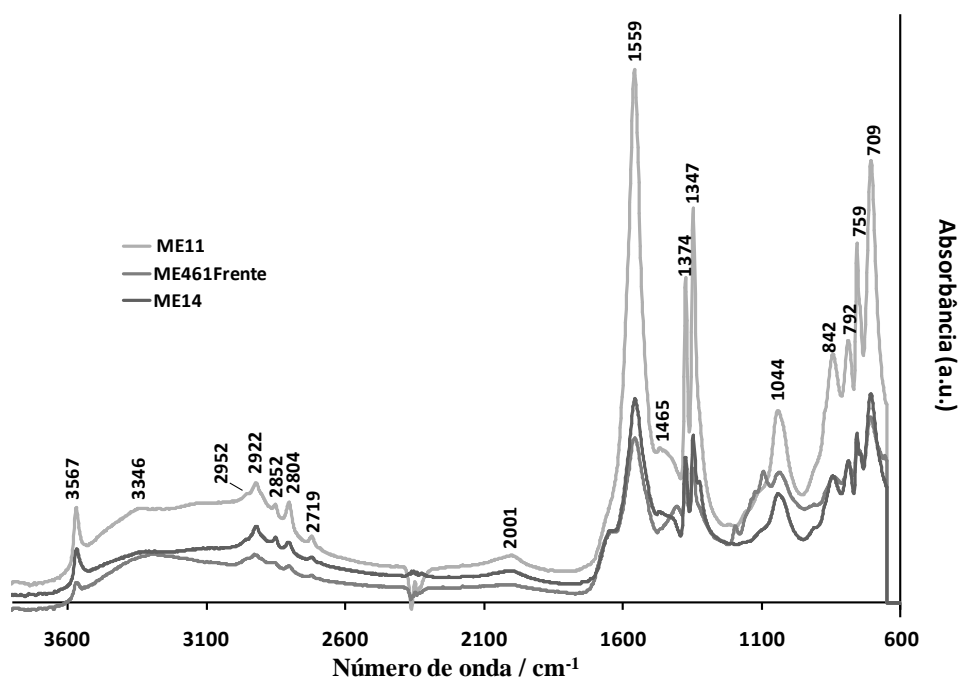


Figura 81. Espectro de IV representativo das áreas de corrosão esverdeadas da miniatura ME11 e sua comparação com os espectros de IV de zonas da corrosão das miniaturas ME14 e ME461Frente.

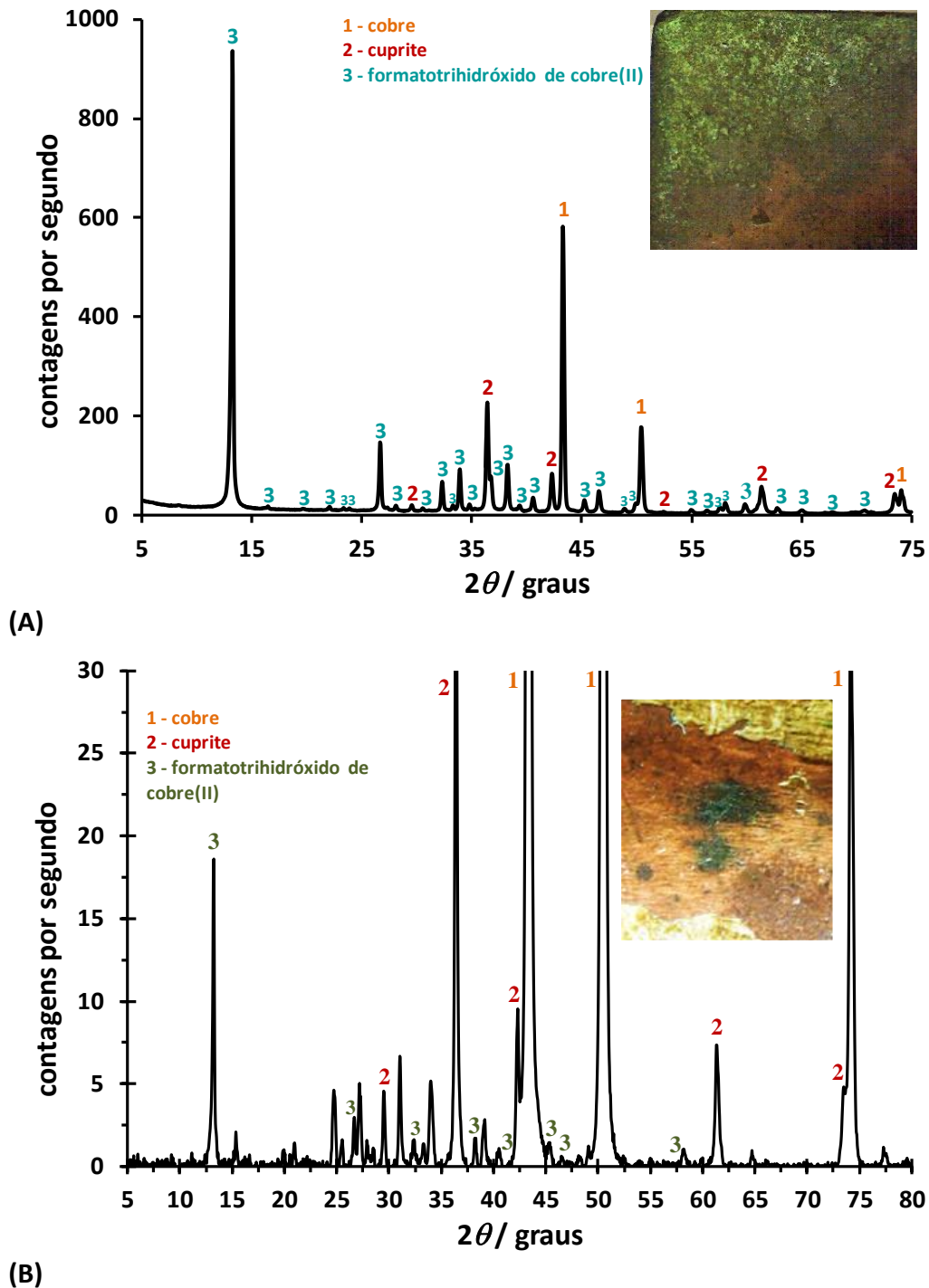


Figura 82. (A) Difratoograma padrão representativo dos produtos de corrosão presentes numa área esverdeada da ME11 (canto superior esquerdo da frente da miniatura, destacando-se a área de microanálise); (B) Difratoograma padrão representativo dos produtos de corrosão presentes na dobra do suporte de cobre da ME461 Frente.

A base de dados de difração *The Powder Diffraction File database (PDF-2)* (JCPDS PDF-2 database, 2001) provou ser inútil na identificação desses picos. No

entanto, quando a base de dados COD (*Crystallography Open Database*) foi explorada, os resultados permitiram-nos identificar os picos desconhecidos dos nossos padrões com um composto que tem a fórmula $\text{CH}_4\text{Cu}_2\text{O}_5$ (COD 8.102.525) (*Crystallography Open Database*).

Na sequência desta descoberta, percebeu-se que o produto de corrosão encontrado nestes três itens de cobre só poderia ser o incomum formatotrihidróxido de cobre (II) verde ($\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{HCOO}$). De facto, quando os dados de XRD obtidos neste estudo são comparados com os apresentados recentemente pela Eggert *et al.* nas suas publicações (Eggert, 2010, Eggert *et al.*, 2011), onde são exibidos os dados originais recolhidos por eles e por outros investigadores (Scott *et al.*, 2001), sobre o formato de cobre básico (naturalmente ou sinteticamente formados), podemos ver que a correspondência entre os picos é muito boa (Tabela 6).

Quanto à origem do formatotrihidróxido de cobre (II) nestas peças, atendendo ao que já foi referido sobre a contaminação de poluentes orgânicos em atmosferas interiores de museus, é bastante compreensível que um formato se tenha formado sobre a superfície de cobre de algumas miniaturas, durante um dado período do seu armazenamento ou exposição. O que parece ser mais notável e intrigante é a presença deste produto em particular, e as condições excepcionais que conduziram à sua formação.

De acordo com Eggert *et al.* (Eggert *et al.*, 2011), a formação deste formato básico de cobre ocorre em ambientes húmidos com $\text{pH} > 8$, contaminados por ácido fórmico (ácido metanóico), formaldeído (metanal) ou, eventualmente, por monóxido de carbono, e quase exclusivamente, nas zonas de contacto formado entre objetos de cobre e vidro corroído. Estes autores afirmam que a formação de um ambiente ligeiramente alcalino resulta da corrosão lenta do vidro, numa atmosfera com humidade relativa maior que 40 %. De facto, sendo o vidro um material hidrófilo é muito possível que a humidade retida possa criar condições para um equilíbrio de troca iónica, em que os iões sódio são lixiviados a partir do vidro, enquanto os protões do "filme aquoso" são absorvidos nele, aumentando conseqüentemente o pH do filme (Clark e Zoitos, 1992; Fernández-Navarro e Villegas, 2013).

Tabela 6. Comparação dos dados obtidos por μ -XRD para o formato de cobre básico publicados por Eggert *et al.* (Eggert *et al.*, 2011), com os dados obtidos neste estudo para o produto de corrosão esverdeado da ME11.

Cu ₂ (OH) ₂ HCOO (Eggert <i>et al.</i> , 2011)		Produto de corrosão esverdeado da ME11	
d [Å]	Intensidade	d [Å]	Intensidade
6.6659	100	6.6890	100
5.3745	0.7	5.3824	1.9
4.4824	0.1	4.5024	1.4
4.0198	1.9	4.0220	1.8
3.8049	1.4	3.8051	1.7
3.7154	0.7	3.7276	1.5
3.3330	15.8	3.3391	15.7
3.2616	0.7	3.2625	1.7
3.1669	2.1	3.1727	2.1
3.0280	0.3	3.0293	2.2
2.9200	1.0	2.9235	1.6
2.8716	0.4	2.8712	1.0
2.7698	10.6	2.7694	7.3
2.7569	0.7	-	-
2.6872	2.1	2.6892	2.1
2.6381	15.0	2.6414	9.9
2.5745	2.7	2.5759	2.4
2.5377	0.6	2.5426	1.5
2.5188	< 0.1	2.5127	1.4
2.4563	0.2		Pico Cuprite
2.4454	12.2	2.4446	8.2
2.3472	20.7	2.3503	10.9
2.3405	< 0.1	-	-
2.2869	0.4		
2.2844	2.3	2.2878	2.2
2.2675	0.1	2.2703	0.8
2.2412	0.5	2.2413	1.3
2.2220	1.6		
2.2191	5.7	2.2215	3.8
2.1374	0.4		Pico Cuprite
2.0437	0.3	2.0439	1.1
2.0035	6.4	2.0031	3.2
1.9450	12.4	1.9485	5.2
1.8577	2.4	1.8609	1.5
1.8249	4.5	1.8248	2.7
1.7970	0.1		Pico Cobre
1.7806	0.1	1.7812	0.7
1.7760	0.2	1.7759	0.8
1.7179	0.1	1.7199	0.4
1.6665	1.3	1.6696	1.2
1.6314	< 0.1	1.6286	1.1
1.5968	4.0	1.5995	1.8
1.5867	6.1	1.5868	2.7
1.5453	2.9		
1.5418	3.8	1.5439	2.4
1.5198	1.5	1.5189	2.2
1.5140	2.4		
1.5033	3.5		Pico Cuprite
1.4941	< 0.1		
1.4764	3.4	1.4780	1.6
		1.4329	1.1
		1.3930	0.6
		1.3858	0.6
		1.3799	0.7
		1.3514	0.6
		1.3447	0.7
		1.3308	1.1
		1.3207	0.8

No que respeita às três miniaturas onde o composto foi encontrado, é inteiramente admissível que tenham sido sujeitas a um ambiente húmido, uma vez que foram armazenadas durante muitas décadas (excetuando os últimos cinco anos) em lugares que não preenchiam as condições mais adequadas para a sua preservação. Por outro lado, considerando a história mais recente das miniaturas (nas quais nenhum material de vidro participa), a hipótese de um ambiente ligeiramente alcalino sobre a sua superfície, com origem em corrosão de vidro, parecia muito improvável. No entanto, com base nos testemunhos de um dos curadores do Museu, veio-se a descobrir que as miniaturas estiveram no passado em contacto com uma lâmina de vidro na sua frente, a qual era suportada, em conjunto com a placa de cobre, por uma moldura de madeira. Há cerca de duas décadas, devido à sujidade e produtos de corrosão acumulados sobre todo o conjunto, as peças foram separadas dos materiais de madeira e vidro, e sem remover os produtos de corrosão, foram mantidas até aos dias de hoje, apenas em contacto com papel livre de ácido. Por isso, acredita-se que a formação deste formato de cobre básico deveu-se à ação combinada do ambiente envolvente (com humidade e presença de poluentes orgânicos) e da configuração específica criada entre dois materiais corrosíveis (o cobre e o vidro) nas condições prevalentes. Como a corrosão das placas de cobre, sobretudo da ME11, parecem não ter evoluído muito desde a intervenção supracitada, pode-se supor que a remoção do vidro (e das molduras de madeira) das várias miniaturas da coleção, terá sido um procedimento determinante para mitigar este tipo de corrosão e preservar estes valiosos objetos.

Aproveitando o facto de se ter descoberto esta forma natural de um produto de corrosão tão raro em objetos de cobre, decidiu-se proceder ainda à caracterização eletroquímica de amostras que o contêm (amostra não-pura), com o objetivo de adquirir informação adicional complementar sobre as mesmas e enquadrar a sua resposta analítica relativamente a outros produtos de corrosão comuns. Para o efeito usou-se a técnica de voltametria de micropartículas imobilizadas (VIM) e um sensor voltamétrico inovador neste domínio (o elétrodo de carbono vítreo modificado com nanotubos de carbono, MWCNT/GCE (Teixeira *et al.*, 2011; Veiga *et al.*, 2012). Neste tipo de ensaios, foram recolhidas duas microamostras da miniatura ME11 (uma da

parte da frente e outra do verso), que foram analisadas independentemente, tal como uma série de produtos de corrosão de cobre (padrões) relativamente comuns, incluindo o próprio metal. Na Figura 83 apresentam-se os voltamogramas correspondentes a cada uma das microamostras, enquanto os voltamogramas correspondentes ao próprio cobre metálico e aos vários tipos de produtos de corrosão de cobre: óxidos e hidróxido, carbonatos, cloretos, sulfatos, acetatos e formatos são apresentados em Apêndice (Apêndice IV).

Conforme se pode observar, a resposta das duas microamostras não é totalmente equivalente, em especial na região de potenciais mais negativos. Este facto confirma a heterogeneidade das diferentes áreas de corrosão que, como já foi antecipado, pode incluir a presença de produtos de corrosão diferentes na mesma área, capazes de contribuir também para a resposta voltamétrica total. Neste caso parece ser óbvio que as duas microamostras não apresentam a mesma constituição e que a proporção do formato de cobre básico em ambas é provavelmente diferente. Portanto, não se pode afirmar qual dos dois voltamogramas corresponde à resposta do formato de cobre básico (a não ser que tivéssemos obtido um voltamograma com o produto puro).

Em todo o caso, a resposta obtida para cada microamostra, pode ser confrontada com a resposta dos produtos-padrão utilizados, para pelo menos se poder inferir se o tipo de sal mais comum é um formato ou é um outro tipo de sal (por exemplo, a malaquite que se enquadrava no início, como uma possibilidade). Assim, comparando os voltamogramas de cada uma das microamostras verdes com os dos padrões de cor correspondente, pode inferir-se que um dos formatos utilizados como padrão, o formato 3 (ver Apêndice A.V.5), obtido a partir de uma chapa de cobre humedecida com hidróxido de sódio e colocada numa atmosfera de ácido fórmico, é aquele cujo voltamograma mais se assemelha com os voltamogramas das microamostras, em especial aquele que diz respeito à microamostra recolhida no verso da miniatura ME11.

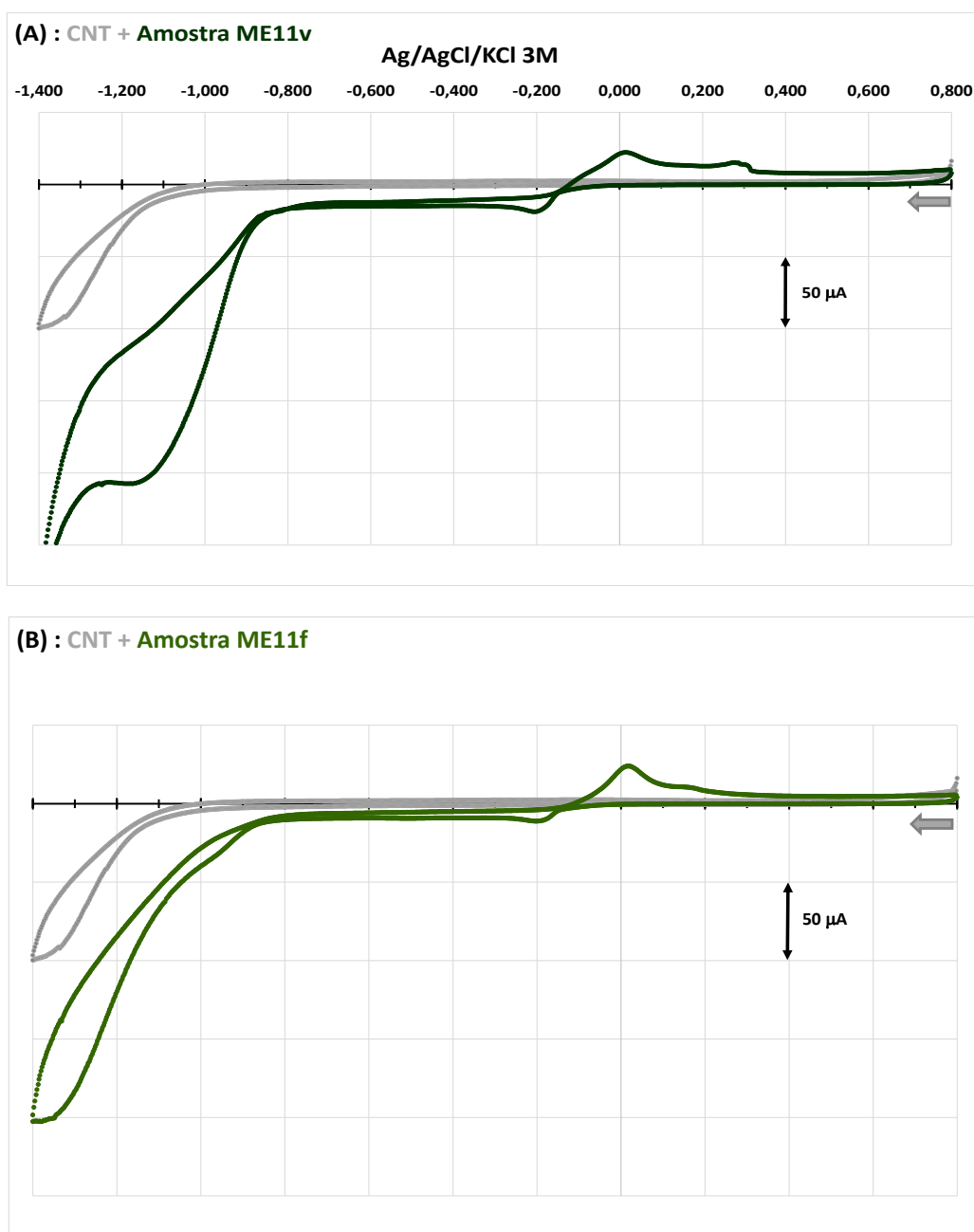


Figura 83. Voltamogramas cíclicos de micropartículas dos produtos de corrosão da miniatura ME11 (A: v – verso; B: f – frente) immobilizadas no eletrodo MWCNT/GCE. Voltamogramas obtidos em tampão fosfato 0.1 M pH 7.

Atendendo às características dos voltamogramas da tenorite, malaquite e azurite, a presença de cada um destes compostos nas microamostras analisadas parece ser uma hipótese completamente descartável. Quanto à copresença de compostos como a cuprite, a própria spertinite, a atacamite e/ou acetatos, os resultados apenas sugerem essa possibilidade. Na verdade, alguns destes produtos

foram casualmente detetados em algumas áreas restritas desta e de outras miniaturas, utilizando a análise μ -Raman, μ -ATR-FTIR ou μ -XRD (conforme já foi antecipado, por exemplo, a respeito da cuprite e da atacamite nas Figuras 75 e 82). Na verdade, os acetatos de cobre só esporadicamente foram detetados por μ -XRD num número limitado de áreas de algumas miniaturas, onde se voltam a incluir a ME11 e a ME461 (frente e verso). Outras duas miniaturas onde aparentemente se observou a presença de um acetato de cobre, possivelmente de uma forma de hoganite, foi a ME15 e a ME639Verso (Figura 32A do Apêndice IV). Os espectros FTIR obtidos nestas miniaturas não foram conclusivos a este respeito. A presença maioritária do formato de cobre básico nas zonas de corrosão, ou a copresença da calcite, do branco de chumbo ou mesmo dos ácidos gordos livres e seus produtos de degradação em zonas pintadas, contribuem todos eles com bandas que coincidem com as regiões onde estes acetatos de cobre produzem uma assinatura FTIR característica (San Andrés *et al.*, 2010).

3. 2. 5. 4. Compostos inorgânicos pouco solúveis

3. 2. 5. 4. 1. Óxidos de cobre

Entre os compostos inorgânicos detetados nas miniaturas destaca-se obviamente a cuprite (Cu_2O), que aparece como produto principal da pátina que reveste estes cobs antigos e como produto comum em zonas de corrosão acentuada. Invariavelmente, aparece em todos os difratogramas obtidos em áreas do suporte quer estas estejam pouco ou muito corroídas. A presença da cuprite também foi confirmada por μ -Raman, mas sobretudo em zonas de corrosão acentuada, conforme se apresenta na Figura 84. Nesta podem-se observar as várias bandas características da cuprite a cerca de 218 (vs), 195 (s), 186 (s), 145 (m) 638 (m) e 495 (vw) cm^{-1} (Bongiorno *et al.*, 2012).

A presença da tenorite (CuO) nestas miniaturas é consideravelmente mais reduzida que a da cuprite. Foi detetada por μ -XRD, em apenas algumas zonas de corrosão acentuada, de um número muito restrito de miniaturas: ME461Frente e ME837Verso (ver difratogramas adiante). A tenorite formada pode ter sido o resultado da dissolução de produtos de corrosão previamente formados, seguida da

reprecipitação dos íons cúpricos num meio relativamente básico. Neste processo podem ter-se formado hidróxidos cúpricos metastáveis, que foram espontaneamente convertidos na própria tenorite (Cudennec e Lecerf, 2003).

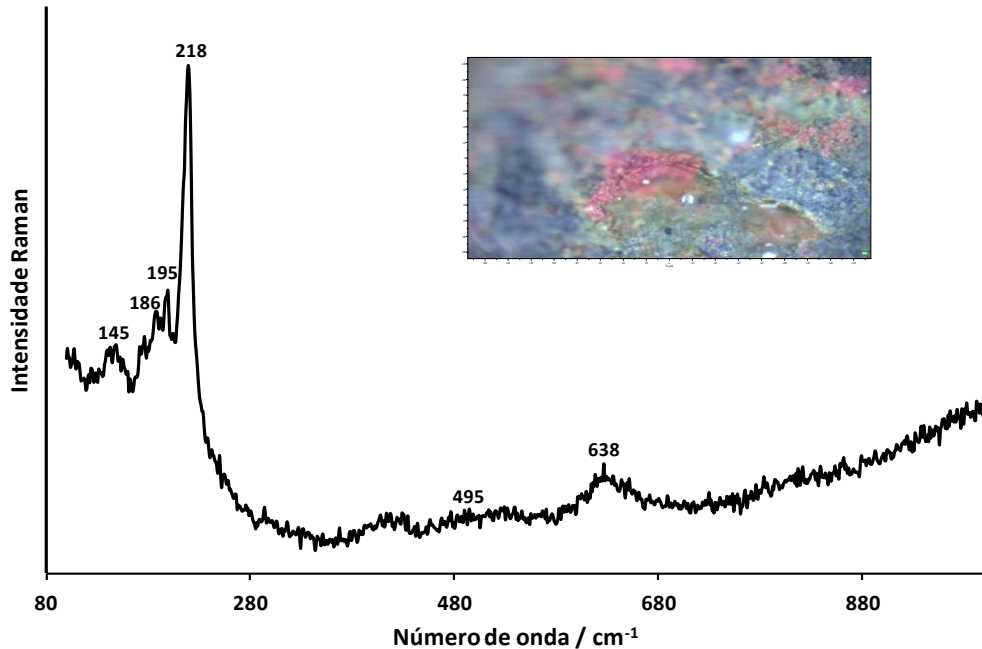
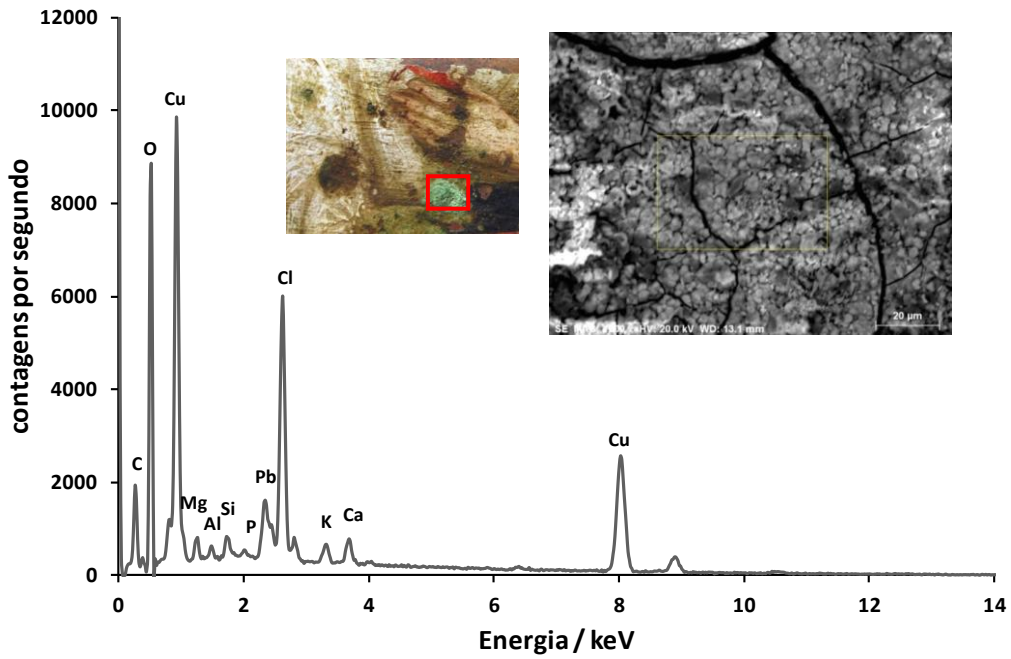


Figura 84. Espectro Raman da cuprite obtido numa zona avermelhada no verso da miniatura ME11.

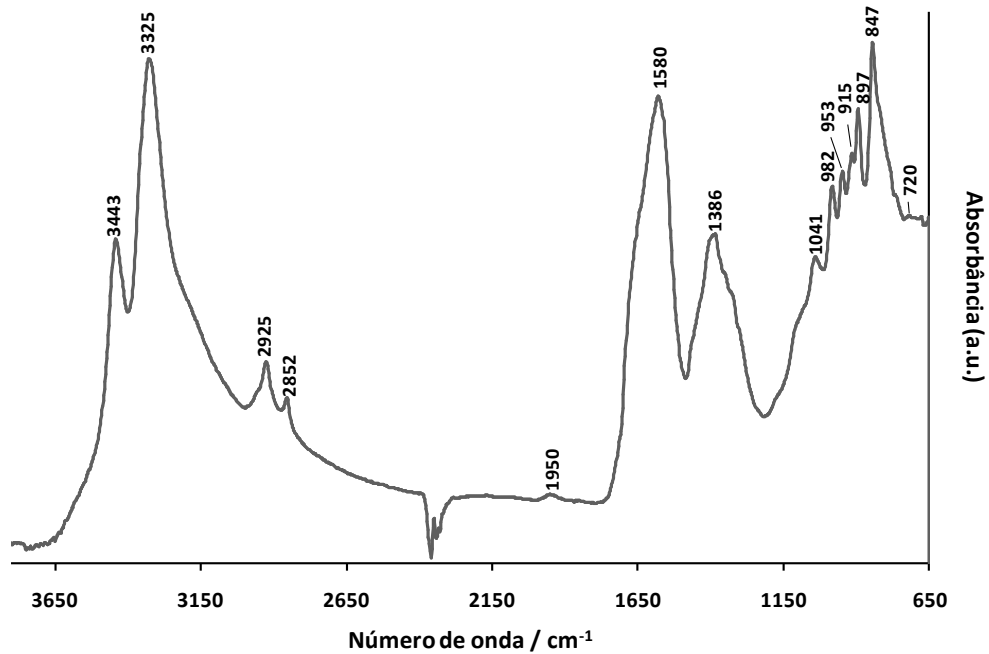
3. 2. 5. 4. 2. Cloretos de cobre: derivados básicos e nantoquite

Conforme já tinha sido referido, os resultados da análise SEM-EDS em algumas zonas de corrosão esverdeadas de três miniaturas (ME11, ME14 e ME 461 Frente) mostraram a presença do elemento Cl em quantidades aparentemente significativas, sugerindo a presença de cloretos de cobre (Figura 85 (A)). As análises μ -ATR-FTIR realizadas, por exemplo, num aglomerado de corrosão da ME461Frente, confirmaram a presença da atacamite ($\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ ortorrômbico) (bandas: 3443, 3325, 897 e 847 cm^{-1}), de um carboxilato de cobre (1580 cm^{-1}), de silicatos (1041 cm^{-1}), bem como de substâncias orgânicas (bandas 2925 e 2852 cm^{-1} , possivelmente dos ácidos gordos livres dos óleos) (ver Figura 85 (B)). Nos espectros de IV obtidos não se observaram bandas a 3359, 3310, 863 e 827 cm^{-1} , as quais podiam indiciar a presença de qualquer um dos polimorfos da atacamite, *i.e.*, a clinoatacamite e a anatacamite. Uma banda

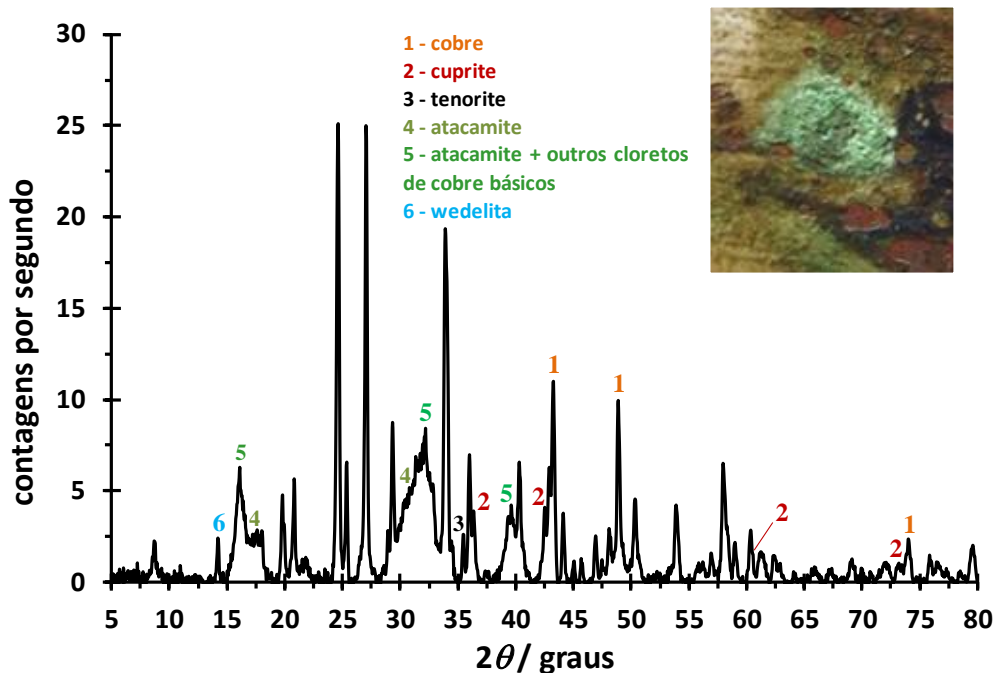
muito fraca a 3401 cm^{-1} , que caracteriza especificamente o último polimorfo e o distingue da clinoatacamite, também não foi naturalmente observada (Salvadó *et al.*, 2013; Engelbrekt, 2014).



(A)



(B)



(C)

Figura 85. (A) Análise SEM-EDS numa zona esverdeada na miniatura ME461Frente; (B) Espectro de IV obtido nessa mesma área; e (C) Difratoograma obtido diretamente na mesma área corroída da miniatura ME461Frente), onde são identificados os picos correspondentes ao cobre e a alguns dos seus produtos de corrosão. Em (C), entenda-se por “outros cloretos de cobre básicos”, a possibilidade de estarem também presentes um ou mais dos seguintes produtos: a clinoatacamite/paratacamite (isómeros da atacamite), um cloreto e hidróxido de cobre(II) ($\text{CuCl}_2 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$ e/ou $\text{Cu}(\text{OH})\text{Cl}$), ou eventualmente, ainda a anatacamite (outro isómero da atacamite). Para mais detalhes sobre os picos não identificados ver Figura 35A do Apêndice IV.

Por sua vez, as análises de μ -XRD além de confirmarem a presença da atacamite em vários pontos de corrosão (Figuras 85 (C), 86 e 87), indicaram também a forte possibilidade deste cloreto de cobre básico aparecer associado com os seus polimorfos (excluindo a botlaquite). Aliás, numa das duas áreas corroídas da miniatura ME837Verso (Figura 87) é possível que um destes polimorfos da atacamite, ou outras formas básicas, possa mesmo substituí-la ou predominar sobre ela, uma vez que a atacamite não foi detetada nestes pontos.

Como se pode observar nestas Figuras 85 e 86, além da presença destes cloretos de cobre básicos, a análise por μ -XRD de algumas áreas de corrosão de várias peças permitiu identificar também um cloreto de cobre simples, que até então ainda não tinha sido identificado por outra técnica analítica: a nantoquite, CuCl .

A presença de todos estes produtos de corrosão de cobre à base de cloretos nas peças não é incomum, uma vez que o ião cloreto se encontra facilmente disseminado sob várias formas num contexto museológico. Desde logo, há que contar com a sua presença nos pigmentos usados na preparação das pinturas (Gettens *et al.*, 1993), depois há que considerar a sua existência vulgar numa atmosfera interior urbana e finalmente, há que salientar a contaminação provocada pelo contacto humano inadvertido.

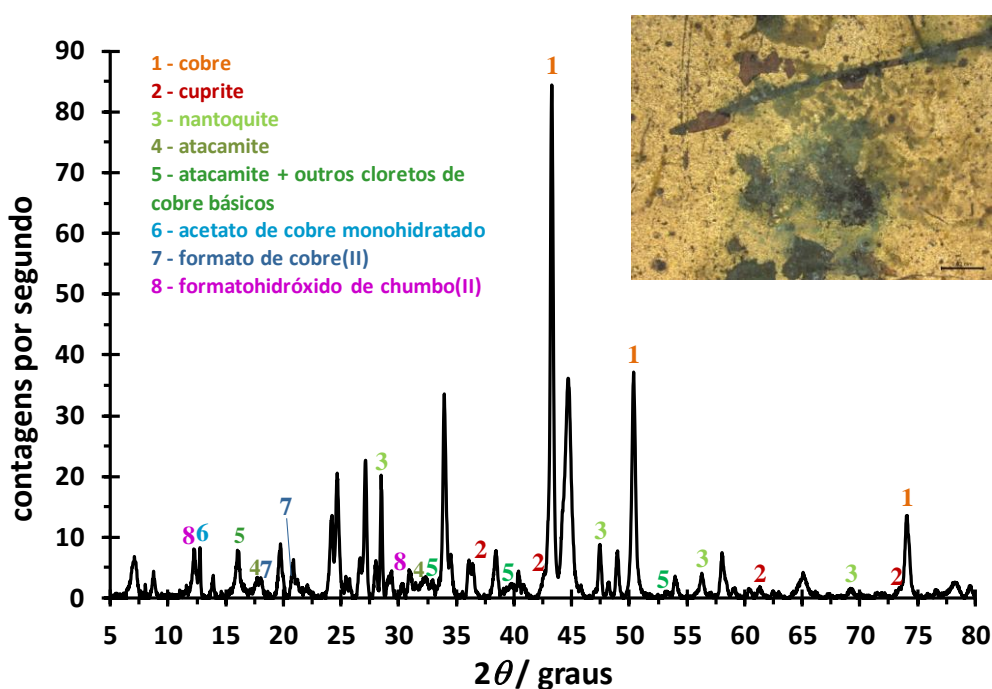


Figura 86. Difractograma obtido diretamente em uma das áreas corroídas da miniatura ME639 (verso). No Difractograma são identificados os picos correspondentes ao cobre, a alguns dos seus produtos de corrosão e a um sal de chumbo (II). Na legenda, entenda-se por “outros cloretos de cobre básicos” a possibilidade de estarem também presentes um ou mais dos seguintes produtos: clinoatacamite/paratacamite, um cloreto e hidróxido de cobre (II) ($\text{CuCl}_2 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$ e/ou $\text{Cu}(\text{OH})\text{Cl}$), ou eventualmente, ainda a anatacamite. Para mais detalhes sobre os picos não identificados ver Figura 32A do Apêndice IV.

A presença de outros produtos identificados nos difratogramas, como alguns formatos, acetatos ou oxalatos metálicos, enquadra-se dentro dos problemas de deterioração discutidos até aqui.

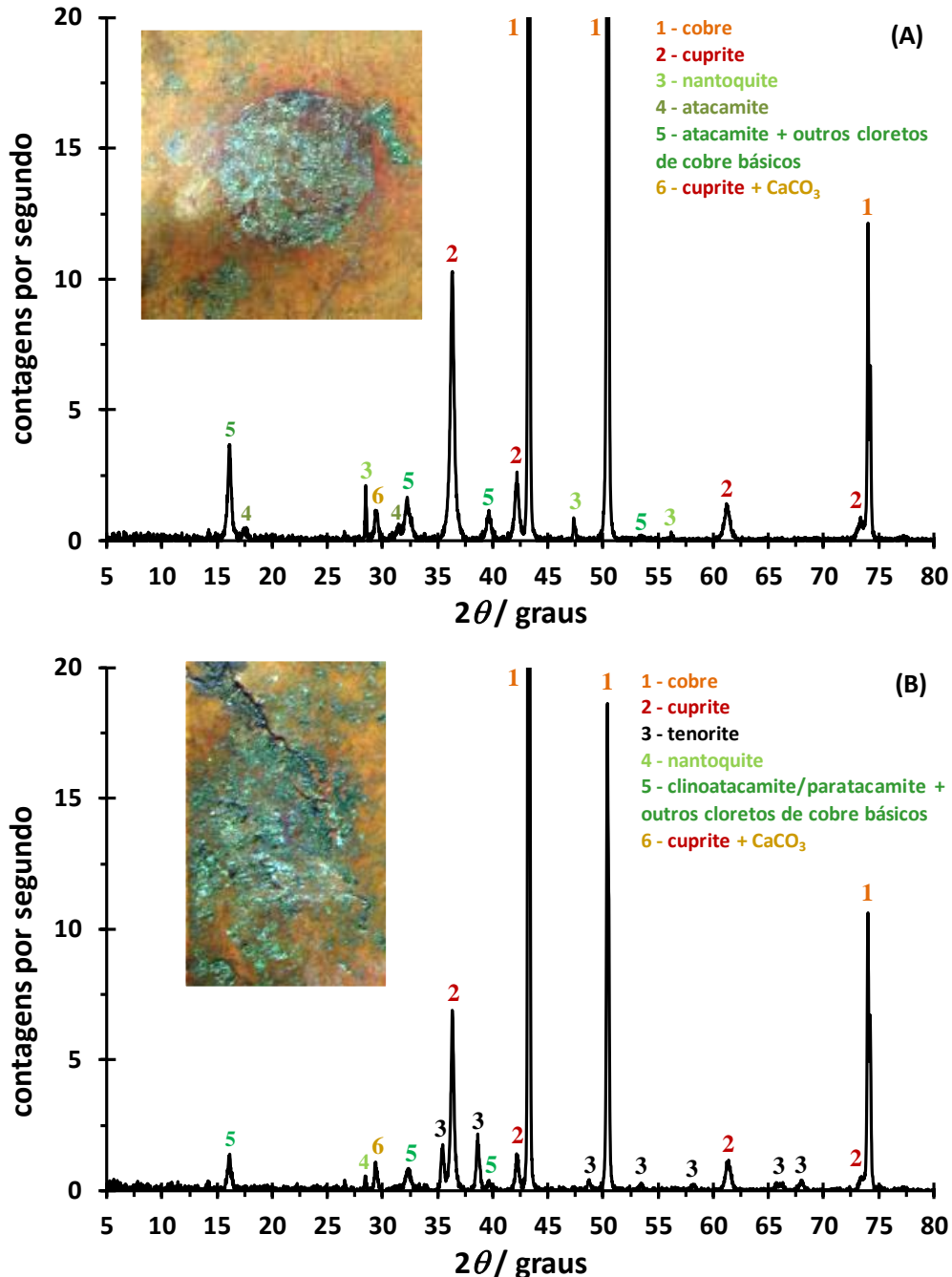


Figura 87. Difrátogramas obtidos diretamente em duas áreas corroídas da miniatura ME837 (verso). Nos difratogramas são identificados os picos correspondentes ao cobre e a alguns dos seus produtos de corrosão (por conveniência, identifica-se também um pico da cuprite, ao qual se sobrepõe fortemente o pico da calcite). Em ambos os difratogramas, entenda-se por “outros cloretos de cobre básicos” a possibilidade de estarem também presentes um ou mais dos seguintes produtos: em (A) e (B) um cloreto e hidróxido de cobre(II) ($\text{CuCl}_2 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$) e/ou $\text{Cu}(\text{OH})\text{Cl}$, ou eventualmente a anatacamite; e em (A) um dos produtos anteriores ou ainda a clinoatacamite/paratacamite.

3.2.5.4.3. Outros produtos

Em linha com o que foi referido na secção anterior, a propósito da ubiquidade do ião cloreto nas miniaturas, as análises SEM-EDS de algumas camadas de pintura revelaram a presença de aglomerados brancos disseminados sobre a mesma, que são constituídos maioritariamente por chumbo e cloro (Figura 88). Estas aglomerações de partículas ricas em chumbo na superfície das pinturas são provavelmente o resultado da dissolução do chumbo dos pigmentos e sua difusão através da camada de tinta e de interstícios nesta, onde se vão acumular e remineralizar, dando à pintura um aspeto translúcido esbranquiçado (Ghoniem, 2011; Keune *et al.*, 2011).

Este produto, supostamente constituído por iões chumbo (II) e iões cloreto pode ser tão simplesmente a cotunite (PbCl_2 , que é pouco solúvel) (Keune *et al.*, 2011), como também pode ser um outro composto, que contém outros iões com elementos mais leves que o chumbo e o cloro (como os iões hidróxido, carbonato, formato e acetato). Neste caso, mesmo utilizando outras técnicas, como a μ -XRD, não foi possível confirmar a presença da cotunite e identificar do ponto de vista molecular este produto (talvez por aparecer em áreas e quantidades demasiado pequenas, para ser detetado pelas técnicas analíticas à disposição nesta investigação).

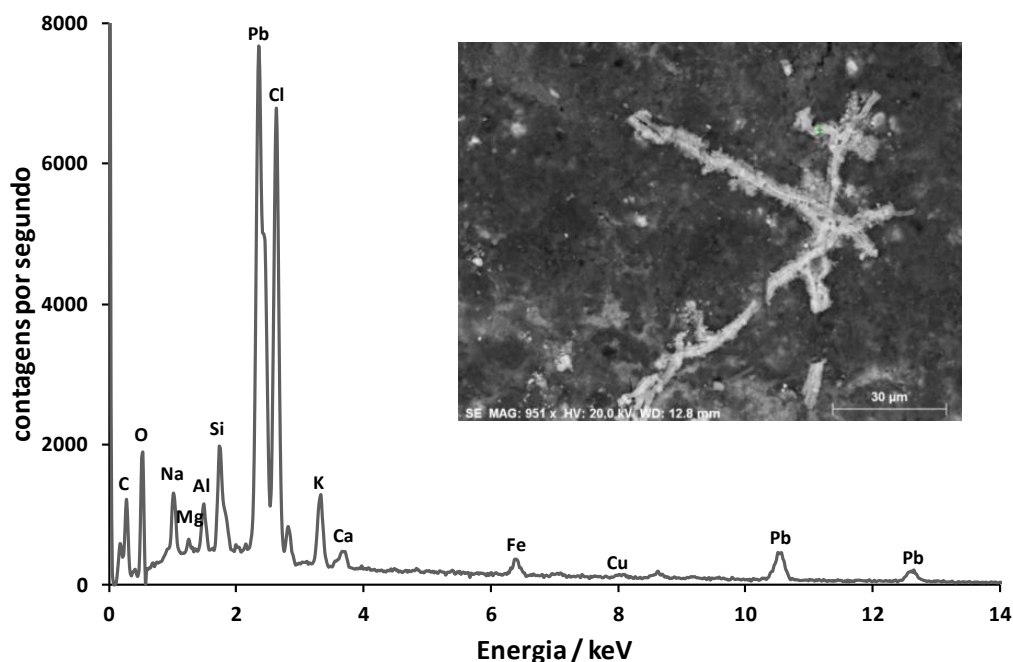


Figura 88. Imagem SEM de eletrões retrodifundidos e espectro EDS do produto depositado na superfície da miniatura ME11 (o ponto a verde na imagem salienta o ponto analisado).

Na Tabela 7 apresenta-se uma sinopse dos produtos de alteração mais significativos encontrados nas miniaturas.

Tabela 7. Resumo de todos os produtos de degradação encontrados nestas pinturas.

Pinturas		Carboxilato de Pb	Carboxilato de Cu	Carboxilato de Ca	PbC ₂ O ₄	Cu ₂ O ₄ .nH ₂ O	CaC ₂ O ₄ .nH ₂ O	Acetatos de cobre	Formatos de cobre	Cloretos de cobre básicos	Nantoquite	Cuprite	Tenorite	Cloreto de chumbo
Século XVII	ME5	√				√	√							
	ME7	√	√				√							
	ME8	√					√							√
	ME11	√	√			√	√	√	√	√				√
	ME20 Frente	√				√	√							√
	ME20 Verso	√		√		√	√							
	ME21 Frente	√					√							
	ME21 Moldura	√					√							√
	ME23 Frente	√				√	√							
	ME23 Verso	√			√		√							
	ME461 Frente	√			√	√	√	√	√	√		√	√	√
	ME461 Verso	√	√			√	√	√						√
	ME637	√	√	√	√	√	√							
	ME639	√	√		√	√	√	√		√	√	√		
	ME837		√	√	√		√			√	√	√	√	
ME838		√	√		√	√								
Século XVIII	ME9	√			√	√	√							√
	ME14	√	√			√	√		√	√	√	√		√
	ME15	√		√			√	√						√
	ME19	√			√		√							√

4. CONCLUSÕES

4. CONCLUSÕES

Uma seleção de retratos portugueses em miniatura pintados em suporte de cobre e pertencentes à coleção do Museu de Évora foi analisado recorrendo a um conjunto vasto de técnicas de imagem e de análise química de ponta, na maioria dos casos *in-situ* e de forma não invasiva e não destrutiva. Cada miniatura foi examinada ao pormenor, a fim de caracterizar a paleta de pigmentos, o tipo de aglutinantes usados, o verniz, os produtos de degradação resultantes do envelhecimento e das interações entre o suporte de cobre, os materiais utilizados pelos artistas e o meio ambiente.

Os exames de área possibilitaram a análise das miniaturas ao pormenor através da utilização de vários tipos de fotografia e da técnica de reflectografia de infravermelho, o que permitiu documentar o estado de conservação atual de cada uma das peças em estudo e vislumbrar os detalhes minuciosos e particulares que não são evidentes a olho nu e em condições normais. Além disso, o conjunto de fotografias e imagens estéreo microscópicas obtidas constitui um excelente cadastro material sobre cada peça, que prevalecerá para memória futura e constituirá uma fonte de informação ímpar para os conservadores-restauradores e curadores do Museu de Évora.

Através dos exames de ponto foi possível recolher uma quantidade muito relevante de informação sobre a composição material das miniaturas e sobre os produtos de degradação presentes nestas obras de arte.

Através da análise por pXRF e quando necessário, por SEM-EDS e μ -XRD foi determinada a composição do suporte de cobre, tendo-se concluído que todos os suportes analisados possuem uma elevada percentagem de Cu na sua constituição, a qual varia entre 82.0 e 99.5%.

Na coleção estudada existem duas peças que se destacam pela quantidade de zonas douradas que apresentam nas suas frentes e versos (ME23 e ME639). Estas miniaturas foram analisadas por pXRF, SEM-EDS e μ -XRD, tendo-se verificado que sob a camada pictórica das pinturas, não existia douramento com folha de ouro e que a técnica utilizada no douramento se baseou na utilização de pó de ouro. Um outro caso especial foi o da pintura ME639, que possui uma folha dourada no verso. Foi possível,

através da análise material, inferir que existem duas camadas intermédias entre a folha de ouro e a placa de cobre. A camada adjacente à placa de cobre é constituída por branco de chumbo e calcite, enquanto a camada adjacente à folha de ouro tem na sua constituição uma camada de adesivo à base de argilas ricas em ferro e um composto orgânico, que através da análise por μ -FTIR, foi possível identificar como uma cola animal. Os resultados apontam para a utilização de uma técnica de douramento, que se baseou muito provavelmente numa receita semelhante à usada pelo famoso pintor holandês do século XVII, Frans van Mieris, na obra de arte *Retrato de Florentius Schuy* de 1666.

Nas camadas pictóricas das pinturas foram identificados por SEM-EDS, μ -FTIR e μ -RS, vinte pigmentos inorgânicos: branco de chumbo, carbonato de chumbo, carbonato de cálcio, goetita, amarelo de chumbo e estanho do tipo I, amarelo de Nápoles não modificado e modificado (com anglesite), massicote, auripigmento, vermelhão, hematite, mínio (com litargio), azurite, ultramarino natural, índigo/*woad*, azul da Prússia, os negros à base de carbono, e covelite.

A análise por LC-DAD-MS foi uma das duas situações excecionais em que foi necessário recolher uma microamostra (< 200 μ g) de uma pintura. No entanto, esta foi recolhida numa zona de lacuna de um limite externo da peça, com o apoio técnico de um conservador-restaurador, e permitiu a identificação do pigmento vermelho cochililha. Este, juntamente com o índigo, identificado por técnicas não destrutivas, foram os únicos pigmentos orgânicos detetados nas camadas pictóricas desta coleção de peças.

Nos retratos miniatura aqui estudados, as tintas foram aplicadas sobre uma camada preparatória (branco de chumbo e calcite) previamente disposta numa placa de cobre, misturando os pigmentos com um ligante orgânico. A superfície de algumas pinturas foi ainda revestida com uma fina camada de verniz. A técnica de μ -ATR-FTIR foi empregue na análise preliminar das pinturas em miniatura para detetar a presença dos materiais orgânicos, nomeadamente, do aglutinante e verniz. A informação obtida através de espectros de FTIR permitiu direccionar a análise cromatográfica por Py-GC-MS deste tipo de substâncias, obtendo assim, o máximo de informações sobre a pintura, utilizando uma quantidade mínima de amostra. Este foi o segundo caso

excepcional em que foi necessário recolher um número reduzido de microamostras (< 200 µg) e apenas das pinturas mais degradadas, de modo a preservar o mais possível esta coleção de retratos. O procedimento analítico complementar desenvolvido envolvendo as técnicas de µ-ATR-FTIR e Py-GC-MS permitiu identificar, no conjunto de pinturas, dois tipos de óleo de secagem, de linhaça e de noz, e a presença simultânea de proteína de ovo, tendo sido usada, eventualmente, a técnica de *tempera grassa* em pelo menos uma das miniaturas.

O estudo dos produtos de degradação, realizado neste trabalho através da análise não destrutiva por µ-ATR-FTIR e µ-XRD, permitiu a identificação de duas famílias de sais orgânicos de Ca, Cu e Pb: as famílias dos carboxilatos e dos oxalatos metálicos. Ambos os tipos de compostos são normalmente vistos como produtos de reação formados entre as substâncias metálicas e as substâncias orgânicas que fazem parte da tinta ou do ambiente circundante. Além destes produtos de degradação, foram também identificados vários produtos de corrosão do cobre de tom esverdeado (cloretos de cobre e formatos de cobre básicos).

Foi também identificado por µ-XRD, µ-RS e µ-ATR-FTIR, no suporte de cobre de uma pintura do século XVII (ME11), um composto de corrosão incomum, um formato de cobre básico, de cor verde, o formatotrihidróxido de cobre (II) ($\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{HCOO}$). A identificação da família a que pertence este composto foi também confirmada através da utilização de um sensor voltamétrico inovador e da técnica eletroquímica VIM. Este composto é um dos produtos de corrosão do cobre mais raros encontrados em objetos culturais. De acordo com as conclusões avançadas por outros autores e corroboradas neste estudo, a formação deste produto parece estar fortemente relacionada com o ácido fórmico e/ou vapores de formaldeído libertados por materiais de madeira, num ambiente húmido, e sempre que uma junção de cobre/água/vidro é criada no objeto.

Como se pode concluir, este estudo multianalítico forneceu informações muito úteis sobre os materiais e técnicas utilizadas na conceção artística deste tipo único de bens históricos e culturais. O uso integrado de todas estas técnicas microanalíticas e a rara oportunidade de estudar em detalhe estas magníficas obras de arte com essas ferramentas, constituiu um contributo significativo para esta área do conhecimento.

Com base nos resultados obtidos neste trabalho, será possível desenvolver estudos futuros sobre a identificação e evolução temporal dos materiais antigos utilizados em outras obras de arte, que foram produzidos em contextos idênticos aos que envolveram estas pinturas de retrato. Além disso, este estudo poderá servir como orientação para o conservador-restaurador no desenvolvimento de medidas adequadas para restaurar ou salvaguardar estes raros objetos históricos e culturais.

5. PERSPECTIVAS FUTURAS

5. PERSPECTIVAS FUTURAS

Com base nos resultados obtidos neste trabalho, consideram-se como temas de interesse para desenvolver no futuro, na área da Arqueometria e das peças metálicas de elevado valor histórico e cultural, os seguintes tópicos:

- Alargar este estudo a outras peças da coleção do Museu de Évora e a artefactos de outras coleções de pintura a óleo sobre cobre.

- Desenvolver trabalho na área da identificação de produtos de corrosão em artefactos metálicos utilizando para isso, várias técnicas de microanálise como SEM-EDS, μ -Raman, μ -FTIR, μ -XRD, VIM.

- Após a caracterização dos produtos de corrosão presentes nessas peças metálicas, propor medidas de salvaguarda e conservação para preservá-las.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Aceto et al., 2010 – Aceto, M.; Agostino, A.; Boccaleri, E.; Crivello, F.; Garlanda, A. C. (2010). "Identification of copper carboxylates as degradation residues on an ancient manuscript". *J. Raman Spectrosc.*, 41: 1434–1440.

Aceto et al., 2012 - Aceto, M.; Gatti, G.; Agostino, A.; Fenoglio, G.; Giordano, V.; Varetto, M.; Castagneri, G. (2012). "The mural paintings of Ala di Stura (Piedmont, Italy): a hidden treasure investigated". *J. Raman Spectrosc.*, 43: 1754-1760.

Ackacha et al., 2003 – Ackacha, M. A.; Polec-Pawlak, K.; Jarosz, M. (2003). "Identification of anthraquinone coloring matters in natural red dyestuffs by high performance liquid chromatography with ultraviolet and electrospray mass spectrometric detection". *J Sep Sci*, 26: 1028.

Ackroyd et al., 2012 –Ackroyd, P.; Roy, A.; Wine, H. (2012). "Nicolas Lancret's The Four Times of Day". *National Gallery Technical Bulletin*, Volume 25: 48-61.

Adler e Kerr, 1963 – Adler, H. H.; Kerr, P. F. (1963). "Infrared absorption frequency trends for anhydrous normal carbonates". *Am Mineral*, 48: 124-37.

Aibéo et al., 2008 - Aibéo, C. L.; Goffin, S.; Schalm, O.; van der Snickt, G.; Laquière, N.; Eyskens, P.; Janssens, K. (2008). "Micro-Raman analysis for the identification of pigments from 19th and 20th century paintings". *J. Raman Spectrosc.*, 39 (8): 1091-1098.

Alessandrini, 1989 – Alessandrini, G. (1989). "The oxalate films: origin and significance in the conservation of works of art". *Centro Congressi Cariplo*. Milan.

Alvarez de Buergo e Fort Gonzalez, 2003 - Alvarez de Buergo, M.; Fort Gonzalez, R. (2003). "Protective patinas applied on stony façades of historical buildings in the past". *Construction & Building Materials*, 17/2: 83-89.

Amptek website - Amptek website <http://www.amptek.com/technical-resources/> (Acedido em fevereiro de 2014)

Andreotti et al., 2006 - Andreotti, A.; Bonaduce, I.; Colombini, M.P.; Gautier, G.; Modugno, F.; Ribechini, E. (2006). "Combined GC/MS Analytical Procedure for the Characterization of Glycerolipid, Waxy, Resinous, and Proteinaceous Materials in a Unique Paint Microsample". *Analytical Chemistry*, 78: 4490-4500.

Antonijevic e Petrovic, 2008 - Antonijevic, M. M.; Petrovic, M. B. (2008). "Copper Corrosion Inhibitors. A review." *Int. J. Electrochem. Sci.*, 3: 1-28.

Antunes et al., 2014 – Antunes, V.; Candeias, A.; Oliveira, M. J.; Longelin, S.; Serrão, V.; Seruya, A. I.; Coroado, J.; Dias, L.; Mirão, J.; Carvalho, M. L. (2014). "Characterization of gypsum and anhydrite ground layers in 15th and 16th centuries Portuguese paintings by Raman Spectroscopy and other techniques". *Journal of Raman Spectroscopy*, Volume 45, Issue 11-12: 1026 – 1033.

- Aronson e Wieseman, 2006** - Aronson, J.; Wieseman, M. E. (2006). "Perfect Likeness: European and American Portrait Miniatures from the Cincinnati Art Museum", *Yale University*, Cincinnati.
- Artioli, 2010** - Artioli, G. (2010). "Scientific Methods and Cultural Heritage", *Oxford University Press*, New York.
- Aru et al., 2014** – Aru, M. F.; Burgio, L.; Rumsey, M. S. (2014). "Mineral impurities in azurite pigments: artistic or natural selection?". *Journal of Raman Spectroscopy*, Volume 45, Issue 11-12: 1013 – 1018.
- Bacci, 2000** - Bacci, M. (2000) "UV-VIS-NIR, FT-IR and FORS spectroscopy". *Modern Analytical Methods in Art and Archaeology* (eds E. Ciliberto and G. Spoto), John Wiley & Sons Inc., New York, 321–361.
- Bargellini, 1999** - Bargellini, C., (1999). "La pintura sobre lámina de cobre en los virreinos de la Nueva España y del Perú". *Anales del Instituto de Investigaciones Estéticas*, Universidad Nacional Autónoma de México, 74-75: 79 – 98.
- Barrocas, 2006** – Barrocas, A. J. B. C. (2006); "Quebrar ao voraz tempo a fouce devoradora". *Teorias do Retrato em Portugal. Séculos XVI a XIX*. Acedido a 15 de Junho de 2015 em: http://www.academia.edu/2328763/_Quebrar_ao_voraz_tempo_a_fouce_devoradora._Teorias_do_Retrato_em_Portugal._S%C3%A9culos_XVI_a_XIX
- Bastidas et al., 2000** – Bastidas, J. M.; López-Delgado, A.; Cano, E.; Polo, J. L.; López, F. A. (2000). "Copper Corrosion Mechanism in the Presence of Formic Acid Vapor for Short Exposure Times", *J. Electrochem. Soc.* 147: 999 – 1005.
- Bell et al., 1997** - Bell, I. M.; Clark, R. J. H.; Gibbs, P.J. (1997). "Raman spectroscopic library of natural and synthetic pigments (pre 1850 AD)". *Spectrochimica Acta*, A53: 2159–2179.
- Bellucci et al., 2011** – Bellucci, R.; Frosinini, C.; Pezzati, L. (2011). "Caravaggio's underdrawing: a «Quest for the Grail»?". In SPRING, M., ed., "Studying Old Master Paintings - Technology and Practice: proceedings of The National Gallery Technical Bulletin 30th Anniversary". *Archetype Publications*, London, 118-124.
- Beltran et al., 2015** – Beltran, V.; Salvadó, N.; Butí, S.; Cinque, G. (2015). "Micro infrared spectroscopy discrimination capability of compounds in complex matrices of thin layers in real sample coatings from artworks". *Microchem. J.*, 118: 115 – 123.
- Bersch, 1901** - Bersch, J.(1901). "The manufacture of mineral and lake pigments, containing directions for the manufacture of all artificial artists' and painters' colours, enamel colours, soot and metallic pigments". *Scott, Greenwood & CO. (Translation from the Second, Revised Edition, A.C. Wright)*, London.
- Beyssac et al., 2003** - Beyssac, O.; Goffé, B.; Petit, J.; Froigneux, E.; Moreau, M.; Rouzaud, J. (2003). "On the characterization of disordered and heterogeneous carbonaceous materials by Raman spectroscopy". *Spectrochim Acta Part A.*, 59: 2267-2276.
- Bicchieri et al., 2008** – Bicchieri, M.; Monti, M.; Piantanida, G.; Sodo, A. (2008). "All that is iron-ink is not always iron-gall!". *J. Raman Spectrosc.*, 39: 1074-1078.

- Bikiaris, 1999** - Bikiaris, D.; Daniilia, S.; Sotiropoulou, S.; Katsimbiri, O.; Pavlidou, E.; Moutsatsou, A. P.; Chrysoulakis, Y. (1999). "Ochre-differentiation through micro-Raman and micro-FTIR spectroscopies: application on wall paintings at Meteora and Mount Athos, Greece", *Spectrochim Acta Part A*, 56: 3 – 18.
- Birshtein e Tulchinskii, 1977a** - Birshstein, V. Y. e Tulchinskii, V. M. (1977). "An investigation and identification of polysaccharides isolated from archaeological specimens", *Chemistry of Natural Compounds*, 12: 12–15.
- Birshtein e Tulchinskii, 1977b** – Birshstein, V. Y. e Tulchinskii, V. M. (1977). "Determination of beeswax and some impurities by IR spectroscopy". *Chemistry of Natural Compounds*, 13: 232–235.
- Bitossi et al., 2005** - Bitossi, G.; Giorgi, R.; Mauro, M.; Salvadori, B.; Dei, L. (2005). "Spectroscopic techniques in cultural heritage conservation: A Survey". *Applied Spectroscopy Reviews*, 40: 187–228.
- Blasko et al., 2008** – Blasko, J.; Kubinec, R.; Husova, B.; Prikryl, P.; Pacakova, V.; Stulik, K.; Hradilova, J. (2008). "Gas chromatography/mass spectrometry of oils and oil binders in paintings". *J Separat Sci*, 31, 6-7: 1067-1073.
- Bomford, 2002** - Bomford, D. (2002); "Art in the making: Underdrawings in Renaissance Paintings". *National Gallery*, London.
- Bomford et al., 1990** - Bomford D, Kirby J, Leighton J, Roy A. "Art in the Making – Impressionism". *New Haven: National Gallery Publications*, London.
- Bonaduce et al., 2007** - Bonaduce, I.; Brecolaki, H.; Colombini, M.P.; Lluveras, A.; Restivo, V.; Ribechini, E. (2007). "Gas chromatographic–mass spectrometric characterisation of plant gums in samples from painted works of art". *Journal of Chromatography A*, 1175: 275–282.
- Bonaduce et al., 2009** - Bonaduce, I.; Cito, M.; Colombini, M.P. (2009). "The development of a gas chromatographic–mass spectrometric analytical procedure for the determination of lipids, proteins and resins in the same paint micro-sample avoiding interferences from inorganic media". *Journal of Chromatography A*, 1216: 5931–5939.
- Bonaduce e Andreotti, 2009** – Bonaduce, I.; Andreotti, A. (2009). "Py-GC/MS of Organic Paint Binders", in Colombini, M. P.; Modugno, F. (Ed.), "Organic Mass Spectrometry in Art and Archaeology", Wiley, Chichester, UK, 303-326.
- Bongiorno et al., 2012** - Bongiorno, V.; Campodonico, S.; Caffara, R.; Piccardo, P.; Carnascialia, M. M. (2012). "Micro-Raman spectroscopy for the characterization of artistic patinas produced on copper-based alloys". *J. Raman Spectrosc.*, 43: 1617 – 1622.
- Bonizzoni et al., 2008** - Bonizzoni, L.; Galli, A.; Poldi, G.(2008). "In situ EDXRF analyses on Renaissance plaquettes and indoor bronzes patina problems and provenance clues". *X-Ray Spectrom.*, 37: 388-394.
- Boon et al., 2005** - Boon, J.J.; Gore, E.; Keune, K. ; Burnstock, A. (2005). In: Picollo, M. (Ed.), "Proceedings of the Sixth Infrared and Raman Users Group Conference". *IRUG6*, Florence, 66.

Bordignon et al., 2008 – Bordignon, F.; Postorino, P.; Dore, P.; Laurenzi-Tabasso; M. (2008). *Stud Conserv* 53: 1–12

Bouchard e Smith, 2003 - Bouchard, M.; Smith, D. C. (2003). "Catalogue of 45 reference Raman spectra of minerals concerning research in art history or archaeology, especially on corroded metals and coloured glass". *Spectrochimica Acta Part A*, 59: 2247–2266.

Bouchard e Smith, 2005 – Bouchard, M. ; Smith; D.C. (2005). "Database of 74 Raman spectra of standard minerals of relevance to metal corrosion, stained glass or prehistoric rock art". *Raman Spectroscopy in Archaeology and Art History* (eds H.G.M. Edwards and J.M. Chalmers), *Royal Society of Chemistry, Cambridge*, 17–40.

Bowron, 1999 – Bowron, E. (1999). "A brief history of European Oil Paintings on Copper", 1560-1775. In Phoenix Art Museum – "Copper as Canvas: Two Centuries of Masterpiece Painting on Copper, 1575-1775". *Oxford University Press, New York*, 9-30.

Brandão, 1933 - Brandão, J. (1933). "Miniaturistas Portugueses". *Litografia Nacional, Porto*.

Broers, 2003 - Broers, N. (2003). "Paintings on Copper: Interaction between copper supports and the materials used in their preparation and paint layers". *Tese de mestrado, University of Northumbria, Newcastle*.

Brooker et al., 1983 – Brooker; M.H.; Sunder; S.; Taylor, P. (1983). "Lopata VI. Infrared and Raman spectra and X-ray diffraction studies of solid lead(II) carbonates". *Can J Chem*, 61: 494-502.

Brown et al., 1977 - Brown, B. F.; Burnett, H. C.; Chase, W. T.; Goodway, M.; Kruger, J. (1977). Pourbaix, M. (Eds.); "Corrosion and Metal Artifacts – A Dialogue Between Archaeologists and Corrosion Scientists". *U.S. Department of Commerce/National Bureau of Standards, Special Publication 479, U.S. Government Printing Office, Washington, D.C.*

Bruni et al., 1999 - Bruni, S.; Cariati, F.; Casadio, F.; Toniolo, L. (1999). "Spectrochemical characterisation by micro-FTIR spectroscopy of blue pigments in different polychrome works of art"., *Vibrational Spectroscopy*, 20: 15–25.

Burgio, 2005 - Burgio, L. (2005). "Raman Spectroscopy: a powerful tool for the analysis of museum objects". Eds: H. G. M. Edwards, J. M. Chalmers. In "Raman Spectroscopy in Archaeology and Art History,"., *Royal Society of Chemistry, Cambridge*, 179 - 191.

Burgio e Clark, 2001 - Burgio, L.; Clark, R. J. H. (2001). "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". *Spectrochim. Acta Part A*, 57: 1491–1521.

Burgio et al., 2001 - Burgio, L.; Clark, R. J. H.; Firth, S. (2001). "Raman Spectroscopy as means for identification of Plattnerite (PbO₂), of lead pigments and of their degradation products". *Analyst*, 126: 222-227.

Burgio et al., 2003 - Burgio, L.; Clark, R.J.K.; Theodoraki, K. (2003). "Raman microscopy of greek icons: Identification of unusual pigments". *Spectrochimica Acta Part A*, 59: 2371–2389.

Burgio et al., 2010 - Burgio, L.; Robin, J. H. C.; Hark, R.R. (2010). "Raman microscopy and x-ray fluorescence analysis of pigments on medieval and Renaissance Italian manuscript cuttings". *PNAS*, Vol. 107, 13: 5726–5731.

Burgio et al., 2012 - Burgio, L.; Cesaratto, A.; Derbyshire, A. (2012). "Comparison of English portrait miniatures using Raman microscopy and other techniques". *J. Raman Spectrosc.*, 43(11): 1713-1721.

Burmester e Koller 1987 - Burmester, A.; Koller, J. (1987). "Known and new corrosion products on outdoor bronzes: their identification and assessment, particularly in relation to organic protective coatings". *J. Black, ed., University of London, Institute of Archaeology, Summer School Press*, London, 97-104.

Burrafato et al., 2004 - Burrafato, G.; Calabrese, M.; Cosentino, A. (2004). "ColoRaman project: Raman and fluorescence spectroscopy of oil, tempera and fresco paint pigments". *Journal of Raman Spectroscopy*, 35: 879–886.

Calligaro, 2002 – Calligaro, T. (2002). "Photodetectors at «Le Louvre» X-ray, γ -ray and visible spectrometries applied to art and archaeology issues". *International Conference «New Developments in Photodetection»*, Jun 17-21; Beune. Available from: ndip.in2p3.fr/beaune02/sessions/calligaro.pdf.

Calligaro et al., 2003 – Calligaro, T.; Dran, J.C.; Klein, M. (2003). "Application of photo-detection to art and archaeology at the C2RMF". *Nucl Instrum Methods Phys Res A*, 504(1-3): 213-221.

Cappitelli, 2004 - Cappitelli, F.(2004). "THM-GCMS and FTIR for the study of binding media in Yellow Islands by Jackson Pollock and Break Point by Fiona Banner". *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 71: 405–415.

Cappitelli e Koussiaki, 2006 – Cappitelli, F.; Koussiaki, F. (2006). "THM-GCMS and FTIR for the investigation of paints in Picasso's Still Life, Weeping Woman and Nude Woman in a Red Armchair from the Tate Collection". *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 75: 200–204.

Carbini et al., 1996 - Carbini, M.; Stevanato, R.; Rovea, M.; Traldi; P.; Favretto, D. (1996). "Curie-point pyrolysis-gas chromatography/mass spectrometry in the art field. 2. The characterization of proteinaceous binders, Rapid Commun". *Mass Spectrom.*, 10: 1240–1242.

Cariati et al., 2000 - Cariati, F.; Rampazzi, L.; Toniolo, L.; Pozzi, A. (2000). "Calcium oxalate films on stone surfaces: experimental assessment of the chemical formation". *Stud. Conserv.*, 2000, 45, 180-188.

Cartechini et al., 2008 - Cartechini, L.; Miliani, C.; Brunetti, B. G.; Sgamellotti, A.; Altavilla, C.; Ciliberto, E.; D'Acapito, F. (2008). *Appl. Phys. A: Mater. Sci. Process.*, 2008, 92, 243-250.

Cartechini et al., 2011 - Cartechini, L.; Rosi, F.; Miliani, C.; D'Acapito, F.; Brunetti, B. G.; Sgamellottic, A. (2011); *J. Anal. At. Spectrom.*, 26, 2500.

Carter III et al., 1991 - Carter III, R. O.; Poindexter, B. D.; Weber, W. H. (1991). "Vibrational spectra of copper formate tetrahydrate, copper formate dihydrate and three anhydrous forms of copper formate". *Vib. Spectrosc.*, 2 : 125–134.

- Cartoni et al., 2003** – Cartoni, G.; Russo, M.V; Spinelli, F.; Talarico, F. (2003). “Characterisation of fresh and aged terpenic resins by micro-FTIR and GC-MS analyses of varnishes in XVI-XVII centuries paintings”, *Ann Chim.*, 93: 849-861.
- Carvalho et al., 2010** – Carvalho, L. M.; Hilgeman, M.; Spengler, C.; Nascimento, P. C.; Bohrer, D. (2010). "Voltametria de Micropartículas Imobilizadas: Fundamentos e Aplicações Analíticas". *Quim. Nova*, 33(8): 1765-1772.
- Casadio e Toniolo, 2001** – Casadio, F.; Toniolo, L. (2001). “The analysis of polychrome works of art: 40 years of infrared spectroscopic investigations” *Journal of Cultural Heritage*, 2: 71–78.
- Castro et al., 2003** - Castro, K.; Perez, M.; Rodriguez-Laso; M.D.; Madariaga, J.M. (2003). “FTIR spectra database of inorganic art materials”, *Analytical Chemistry*, 214A–221A.
- Castro et al., 2004** – Castro, K.; Vandenabeele, P.; Rodríguez-Laso, M.D.; Moens, L.; Madariaga, J.M. (2004). “Micro-Raman analysis of coloured lithographs”. *Anal Bioanal Chem*, 379: 674–683
- Castro et al., 2005** - Castro, K.; Perez-Alonso, M.; Rodriguez-Laso, M.D. et al.(2005). “On-line FT–Raman and dispersive Raman spectra database of artists’ materials (e-VISART database)”. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 382: 248–258.
- Castro et al., 2008** - Castro K, Pessanha S, Proietti N, Princi E, Capitani D, Carvalho ML, Madariaga JM (2008). Non-invasive and non-destructive NMR, Raman and XRF analysis of a Blaeu coloured map from the seventeenth century. *Anal Bioanal Chem* 391:433–441.
- Castro et al., 2008a** – Castro, K; Sarmiento, A; Martinez-Arkarazo, I; Madariaga, J. M.; Fernández, L. A. (2008). *Anal Chem*, 80: 4103-4110.
- Castro et al., 2008b** – Castro, K.; Proietti, N.; Princi, E.; Pessanha, S.; Carvalho, M.L.; Vicini, S.; Capitani, D.; Madariaga, J.M. (2008). *Anal Chim Acta*, 623: 187– 194.
- Castro et al., 2008c** – Castro, K.; Sarmiento, A.; Maguregui, M.; Martínez-Arkarazo, I.; Etxebarría, N.; Angulo, M.; Urrutikoetxea Barrutia, M.; González-Cembellín, J.M.; Madariaga J.M. (2008). *Anal Bioanal Chem*, 392: 755-763.
- Catillejo et al., 2001** - Castillejo, M.; Martin, M.; Oujja, M.; Silva, D.; Torres, R.; Domingo, C.; Garcia-Ramos, J.V.; Sanchez-Cortés, S. (2001). “Spectroscopic analysis of pigments and binding media of polychromes by the combination of optical laser-based and vibrational techniques”. *Applied Spectroscopy*, 55, 8: 992–998.
- Centeno et al., 2004** - Centeno, S. A.; Guzman, M.I.; Yamazakikleps, A.; Védova, C.O.D. (2004). “Characterization by FTIR of the effect of lead white on some properties of proteinaceous binding media”. *J. Am. Inst. Conserv.* 43: 139 – 150.
- Centeno et al., 2006** - Centeno, S. A.; Buisan, V. L.; Ropret, P. (2006). “Raman study of synthetic organic pigments and dyes in early lithographic inks (1890-1920)”. *Journal of Raman Spectroscopy*, 37(10): 1111-1118.
- Centeno, 2015** - Centeno, S. A. (2015). “Identification of artistic materials in paintings and drawings by Raman spectroscopy: some challenges and future outlook”. *Journal of Raman Spectroscopy*, DOI 10.1002/jrs.4767.

- Chaplin et al., 2007** – Chaplin, T. D.; Clark, R. J. H.; Jacobs, D.; Jensen, K.; Smith, G. D. (2007). “The Gutenberg Bibles: Analysis of the Illuminations and Inks Using Raman Spectroscopy”. *Anal. Chem.*, 77: 3611-3622.
- Chiavari e Prati, 2003** – Chiavari, G.; Prati, S. (2003). “Analytical Pyrolysis as Diagnostic Tool in the Investigation of Works of Art”, *Chromatographia*, 58: 543–554.
- Chiavari et al., 1993** - Chiavari, G.; Galletti, G.C.; Lanterna, G.; Mazzeo, R. (1993). “The potential of pyrolysis gas chromatography mass spectrometry in the recognition of ancient painting media”. *J. Anal. Appl. Pyrol.*, 24: 227–242.
- Clark, 1995** - Clark, R.J.H. (1995). “Raman Microscopy: Application to the Identification of Pigments on Medieval Manuscripts”. *Chemical Society Reviews*, 24(3): 187-196.
- Clark et al., 1995** - Clark, R.J.H.; Cridland, L.; Kariuki, B.M.; Harris, K.D.M.; Withnall, R. (1995). “Synthesis, structural characterization and Raman spectroscopy of the inorganic pigments lead tin yellow types I and II and lead antimonate yellow: their identification on medieval paintings and manuscripts”. *Journal of the Chemical Society. Dalton Transactions*, 16: 2577–2582.
- Clark e Gibbs, 1997** – Clark, R.J.H.; Gibbs, P.J. (1997). “Identification of lead (II) sulfide and pararealgar on a 13th century manuscript by Raman microscopy”. *Chemical Communications*, 11: 1003–1004.
- Clark e Gibbs, 1998** - Clark, R.J. H.; Gibbs, P.J. (1998). “Raman microscopy of a 13th century illuminated text”. *Analytical Chemistry*, 70: 99A–105A.
- Clark, 2002a** - Clark, R.J.H. (2002). “Pigment identification by spectroscopic means: an arts/science interface”. *Romptes Rendus Chimie*, 5(1): 7-20.
- Clark, 2002b** - Clark, R.J.H. (2002). *In Handbook of Vibrational Spectroscopy*, (Eds: J. M. Chalmers, P. R. Griffiths), Wiley, Chichester, 2977-2992.
- Clark et al., 2007** – Clark, R.J.H.; Wang, Q.; Correia, A. (2007). “Can the Raman spectrum of anatase in artwork and archaeology be used for dating purposes? Identification by Raman microscopy of anatase in decorative coatings on Neolithic (Yangshao) pottery from Henan, China”. *Journal of Archaeological Science*, 34: 1787-1793.
- Clark e Zoitos, 1992** - Clark, D.E.; Zoitos, B.K. (Eds.) (1992). “Corrosion of Glass, Ceramics and Ceramic Superconductors: Principles, Testing, Characterization, and Applications”. *William Andrew Publishing/Noyes*.
- Clarke, 2001** – Clarke, M. (2001). “The analysis of medieval European manuscripts”. *Rev Conserv*; 2: 3-17.
- Comyn, 1997** - Comyn, J. (1997). “Adhesion Science”. *Royal Society of Chemistry, Cambridge*.
- Conti et al., 2014** - Conti, C.; Striova, J.; Aliatis, I., Possenti, E., Massonnet, G.; Muehlethaler, C.; Poli, T.; Positano, M. (2014). “The detection of copper resinate pigment in works of art: contribution from Raman spectroscopy”. *J. Raman Spectrosc.*, Vol. 45(11-12): 1186 – 1196.
- Coombs, 1998** - Coombs, K. (1998). “The portrait miniature in England”, London: V&A Publications, 1998.

- Correia et al., 2007** - Correia, A. M.; Clark, R. J. H.; Ribeiro, M. I. M.; Duarte, M. L. T. S. (2007). "Pigment study by Raman microscopy of 23 paintings by the Portuguese artist Henrique Pousão (1859–1884)". *J. Raman Spectrosc.*, 38: 1390-1405.
- Costa et al., 2010** – Costa, V.; Leysens, K.; Adriaens, A.; Richard, N.; Scholz, F. (2010). "Electrochemistry reveals archaeological materials". *J Solid State Electrochem*, 14(3): 449-451.
- Cotte et al., 2007** - Cotte, M.; Checroun, E.; Susini, J.; Walter, P. (2007). "Micro-analytical study of interactions between oil and lead compounds in paintings" *Appl. Phys. A*, 89: 841-848.
- Cotte et al., 2008** – Cotte, M.; E.; Susini; Sole, V.A.; Taiguchi, Y. J.; Chillida, J.; Checroun, E.; Walter, P. (2008). *J. Anal. At. Spectrom.*, 23: 820.
- Colombini et al., 1999** - Colombini, M.P.; Modugno, F.; Giacomelli, M.; Francesconi, S. (1999). "Characterisation of proteinaceous binders and drying oils in Wall painting samples by gas chromatography–mass spectrometry". *Journal of Chromatography A*, 846: 113–124.
- Colombini et al., 2002** - Colombini, M.P.; Modugno, F.; Fuoco, R.; Tognazzi, A. (2002). "A GC/MS study on the deterioration of lipidic paint binders". *Microchem. J.*, 73: 175–185.
- Colombini et al., 2010** – Colombini, M.P.; Andreotti, A.; Bonaduce, I.; Modugno, F.; Ribechini, E. (2010). "Analytical Strategies for Characterizing Organic Paint Media Using Gas Chromatography/Mass Spectrometry". *Acc Chem Res* 43:715–727.
- Colombini e Modugno, 2004** - Colombini, M.P.; Modugno, F. (2004). "Characterisation of proteinaceous binders in artistic paintings by chromatographic techniques". *J. Sep. Sci.*, 27: 147–160.
- Colombini e Modugno, 2009** - Colombini, M.P.; Modugno, F. (2009). "Organic Mass Spectrometry in Art and Archaeology". *John Wiley and Sons, Ltd., Publication*, University of Pisa, Pisa, Italy.
- Creagh e Bradley, 2000** – Creagh, D.C.; Bradley, D.A. (2000). "Radiation in Art and Archeometry". *Elsevier Science*.
- Cruz, 2007** - Cruz, A.J. (2007). "Os pigmentos naturais utilizados em pintura", in Dias, A.S.; Candeias, A.E. (org.), "Pigmentos e Corantes Naturais. Entre as artes e as ciências". Universidade de Évora, Évora, 5-23.
- Crystallography Open Database, COD** - Crystallography Open Database, <http://www.crystallography.net/cod/8102525.html>, (accessed January 2015).
- Cudennec e Lecerf, 2003** - Cudennec, Y.; Lecerf, A. (2003). "The transformation of Cu(OH)₂ into CuO, revisited". *Solid State Sciences*, 5 (11): 1471–1474.
- Danillia et al., 2002** - Danillia, S.; Bikiaris, D.; Burgio, L.; Gavala, P.; Clark, R.J.H.; Chrysosoulakis, Y. (2002). "An extensive non-destructive and microspectroscopic study of two post-Byzantine overpainted icons of the 16th century". *Journal of Raman Spectroscopy*, 33: 807–814.
- Darque-Ceretti e Aucouturier, 2012** - Darque-Ceretti, E.; Aucouturier, M.; "Dorure: décor et sublimation de la matière". *Presses de l'Ecoledes mines*, Paris.

- De la Fuente et al., 2008** – De la Fuente, D.; Simancas, J.; Morcillo, M. (2008). "Morphological study of 16-year patinas formed on copper in a wide range of atmospheric exposures". *Corrosion Science*, 50(1): 268-285.
- Deacon e Phillips, 1980** - Deacon, G. B.; Phillips, R. J. (1980). "Relationships Between the Carbon-Oxygen Stretching Frequencies of Carboxylate Complexes and the Type of Carboxylate Coordination". *Coordination Chemistry Reviews*, 33(3): 227-250.
- Degano et al., 2009** - Degano, I.; Ribechini, E.; Modugno, F.; Colombini, M.P. (2009). "Analytical Methods for the Characterization of Organic Dyes in Artworks and in Historical Textiles". *Appl. Spectros. Rev.* 44: 363-410.
- Derrick, 1995** - Derrick, M.R. (1995). "Infrared microspectroscopy in the analysis of cultural artefacts". (Ed H.J. Humecki) *In Practical Guide to Infrared Microspectroscopy*, New York.
- Derrick et al., 1999** - Derrick, M.R.; Stulik, D; Landry, J.M. (1999). *Infrared Spectroscopy in Conservation Science*, The Getty Conservation Institute, Los Angeles.
- Desnica et al., 2003** - Desnica, V.; Func, K.; Hochleitner B.; Mantler, M. (2003). "A comparative analysis of five chrome green pigments based on different spectroscopic techniques". *Spectrochimica Acta B*, 58: 681–687.
- Dik, 2003** - Dik, J.; Tichelaar, F.; Goubitz, K.; Peschar, R.; Schenk, H.; *Zeitschrift fuer Kunsttechn u. Konservierung* (2002) 16, 291 (or, J. Dik, '19th Century Naples Yellow Re-Examined', in Scientific analysis of historical paint and the implications for art history and art conservation. The case studies of naples yellow and discoloured smalt, Ph.D. thesis, Faculty of Science, 2003, 69-99 (Available from: <http://dare.uva.nl/document/196004> in March 15, 2014).
- Dillmann et al., 2007** - Dillmann, P.; Béranger, G.; Piccardo, P.; Matthiesen, H. (Eds.); "Corrosion of metallic heritage artefacts - Investigation, conservation and prediction for long-term behavior". *European Federation of Corrosion Publications*, 48, Woodhead Publishing Ltd., Cambridge.
- Dillmann et al., 2013** – Dillmann, P.; Watkinson, D.; Angelini, E.; Adriaens, A. (Eds.) (2013); "Corrosion and conservation of cultural heritage metallic artefacts". *European Federation of Corrosion Publications*, 65, Woodhead Publishing Ltd., Oxford.
- Doménech-Carbó et al., 1996** - Doménech-Carbó, M.T.; Reig, F. B.; Gimeno-Adelantado, J. V.; Martínez, V.P. (1996). "Fourier transform infrared spectroscopy and the analytical study of works of art for purposes of diagnosis and conservation". *Analytical Chimica Acta*, 330: 207–215.
- Doménech-Carbó et al., 1997** - Doménech-Carbó, M.T.; V. Penz Martínez, J.V. Cumeno Adelantado (1997). "Fourier transform infrared spectroscopy and the analytical study of sculptures and wall decoration", *Journal of Molecular Structure*, 410–411, 559–563.
- Doménech-Carbó et al., 2000** – Doménech-Carbó, A.; Doménech-Carbó, M.T.; Gimeno-Adelantado, J.V.; Moya-Moreno, M.; Bosch-Reig, F. (2000). "Voltammetric identification of lead(II) and (IV) in mediaeval glazes in abrasion-modified carbon paste and polymer film electrodes. Application to the study of alterations in archaeological ceramic". *Electroanal*, 12(2): 120-127.

- Doménech-Carbó et al., 2001a** - Doménech-Carbó, M.T.; Casas-Catalan, M.J.; A. Doménech-Carbo (2001). "Analytical study of canvas painting collection from the Basilica de la Virgen de los Desamparados using SEM/EDX, FT-IR, GC and electrochemical techniques". *Fresenius Journal of Analytical Chemistry*, 369: 571–575.
- Doménech-Carbó et al., 2001b** - Doménech-Carbó, M.T.; Doménech-Carbó, A.; Gimeno-Adelantado, J.V.; Bosch-Reig, F. (2001). "Identification of synthetic resins used in works of art by Fourier transform infrared spectroscopy". *Applied Spectroscopy*, 55: 1590–1602.
- Doménech-Carbó et al., 2007** - Doménech-Carbó, A.; Doménech-Carbó, M.T.; Pascual, M.L.V.D. (2007). "Electrochemical monitoring of indigo preparation using Maya's ancient procedures". *J. Solid State Electrochem.*, 11(9): 1335-1346.
- Doménech-Carbó, 2008** - Doménech-Carbó, M.T. (2008). "Novel analytical methods for characterising binding media and protective coatings in artworks". *Anal. Chim. Acta*, 621: 109-139.
- Doménech-Carbó et al., 2009a** - Doménech-Carbó, A.; Doménech-Carbó, M.T.; Costa, V. (2009). *Electrochemical methods in archeometry, conservation and restoration*. Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg.
- Doménech-Carbó et al., 2009b** - Doménech-Carbó, A.; Doménech-Carbó, M.T.; Del Rio, M.S.; Pascual, M.L.V.D. (2009). "Comparative study of different indigo-clay Maya Blue-like systems using the voltammetry of microparticles approach". *J. Solid State Electrochem.*, 13(6): 869-878.
- Doménech-Carbó et al., 2009c** - Doménech-Carbó, M.T.; Bitossi, G.; Osete-Cortina, L.; Yusa-Marco, D.J. (2009). "Study of ageing of ketone resins used as picture varnishes by pyrolysis-silylation-gas chromatography-mass spectrometry". *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 85: 470–479.
- Doménech-Carbó, 2010** - Doménech-Carbó, A. (2010). "Voltammetric methods applied to identification, speciation, and quantification of analytes from works of art: an overview". *J. Solid State Electrochem.*, 14(3): 363-379.
- Doménech-Carbó et al., 2012** - Doménech-Carbó, M.T.; Edwards, H.G.M.; Doménech-Carbó, A.; Del Hoyo-Meléndez, J.M.; De la Cruz-Cañizares, J. (2012). *J. Raman Spectrosc.*, 43: 1250-1259.
- Donahue-Wallace, 2000** - Donahue-Wallace, K. (2000). "Copper as canvas: Two centuries of masterpiece paintings on copper, 1575-1775". *Sixteenth Cent J*, 31(3): 874-876.
- Downs e Hall-Wallace, 2003** - Downs, R.T.; Hall-Wallace, M. (2003). "The American Mineralogist Crystal Structure Database". *Amer. Mineralogist* 88: 247–250.
- Drakaki et al., 2010** - Drakaki, E.; Kandyla, M.; Chatzitheodoridis, E.; Zergioti, I.; Serafetinides, A.A.; Terlix, A.; Kouloumpi, E.; Moutsatsou, A.P.; Doulgierides, M.; Kantarelou, V.; Karydas, A.; Vlachou-Mogire, C. (2010). "Laser studies of metallic artworks". *Applied Physics A-Materials Science & Processing*, 101(2): 349-355.
- Drayman-Weisser, 2000** - Drayman-Weisser, T. (Ed.) (2000). "Gilded Metal — History, Technology and Conservation, Archtype and The American Institute for Conservation of Historic and Artistic Works", London.

- Droghini et al., 2009** - Droghini F, Giamello M, Guasparri G, Sabatini G, Scala A (2009) *Archaeol Anthropol Sci* 1:123–136.
- Duang et al., 1987** - Duang, S.; Miyata, J.-I.; Kumagai, N.; Sugishita, R. (1987). *Kobunkazai no kagaku*, 32: 13-20.
- Duran et al., 2010** - Duran, A.; Siguenza, M.B.; Franquelo, M.L.; Jimenez de Haro, M.C.; Justo, A.; Perez-Rodriguez; J.L. (2010). "Murillo's paintings revealed by spectroscopic techniques and dedicated laboratory-made micro X-ray diffraction". *Analytica Chimica Acta* 671: 1 – 8.
- Dusek e Dusková-Smrcková, 2000** - Dusek, M.; Dusková-Smrcková, M. (2000). "Network structure formation during crosslinking of organic coating systems." *Progress in Polymer Science*, 25(9): 1215-1260.
- Eastaugh et al., 2004** - Eastaugh, N.; Walsh, V.; Chaplin, T.; Siddall, R.(2004). "Pigment Compendium, A Dictionary of Historical Pigments". *Oxford: Elsevier Butterworth-Heinemann*, Amsterdam.
- Eastaugh et al., 2012** – Eastaugh, N.; Nadolny, J.; Lowengard, S. (2012). "Pigments in Western Easel Painting". In Stoner, J.H.; Rushfield, R. (Eds.), *Conservation of Easel Paintings*, Routledge, New York, 189-213.
- Edwards, 2000** –Edwards, H.G.M. (2000). "Art works studied using IR and Raman spectroscopy". In *Encyclopedia of Spectroscopy and Spectrometry*, Vol. 1 (eds Tranter, G.; Holmes, J.; Lindon, J.), *Elsevier*, Amsterdam, 2–17.
- Edwards, 2002** - Edwards, H.G.M. (2002). "Raman microscopy in art and archaeology: illumination of historical mysteries in rock art and frescoes". *Spectroscopy*, 17: 16–40.
- Edwards, 2005** - Edwards, H.G.M. (2005). "Case study; prehistoric art", in *Raman Spectroscopy in Archaeology and Art History* (eds Edwards, H.G.M.; Chalmers, J.M.), *The Royal Society of Chemistry*, Cambridge, 84–96.
- Edwards e Chalmers, 2005** - Edwards, H.G.M., Chalmers, J.M. (2005). "Practical Raman Spectroscopy and Complementary Techniques", in *Raman Spectroscopy in Archaeology and Art History* (ed. Edwards, H.G.M.; Chalmers, J.M.), *The Royal Society of Chemistry*, Cambridge: 41-51.
- Edwards et al., 2000a** – Edwards, H.G.M.; Farwell, D.W.; Newton, E.M.; Rull Perez, F.; Jorge Villar, S. (2000). "Raman spectroscopic studies of a 13th century polychrome statue: identification of a 'forgotten' pigment". *J. Raman Spectrosc.* 31: 407–413.
- Edwards et al., 2000b** - Edwards, H.G.M.; Newton, E.M.; Russ, J. (2000). "Raman spectroscopic analysis of pigments and substrata in prehistoric rock art". *Journal of Molecular Structure*, 550–551: 245–256.
- Edwards et al., 2006** – Edwards, H.G.M.; Hassan, N.F.N.; Middleton, P.S. (2006). *Anal. Bioanal. Chem.*, 384: 1356-1365.
- Eggert, 2010** - Eggert, G. (2010). "Corroding glass, corroding metals: a survey of joint metal/glass corrosion products on historic objects, *Corrosion Eng. Sci. and Tech.* 45 (2010) 414– 419.

- Eggert et al., 2010** – Eggert, G.; Bühner, A.; Barbier, B.; Euler, H.; in *Glass and Ceramics Conservation*. Roemich, H. (Ed.), *Corning Museum of Glass*, Corning (NY), 174-180.
- Eggert et al., 2011** – Eggert, G.; Stefanie, H.; Euler, H.; Barbier, B. (2011). “When glass and metal corrode together, III: The formation of dicoppertrihydroxyformate”. *ICOM-CC 16th Triennial Conference*, Lisbon.
- Erhardt, 1998** - Erhardt, D. (1998) in: Dorge, V. Howlett F.C. (Eds.), “Painted Wood: History and Conservation”. *The Getty Conservation Institute*, Los Angeles, 17.
- Fairbanks, 1999** - Fairbanks, T. (1999). “Gold Discovered: John Singleton Copley's Portrait Miniatures on Copper”, *Yale University Art Gallery Bulletin*, 75-92.
- Favaro et al., 2005** - Favaro, M.; Vigato, P.A.; Andreotti, A.; Colombini, M.P. (2005). “La Medusa by Caravaggio: characterisation of the painting technique and evaluation of the state of conservation”. *Journal of Cultural Heritage* 6: 295–305.
- Felder-Casagrande e Odlyha, 1997** - Felder-Casagrande, S.; Odlyha, M. (1997). “Development of standard paint films based on artists materials”. *Journal of Thermal Analysis*, 49: 1585–1591.
- Feller, 1986** – Feller, R.E. (Ed.), (1986). “Artists’ Pigments. A Handbook of Their History and Characteristics”. *Oxford University Press*, Vol. 1.
- Fernández e Campos, 2014** – Fernández, A. J. S.; Campos, B. P. (2014). “Pintura sobre cobre: Estudio Técnico-Material, Indicadores de Alteración y Conservación”. *Cuadernos de los Amigos de los Museos de Osuna*, 16, 139 – 145.
- Fernández-Navarro e Villegas, 2013** - Fernández-Navarro, J.-M.; Villegas, M.-A. (2013). “Modern Methods for Analysing Archaeological and Historical Glass”. Janssens, K. (Ed.), Wiley, Chichester, Vol.1(1.1): 1-22.
- Ferreira et al., 2014** – Ferreira, L.F.V.; Conceição, D.S.; Ferreira, D.P.; Santos, L.F.; Casimiro, T.M.; Ferreira Machado, I. (2014). “Portuguese 16th century tiles from Santo António da Charneca's kiln: a spectroscopic characterization of pigments, glazes and pastes”. *Journal of Raman Spectroscopy*, Volume 45 (9): 838–847.
- Fichas de Inventário do ME, 2015** – Fichas de Inventário do Museu de Évora disponível na base de dados Matriz Net, acedido em Setembro de 2015: <http://www.matriznet.dgpc.pt/MatrizNet/Objetos/ObjetosConsultar.aspx?IdReg=12502>.
- Fitzhugh, 1997** – Fitzhugh, E.W. (Ed.), (1997). “Artist’s Pigments. A Handbook of Their History and Characteristics”. Oxford University Press, Vol. 3, 364.
- França, 1981** – França, J.-A. (1981); “O Retrato na Arte Portuguesa”. *Livros Horizonte*, Lisboa.
- Franco, 2003** - Franco, A. (2003). “Miniaturas Portuguesas”. *Colecção do Museu Nacional de Arte Antiga*, Lisboa.
- Gargano et al., 2007** – Gargano, M.; Ludwig, N.; Poldi, G. (2007). “A new methodology for comparing IR reflectographic systems”. *Infrared Phys Tech*, 49, 249-253.

- Gautier e Colombini, 2007** –Gautier, G.; Colombini, M.P. (2007). “GC–MS identification of proteins in wall painting samples: A fast clean-up procedure to remove copper-based pigment interferences”. *Talanta* 73: 95–102.
- Géneveux, 2010** - Géneveux, A. (2010). “Les Huiles sur cuivre en nouvelle-France au XVII siècle: Circulation et usages”. *Université du Québec*, Montreal.
- Genestar e Pons, 2005** – Genestar, C.; Pons, C. (2005). “Earth pigments in painting: characterisation and differentiation by means of FTIR spectroscopy and SEM-EDS microanalysis”. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 382: 269–274.
- Gettens e Fitzhugh, 1966** - Gettens, R.J.; Fitzhugh, E.W. (1966). “Azurite and Blue Verditer”. *Studies in Conservation*, 11, 54-61.
- Gettens et al., 1993** – Gettens, R.J.; FitzHugh, E.W.; Feller, R.L. (1993). “Calcium carbonate whites”. In: Roy A, editor. “Artist’s Pigments. A Handbook of their History and Characteristics”. *National Gallery: Washington and Oxford University Press*, Oxford, Vol. 2: 203-226.
- Gibson et al., 2010** – Gibson, L.T.; Watt, C.M. (2010). “Acetic and formic 399 acids emitted from wood samples and their effect on selected materials in museum environments”. *Corros. Sci.* 52: 172–178.
- Gil e Leygraf, 2007** - Gil, H.; Leygraf, C. (2007). “Initial atmospheric corrosion of copper induced by carboxylic acids”. *J. Electrochem. Soc.* 154: C611–C617.
- Gil et al., 2007** – Gil, M.; Carvalho, M.L.; Seruya, A.; Candeias, A. E.; Mirão, J.; Quiralt, I. (2007). “Yellow and red ochre pigments from southern Portugal: Elemental composition and characterization by WDXRF and XRD”. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*. 580(1): 728-731.
- Goldstein et al., 2005** - Goldstein, J.I.; Newbury, D.E.; Joy, D C.; Lyman, C.E.; Echlin, P.; Lifshin, E.; Sawyer, L.; Michael, J.R. (2005). “Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis”. *Kluwer Academic/Plenum Publishers*, 3rd Ed., New York.
- Gonçalves, 2012** - Gonçalves, S. (2012). “A Arte do Retrato em Portugal no Tempo do Barroco (1683-1750). Conceitos, Tipologias e Protagonistas”. Dissertação de doutoramento em História de Arte, Património e Restauro, *Faculdade de letras da Universidade de Lisboa*, 2 vols.
- González, 1994** – González, M.L.G. (1994). “Exámen Científico aplicado a la conservación de obras de arte”. *Instituto de conservación y restauración de bienes culturales*, 1, Madrid.
- Guineau, 1989** - Guineau, B. (1989). “Non-destructive analysis of organic pigments and dyes using Raman microprobe, microfluorometer or absorption microspectrophotometer”. *Studies in Conservation*, 34 (1): 38–44.
- Gunasekaran e Anbalagan, 2007** – Gunasekaran, S.; Anbalagan, G. (2007); “Spectroscopic characterization of natural calcite minerals”. *Spectrochim Acta Part A* 68: 656–664.
- Gunn et al., 2002** – Gunn, M.; Chottard, G.; Riviere, E.; Girerd, J.J.; Chottard, J.C. (2002). “Chemical reactions between copper pigments and oleoresinous media”. *Stud Conserv*, 47(1): 12–23.

- Gutiérrez-Neira et al., 2013** – Gutiérrez-Neira, P. C.; Agulló-Rueda, F.; Climent-Font, A.; Garrido, C. (2013). "Raman spectroscopy analysis of pigments on Diego Velázquez paintings". *Vibrational Spectroscopy*, Vol. 69: 13–20.
- Grazulis et al., 2009** – Grazulis, S.; Chateigner, D.; Downs, R.T.; Yokochi, A.T.; Quiros, M.; Lutterotti, L.; Manakova, E.; Butkus, J.; Moeck, P.; Le Bail, A. (2009). "Crystallography Open Database - an open-access collection of crystal structures", *J. Appl. Cryst.* 42: 726–729.
- Grundmeier e Stratmann, 2005** - Grundmeier, G.; Stratmann, M. (2005). "Adhesion and de-adhesion mechanisms at polymer/metal interfaces: mechanistic understanding based on in situ studies of buried surfaces". *Annual Reviews of Materials Science*, 35(1): 576-615.
- Grygar et al., 2002** – Grygar, T.; Marken, F.; Schroder, U.; Scholz, F. (2002). "Electrochemical analysis of solids. A review". *Collection Czechoslov Chem Commun*, 67(2): 163-208.
- Grzywacz, 2006** - Grzywacz, C.M. (2006). "Monitoring for gaseous pollutants in museum environments". *The Getty Conservation Institute*, Los Angeles, CA, USA.
- Hajji et al., 2015** - Hajji, L.; Boukir, A.; Assouik, J.; Lakhiari, H.; Kerbal, A.; Doumenq, P.; Mille, G.; Carvalho, M.L. (2015). "Conservation of Moroccan manuscript papers aged 150, 200 and 800 years. Analysis by infrared spectroscopy (ATR-FTIR), X-ray diffraction (XRD), and scanning electron microscopy energy dispersive spectrometry (SEM-EDS)". *Spectrochimica Acta Part A*, 136: 1038–1046.
- Halpine, 1996** – Halpine, S.M. (1996). "An improved dye and lake pigment analysis method for high-performance liquid chromatography and diode-array detector". *Stud Conserv* 41: 76.
- Haseloff, 2011** - Haseloff, S. (2011). "Synthese und Charakterisierung von Kupfercarboxylaten". Dissertation zur Erlangung des Grades des Doktors der Naturwissenschaften, Fakultät für Chemie, Pharmazie und Geowissenschaften der Albert-Ludwigs, Universität Freiburg im Breisgau, Deutschland, 61-64.
- Hibbs et al., 2002** - Hibbs, D.E.; Kolitsch, U.; Leverett, P.; Sharpe, J. L.; Williams, P.A. (2002). "Hoganite and paceite, two new acetate minerals from the Potosi mine -Broken Hill/Australia". *Mineralogical Magazine*, 66: 459–464.
- Higgitt e White, 2005** - Higgitt, C.; White, R. (2005). "Analyses of Paint Media: New Studies of Italian Paintings of the Fifteenth and Sixteenth Centuries". *National Gallery Technical Bulletin*. 26: 89-104.
- Higgitt et al., 2003** - Higgitt, C.; Spring, M.; Saunders, D. (2003). "Pigment-medium interactions in oil paint films containing red lead or lead-tin yellow". National Gallery Company Limited, *National Gallery Technical Bulletin*, Vol. 24, London, 75-95.
- Hofenk-de Graaff, 2004** - Hofenk-de Graaff, J.H. (2004). "The Colourful Past: Origins, Chemistry and Identification of Natural Dyestuffs", *Archetype Publications Ltd.*, London.
- Hommes, 2002** - van E. Hommes, M. (2002) "Indigo as a Pigment in Oil Painting and the Problem of its Fading". *Discoloration in Renaissance and Baroque Oil Paintings. Instructions for Painters, Theoretical Concepts, and Scientific Data*, Ph.D. thesis, Universite it van Amsterdam, 109-166 (Available from: <http://dare.uva.nl/document/62357> in March 17, 2014).

Horiba website - Horiba website <http://www.horiba.com/scientific/products/x-ray-fluorescence-analysis/tutorial/x-ray-fluorescence-the-basic-process/> (Acedido em fevereiro de 2014)

Horovitz, 1986 – Horovitz, I. (1986). "Paintings on copper supports: Techniques, deterioration and conservation". *The Conservator* 10: 44–48.

Horovitz, 1996 - Horovitz, I. (1996). "The consolidation of paintings on copper supports." *ICOM committee for conservation, 11th triennial meeting in Edinburgh, Scotland, 1-6 September 1996: Preprints*, I, 276-281.

Horovitz, 1999 - Horovitz, I. (1999). "The materials and techniques of European Paintings on copper supports". Phoenix Art Museum - *Copper as Canvas: Two Centuries of Masterpiece Painting on Copper, 1575-1775*. Nova Iorque: Oxford University Press, 63-92.

Hradil et al., 2003 - Hradil, D.; Grygar, T.; Hradilová, J.; Bezdicka, P. (2003). "Clay and iron oxide pigments in the history of painting". *Applied Clay Science*, 22: 223-236.

Hradil et al., 2007 - Hradil, D.; Grygar, T.; Hradilová, J.; Bezdicka, P.; Grunwaldová, V.; Fogas, I.; Miliani, C. (2007). "Microanalytical identification of Pb-Sb-Sn Yellow pigment in historical European paintings and its differentiation from lead tin and Naples yellow". *J. Cult. Heritage*, 8: 377-386.

Hradil et al., 2014 - Hradil, D.; Hradilová, J.; Bezdicka, P.; Švarcová, S.; Čermáková, Z.; Košařová, V.; Němec, I. (2014). "Crocoite $PbCrO_4$ and mimetite $Pb_5(AsO_4)_3Cl$: rare minerals in highly degraded mediaeval murals in Northern Bohemia". *Journal of Raman Spectroscopy*, Vol. 45(9): 848–858.

Janssens e Van Grieken, 2004 - Janssens, K.; Van Grieken, R. (2004). "Non-destructive Micro Analysis of Cultural Heritage Materials". Elsevier, Volume XLII.

JCPDS PDF-2 database, 2001 - JCPDS PDF-2 database (2001). *International Centre for Diffraction Data*, Newtown Square, PA, USA.

Jin et al., 2010 - Jin, P.-J.; Yao, Z.-Q.; Zhang, M.-L.; Lia, Y.-H.; Xinga, H.-P. (2010). *J. Raman Spectrosc.*, 41, 222.

Johnson, 1990 - Johnson, D. T. (1990). "American Portrait Miniatures in the Manney Collection". *The Metropolitan Museum of Art*, New York.

Jones, 1996 - Jones, D.A. (1996). "Principles and Prevention of Corrosion". Prentice Hall, 2nd edn, Upper Saddle River, NJ.

Jordan-Gschwend, 1994 - Jordan-Gschwend, A. (1994). "O Retrato da Corte em Portugal. O legado de Moro (1552-1572)". Ed. Quetzal, Lisboa.

Joseph et al., 2010 – Joseph, E.; Ricci, C.; Kazarian, S. G.; Mazzeo, R.; Prati, S.; Ioele, M. (2010). "Macro-ATR-FT-IR spectroscopic imaging analysis of paint cross-sections." *Vibrational Spectroscopy*, 53(2): 274-278.

- Jurado-Lopez e Luque de Castro, 2004** - Jurado-Lopez, A.; Luque de Castro, M.D. (2004). "Use of near infrared spectroscopy in a study of binding media used in painting." *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 380: 706–711.
- Kahrim et al., 2009** - Kahrim, K.; Daveri, A.; Rocchi, P.; de Cesare, G.; Cartechini, L.; Miliari, C.; Brunetti, B. G.; Sgamellotti, A. (2009). "The application of in situ mid-FTIR fibre-optic reflectance spectroscopy and GC–MS analysis to monitor and evaluate painting cleaning". *Spectrochim. Acta, Part A*, 74: 1182–1188.
- Kalinina et al., 2012** - Kalinina, K.B.; Bonaduce, I.; Colombini, M.P.; Artemieva, I.S. (2012). "An analytical investigation of the painting technique of Italian Renaissance master Lorenzo Lotto". *Journal of Cultural Heritage* 13: 259–274.
- Kazakevich e Lobrutto, 2007** - Kazakevich, Y.; Lobrutto, R. (2007). "HPLC for Pharmaceutical Scientists". *John Wiley & Sons, Inc.*, Hoboken, New Jersey.
- Keune e Boon, 2004** - Keune, K.; Boon, J.J. (2004). "Imaging secondary ion mass spectrometry of a paint cross section taken from an early Netherlandish painting by Rogier van der Weyden". *Anal. Chem.* 76: 1374-1385.
- Keune et al., 2011** - Keune, K.; van Loon, A.; Boon, J. J. (2011). "SEM Backscattered-Electron Images of Paint Cross Sections as Information Source for the Presence of the Lead White Pigment and Lead-Related Degradation and Migration Phenomena in Oil Paintings"; *Microsc. Microanal.* 17: 696 – 701.
- Kinloch, 1987** - Kinloch, A. J. (1987). *Adhesion and Adhesives: Science and Technology.*, Chapman and Hall, London.
- Kinneberg et al., 1998** - Kinneberg, D. J.; Williams, S. R.; Agarwal, D. P. (1998). "Origin and effects of impurities in high purity gold", *Gold Bull.*, 31:58 – 67.
- Kirby e White, 1996** - Kirby, J.; White, R. (1996). "The identification of red lake pigment dyestuffs and a discussion of their use", *Nat. Gall. Tech. Bull.* 17: 56 – 80.
- Kirby et al., 2005** - Kirby, J.; Spring, M.; Higgitt, C. (2005). "The Technology of Red Lake Pigment Manufacture: Study of the Dyestuff Substrate", *National Gallery Technical Bulletin*, Vol. 26, Yale University Press, 71 – 87.
- Kirby et al., 2007** - Kirby, J.; Spring, M.; Higgitt, C. (2007). "The Technology of Eighteenth- and Nineteenth-Century Red Lake Pigments", *National Gallery Technical Bulletin*, Vol. 28, Yale University Press, 69 – 95.
- Kirmizi et al., 2010** - Kirmizi, B.; Colombari, P.; Quette, B. (2010). "On-site analysis of Chinese Cloisonné enamels from fifteenth to nineteenth centuries", *J. Raman Spectrosc.* 41: 780 – 790.
- Krekel, 1999** - Krekel, C. (1999). "The chemistry of historical iron gall inks: understanding the chemistry of writing inks used to prepare historical documents". *International Journal of Forensic Document Examiners.* 5: 54–58.
- Komanecy et al., 1998** - Komanecy, M.; Horovitz, I., Eastaugh, N. (1998). "Antwerp artists and the practice of painting on copper". In Roy, A.; Smith, P.; ed. lit.- *Painting techniques*

history, materials and studio practice: contributions to the Dublin Congress, 7-11 September 1998. Londres: International Institute for Conservation of Historic and Artistic Works, 136-139.

Kouloumpi et al., 2007 –Kouloumpi, E.; Vandenabeele, P.; Lawsonc, G.; Pavlidis, V.; Moens, L. (2007). "Analysis of post-Byzantine icons from the Church of the Assumption in Cephalonia, Ionian Islands, Greece: A multi-method approach", *Analytica Chimica Acta*, 598: 169 – 179.

Kuckova et al., 2005 – Kuckova, S.; Nemeč, I.; Hynek, R.; Hradilova, J.; Grygar, T.(2005). "Analysis of organic colouring and binding components in colour layer of art works", *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 382: 275–282.

Langley e Burnstock, 1999 – Langley, A.; Burnstock, A. (1999). "The analysis of layered paint samples from modern paintings using FTIR microscopy". In: Grattan D, edition. *Preprints of ICOM, 12th triennial meeting Committee for Conservation; Aug 29-Sep 03; Lyon, France.* London: James & James; vol. 1, 234-241.

Laver, 1997 – Laver, M. (1997). In: E.W. FitzHugh (Ed.), *Artists' Pigments. A Handbook of their History and Characteristics*, vol. 3, National Gallery, Washington and Oxford University Press, Oxford, 295.

Learner, 1996 – Learner, T. (1996). "The use of FTIR in the conservation of twentieth century paintings", *Spectroscopy Europe*, 8: 14–19.

Learner, 1998 – Learner, T. (1998). "The use of a diamond cell for the FTIR characterisation of paints and varnishes available to twentieth century artists", in *IRUG2 Meeting Postprints* (ed B. Pretzel), Victoria and Albert Museum, London, 7–20.

Learner, 2004 – Learner, T. J. S. (2004). "Analysis of Modern Paints", Getty Conservation Institute, Los Angeles.

Learner, 2005 – Learner, T. (2005). "Modern paints", in *Scientific Examination of Art: Modern Techniques in Conservation and Analysis*, National Academies Press, Washington DC, 137–151.

Lech et al., 2015 – Lech, K.; Witkoś, K.; Wileńska, B.; Jarosz, M. (2015). "Identification of unknown colorants in pre-Columbian textiles dyed with American cochineal (*Dactylopius coccus* Costa) using high-performance liquid chromatography and tandem mass spectrometry", *Anal Bioanal Chem* 407: 855–867.

Leidheiser, 1983 - Leidheiser, H. (1983). "Towards a better understanding of corrosion beneath organic coating." *Corrosion*, 39(5): 189-201.

Leidheiser et al., 1983 - Leidheiser, H.; Wang, W.; Igetoft, L. (1983). "The mechanism for the cathodic delamination of organic coatings from a metal surface." *Progress in Organic Coatings*, 11(1): 19-40.

Lewis e Griffiths, 1996 - Lewis, I.R. and Griffiths, R. (1996). "Raman spectrometry with fiber-optic sampling". *Applied Spectroscopy*, 50 (10): 12A–30A.

Lliveras et al., 2008 – Lliveras, A.; Boularand, S.; Roqué, J.; Cotte, M.; Giráldez, P.; Vendrell-Saz, M. (2008). "Weathering of gilding decorations investigated by SR: development and distribution of calcium oxalate in the case of Sant Benet de Bages (Barcelona, Spain)". *Appl. Phys. A*, 90: 23–33.

- Lliveras et al., 2010** – Lliveras, A.; Boularand, S.; Andreotti, A.; Vendrell-Saz, M. (2010). "Degradation of azurite in mural paintings: distribution of copper carbonate, chlorides and oxalates by SRFTIR". *Appl. Phys. A*, 99: 363–375.
- López-Delgado et al., 2011** – López-Delgado, A.; Cano, E.; Bastidas, J. M.; López, F. A.; (2001). "A comparative study on copper corrosion originated by formic and acetic acid vapours" *J. Mater. Sci.*, 36: 5203–5211.
- Low e Baer, 1977** – Low, M.J.D.; Baer, N.S. (1977). "Application of infrared Fourier transform spectroscopy to problems in conservation: General principles", *Studies in Conservation*, 22: 116–128.
- Mallegol et al., 2000** – Mallegol, J.; Lemaire, J.; Gardette, J.-L. (2000). "Drier influence on the curing of linseed oil". *Prog. Org. Coat.*, 39(2): 107-113.
- Mancilla et al., 2009** – Mancilla, N.; D'Antonio, M.C.; González-Baró, A. C.; Baran, E. J. (2009). "Vibrational spectra of lead(II) oxalate". *J. Raman Spectrosc.*, 40: 2050–2052.
- Mancini et al., 2012** - Mancini, D.; Tournié, A.; Caggiani, M.-C.; Colomban, P. (2012). "Testing of Raman spectroscopy as a non-invasive tool for the investigation of glass-protected miniature portraits". *J. Raman Spectrosc.*, 43: 294-302.
- Manhita et al., 2014** - Manhita, A.; Balcaen, L.; Vanhaecke, F.; Ferreira, T.; Candeias, A.; Dias, C. B. (2014). "Unveiling the colour palette of Arraiolos carpets: Material study of carpets from the 17th to 19th century period by HPLC-DAD-MS and ICP-MS", *J. Cult. Herit.*, 15: 292-299.
- Mansfeld, 1987** - Mansfeld, F. (1987), ed., *Corrosion Mechanisms, Chemical Industries No. 28*, Marcel Dekker Inc, New York.
- Manzaneda et al., 1997** - Manzaneda, M.J., Yufera, J.M., Ruiz-Moreno, S., Soneira, M.J., Morillo, P.; Breitman, M. (1997). "Raman spectroscopy for pigment analysis". *Laconia I: Lasers in the Conservation of Artworks*, Workshop, Heraklion, Crete, Greece, 4–6 October 1995; Kautek, W. and Konig, E., eds.; Mayer & C: Wien, 61–67.
- Manzano et al., 2011** – Manzano, E.; Rodríguez-Simón, L.R.; Navas, N.; Checa-Moreno, R.; Romero-Gámez, M.; Capitan-Vallvey, L.F. (2011). "Study of the GC–MS determination of the palmitic–stearic acid ratio for the characterisation of drying oil in painting: La Encarnación by Alonso Cano as a case study", *Talanta* 84: 1148–1154.
- Modugno et al., 2006** – Modugno, F.; Ribechini, E.; Colombini, M. P. (2006). "Chemical study of triterpenoid resinous materials in archaeological findings by means of direct exposure electron ionisation mass spectrometry and gas chromatography/mass spectrometry", *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, 20: 1787–1800.
- Marengo et al., 2005** – Marengo, E.; Liparota, M.C.; Robotti, E.; Bobba, M. (2005). "Multivariate calibration applied to the field of cultural heritage: analysis of the pigments on the surface of a painting", *Analytica Chimica Acta*, 553: 111–122.
- Mariaca et al., 2008** - Mariaca, L.; De la Fuente, D.; Feliu, S.; Simancas, J.; Gonzalez, J. A.; Morcillo, M. (2008). "Interaction of copper and NO₂: Effect of joint presence of SO₂, relative humidity and temperature", *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 69(4): 895-904.

- Marinach et al., 2004** – Marinach, C.; Papillon, M.C.; Pepe, C. (2004). "Identification of binding media in works of art by gas chromatography-mass spectrometry", *J Cult Herit* 5:231–240.
- Martin-Gil et al., 1999** - Martin-Gil, J.; Ramos-Sanchez, M.C.; Martin-Gil, F.J. (1999). "Ancient pastes for stone protection against environmental agents", *Stud. Conserv.*, 44: 58–62.
- Martin de Fonjaudran et al., 2008** –Martin de Fonjaudran, C.; Nevin, A.; Piqué, F.; Cather, S. (2008). "Stratigraphic analysis of organic materials in wall painting samples using micro-FTIR attenuated total reflectance and a novel sample preparation technique"; *Anal Bioanal Chem*, 392:77–86.
- Martins e Martins, 2009** - Martins, C. M. B.; Martins, J. (2009). "Mecanismo de corrosão em numismas de época romana provenientes da Senhora do Castelo", *Corros Prot Mater*, 28(4): 126-133.
- Matsuda e Tsukada, 1998** – Matsuda, Y., Tsukada, M. (1998). "Identification of calcium carbonate contained as body in modern paints by FTIR spectroscopy". In: *Postprints of IRUG meeting*; 1995 Sep 12-13; London, UK. London: Victoria & Albert Museum, 25-33.
- Matteini e Moles, 2002** - Matteini M; Moles A. (2002). *Scienza e restauro, Metodi di indagine*. 6th ed. Florença: Nardini Editore.
- May e Jones, 2006** - May, E.; Jones, M.; (Eds.), *Conservation Science Heritage Materials*, Royal Society of Chemistry, Cambridge, 2006.
- Mayer et al., 2000** – Mayer, W.; Stanley, T. J.; James, W. (2000). *The Science of Paintings*. New York: Springer-Verlag.
- Mazzeo et al., 2008** – Mazzeo, R.; Prati, S.; Quaranta, M.; Joseph, E.; Kendix, E.; Galeotti, M. (2008). "Attenuated total reflection micro FTIR characterisation of pigment-binder interaction in reconstructed paint films", *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 392: 65-76.
- Meilunas et al., 1990** – Meilunas, R.J.; Bentsen, J.G.; Steinberg, A. (1990). "Analysis of aged paint binders by FTIR spectroscopy", *Studies in Conservation*, 35: 33–51.
- Mendes et al., 2008** – Mendes, N.; Lofrumento, C.; Migliori, A.; Castellucci, E.M. (2008). "Micro-Raman and particle-induced X-ray emission spectroscopy for the study of pigments and degradation products present in 17th century coloured maps", *J Raman Spectrosc*, 39:289–294.
- Mercklenburg et al., 2005** - Mercklenburg, M. F.; Tumosa, C. S.; Erhardt, D. (2005). "The changing mechanical properties of aging oil paints." *Materials Issues in Art and Archaeology VII, Materials Research Society Symposium Proceedings 2004*, 852, 13-24.
- Mernagh e Trudu, 1993** - Mernagh, T. P.; Trudu, A. G. (1993). "A laser raman microprobe study of some geologically important sulfide minerals" *Chemical Geology*, 103:113-127.
- Miguel et al., 2009** - Miguel, C.; Claro, A.; Gonçalves, A. P.; Muralha, V. S. F.; Melo, M. J. (2009). "A study on red lead degradation in a medieval manuscript Lorvão Apocalypse (1189)", *J. Raman Spectrosc.*, 40: 1966-1973.

- Miguel et al., 2012** – Miguel, C.; Lopes, J.A.; Clarke, M.; Melo, M. J. (2012). “Combining infrared spectroscopy with chemometric analysis for the characterization of proteinaceous binders in medieval paints”, *Chemom. Intell. Lab. Syst.*, 119: 32 – 38.
- Miliani et al., 2009** – Miliani, C.; Doherty, B.; Daveri, A.; Loesch, A.; Ulbricht, H.; Brunetti, B.G.; Sgamellotti, A. (2009). “In situ non-invasive investigation on the painting techniques of early Meissen Stoneware”, *Spectrochim Acta Part A*, 73: 587–592.
- Mills e White, 1987** – Mills, J.S.; White, R. (1987). *The Organic Chemistry of Museum Objects*, Butterworth, London.
- Mitchell et al., 1997** – Mitchell, P. C. H.; Holroyd, R. P.; Poulston, S.; Bowker, M.; Parker, S. F. (1997). “Inelastic neutron scattering of model compounds for surface formates potassium formate, copper formate and formic acid”, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 93: 2569–2575.
- Monico et al., 2013** - Monico, L.; Rosi, F.; Miliani, C.; Daveri, A.; Brunetti, B. G. (2013). “Non-invasive identification of metal-oxalate complexes on polychrome artwork surfaces by reflection mid-infrared spectroscopy”. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 116: 270–280.
- Moreno et al., 2002** – Moreno, R. G.; Strivay, D.; Gilbert, B. (2008). "Maya blue-green pigments found in Calakmul, Mexico: a study by Raman and UV-visible spectroscopy." *J Raman Spectrosc*, 39(8): 1050-1056.
- Moya Moreno, 1997** - Moya Moreno, M.C.M. (1997). “Fourier transform infrared spectroscopy and the analytical study of sculptures and wall decoration”, *Journal of Molecular Structure*, 410–411: 559–563.
- Muralha et al., 2012** – Muralha, V. S. F.; Miguel, C.; Melo, M. J. (2012). “Micro-Raman study of Medieval Cistercian 12–13th century manuscripts: Santa Maria de Alcobaça, Portugal”, *J. Raman Spectrosc.*, 43: 1737-1746.
- Nakamoto, 1997** - Nakamoto K. (1997). *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds. Part A: Theory and Applications in Inorganic Chemistry*. 5th ed. New York: John Wiley & Sons.
- Nel et al., 2006** – Nel, P.; Lau, D.; Hay, D.; Wright, N. (2006). “Non-destructive micro-X-ray diffraction analysis of painted artefacts: Determination of detection limits for the chromium oxide–zinc oxide matrix”, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, 251: 489 – 495.
- Nevin et al., 2008** – Nevin, A., Loring Melia, J.; Osticioli, I., Gautier, G., Colombini, M.P. (2008), *J Cult Herit*, 9:154–161.
- Newman, 1979** – Newman, R. (1979). “Some applications of infrared spectroscopy in the examination of painting materials”, *Journal of the American Institute for Conservation*, 19: 42–62.
- Newman, 1998** – Newman, R. (1998), in: Dorge, V.; Howlett, F.C. (Eds.), *Painted Wood: History and Conservation*, The Getty Conservation Institute, Los Angeles, 33.

- Noble et al., 2005** - Noble, P.; Van Loon, A.; Boon, J. J. (2005). "Chemical changes in old master paintings II: darkening due to increased transparency as a result of metal soap formation". In Bridgland, J., ed. - *Proceedings of the ICOM-CC 14th Triennial Conference, The Hague, 12-16 Sept. 2005*. London: James & James, 496-503.
- Novotna et al., 1999** – Novotna, P.; Pacakova, V.; Bosakova, Z.; Stulik, K. (1999). "High performance liquid chromatographic determination of some anthraquinone and naphthoquinone dyes occurring in historical textiles", *J Chromatogr A*, 863: 235-241.
- Nowik, 2000** - Nowik W (2000). "Dyes liquid chromatography". In: Wilson I D, Adlard T R, Cooke M, Poole C F (eds.) *Encyclopaedia of separation science*, Academic Press, London, 2602.
- Oddy, 1981** - Oddy, A. (1981); "Gilding through the Ages", *Gold Bull*, 14: 75 – 79.
- Oddy, 2000** - Oddy, A. (2000). "A History of Gilding with particular reference to statuary", in: T. Drayman-Weisser (Ed.), *Gilded Metal — History, Technology and Conservation*, Archtype and The American Institute for Conservation of Historic and Artistic Works, London, 1 – 19.
- Oddy, 2004** - Oddy, W. A. (2004). "The gilding of other metals since 3000 BC. All that glisters is not Gold", in: Martini, M.; Piacentini, M. (Eds), *Physics Methods in Archaeometry*, 251-255.
- Odlyha, 1995** – Odlyha, M. (1995). "Investigation of the binding media of paintings by thermoanalytical and spectroscopic techniques", *Thermochemica Acta*, 269/270, 705–727.
- Orna 1980** - Orna, M. V.; Low, M. J. D.; Julian, M. M. (1980). "Synthetic blue pigments, 9th–16th centuries, part I: Literature", *Studies in Conservation*, 25: 53-63.
- Ortega-Aviles et al., 2005** - Ortega-Aviles, M.; Vandenabeele, P.; Tenorio, D. (2005), "Spectroscopic investigation of a 'Virgin of Sorrows' canvas painting: a multi-method approach", *Analytica Chimica Acta*, 550: 164–172.
- Osete-Cortina e Doménech-Carbó, 2006** –Osete-Cortina, L.; Doménech-Carbó, M. T. (2006); "Study on the effects of chemical cleaning on pinaceae resin-based varnishes from panel and canvas paintings using pyrolysis-gas chromatography/mass spectrometry"; *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, 76: 144–153.
- Otero et al., 2014** - Otero, V.; Sanches, D.; Montagner, C.; Vilarigues, M.; Carlyle, L.; Lopes, J. A.; Melo, M. J.; (2014); "Characterisation of metal carboxylates by Raman and infrared spectroscopy in works of art". *Journal of Raman Spectroscopy*, 45(11-12): 1197–1206.
- Otieno-Alego, 2000** - Otieno-Alego, V. (2000). "Raman microscopy: a useful tool for the archaeometric analysis of pigments", in *Radiation in Art and Archaeometry* (eds Creagh, D.C.; Bradley, D.A.), Elsevier, Amsterdam, 76–100.
- Pacheco, 1649** – Pacheco, F. (1649); *Arte de la Pintura*; Sevilla, Ed. Cátedra, Madrid, 1992.
- Pavlopoulou, 2004** - Pavlopoulou, L-C (2004). *Oil Paint on Copper: a study of decay mechanisms*. Cardiff: University of Wales College. Tese de Mestrado em Ciências da Conservação (MSc).

Pavlopoulou e Watkinson, 2006 - Pavlopoulou, L.; Watkinson, D. (2006); "The degradation of oil painted copper surfaces". *Reviews in Conservation*. Londres: International Institute for Conservation of Historic and Artistic Works. 7: 55-65.

Payer, 1992 - Payer, J. H. (1992). "Bronze corrosion, rates and chemical processes", in *Dialogue/89 – The Conservation of Bronze Sculpture in the Outdoor environment: a Dialogue among Conservators, Curators, Environmental Scientists and Corrosion Engineers*, ed. T. Drayman-Weisser, National Association of Corrosion Engineers, Houston, 103–121.

Pelosi et al., 2010 – Pelosi, C.; Agresti, G.; Santamaria, U.; Mattei, E. (2010). "Artificial yellow pigments: production and characterization through spectroscopic method of analysis", *e-Preservation Science*, 7: 108-115.

Perardi et al., 2000 – Perardi, A.; Zoppi, A.; Castellucci, E. (2000). "Micro-Raman spectroscopy for standard and in situ characterisation of painting materials", *Journal of Cultural Heritage*, 1: 5269–5272.

Perez-Rodriguez e Duran, 2014 - Perez-Rodriguez, J. L.; Duran, A. (2014). "Mineralogical Characterization of the Polychrome in Cultural Heritage Artifacts (Antiquity to Date) from Southern Spain Using Micro-Raman Spectroscopy and Complementary Techniques", *Spectrosc. Lett.: An Int. J. Rapid Communication*, 47: 223–237.

Piccirillo et al., 2005 – Piccirillo, A.; Scalarone, D.; Chiantore, O. (2005). "Comparison between off-line and on-line derivatisation methods in the characterisation of siccative oils in paint media; *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, 74: 33–38.

Pinna et al., 2009 - Pinna, D.; Galeotti, M.; Mazzeo, R. (2009). *Scientific Examination of Paintings. A Handbook for Conservator-restorers.*, Centro Di della Edifimi, Firenze.

Pinto, 2014 – Pinto, R. F. (2014). Catálogo da Exposição "Espelhos do Tempo", Museu de Évora, Évora.

Piqué, 2005 - Piqué F. (2005). *Science for the conservation of wall paintings*. The Getty Newsletter [serial online] 2005 [cited 2015 Julho 15]; 20(2):[1 screen]. Disponível em: URL:http://www.getty.edu/conservation/publications/newsletters/20_2/news_in_cons2.html

Pitarch, et al., 2012 – Pitarch, A.; Ramón, A.; Álvarez-Pérez, A.; Queralt, I. (2012). "Characterization of "oil on copper" paintings by energy dispersive X-ray fluorescence spectrometry", *Anal. Bioanal. Chem.*, 402: 1481 – 1492.

Pitarch et al., 2014 – Pitarch, A.; Ramón, A.; Álvarez-Pérez, A.; Castro, K.; Madariaga, J. M.; Queralt, I. (2014); Multispectroscopic Characterization of Oil on Copper Painting, *Spectroscopy Lett.: An Int. J. Rapid Comm.* 47: 38 – 51.

Plater et al., 2003 - Plater, M. J.; De Silva, B.; Gelbrich, T.; Hursthouse, M. B.; Higgitt, C. L.; Saunders, D. R. (2003). "The characterisation of lead fatty acid soaps in 'protrusions' in aged traditional oil paint", *Polyhedron*, 22: 3171-3179.

Pollard e Heron, 2008 – Pollard, A. M.; Heron, C. (2008). *Archaeological Chemistry*, 2nd Edition, Royal Society of Chemistry Publishing, Cambridge.

Pollard et al., 2007 – Pollard, A.M.; Batt, C.M.; Stern, B.; Young, S.M.M. (2007) *Analytical Chemistry in Archaeology*, Cambridge University Press, New York.

Potgieter-Vermaak et al., 2011 - Potgieter-Vermaak, S.; Maledi, N.; Wagner, N.; Van Heerden, J. H. P.; Van Grieken, R.; Potgieter, J. H. (2011). "Raman spectroscopy for the analysis of coal: a review", *J. Raman Spectrosc.*, 42: 123-129.

Price e Pretzel, 2000 –Price, B.; Pretzel, B. (2000). *Infrared and Raman Users Group Spectral Database*, The Infrared and Raman Users Group, Philadelphia.

Puchalska et al., 2004 – Puchalska, M.; Polec-Pawlak, K., Zadrozna, I., Hryszko, H., Jarosz, M. (2004). "Identification of indigoid dyes in natural organic pigments used in historical art objects by high-performance liquid chromatography coupled to electrospray ionization mass spectrometry". *J Mass Spectrom*, 39: 1441-1449.

Rampazzi et al., 2002 – Rampazzi, L.; Cariati, F.; Tanda, G.; Colombini, M.P. (2002). "Characterisation of wall paintings in the Sos Furrighesos necropolis (Anela, Italy)", *J. Cult. Heritage*, 3: 237–240.

Rampazzi et al., 2004 – Rampazzi, L.; Andreotti, A.; Bonaduce, I.; Colombini, M.P.; Colombo, C.; Toniolo, L. (2004). "Analytical investigation of calcium oxalate films on marble monuments", *Talanta*, 63: 967–977.

Rapp, 2009 - Rapp, G. (2009). *Archaeomineralogy*, 2nd Ed., Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, 213-214.

Ravindran et al., 2011 – Ravindran, T. R.; Arora, A. K.; Ramya, S.; Subba Rao, R. V.; Rajc, B. (2011). "Raman spectroscopic study of medieval Indian art of 17th century", *J. Raman Spectrosc.*, 42: 803-807.

Realini e Toniolo, 1996 – Realini, M.; Toniolo, L. (1996). "The oxalate films in the conservation of works of art: II international symposium" (Proceedings: Centro CNR "Gino Bozza" per lo studio delle cause di deperimento e dei metodi di conservazione delle opere d'arte). Politecnico di Milano, Milan.

Reynolds, 1996 - Reynolds, G. (1996). *European Miniatures in the Metropolitan Museum of Art*, Metropolitan Museum of Art, New York.

Robinet e Thickett, 2005 – Robinet, L.; Thickett, D. (2005). In *Raman spectroscopy in archaeology and art history*, Edwards, H.G.M.; Chalmers, J.M. (Eds.), The Royal Society of Chemistry, Cambridge (UK), 325–334.

Roelofs, 1975 – Roelofs, W G Th (1975). "Some experiments with high performance liquid chromatography in analyzing binding media in objects of art". ICOM Committee for Conservation, 4th Triennial Meeting, Venice.

Rosenberg, 2008 – Rosenberg, E. (2008). "Characterisation of historical organic dyestuffs by liquid chromatography–mass spectrometry"; *Anal Bioanal Chem*, 391: 33 –57.

Rosi et al., 2011 - Rosi, F.; Manuali, V.; Grygar, T.; Bezdicka, P.; Brunetti, B.,G.; Sgamellotti, A.; Burgio, L.; Seccaroni, C.; Miliani, C. (2011). "Raman scattering features of lead pyroantimonate compounds: implication for the non-invasive identification of yellow pigments on ancient

ceramics. Part II. In situ characterisation of Renaissance plates by portable micro-Raman and XRF studies”, *J. Raman Spectrosc.*, 42: 407–414.

Roy, 1997 - Roy, A. (Ed.) (1997); *Artists' Pigments. A Handbook of Their History and Characteristics*, Vol. 2, Oxford University Press, New York.

Ruiz-Moreno et al., 2003 - Ruiz-Moreno, S., Pérez-Pueyo, R., Gabaldón, A., Soneira, M.J., and Sandalinas, C. (2003). “Raman laser fibre optic strategy for non-destructive pigment analysis. Identification of a new yellow pigment (Pb, Sn, Sb) from the Italian XVII century painting”, *Journal of Cultural Heritage*, 4: 309s–313s.

Rull Perez, 2001 - Rull Perez, F. (2001). “Applications of IR and Raman spectroscopy to the study of medieval pigments”, in *Handbook of Raman Spectroscopy: From Research Laboratory to the Process Line* (eds. Lewis, I.R.; Edwards, H.G.M.), Marcel Dekker, New York, 835–862.

Russ et al., 1999 –Russ, J.; Kaluarachchi, W.D.; Drummond, L.; Edwards, H.G.M. (1999). “The nature of whewellite-rich rock crust associated with pictographs in southwestern Texas”, *Stud. Cons.*, 44: 91–103.

Ryhl-Svendsen e Glastrup, 2002 - Ryhl-Svendsen, M.; Glastrup, J. (2002). “Acetic acid and formic acid concentrations in the museum environment measured by SPME-GC/MS”, *Atmosph. Environ.*, 36: 3909 – 3916.

Saldanha, 1814 - Saldanha, J. M., *Breve Tratado da Miniatura*, Journal de Coimbra, Volume 6 e 7, 1814.

Salvadó et al., 2005 – Salvadó, N.; Buti, S.; Tobin, M.J. (2005). “Advantages of the use of SR-FTIR microspectroscopy: applications to cultural heritage”, *Analytical Chemistry*, 77: 3444–3451.

Salvadó et al., 2008 – Salvadó, N.; Buti, S.; Pantos, E.; Bahrami, F.; Labrador, A.; Pradell, T. (2008). “The use of combined synchrotron radiation micro FT-IR and XRD for the characterization of romanesque wall paintings”, *Appl. Phys. A*, 90: 67-73.

Salvadó et al., 2009 –Salvadó, N.; Buti, S.; Nicholson, J.; Emerich, H.; Labrador, A.; Pradell, T. (2009). “Identification of reaction compounds in micrometric layers from gothic paintings using combined SR-XRD and SR-FTIR”, *Talanta*, 79: 419–428.

Salvadó et al., 2011 – Salvadó, N.; Butí, S.; Labrador, A.; Cinque, G.; Emerich, H., Pradell, T. (2011). “SR-XRD and SR-FTIR study of the alteration of silver foils in medieval paintings”, *Anal Bioanal Chem*, 399: 3041–3052.

Salvadó et al., 2013 –Salvadó, N.; Butí, S.; Cotte, M.; Cinque, G.; Pradell, T. (2013). “Shades of green in 15th century paintings: combined microanalysis of the materials using synchrotron radiation XRD, FTIR and XRF”, *Appl Phys A*, 111: 47–57.

San Andrés et al., 2010 - San Andrés, M.; De la Roja, J. M.; Baonza, V. G.; Sancho, N. (2010). “Verdigris pigment: a mixture of compounds. Input from Raman spectroscopy”. *J. Raman Spectrosc.*, 41: 1468–1476.

- Sandu et al., 2011** – Sandu, I. C. A.; de Sá, M. H.; Pereira, M. C. (2011). "Ancient 'gilded' art objects from European cultural heritage: A review on different scales of characterization", *Surf. Interface Anal.*, 43: 1134 – 1151.
- Sansonetti et al., 2008** - Sansonetti A, Bugini R, Biondelli D, Striova J, Colella M (2008) "Painting layers on stone: study of an Early Middle Ages highrelief". In: Proc 9th Int Conf on NDT of Art, Jerusalem, Israel, 25–30 May 2008 (see <http://www.ndt.net/article/art2008/papers/099Sansonetti.pdf>).
- Santos, 1942** – Santos, R. (1942); Catálogo da Exposição "Personagens Portuguesas do Século XVII. Exposição de Arte e Iconografia". Lisboa, Academia Nacional de Belas Artes – Palácio da Independência, 28.
- Sarmiento et al., 2011** – Sarmiento, A.; Pérez-Alonso, M.; Olivares, M.; Castro, K.; Martínez-Arkarazo, I.; Fernández, L. A.; Madariaga, J. M. (2011). "Classification and identification of organic binding media in artworks by means of Fourier transform infrared spectroscopy and principal component analysis", *Anal Bioanal Chem*, 399: 3601 – 3611.
- Scholz, 2010** - Scholz, F. (2010). *Electroanalytical Methods*, 2nd Ed., Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg.
- Scholz e Meyer, 1998** - Scholz, F.; Meyer, B. (1998). "Voltammetry of solid microparticles immobilized on electrode surfaces." *Electroanalytical Chemistry*, 20: 1-86.
- Scholz et al., 2005** - Scholz, F.; Schroder, U.; Gulaboski, R. (2005). *Electrochemistry of immobilized particles and droplets.*, Springer, Berlin.
- Shugar e Mass, 2012** – Shugar, A.N.; Mass, J.L. (Eds.) (2012). *Studies in Archaeological Sciences 3 – Handheld XRF for Art and Archaeology*, Leuven University Press, Leuven, Belgium.
- Schweppe e Roosen-Runge** – Schweppe, H.; Roosen-Runge, H. R. (1986); "Carmine: Cochineal carmine and kermes carmine", in: Feller, R. (Ed.), *Artist's pigments: A handbook of their history and characteristics*, Vol. 1, National Gallery of Art and Oxford University Press, Washington, 255–283.
- Scott, 1997** - Scott, D. A. (1997). "Copper compounds in metals and colorants: Oxides and hydroxides", *Stud Conserv*, 42(2): 93-100.
- Scott et al., 2001** – Scott, D. A.; Taniguchi, Y.; Koseto, E. (2001); "The verisimilitude of verdigris: a review of the copper carboxylates", *Rev. Conserv.* 2: 73–91.
- Scott, 2002** - Scott, D. A. (2002); *Copper and Bronze in Art: Corrosion, Colorants, Conservation*, Getty Trust Publications: Getty Conservation Institute, Los Angeles.
- Scott et al., 2007** – Scott, D. A.; Podany, J.; Considine, B. B. (Eds.) (2007); *Ancient & Historic Metals - Conservation and Scientific Research*, Proceedings of a Symposium organized by the J. Paul Getty Museum and the Getty Conservation Institute (November 1991), Getty Conservation Institute, Los Angeles.
- Seccaroni, 2006** – Seccaroni, C. (2006); "Giallorino, Storia dei pigmentigialli di natura sintética", De Luca Editori d'Arte, Roma.

- Senvaitiene et al., 2005** – Senvaitiene, J.; Beganskiene, A.; Kareiva, A. (2005). “Spectroscopic evaluation and characterization of different historical writing inks”; *Vibrational Spectroscopy*, 37: 61–67.
- Serrão, 1992** – Serrão, V. (1992); *A Pintura Proto-Barroca em Portugal, 1612-1657. O triunfo do naturalismo e do tenebrismo*, Tese de Doutoramento, 2 vols., Coimbra, (parcialmente publicado o vol. 1, ed. Colibri, Lisboa, 2000).
- Serrão, 1995** – Serrão, V. (1995); *História da Arte portuguesa*. Lisboa: Círculo de Leitores, 5. Vol. II p.445.
- Serrão, 2003** - Serrão, V. (2003); *História da Arte em Portugal. O Barroco*, Lisboa, Editorial Presença, 2003.
- Serrão, 2009** - Serrão, V. (2009); *A Pintura Maneirista e Proto-Barroca, 1550-1700*. In *Arte Portuguesa da Pré-História ao Século XX*. Vol. XI Lisboa : Jornal de Notícias.
- Shearer et al., 1983** – Shearer, J. C.; Peters, D. C.; Hoepfner, G.; Newton, T. (1983), “FTIR in the service of art conservation”, *Analytical Chemistry*, 55: 874A–880A.
- Sheir, 1976** - Shreir, L.L. (1976). *Corrosion Vol. I*, 2nd edn, Newnes-Butterworths, London and Boston.
- Shilling e Khanjian, 1996** – Shilling, M.R., Khanjian, H.P. (1996), *Proceedings of ICOM Committee for Conservation Preprints 11th Triennial Meeting*, James and James, London, 220–227.
- Smith e Clark 2002a** - Smith, G. D.; Clark, R. J. H. (2002); “Note on Lead(II) Oxide in Mediaeval Frescoes from the Monastery of San Baudelio, Spain”, *Appl. Spectrosc.* 2002, 56: 804-806.
- Smith e Clark 2002b** - Smith, G. D.; Clark, R. J. H. (2002). “The role of H₂S in pigment blackening”, *J. of Cult. Heritage*, 3: 101-105.
- Smith e Clark, 2004** - Smith, G.D.; Clark, R.J.H. (2004). “Raman microscopy in archaeological science”, *Journal of Archaeological Science*, 31(8): 1137-1160.
- Sobral, 1998** - Sobral, L. de M. (1998). Catálogo da Exposição “*Bento Coelho (1620-1708) e a Cultura do seu Tempo*”, Lisboa, IPPAR.
- Sobral, 2004** - Sobral, L. de M. (coord.) (2004); Catálogo da Exposição “*Pintura Portuguesa do Século XVII. Histórias, lendas narrativas*”, Instituto Português de Museus, MNAA, Lisboa.
- Sousa, 2002** - SOUSA, P. (2002). *Exames de área na pintura de cavalete e no ensino experimental da Física*. Lisboa: Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa. Dissertação de Mestrado.
- Spring et al., 2003** – Spring, M.; Grout, R.; White, R. (2003); “‘Black Earths’: A Study of Unusual Black and Dark Grey Pigments used by Artists in the Sixteenth Century”; *National Gallery Technical Bulletin*, Volume 24: 96-114.
- Stathopoulou et al., 2013** – Stathopoulou, K.; Valianoub, L.; Skaltsounisa, A.-L.; Karapanagiotis, I.; Magiatisa, P. (2013). “Structure elucidation and chromatographic

identification of anthraquinone components of cochineal (*Dactylopius coccus*) detected in historical objects”, *Analytica Chimica Acta*, 804: 264–272.

Stoner e Rushfield, 2012 – (Eds.) Stoner, J. H.; Rushfield, R. (2012). *The conservation of easel paintings*, Routledge, London and New York.

Strandberg et al., 1995 - Strandberg, H.; Langer, V.; Johansson, L. G. (1995). "Structure of $\text{Cu}_{2.5}(\text{OH})_3\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ - A Novel Corrosion Product of Copper", *Acta Chemica Scandinavica*, 49(1): 5-10.

Stuart, 2007 - Stuart, B. H. (2007); *Analytical Techniques in Materials Conservation*, John Wiley & Sons Ltd, Chichester.

Surowiec, 2008 – Surowiec, I. (2008). "Application of high-performance separation techniques in archaeometry", *Microchim Acta*, 162: 289 – 302.

Surowiec et al., 2004 – Surowiec, I.; Kaml, I.; Kenndler, E. (2004). "Analysis of drying oils used as binding media for objects of art by capillary electrophoresis with indirect UV and conductivity detection", *J. Chromatogr. A*, 1024(1-2): 245-254.

Surowiec et al., 2007 – Surowiec, I.; Szostek, B.; Trojanowicz, M. (2007). "HPLC-MS of anthraquinoids, flavonoids, and their degradation products in analysis of natural dyes in archeological objects", *J Sep Sci*, 30: 270.

Švarcová et al., 2009 – Švarcová, S.; Hradil, D.; Hradilová, J.; Kočí, E.; Bezdička, P. (2009). "Micro-analytical evidence of origin and degradation of copper pigments found in Bohemian Gothic murals". *Anal Bioanal Chem*, 395, 2037–2050.

Švarcová et al., 2014 – Švarcová, S.; Čermáková, Z.; Hradilová, J.; Bezdička, P.; Hradil, D. (2014). "Non-destructive micro-analytical differentiation of copper pigments in paint layers of works of art using laboratory-based techniques", *Spectrochim. Acta Part A: Mol. Biomol. Spectrosc.*, 132: 514–525.

Szostek et al., 2003 – Szostek, B.; Orska-Gawrys, J.; Surowiec, I.; Trojanowicz, M. (2003). "Investigation of natural dyes occurring in historical Coptic textiles by high-performance liquid chromatography with UV-Vis and mass spectrometric detection", *J Chromatogr A*, 1012: 179.

Taylor, 1990 - Taylor G W (1990). *Ancient textile dyes*, *Chem Brit*, 26, 12: 1155.

Teixeira, 1990 – Teixeira, J. (coord.) (1990); Catálogo da Exposição "A Iconografia da Época da Restauração", Museu de Évora, Évora.

Teixeira, 2006 - Teixeira, D. M. F. M. G. (2006). "Novos métodos para a extracção de compostos fenólicos de plantas da família Moraceae." Doutorado, Universidade de Évora.

Teixeira et al., 2011 - Teixeira, J. G.; Veiga, A.; Mirão, J.; Candeias, A.J.; Teixeira, D. M. (2011). "Voltammetric Behavior of Copper Species Immobilized on Multi-Walled Carbon Nanotubes Film-Coated Glassy Carbon Electrode", *2^{as} Jornadas de Electroquímica e Inovação*, Universidade do Algarve, Faro, 11 de Fevereiro de 2011 (Comunicação em Painel).

- Tétreault et al., 2003** – Tétreault, J.; Cano, E.; van Bommel, M.; Scott, D.; Dennis, M.; Barthés-Labrousse, M.-G.; Minel, L.; Robbiola, L. (2003). "Corrosion of copper and lead by formaldehyde, formic and acetic acid vapours", *Stud. Conserv.*, 48: 237–250.
- Thompson e Vaughan, 2009** – Thompson, A.C.; Vaughan, D. Eds., (2009). *X-Ray Data Booklet*, 3rd. Ed., Lawrence Berkeley National Laboratory, University of California Berkeley, Califórnia, <http://xdb.lbl.gov/>.
- Tilbrooke, 1980** - Tilbrooke, D. R. W. (1980). "Fatty acid corrosion of copper alloys and its treatment (South Australian Museum, Adelaide)." *ICCM Bulletin*, 6(3-4), 46-52.
- Tomasini et al., 2012** - Tomasini, E. P.; Halac, E. B.; Reinoso, M.; DiLiscia, E. J.; Maier, M. S. (2012). "Micro-Raman spectroscopy of carbon-based black pigments", *J. Raman Spectrosc.*, 43: 1671–1675.
- Trentelman et al., 2002** – Trentelman, K.; Stodulski, L.; Scott, D.A.; Back, M.; Stock, S.; Strahan, D.; Drews, A. R.; O'Neill, A.; Weber, W.H.; Chen, A. E.; Garrett, S. J. (2002). "The characterization of a new pale blue corrosion product found on copper alloy artifacts", *Stud. Conserv.*, 47: 217–227.
- Trentelman et al., 2010** – Trentelman, K.; Bouchard, M.; Ganio M.; Namowicz, C.; Patterson, C.S.; Walton, M. (2010), "The examination of works of art using in situ XRF line and area scans", *X-Ray Spectrom.*, 39: 159–166.
- Trojanowicz et al., 2004** – Trojanowicz, M.; Orska-Gawrys, J.; Surowiec, I., Szostek, B., Urbaniak-Walczak, K.; Kehl, J.; Rejniak, H.; Wrobel, M. (2004). "Chromatographic investigation of dyes extracted from Coptic textiles from collection of National Museum in Warsaw", *Stud Conserv*, 49(2): 115.
- Van de Graaf, 1976** - Van de Graaf, J. A. (1976). "Development of Oil Paint and the Use of Metal Plates as a Support". In Brommelle, N.; Smith, P., ed. lit. – *Conservation and Restoration of Pictorial Art*. Londres: Butterworths, 43-53.
- Van den Berg, 2002** - Van den Berg, J. D. J. (2002). "Analytical Chemical Studies on Tradicional Linseed Oil Paints." PhD Thesis, Molar Report 6, University of Amsterdam.
- van den Berg et al., 2004** - van den Berg, J.D.J.; Vermist, N.D.; Carlyle, L.; Holčapek, M.; Boon, J.J. (2004). "Effects of traditional processing methods of linseed oil on the composition of its triacylglycerols", *J. Sep. Sci.*, 27: 181-199.
- Van der Snickt et al., 2011** –Van der Snickt, G.; Miliani, C.; Janssens, K.; Brunetti, B. G.; Romani, A.; Rosi, F.; Walter, P.; Castaing, J.; De Nolf, W.; Klaassen, L.; Labarque, I.; Wittermann, R. (2011). "Material analyses of 'Christ with singing and music-making Angels', a late 15th-C panel painting attributed to Hans Memling and assistants: Part I. non-invasive in situ investigations", *J. Anal. At. Spectrom.*, 26: 2216-2229.
- Van der Weerd, 2002** - van der Weerd, J. (2002). *Microspectroscopic analysis of traditional oil paint*, PhD thesis, Universiteit van Amsterdam.
- Van der Weerd et al., 2002** - van der Weerd, J.; Brammer, H.; Boon, J.J.; Heeren, R.M.A. (2002). "Fourier transform infrared microscopic imaging of an embedded paint cross-section", *Applied Spectroscopy*, 56: 275–283.

Van der Weerd et al., 2005 - Van der Weerd, J.; van Loon, A.; Boon, J.J. (2005): "FTIR studies of the effect of pigments on the aging of oil", *Stud. Conserv.*, 50: 3.

Van der Werf et al., 2008 - van der Werf, I. D.; Gnisci, R.; Marano, D.; De Benedetto, G. E.; Laviano, R.; Pellerano, D.; Vona, F.; Pellegrino, F.; Andriani, E.; . Catalano, I. M; Pellerano, A. F.; L. Sabbatini, "San Francesco d'Assisi (Apulia, South Italy): Study of a manipulated 13th century panel painting by complementary diagnostic techniques", *Journal of Culture Heritage*, 9: 162-172.

Van Loon e Boon, 2004 - van Loon, A.; Boon, J.J. (2004). "Characterisation of the deterioration of bone black in the 17th century Oranjezaal paintings using electron-microscopic and micro-spectroscopic imaging techniques", *Spectrochimica Acta Part B*, 59: 1601–1609.

Vandenabeele, 2013 - Vandenabeele, P. (2013). *Practical Raman Spectroscopy – An Introduction*; Ghent University, Belgium, John Wiley & Sons, Ltd.

Vandenabeele e Moens, 2005 - Vandenabeele, P.; Moens, L. (2005); "Overview: Raman Spectroscopy of Pigments and Dyes", in: H.G.M. Edwards, J.M. Chalmers (Eds.), *Raman Spectroscopy in Archaeology and Art History, Raman Spectroscopy: A Powerful Tool for the Analysis of Museum Objects*, Royal Society of Chemistry, Cambridge, Chap. 4.

Vandenabeele et al., 2000 - Vandenabeele, P.; Moens, L.; Edwards, H.G.M.; Dams, R. (2000). "Raman spectroscopic database of azo pigments and application to modern art studies", *Journal of Raman Spectroscopy*, 31(6): 509-517.

Vandenabeele et al., 2000a – Vandenabeele, P.; Moens, L.; Edwards, H.; Dams, R. (2000a). "Raman spectroscopic database of azo pigments and application to modern art studies", *Journal of Raman Spectroscopy*, v31: 509–517.

Vandenabeele et al., 2000b –Vandenabeele, P.; Wehling, B.; Moens, L. (2000b). "Analysis with micro-Raman spectroscopy of natural organic binding media and varnishes used in art", *Analytica Chimica Acta*, 407: 261–274.

Vandenabeele et al., 2001a – Vandenabeele, P.; Verpoort, F.; Moens, L. (2001a). "Non-destructive analysis of paintings using Fourier transform Raman spectroscopy with fibre optics", *Journal of Raman Spectroscopy*, 32: 263–269.

Vandenabeele et al., 2001b – Vandenabeele, P.; Hardy, A.; Edwards, H.G.M.; Moens, L. (2001b). "Evaluation of a principal components-based searching algorithm for Raman spectroscopic identification of organic pigments in 20th century artwork, *Applied Spectroscopy*, 55: 535–533.

Vandenabeele et al., 2004 – Vandenabeele, P.; Weis, T. L.; Grant, E. R.; Moens, L. J.(2004). "A new instrument adapted to in situ Raman analysis of objects of art", *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 379: 137–142.

Varella, 2013 –Varella, E. A. (Ed.) (2013); *Conservation Science for the Cultural Heritage - Applications of Instrumental Analysis, Lecture Notes in Chemistry*, Volume 79, Springer-Verlag Berlin Heidelberg.

Veiga et al., 2012 - Veiga, A.; Mirão, J.; Candeias, A. J.; Teixeira, D. M.; Teixeira, J. G.; (2012). "The Carbon Nanotubes Film Coated Electrode as Electrochemical Sensor in Archaeometric

Studies". 63rd Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry - Electrochemistry for Advanced Materials, Technologies and Instrumentation, 19-24, August/12 Prague, Czech Republic (Comunicação em Painel).

Veiga et al., 2014a - Veiga, A. R. (2014a); A Pintura a Óleo sobre Folha-de-Flandres de Francisco José Resende; in *Através da Pintura Olhares sobre a Matéria - Estudos sobre Pintores no Norte de Portugal*, Universidade Católica Portuguesa, Escola de Artes, Porto, 139-152.

Veiga et al., 2014b - Veiga, A.; Mirão, J.; Candeias, A. J.; Rodrigues, P. S.; Teixeira, D. M.; Muralha, V. S. F.; Teixeira, J. G. (2014b). "Pigment analysis of Portuguese portrait miniatures of 17th and 18th centuries by Raman Microscopy and SEM-EDS", *J. Raman Spectrosc.*, 45: 947 – 957.

Veiga et al., 2015 – Veiga, A.; Teixeira, D. M.; Candeias, A. J.; Mirão, J.; Manhita, A.; Miguel, C.; Rodrigues, P. (2015); "Micro-analytical study of two 17th century gilded miniature portraits on copper", *Microchemical Journal*, 123: 51-61.

Wadum e Streeton, 2012 - Wadum, J.; Streeton, N. (2012). "History and use of panels or other rigid supports for easel paintings", in: Stoner, J.H.; Rushfield, R. (Eds.), *Conservation of Easel Paintings*, Routledge, New York, 99-106.

Walton e Taylor, 1991 – Walton, P.; Taylor, G. (1991). "The characterisation of dyes in textiles from archaeological excavations", *Chromatogr Anal*, 17: 5.

Wang et al., 1990 – Wang, Y.; Alsmeyer, D. C.; McCreery, R. L. (1990); "Raman spectroscopy of carbon materials: structural basis of observed spectra", *Chem Mater*. 2: 557-663.

Wang et al., 2007 – Wang, L.; Fan, H.; Liu, J.; Dan, H.; Ye, Q.; Deng, M. (2007). "Infrared spectroscopic study of modern and ancient ivory from sites at Jinsha and Sanxingdui, China", *Mineral Mag*, 71:509-18.

Ward, 2008 - Ward, G. W. R. (2008). In *The Grove Encyclopedia of Materials and Techniques in Art*, Oxford University Press, New York.

Weerd et al., 2004 - Weerd, J.V.; Smith, G.D.; Firth, S.; Clark, J.H. (2004). "Identification of black pigments on prehistoric Southwest American postsherds by infrared and Raman microscopy", *Journal of Archaeological Science*, 31(10): 1429-1437.

White e Kirby, 1997 – White, R.; Kirby, J. (1997). "Preliminary research into Lac Lake pigments using HPLC-electrospray mass spectrometry", *Dyes History Archeol*, 16-17: 167.

Wouters e Verhecken, 1989 – Wouters, J.; Verhecken, A. (1989). "The coccooid insect dyes: HPLC and computerized diode-array analysis of dyed yarns", *Stud Conserv*, 34: 189.

Wouters et al., 2011 – Wouters, J.; Grzywacz, C. M.; Claro, A. (2011). "A comparative investigation of hydrolysis methods to analyze natural organic dyes by HPLC-PDA: nine methods, twelve biological sources, ten dye classes, dyed yarns, pigments and paints", *Stud. Conserv*, 56: 231-249.

Zaccaron et al., 2013 - Zaccaron, S.; Grespan, C.; Ganzerla, R. (2013). "Characterization of pigments on paintings on copper plate. A case study: the copy of La sepoltura di Cristo by Federico Barocci"; *Sciences at Ca'Foscari*, 1: 48-56.

Zagora, 2013 - Zagora, J. (2013). “SEM-EDX Pigment Analysis and Multi-Analytical Study of the Ground and Paint layers of Francesco Fedrigazzi's painting from Kostanje”, CeROArt, 2013, Available from: <http://ceroart.revues.org/3248> in February 18, 2014.)

Zoppi et al., 2010 – Zoppi, A.; Lofrumento, C.; Mendes, N. F. C.; Castellucci, E. M. (2010). “Metal oxalates in paints: a Raman investigation on the relative reactivities of different pigments to oxalic acid solutions”, *Anal Bioanal Chem*, 397:841–849.

7. APÊNDICES

7. A. I. PARTE EXPERIMENTAL

7. A. I. 1. Exames de área

7. A. I. 1. 1. Técnicas fotográficas

Na fotografia à radiação visível, ou branca foi usada uma Câmara Nikon D3200 com objetiva AF-S Micro Nikkor 60mm f/2.8G ED e lâmpadas de tungstênio com emissão na banda de espectro visível e no infravermelho. Na fotografia à radiação IV foi usada uma Câmara Nikon D3100 alterada, sem filtro *low pass*, com sensibilidade à radiação infravermelha, com objetiva AF-S DX Nikkor 18-105mm f/3.5-5.6G ED VR; Filtro Cokin 89B, filtro que bloqueia a transmissão do espectro visível permitindo apenas transmissão de informação na banda do infravermelho; lâmpadas de tungstênio com emissão na banda de espectro visível e no infravermelho. Na fotografia de fluorescência à radiação UV foi usada uma Câmara Nikon D3200 com objetiva AF-S Micro Nikkor 60mm f/2.8G ED e lâmpadas de Wood.

7. A. I. 1. 2. Estéreo microscopia

As observações microscópicas efetuadas e a consequente documentação fotográfica, foram obtidas com um estéreo microscópio Leica M205C, equipado com uma câmara fotográfica DFC295HD a diferentes ampliações (intervalo de ampliação 7.8x – 160x).

7. A. I. 1. 3. Reflectografia de Infravermelho (IRR)

Na reflectografia de infravermelho foi usada uma Câmara Osiris Infrared com objetiva macro 75mm f/4.5; Lâmpadas de tungstênio com emissão na banda de espectro visível e no infravermelho (Figura 1A).



Figura 1A. Exemplo da montagem do equipamento de reflectografia do infravermelho.

7. A. I. 2. Exames de Ponto

7. A. I. 2. 1. Microespectroscopia Raman (μ -RS)

A análise por μ -Raman de pigmentos foi efetuada num microscópio Raman HORIBA Xplora, com capacidade de ampliação até 100x e com um detetor acoplado de carga (CCD) (Figura 2A). Foram usados os lasers de comprimentos de onda de 632.8 nm (*red He – Ne laser line*) e 785.0 nm (*NIR laser*) para excitar as amostras e de modo a poder escolher o melhor espectro em termos de razão sinal/fluorescência de fundo. A calibração foi efetuada num cristal de silício com um pico Raman a 520 cm^{-1} . O feixe do laser foi focado nos grãos de amostra a analisar, com as lentes das objetivas de 50x e 100x. A potência do laser, na superfície das amostras, foi mantida $\leq 1.0\text{ mW}$ (632.8 nm) e $\leq 2.8\text{ mW}$ (785.0 nm), para impedir sobretudo a destruição das pinturas. Os espectros Raman foram obtidos em modo de varrimento, após 5 varrimentos, com tempos de aquisição entre 10 - 20s e resolução espectral de 2 cm^{-1} . De modo a conhecer a composição molecular dos pigmentos, que aparecem sob a forma de grãos de dimensões micrométricas numa matriz bastante complexa, foi usada uma análise sistemática ponto-a-ponto. Apesar de por vezes existir um forte fluorescência de fundo na maioria das pinturas, não foi efetuado nenhum ajuste nem suavização da linha de base.

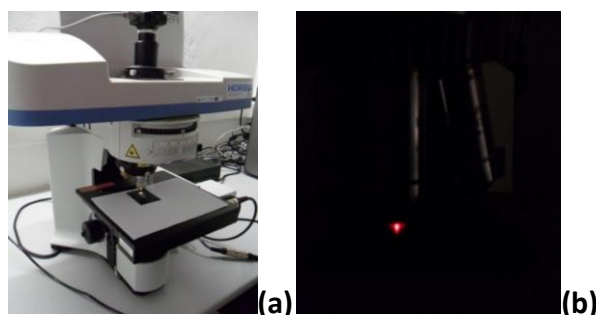


Figura 2A. Exemplo de uma análise por microscopia Raman, primeiro observa-se a área que vai ser analisada com a objetiva de 50x ou 100x (a), e durante a análise, com o laser ligado (b).

7. A. I. 2. 2. Microscopia de varrimento eletrónico acoplada à espectroscopia de energia dispersiva de raios X (SEM-EDS)

A análise dos vários materiais presentes nos retratos miniatura, tais como, o suporte de metal, os pigmentos e outros materiais, foi efetuada por um microscópio eletrónico de varrimento de vácuo variável HITACHI S3700N com um espectrómetro de

energia dispersiva de raios X acoplado (BRUKER Xflash 5010SDD), *in situ*, sem qualquer amostragem ou preparação (Figura 3A). As análises foram feitas a uma pressão variável (40 Pa) com uma voltagem de aceleração de 10-20 kV.



Figura 3A. Exemplo da análise de uma das miniaturas por SEM-EDS, sob duas perspectivas diferentes.

De modo a avaliar em que condições a camada pictórica destas pinturas podia suportar o ambiente de baixa pressão de vácuo/variável dentro da câmara de SEM, sem sofrer qualquer tipo de dano, decidiu-se iniciar a análise SEM com as miniaturas que têm retratos em estado avançado de degradação (ou seja, miniaturas ME11, ME461, e ME14). Usando um baixo vácuo de 40 Pa, uma voltagem de aceleração de 10-20 kV, e um tempo de exposição de até 90 minutos, foi possível verificar que a camada pictórica dessas miniaturas é suficientemente robusta, permanecendo fortemente ligada ao suporte de cobre. De facto, a inspeção visual sistemática de várias áreas selecionadas das pinturas (realizada por observação a olho nu, a microscopia ótica, ou SEM) não revelou qualquer alteração nas características físicas das camadas pictóricas. Com base nestes resultados e na forte possibilidade de que a influência prejudicial de microbolhas de ar, dentro ou sob a camada de tinta, é muito reduzida (devido à pequena quantidade de ar aí acumulado, uma vez que o volume da camada de tinta nas retratos é muito pequeno, a distribuição de microfissuras desenvolvidas ao longo da sua superfície é grande e o suporte tem uma natureza não porosa), a análise SEM-EDS de todas as miniaturas foi realizada utilizando o protocolo desenvolvido, sem exceder desnecessariamente o tempo útil de análise.

7. A. I. 2. 3. Microespectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (μ -FTIR)

Os dados μ -FTIR foram adquiridos *in situ* em algumas áreas das miniaturas, usando um microscópio FTIR Bruker HYPERION 3000 e operando em modo de refletância no intervalo $4000 - 650 \text{ cm}^{-1}$ (Figura 4A). O microscópio FTIR estava equipado com um detetor MCT (Telureto de mercúrio e cádmio) arrefecido com azoto líquido, uma objetiva de refletância total atenuada (ATR) (cristal de Ge) com um sensor de pressão interna e uma plataforma xy. Os espectros foram adquiridos com uma resolução espectral de 4 cm^{-1} , 64 scans e um tamanho de ponto de análise $\leq 80 \mu\text{m}$ (resolução espacial $> 2.5 \mu\text{m}$). O HYPERION é controlado pelo *software* OPUS.

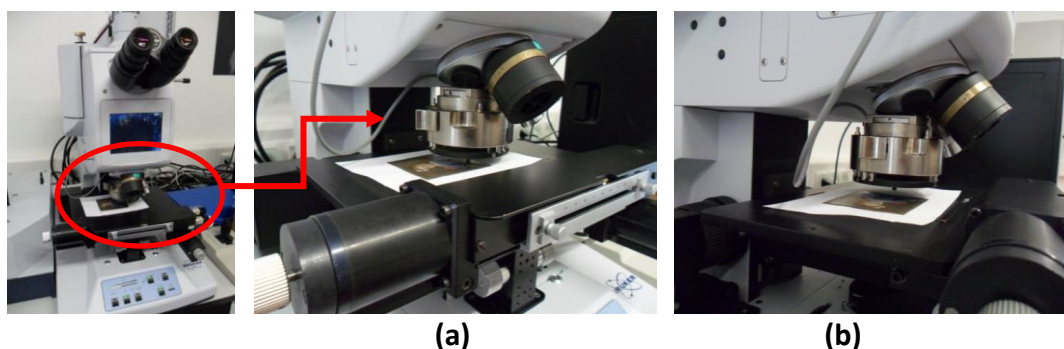


Figura 4A. Exemplo da análise de uma das miniaturas por μ -FTIR no modo ATR, (a) que se inicia com o cristal a mover-se primeiro no sentido descendente até haver um ligeiro contacto com a superfície da pintura e (b) após a análise, com o cristal a mover-se no sentido ascendente, a afastar-se da pintura.

De modo a avaliar o possível risco deste tipo de análise para a camada pictórica destas pinturas, após suportar a pressão exercida pelo cristal de germânio, decidiu-se iniciar a análise μ -FTIR-ATR pelas pinturas que têm retratos em estado avançado de degradação (ou seja, as miniaturas ME11, ME14 e ME461). Após a análise, e utilizando a menor pressão possível, observou-se uma ligeira marca em forma circular onde o cristal esteve em contacto com a superfície das peças, que só se pode observar a nível microscópico (ver Figura 5A). Tendo em consideração, por um lado, esta consequência resultante da análise e, por outro lado, toda a informação que se poderia obter através do uso desta técnica, acerca do material orgânico presente nestas miniaturas, decidiu-se proceder à análise exhaustiva de todos os retratos miniatura utilizando a μ -FTIR-ATR.

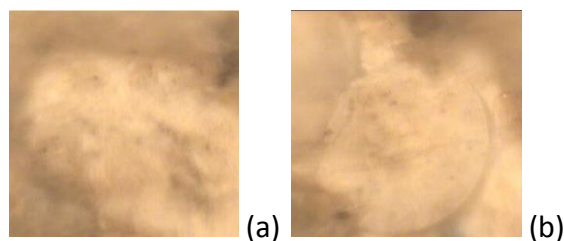


Figura 5A. Imagem de uma zona analisada (a) antes e (b) após a análise por μ -FTIR-ATR.

7. A. I. 2. 4. Fluorescência de raios X portátil (pXRF)

Os dados de XRF foram obtidos usando um equipamento portátil Bruker, o S1Tracer Portable XRF Analyzer III-SD, que se baseia na tecnologia da fluorescência de raios-X de energia dispersiva (ED-XRF) e que usa como fonte de excitação um tubo de raio-X de Rh. Neste estudo, foram usadas as seguintes condições: voltagem de aceleração de 40 kV, corrente de 12.5 μ A, tempo de acumulação de espectro de 120 s e filtro de Al e Ti (0.0254 mm em cada elemento).

As miniaturas foram colocadas cuidadosamente em cima da plataforma do analisador de amostras e após seleção das áreas a analisar (ver Figura 6A), as análises por pXRF foram efetuadas. O equipamento é controlado por computador através do programa S1PXRF. A atribuição dos elementos foi feita usando o programa Bruker Artax7.2.1.1 (assim como o programa S1PXRF).



Figura 6A. Exemplo da análise de uma das miniaturas (ME15) por pXRF.

7. A. I. 2. 5. Microdifração de raios X (μ -XRD)

A microdifração de raios X (μ -XRD) foi levada a cabo usando um difratômetro Bruker AXS D8 Discover equipado com uma fonte de radiação de Cu Ka (40 kV, 40 mA) e um detetor unidimensional de energia dispersiva Bruker LynxEye (Bruker AXS, Karlsruhe, Alemanha) (Figura 7A). Tal como nas análises por μ -Raman, μ -FTIR, pXRF e SEM-EDS, os difratogramas dos produtos de corrosão foram obtidos *in situ*, sem a

necessidade de qualquer preparação ou amostragem. Os padrões de difração foram adquiridos no intervalo $2\theta^{\circ}3-75$, com um passo de 0.05° e um tempo por passo de 1 s. A identificação das fases cristalinas presentes nas principais áreas corroídas foi realizada com o *software* V3.0 DIFFRAC.EVA (também da Bruker AXS) utilizando a base de dados *Crystallography Open Database* (COD) e base de dados de padrões ICDD-2 PDF de raios-X.



Figura 7A. Equipamento da μ -XRD.

7. A. I. 2. 6. Cromatografia líquida de elevada eficiência com detecção por diode-array e espectrometria de massa (LC-DAD-MS)

7. A. I. 2. 6. 1. Amostragem

Com a ajuda de um conservador-restaurador foi recolhida, usando um bisturi, uma microamostra do manto vermelho no lado reverso da miniatura ME23. Na Figura 8A é indicado o ponto de amostragem.



Figura 8A. Ponto de amostragem do manto vermelho no reverso da miniatura ME23.

7. A. I. 2. 6. 2. Preparação da Amostra

A microamostra a analisar foi extraída utilizando uma adaptação do método descrito por Wouters *et al.* (Wouters *et al.*, 2011) para a extração de corantes. A amostra ($< 200 \mu\text{g}$) foi extraída durante 4 h com $200 \mu\text{L}$ de uma solução 0.1% (v/v) de ácido fluorídrico (grau pureza 98%, Merck, Darmstadt, Alemanha), congelada em azoto

líquido e seca num liofilizador Telstar Lyoquest. Após a liofilização foi redissolvida em 100 μL de uma solução 50 % (v/v) de metanol (grau de pureza LC-MS gradiente, Merck, Darmstadt, Alemanha), centrifugada e o respetivo sobrenadante analisado por LC-DAD-MS.

7. A. I. 2. 6. 3. Método de Análise

As análises por LC-DAD-MS foram realizadas num espectrómetro de massa LCQ Fleet ThermoFinnigan equipado com uma fonte de ionização por *electrospray* e um analisador de massa *ion trap* (Figura 9A). As condições de análise de MS foram as seguintes: temperatura capilar de 300 ° C; voltagem da fonte 5,0 kV, corrente da fonte 100.0 μA e voltagem do capilar -7.0 V em modo negativo. Os analitos foram detetados em modo *full MS* e utilizados dois segmentos de dissociação induzida por colisão (CID): fragmentação da fonte de 10.0 V dos 0-12 min e de 30.0 V dos 12-30 min. O equipamento de espectrometria de massa estava acoplado a um sistema de HPLC com amostrador automático e a um detetor *diode array* (Surveyor ThermoFinnigan). A coluna utilizada foi uma coluna analítica de fase reversa Zorbax Eclipse XDB C₁₈ (*Narrow-Bore*, tamanho de partícula 3.5 μm e dimensões 150 mm x 2.1 mm). A separação cromatográfica foi realizada com a fase móvel a um fluxo de 0.2 mL min^{-1} , através da injeção de 20 μL de amostra. A fase móvel era composta por uma solução 0.1% (v/v) de ácido fórmico (grau de pureza 98%, Merck, Darmstadt, Alemanha) (solvente A) e acetonitrilo (grau de pureza LC-MS, Merck, Darmstadt, Alemanha) (solvente B) com o seguinte programa de eluição: gradiente linear de 0 a 63% de solvente B (0-14 min) e de 63 a 90% de solvente B (14-25 min); isocrático com 90% de solvente B (25-35 min). O perfil cromatográfico foi registado a 214, 280 e 490 nm, e os espectros de UV dos cromóforos presentes nas amostras foram obtidos no intervalo 200-500 nm.



Figura 9A. Equipamento LC-MS-DAD.

7. A. I. 2. 7. Pirólise seguida de cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massa (Py-GC-MS)

7. A. I. 2. 7. 1. Amostragem

Com a ajuda de um conservador-restaurador foram recolhidas, utilizando um bisturi, cinco microamostras de algumas das pinturas mais degradadas: ME11, ME14, ME21Frente e ME461Frente e Verso para serem analisadas por Py-GC-MS. Na Figura 10A são indicados os pontos de amostragem nos cinco retratos.

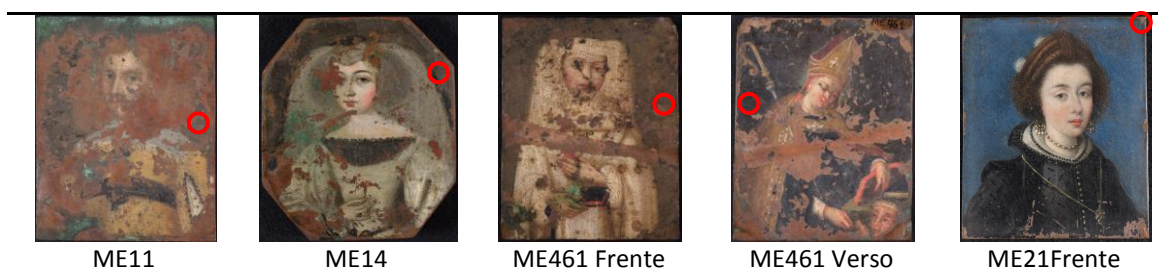


Figura 10A. Pontos de amostragem nas miniaturas: ME11, ME14, ME21Frente e ME461Frente e Verso.

7. A. I. 2. 7. 2. Preparação de Amostra

O método de preparação das microamostras é ilustrado na sequência de imagens da Figura 11A. As amostras (<math><200\ \mu\text{g}</math>) foram colocadas numa cápsula de aço inoxidável Eco de



Figura 11A. Preparação da amostra: (A) Colocação da micro-amostra na cápsula; (B) após adição do agente derivatizante, secagem durante 15 min num banho de areia; (C) injeção da amostra; (D) equipamento Py-GC-MS.

7. A. I. 2. 7. 3. Método de Análise

Nas análises por Py-GC-MS foi utilizado um sistema de pirólise Frontier Lab PY-3030D *double-shot* (Figura 11A). A interface de pirólise foi mantida a 280 °C. O pirolisador estava ligado a um sistema de GC Shimadzu GC2010 acoplado a um espectrômetro de massa GCMS-QP2010 Plus. A separação foi realizada numa coluna capilar Phenomenex Zebron ZB-5HT (comprimento 15 m, diâmetro interno 0.25 mm e 0.10 mm de espessura de filme), com gás de arraste hélio a um fluxo de 1.5 mL min⁻¹ e injetor no modo *splitless* à temperatura de 250 °C. O programa de temperatura do forno do GC foi o seguinte: temperatura inicial 40 °C durante 5 minutos, em seguida, rampa de temperatura até 300 °C a 5 °C/minuto, seguido de um período isotérmico de 3 minutos. A temperatura da fonte de iões foi fixada em 240 °C e a temperatura de interface foi mantida a 280 °C. Os espectros de massa foram obtidos entre 40 e 850 m/z. A identificação dos compostos foi realizada recorrendo ao *software* AMDIS, à biblioteca de espectros do NIST e à aplicação ESCAPE Excel® (gentilmente cedida pelo Doutor Michael Shilling, Getty Conservation Institute, Los Angeles).

7. A. I. 2. 8. Voltametria de micropartículas imobilizadas (VIM)

As determinações voltamétricas foram realizadas utilizando um Potenciostato/Galvanostato AUTOLAB PGSTAT 20 (EcoChemie), acoplado a um computador e controlado pelo programa GPES (*General Purpose Electrochemical System*), versão 4.9 (Figura 12A(A)).

O posto eletroquímico utilizado, no qual foram montados a célula eletroquímica e um sistema de três elétrodos, foi um aparelho da marca METROHM, modelo 663 VA Stand (Figura 12A(B)). Uma interface eletrónica IME 663 (Eco Chemie), ligada entre o posto eletroquímico e o potenciostato, permite o controlo do desarejamento e agitação da solução da célula (Figura 12A(C)). No caso de elétrodos sólidos, permite controlar a velocidade de rotação dos mesmos.

Todas as determinações eletroquímicas foram realizadas numa célula de vidro da marca METROHM, com a capacidade total de 25 mL, onde é introduzida a solução, um pequeno tubo para o seu desarejamento e o sistema de três elétrodos (eléctrodo de referência, auxiliar e de trabalho), que se liga ao potenciostato por um cabo eléctrico.

As determinações voltamétricas foram realizadas utilizando um eletrodo de referência Ag/AgCl da marca METROHM, com eletrólito interno de KCl 3M. O eletrodo foi montado num vaso que, contendo 5 mL de eletrólito de suporte, serviu de ponte salina, também da marca METROHM (Figura 13A(A)). O conjunto do eletrodo de referência e ponte salina foi montado no posto eletroquímico. O eletrodo auxiliar utilizado nas medições voltamétricas foi uma vareta de carbono vítreo, de 65 mm de comprimento e 2 mm de diâmetro, montada num suporte, ambos da marca METROHM (Figura 13A(B)).

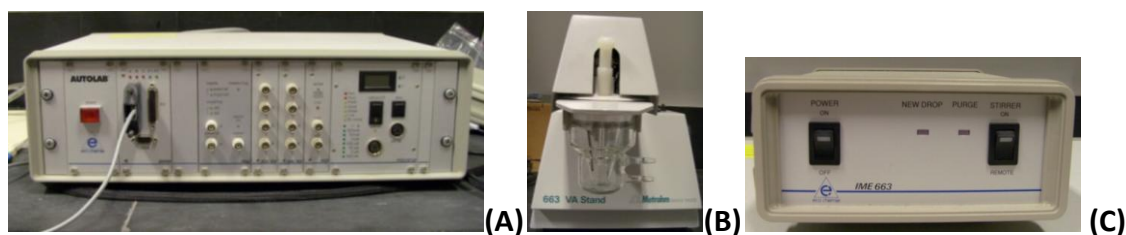


Figura 12A. Equipamento (A) Potenciostato/Galvanostato AUTOLAB PGSTAT 20; (B) Posto eletroquímico, modelo 663 VA Stand; (C) Interface IME 663.

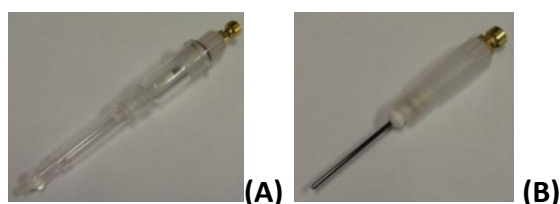


Figura 13A. (A) Conjunto do eletrodo de referência e ponte salina; (B) Eletrodo auxiliar.

7. A. I. 2. 8. 1. Eletrodo de trabalho de Carbono Vítreo Modificado com Nanotubos de Carbono

Uma parte significativa das determinações voltamétricas foi realizada utilizando um eletrodo de carbono vítreo (*Glassy Carbon Electrode*, GCE), de 52.5 mm de comprimento e 7 mm de diâmetro (diâmetro efetivo do disco de carbono vítreo: 2.0 ± 0.1 mm), da marca METROHM.

O eletrodo de carbono vítreo (GCE) foi utilizado como substrato eletrônico para preparar o eletrodo de nanotubos de carbono (CNTs). Para o efeito, colocou-se uma pequena quantidade da amostra sólida (vários produtos de corrosão de cobre) a analisar e de seguida colocou-se uma gota de 8 μ L de suspensão de nanotubos de

carbono de paredes múltiplas - dihexadecilhidrogenofosfato (MWCNTs-DHP), previamente preparada e deixou-se secar à temperatura ambiente (Figura 14A).

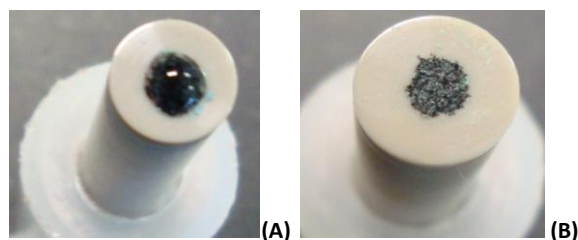


Figura 14A. Eléctrodo de carbono vítreo modificado com uma suspensão de MWCNTs-DHP (vista de topo) antes da secagem da gota (A) e após a secagem (B).

7. A. I. 2. 8. 2. Equipamento auxiliar

A água ultrapura utilizada na preparação das soluções aquosas foi obtida num sistema Simplicity® UV, Millipore Corp., France. A suspensão de nanotubos de carbono de paredes múltiplas – dihexadecilhidrogenofosfato (MWCNTs-DHP) foi homogeneizada num banho de ultra-sons Transsonic T660/H Elma®.

7. A. I. 2. 8. 3. Materiais e Reagentes

As características, grau de pureza e os fabricantes dos materiais e reagentes utilizados nesta parte do trabalho são apresentados nas Tabelas 1A e 2A, respetivamente.

Tabela 1A. Características e fabricantes dos materiais utilizados.

Material	Características	Fabricante
MWCNTs (nanotubos de carbono de paredes múltiplas)	> 95%, O.D. × I.D. × comprimento: 7 - 15 nm × 3 - 6 nm × 0.5 – 200 µm	Sigma-Aldrich (Steinheim, Alemanha)

Tabela 2A. Grau de pureza e fabricantes dos reagentes utilizados.

Reagente	Grau de pureza	Fabricante
Dihidrogenofosfato de potássio	p.a	Merck(Darmstadt, Alemanha)
Hidrogenofosfato de sódio	p.a	Merck(Darmstadt, Alemanha)
Acetato de sódio	p.a	Merck(Darmstadt, Alemanha)
Ácido acético glacial	99.7%	PanreacQuímica S.A® (Barcelona, Espanha)
DHP (dihexadecilhidrogenofosfato)	97%	Sigma-Aldrich (Steinheim, Alemanha)
Cobre metálico	p.a	Merck(Darmstadt, Alemanha)
Cuprite	p.a	Merck(Darmstadt, Alemanha)
Tenorite	p.a	Merck(Darmstadt, Alemanha)
Hidróxido de cobre (II)	p.a	Merck(Darmstadt, Alemanha)
Carbonato de cobre	p.a	Merck(Darmstadt, Alemanha)
Azurite	----	Kremer Pigmente GmbH & Co. KG
Malaquite	----	Kremer Pigmente GmbH & Co. KG
Nantoquite	p.a	Sigma-Aldrich (Steinheim, Alemanha)
Atacamite	----	Preparado em laboratório
Eriocalcite	p.a	Sigma-Aldrich (Steinheim, Alemanha)
Calcantite	p.a	Sigma-Aldrich (Steinheim, Alemanha)
Brocantite	----	Preparado em laboratório
Acetato de cobre - verdigris	----	Kremer Pigmente GmbH & Co. KG
Acetato de cobre monohidratado	p.a	Sigma-Aldrich (Steinheim, Alemanha)
Formatos de cobre	----	Preparado em laboratório

7. A. I. 2. 8. 4. Preparação de Soluções

O tampão fosfato 0.1M pH7 foi preparado dissolvendo 2.0873 g de dihidrogenofosfato de potássio e 1.7198 g de hidrogenofosfato de sódio em água Milli-Q, ajustando o volume final num balão volumétrico de 250 mL.

O tampão acetato 0.1M pH 4.7 foi preparado dissolvendo 0.6804 g de acetato de sódio e 0.286 mL de ácido acético glacial em água, ajustando o volume final num balão volumétrico de 100 mL.

O tampão amónio 0.1M pH11 foi preparado dissolvendo 0.4 mL de amónia e 0.7 mL de ácido clorídrico em água, ajustando o volume final num balão volumétrico de 100 mL.

7. A. I. 2. 8. 5. Preparação da Suspensão de Nanotubos de Carbono de Paredes Múltiplas

A suspensão de nanotubos de carbono de paredes múltiplas-dihexadecilhidrogenofosfato (MWCNTs-DHP) foi preparada dissolvendo 1 mg de MWCNTs e 1 mg de DHP (armazenado a -20°C) em 1 mL de água. De seguida, a

suspensão resultante foi colocada num banho de ultra-sons durante 45 minutos. Antes da colocação da gota de suspensão, no eletrodo de carbono vítreo (GCE), a suspensão de MWCNTs-DHP foi sempre submetida a homogeneização no banho de ultra-sons, durante 15 minutos. A superfície do GCE foi previamente polida e limpa.

7. A. I. 2. 8. 6. Medições Voltamétricas

Todas as determinações voltamétricas foram realizadas de acordo com o seguinte procedimento experimental. Foram colocados 15 mL de eletrólito de suporte na célula eletroquímica. Após o acondicionamento da célula, do eletrodo auxiliar e do eletrodo de referência montado na ponte salina, no posto eletroquímico, procedeu-se ao desarejamento da solução em estudo com azoto purificado (tipo C-50 da marca Gasin, com pureza de 99.995% e $O_2 < 4\text{ppm}$) durante 15 minutos. Durante o resto da operação manteve-se uma atmosfera de azoto sobre a solução, impedindo assim que o oxigénio dissolvido interfira, quer por poder ser reduzido eletroquimicamente quer pelo poder oxidante que pode ter no sistema em estudo.

No decorrer deste trabalho foi utilizado um tipo de eletrodo de trabalho: o eletrodo de carbono vítreo modificado com um filme de MWCNTs-DHP (MWCNTs-DHP/GCE).

No caso do MWCNTs-DHP/GCE, após o polimento da superfície do GCE com alumina, lavagem com água ultra-pura e cuidadosa secagem, colocou-se uma pequena quantidade do sólido a analisar com a ajuda de uma pequena espátula e de seguida com a ajuda de uma micropipeta colocou-se a gota de suspensão de MWCNTs-DHP sobre a sua superfície, deixando-se evaporar à temperatura ambiente durante 3 horas.

Todo o material de vidro, incluindo a célula, foi cuidadosamente lavado no final de cada experiência, por enxaguamento em água. Para fazer a caracterização eletroquímica dos produtos de corrosão do cobre foi utilizada a técnica voltamétrica: voltametria cíclica (CV). As condições instrumentais utilizadas encontram-se descritas resumidamente na Tabela 3A.

Tabela 3A. Condições experimentais utilizadas na voltametria cíclica (CV, escada).

Parâmetro	Valor ou gama de valores
Tempo de equilíbrio (s)	1
Potencial de equilíbrio (V)	0.800
Potencial inicial (V)	0.800
Potencial de 1ª inversão (V)	-1.400
Potencial final (V)	0.800
Degrau de potencial (mV)	2.44
Velocidade de varrimento (mV s^{-1})	10

7. A. II. Registo Fotográfico

7. A. II. 1. Retratos miniatura do século XVII

7. A. II. 1. 1. Retrato miniatura ME7



(A)



(B)



(C)



(D)



(E)

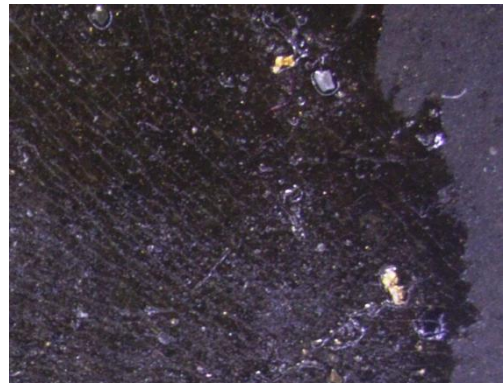
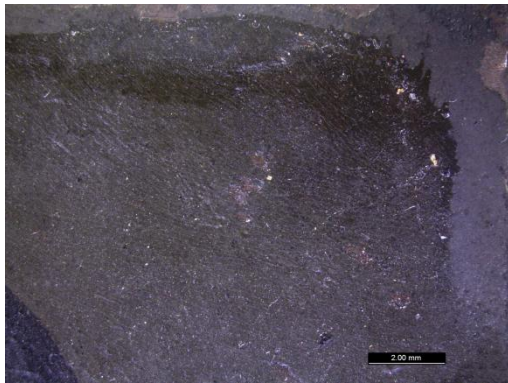


(F)

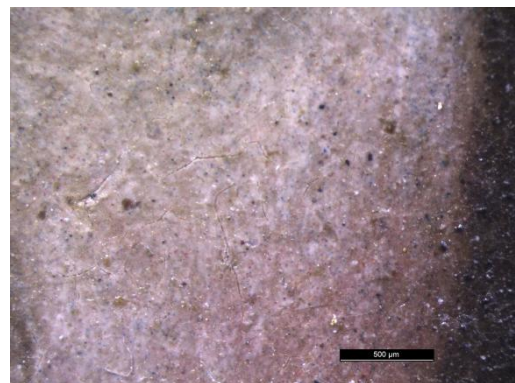
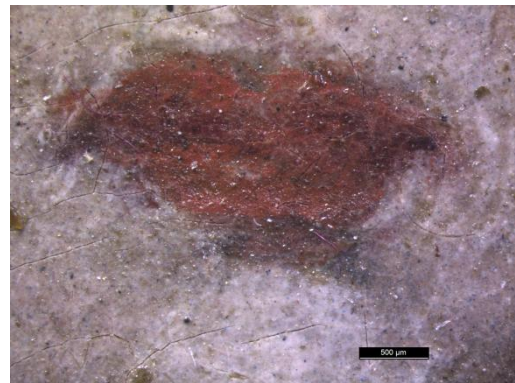
Figura 15A. Fotografia com luz visível frente (A) e verso (B); (C) Fotografia com luz rasante; (D) Fotografia com luz ultravioleta; (E) Fotografia com filtro IV e (F) Reflectografia do IV do retrato ME7.

Tabela4A. Imagens recolhidas com estéreo microscópio, a diferentes ampliações (intervalo de ampliação 7.8× – 160×), do retrato ME7.

ME7 – Retrato de dama

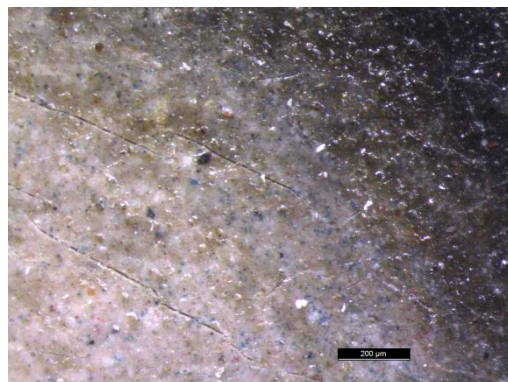
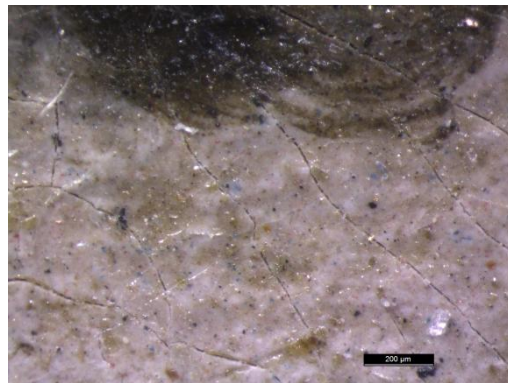
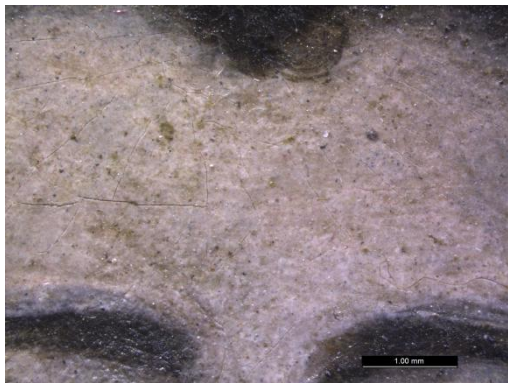


Partículas de ouro no fundo



bochecha

Tabela 4A / ME7 (continuação)



Carnação testa

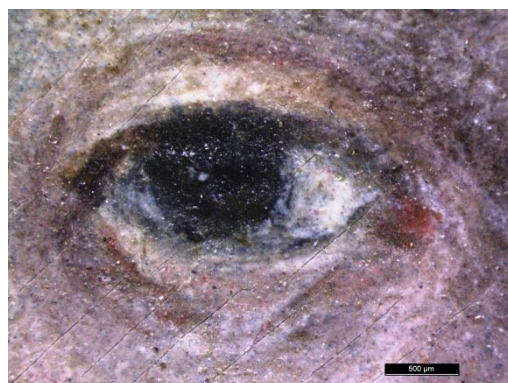
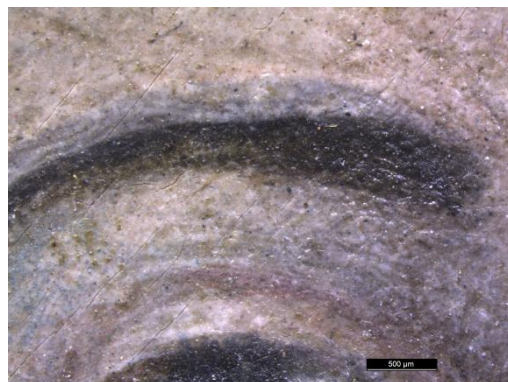
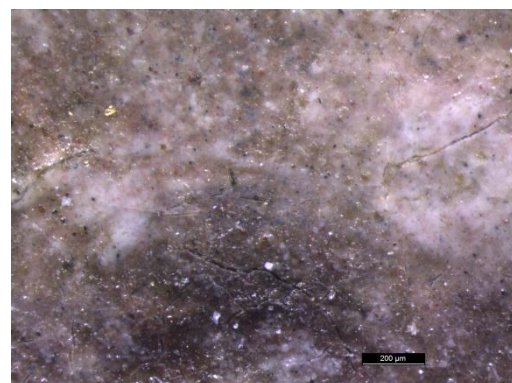
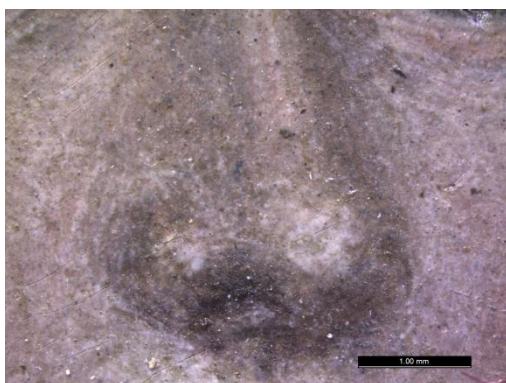
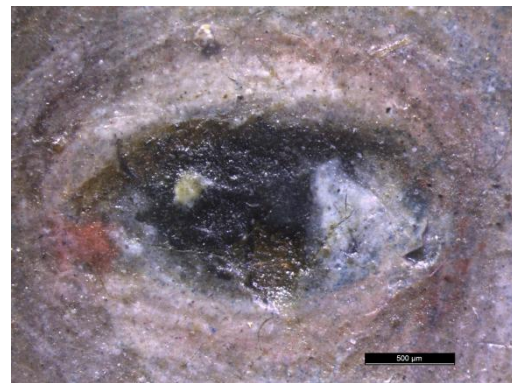
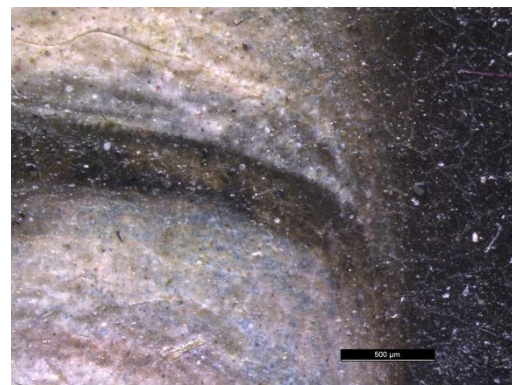
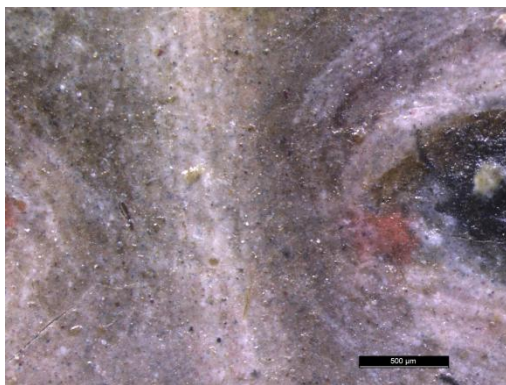
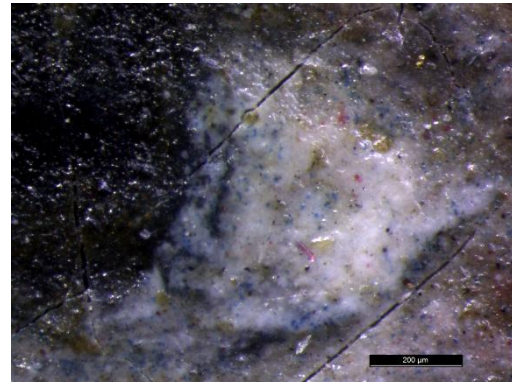
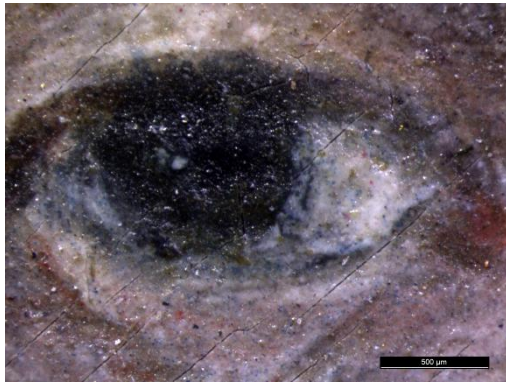


Tabela 4A / ME7 (continuação)



nariz

Tabela 4A / ME7 (continuação)

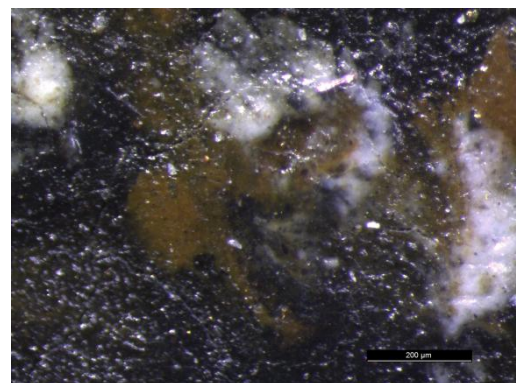
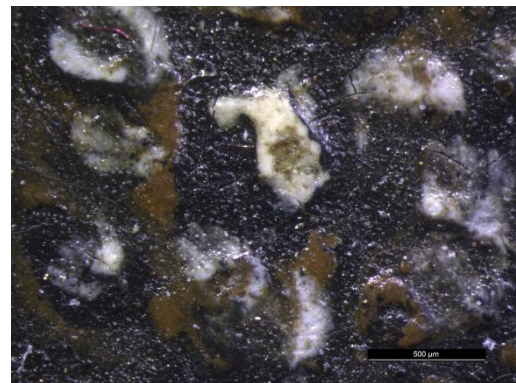
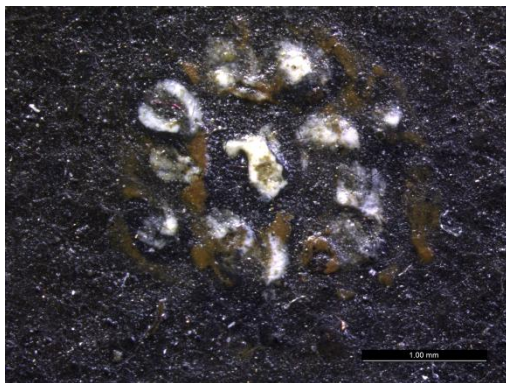
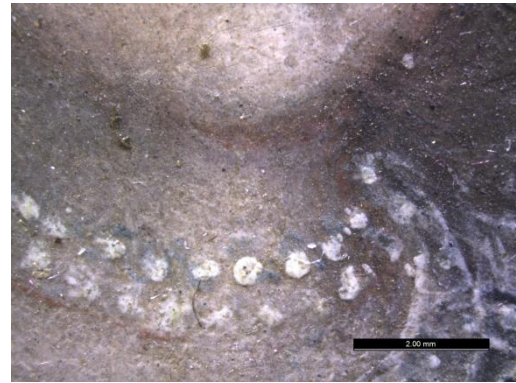
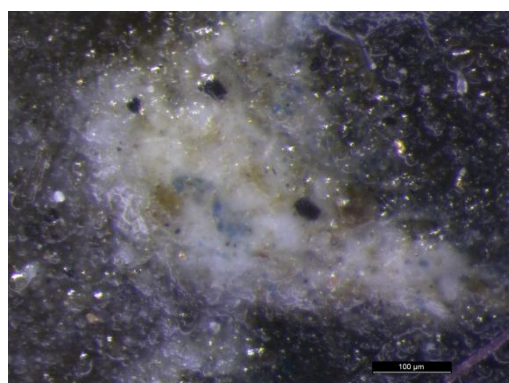
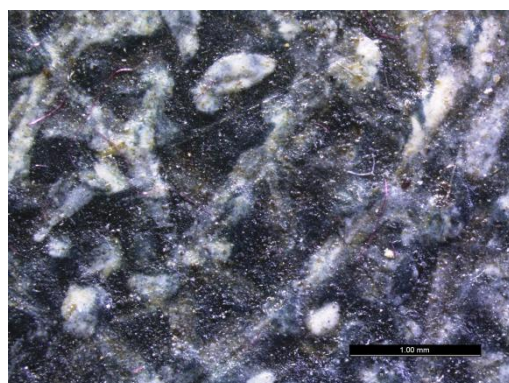
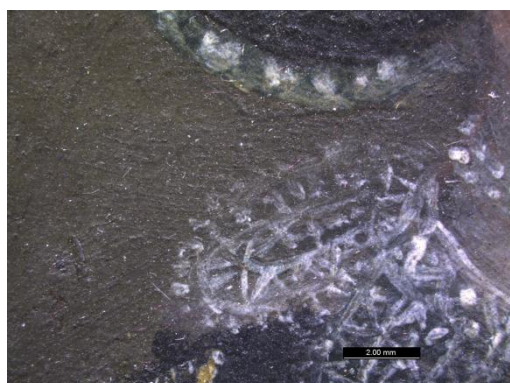
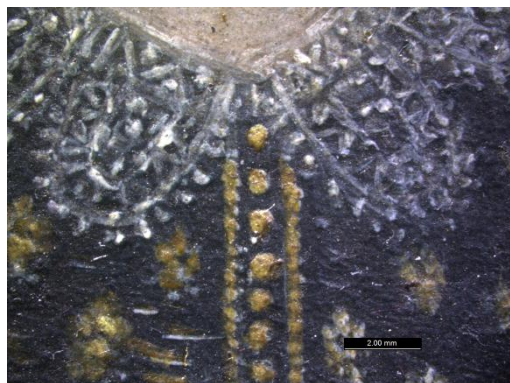
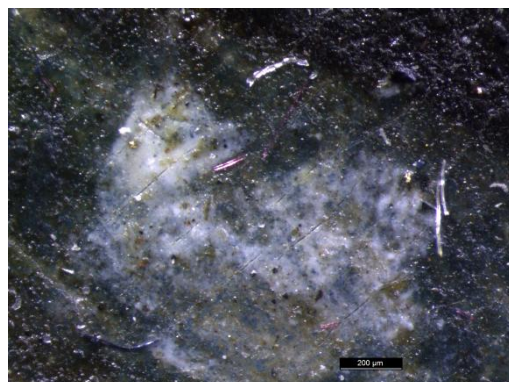


Tabela 4A / ME7 (continuação)

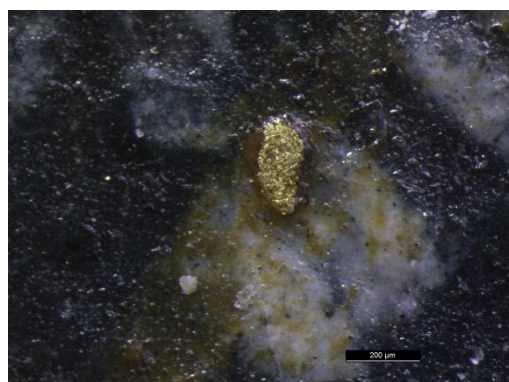
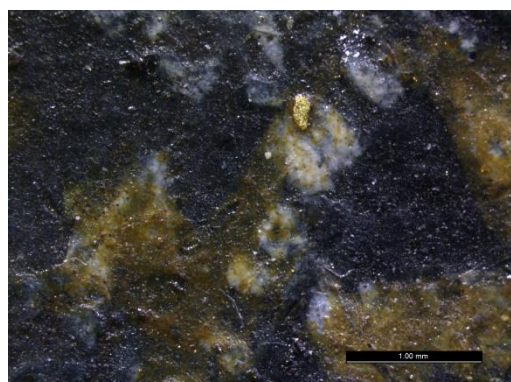
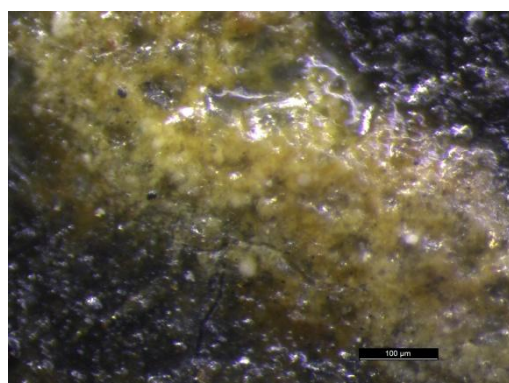
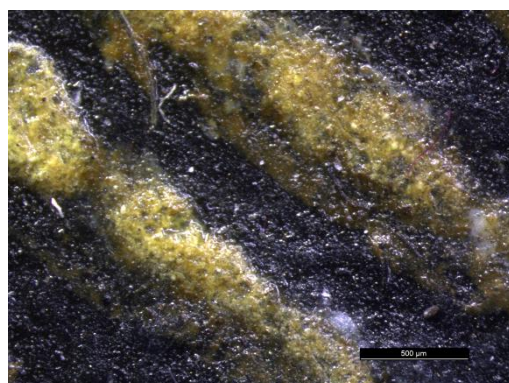
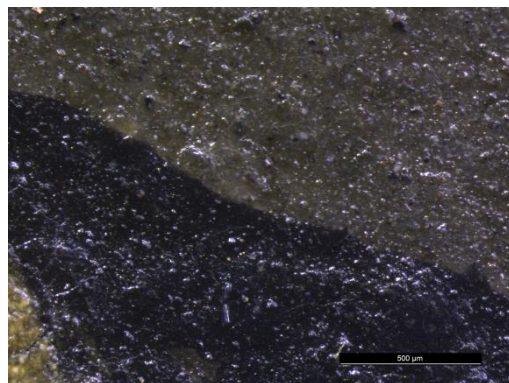
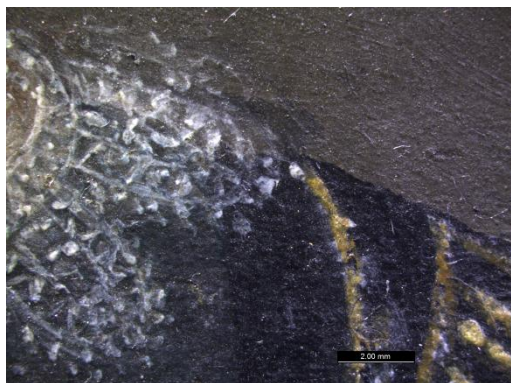


Pormenor do rendilhado da gola branca



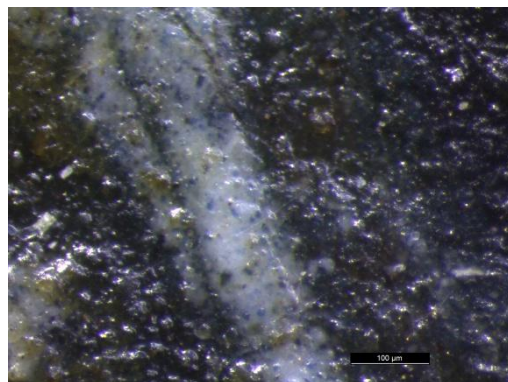
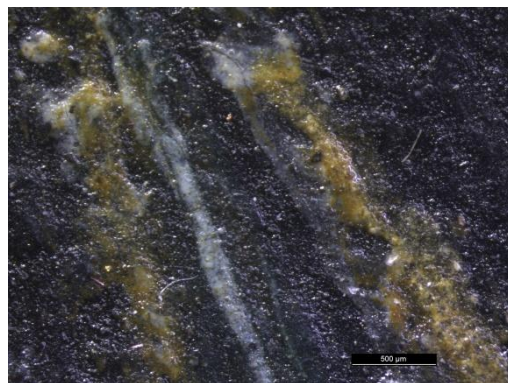
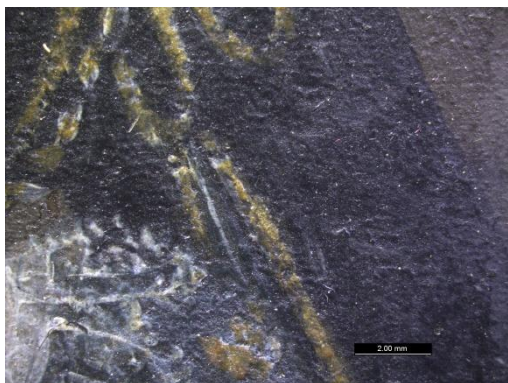
Partículas douradas na gola branca do vestido

Tabela 4A / ME7 (continuação)



Partículas douradas no bordado amarelo

Tabela 4A / ME7 (continuação)



Pormenor da mão: a zona para pintar a mão foi reservada, foi delineada.

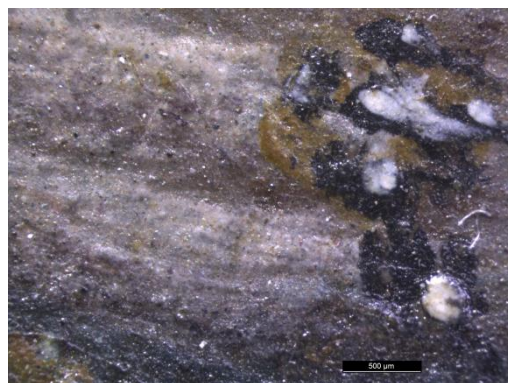
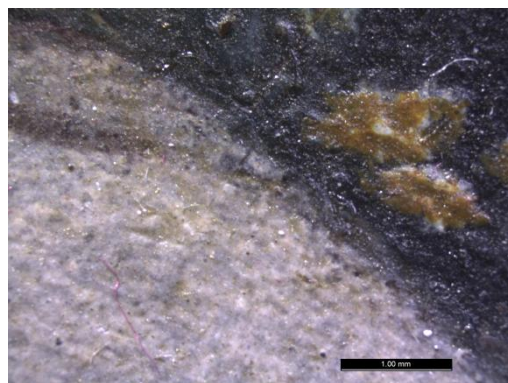
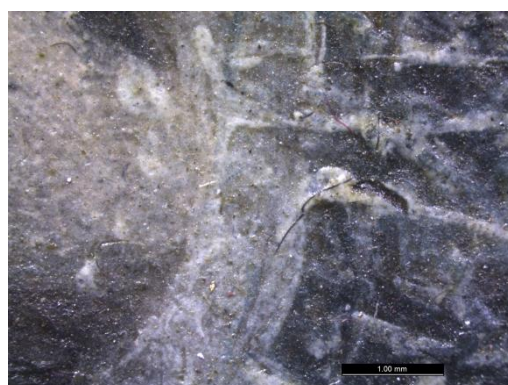
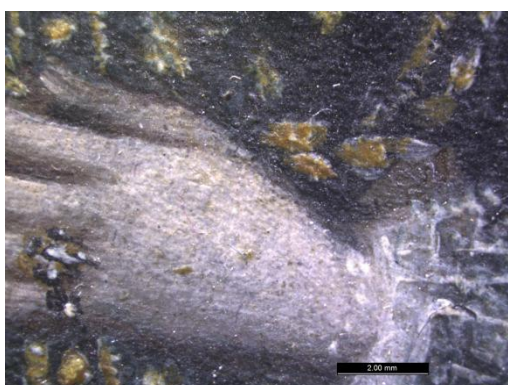
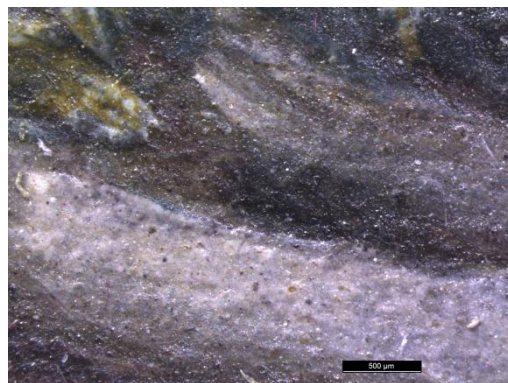
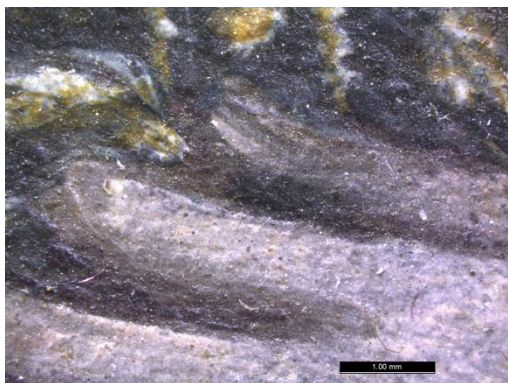


Tabela 4A / ME7 (continuação)



7. A. II. 1. 2. Retrato miniatura ME8

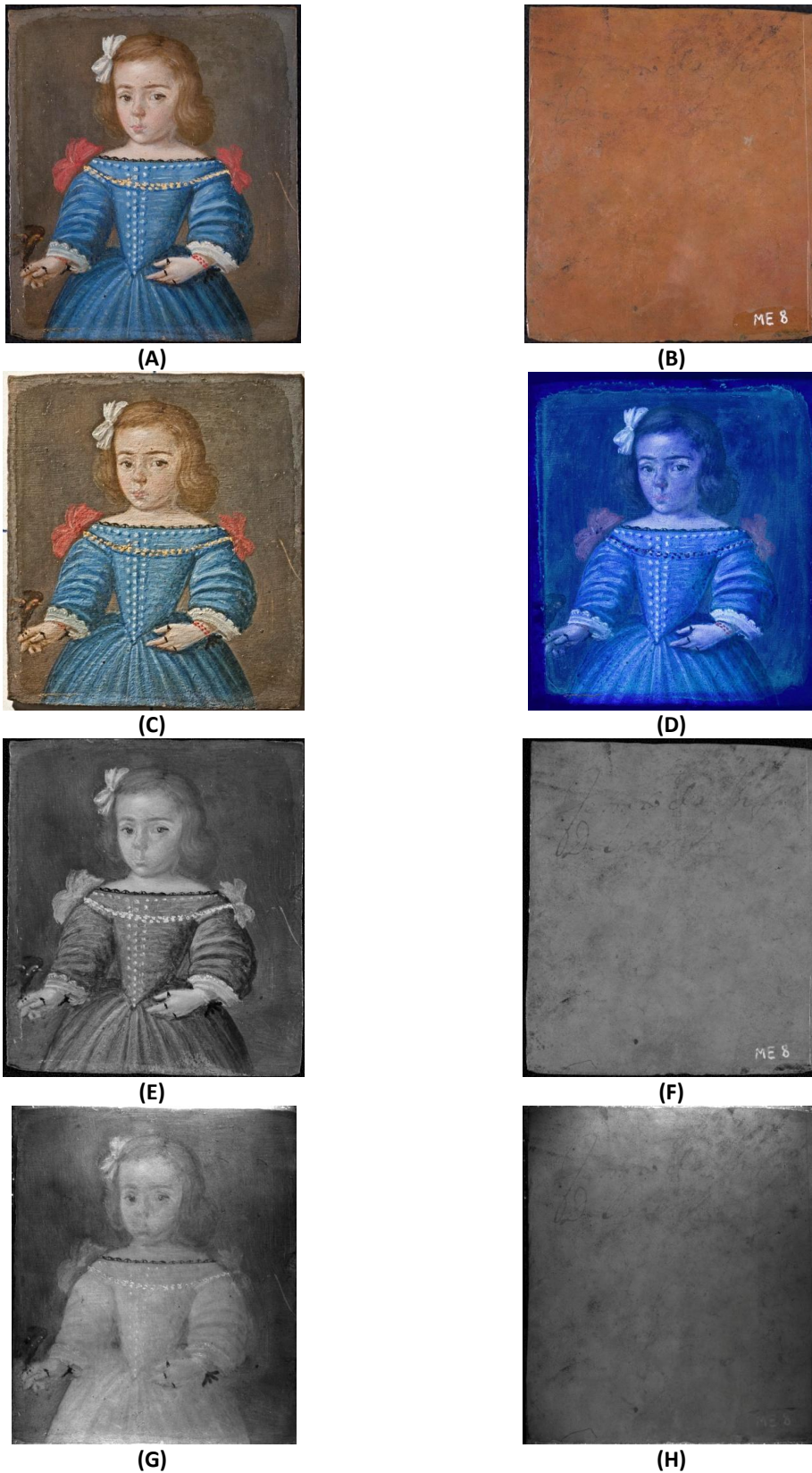


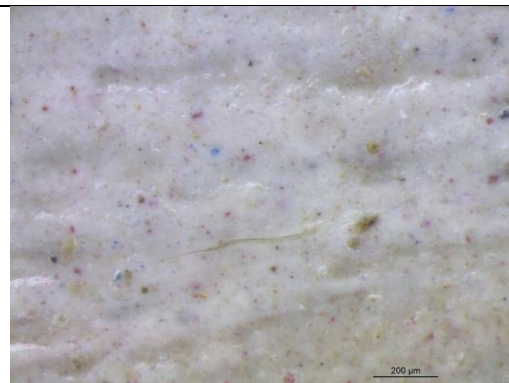
Figura 16A. Fotografia com luz visível frente (A) e verso (B); (C) Fotografia com luz Rasante; (D) Fotografia com luz Ultravioleta; (E) e (F) Fotografia com filtro IV; (G) e (H) Reflectografia do IV do retrato ME8.

Tabela 5A. Imagens recolhidas com estéreo microscópio, a diferentes ampliações (intervalo de ampliação 7.8× – 160×), do retrato ME8.

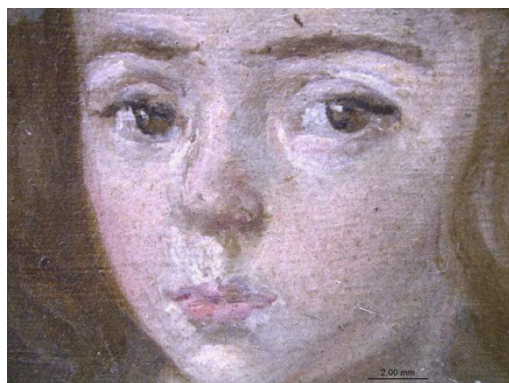
ME8 – Retrato de D. Joana de Bragança



Partícula de ouro no fundo castanho

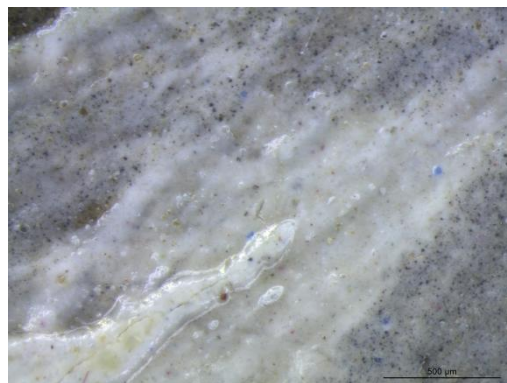


Zona do empastamento de tinta na carnação testa

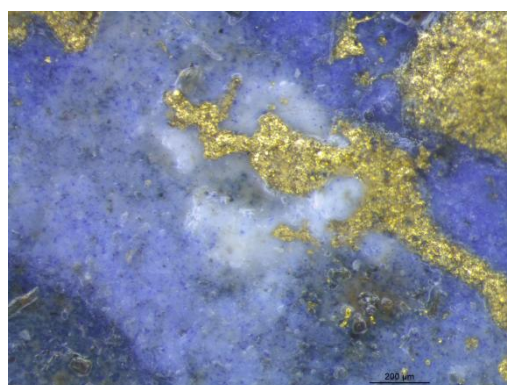
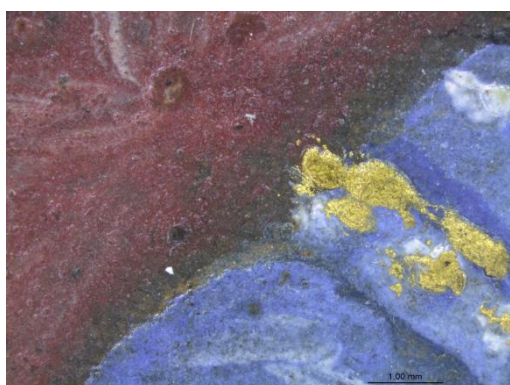


Pormenor da face: olhos, boca

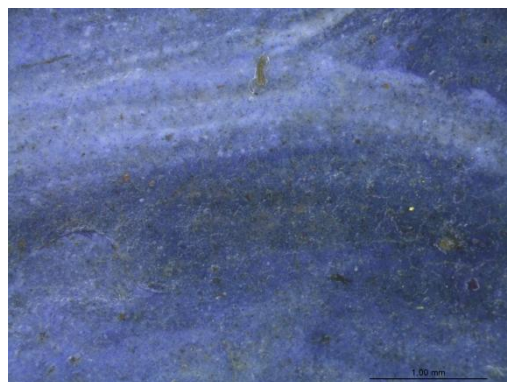
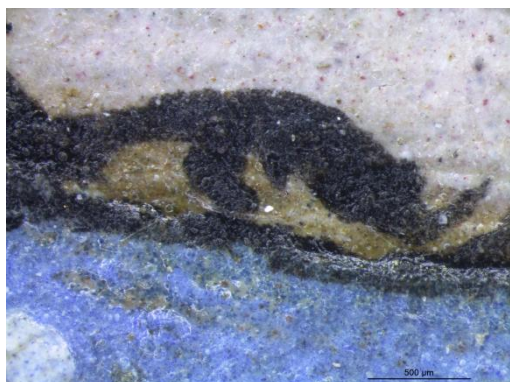
Tabela 5A / ME8 (continuação)



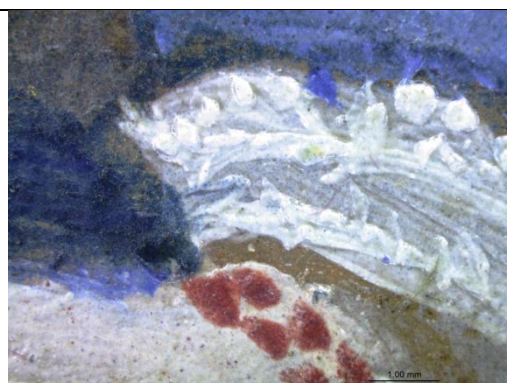
Laço branco do cabelo



Bordado dourado vestido



Zona reservada para pintar a mão



Pormenor das pinceladas do punho e vestido por cima do fundo

Tabela 5A / ME8 (continuação)



Pormenor do pássaro na mão

7. A. II. 1. 3. Retrato miniatura ME11



(A)



(B)



(C)



(D)



(E)

Figura 17A. Fotografia com luz visível frente (A) e verso (B); (C) e (D) Fotografia com luz Rasante; (E) Fotografia com luz Ultravioleta do retrato ME11.

Tabela 6A. Imagens recolhidas com estéreo microscópio, a diferentes ampliações (intervalo de ampliação 7.8× – 160×), do retrato ME11.

ME11 – Retrato de homem

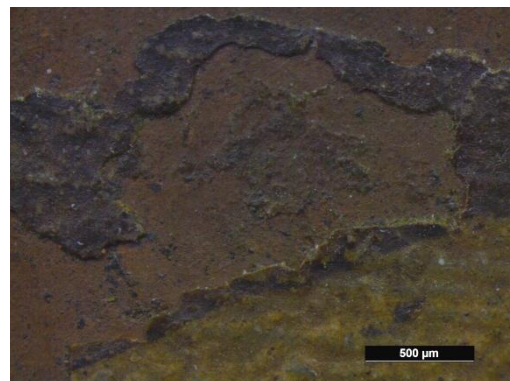
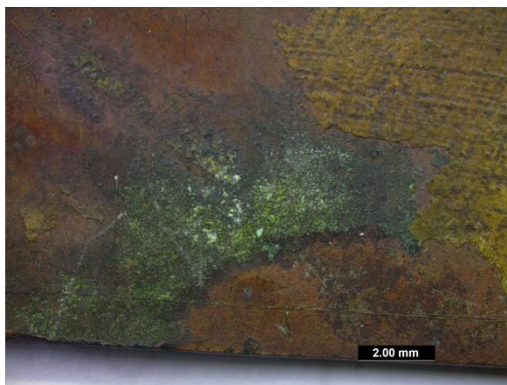
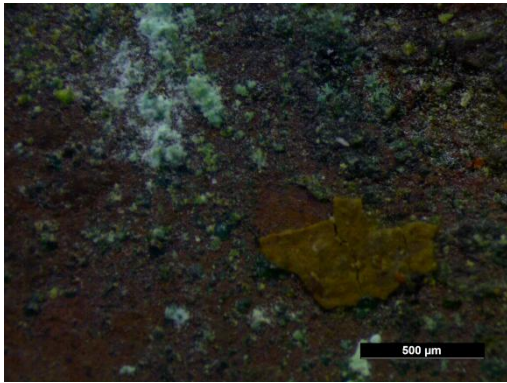


Tabela 6A / ME11 (continuação)



ME11 Verso

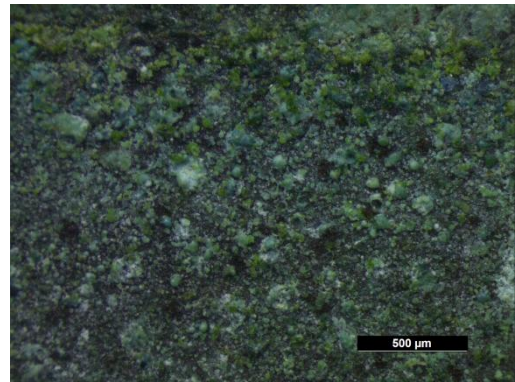
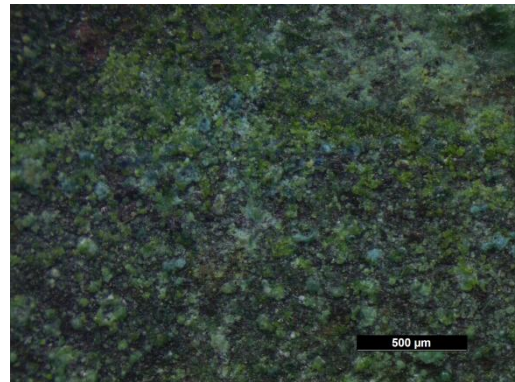


Tabela 6A / ME11Verso (continuação)

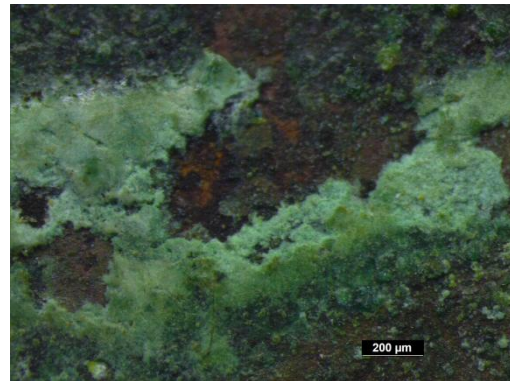
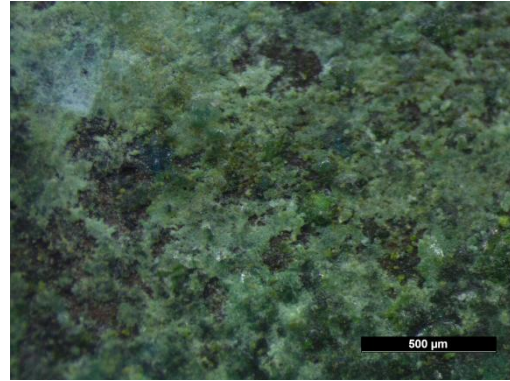
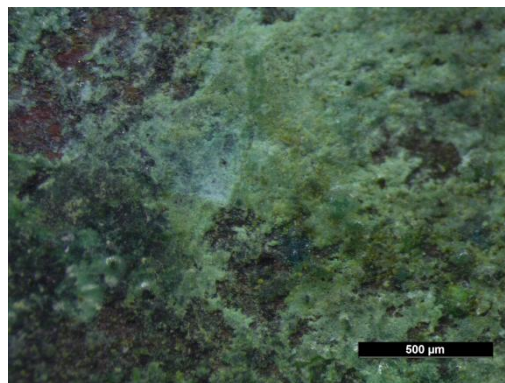


Tabela 6A / ME11Verso (continuação)



7. A. II. 1. 4. Retratos miniatura ME20

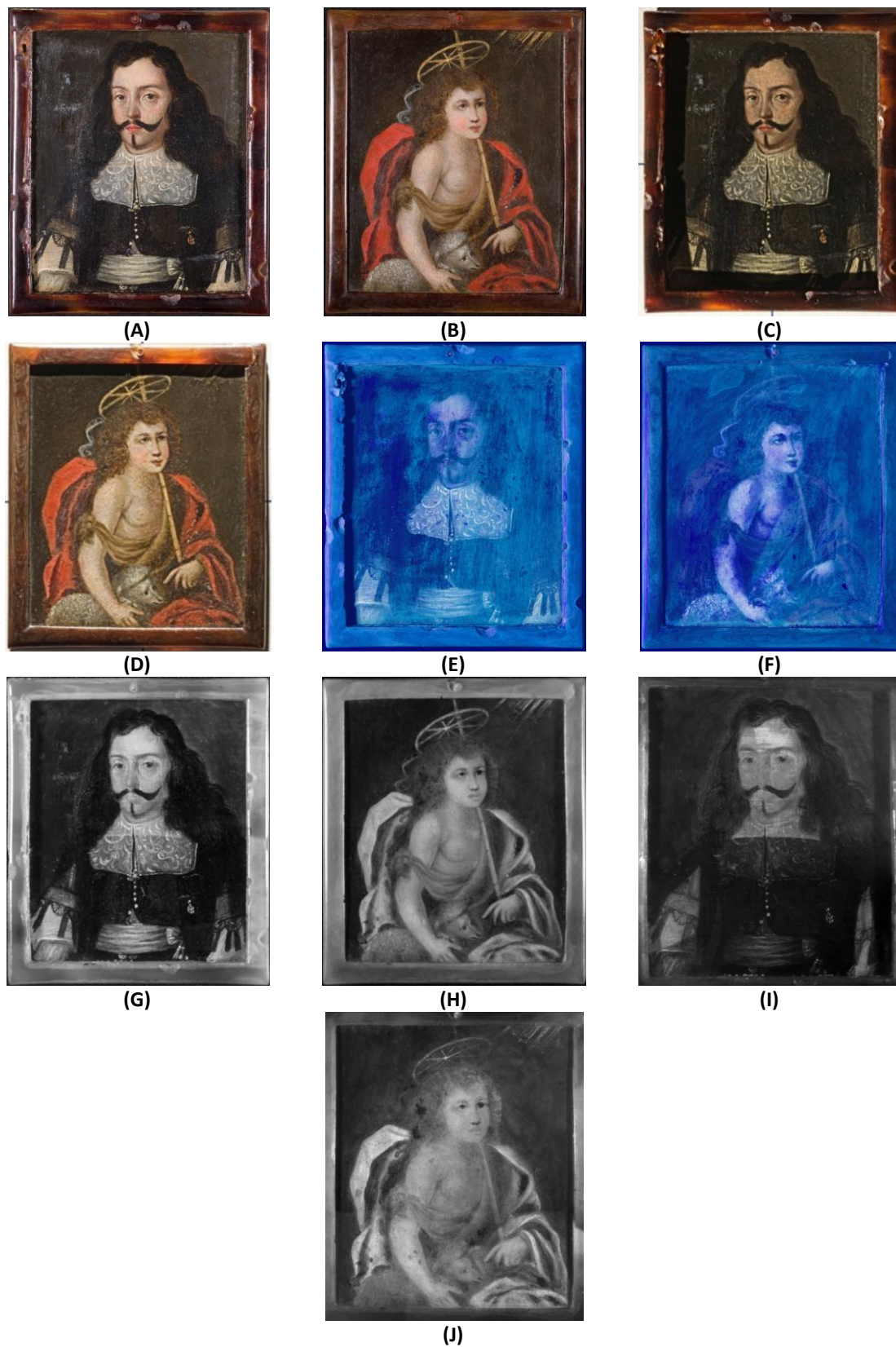
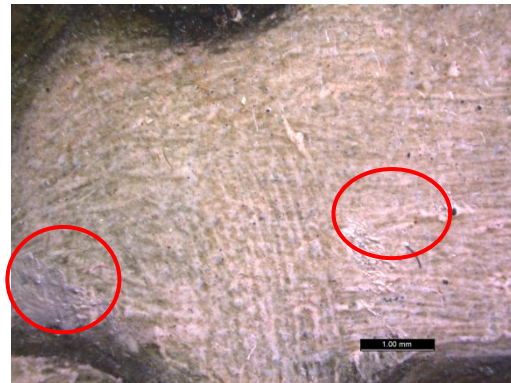
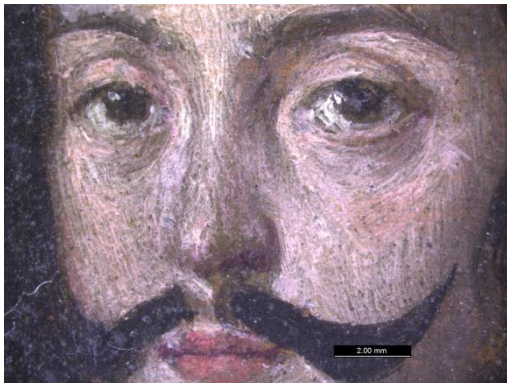


Figura 18A. Fotografia com luz visível frente (A) e verso (B); (C) e (D) Fotografia com luz rasante; (E) e (F) Fotografia com luz ultravioleta; (G) e (H) Fotografia com filtro IV; (I) e (J) Reflectografia do IV do retrato ME20.

Tabela 7A. Imagens recolhidas com estéreo microscópio, a diferentes ampliações (intervalo de ampliação 7.8× – 160×), dos dois retratos ME20.

ME20 – Retrato de D. João IV



Várias zonas de retoque

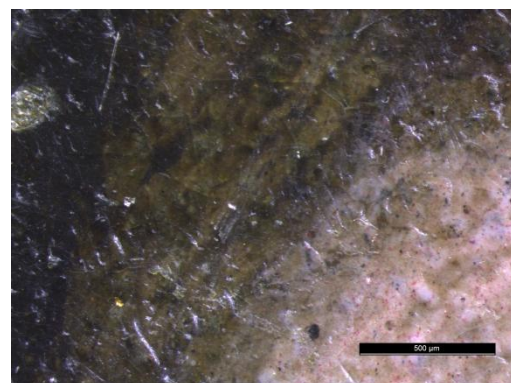
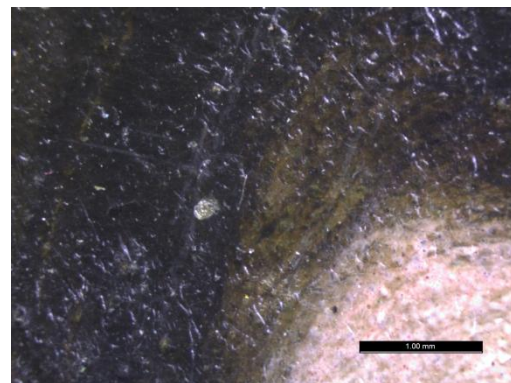
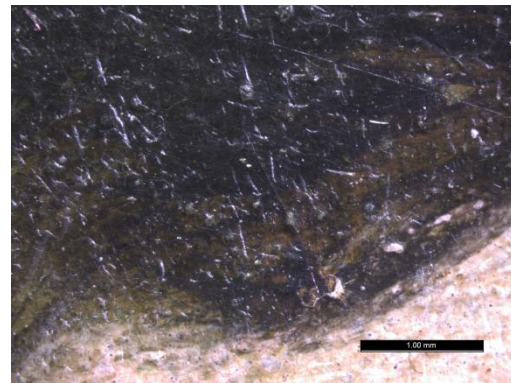
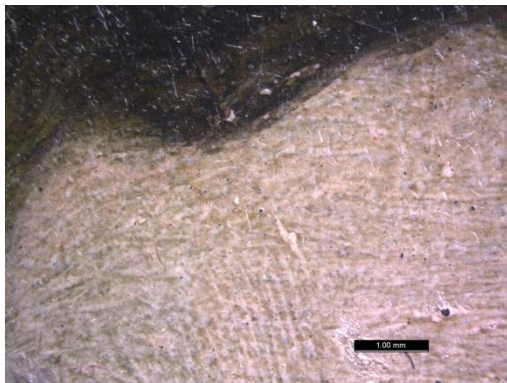
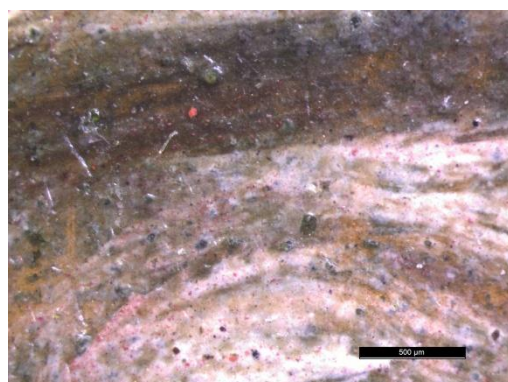
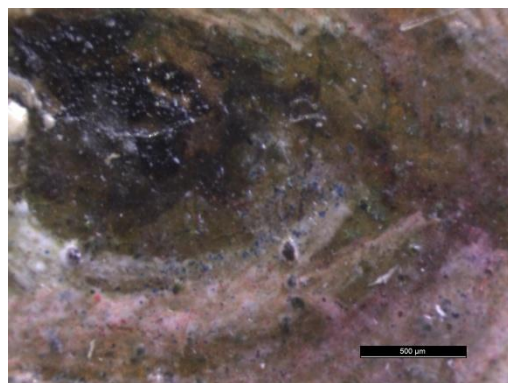
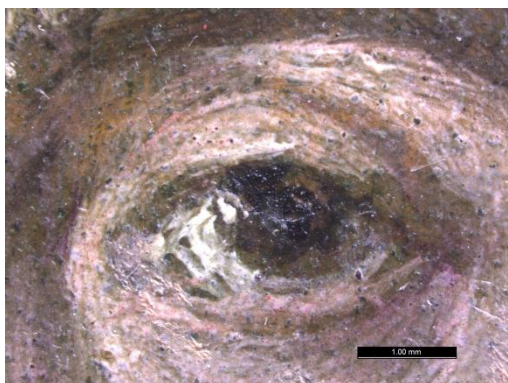
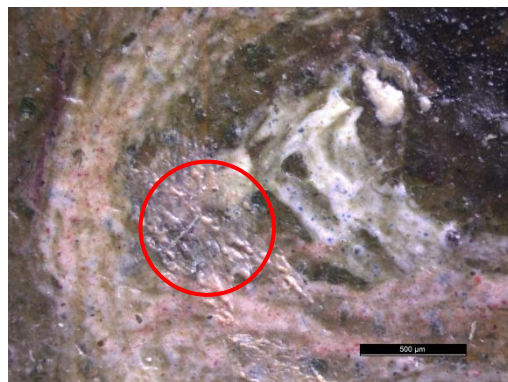
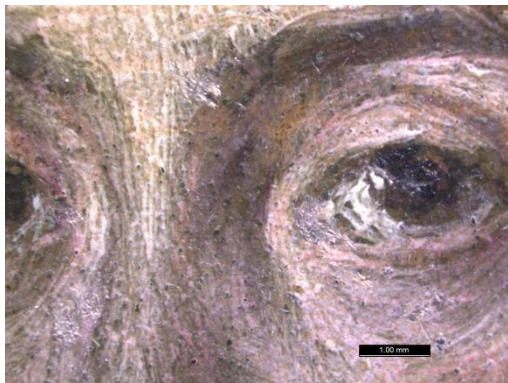
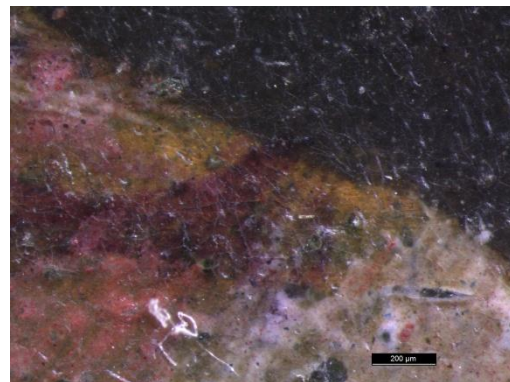
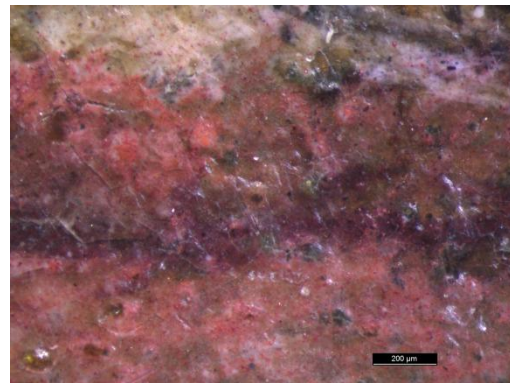
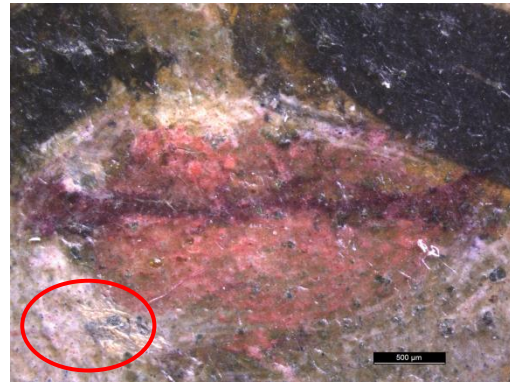
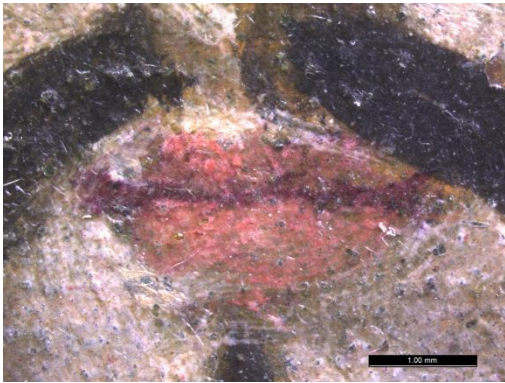


Tabela 7A / ME20 - D. João IV (continuação)



Sobrancelha

Tabela 7A / ME20 - D. João IV (continuação)



Canto da boca

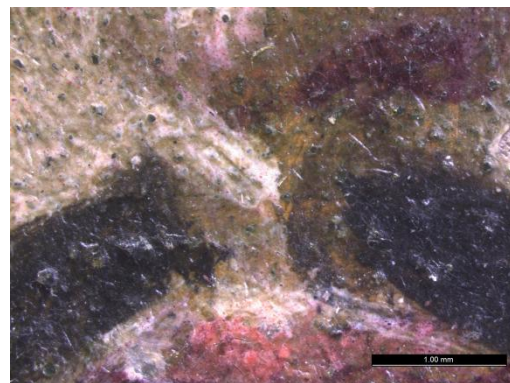
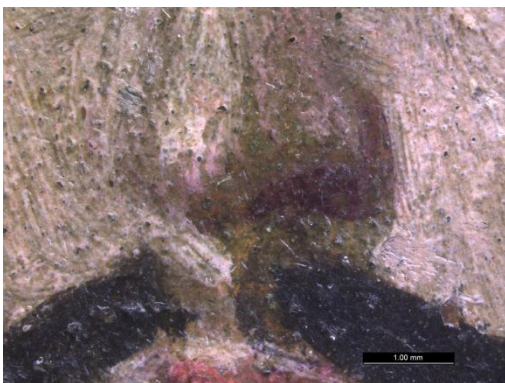
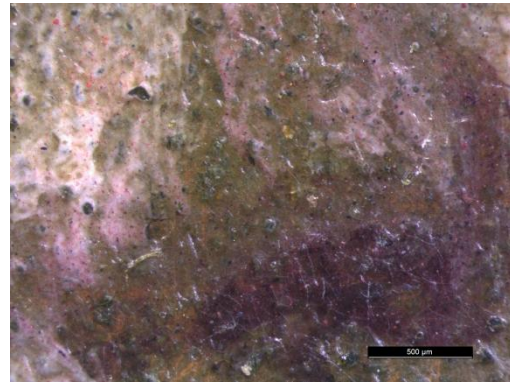
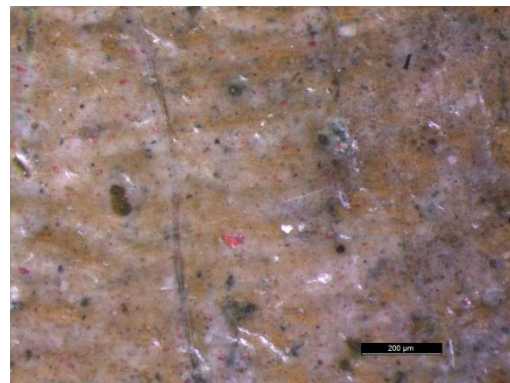
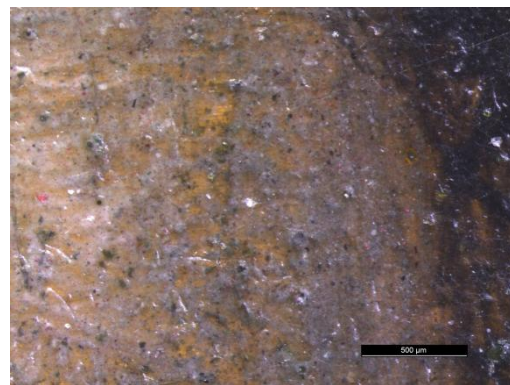
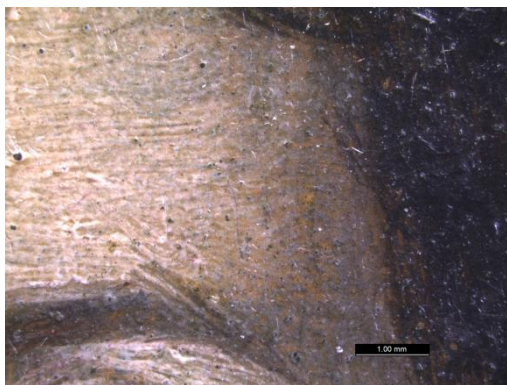


Tabela 7A / ME20 - D. João IV (continuação)



narina



camada de carnação muito fina na zona da testa
podendo observar-se o tom alaranjado do suporte
de cobre

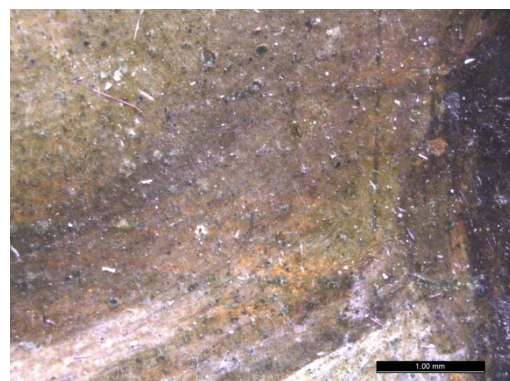
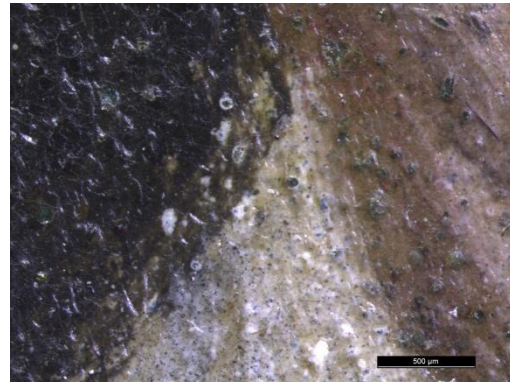
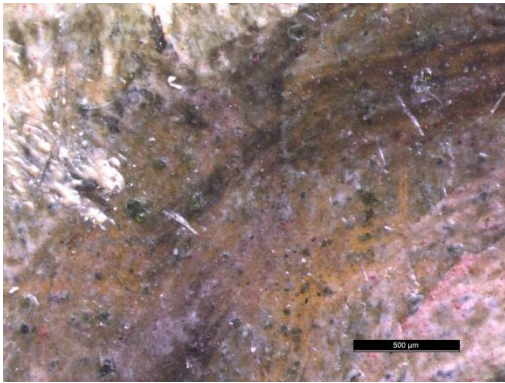
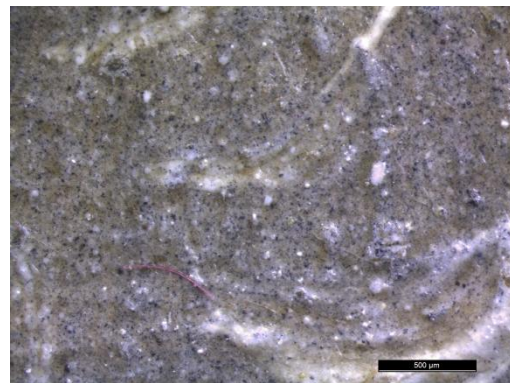
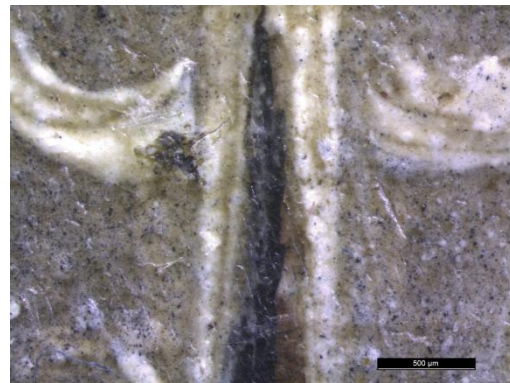


Tabela 7A / ME20 - D. João IV (continuação)



Camada de carnação muito fina na zona do pescoço



Pormenor do rendilhado da gola



Retoque

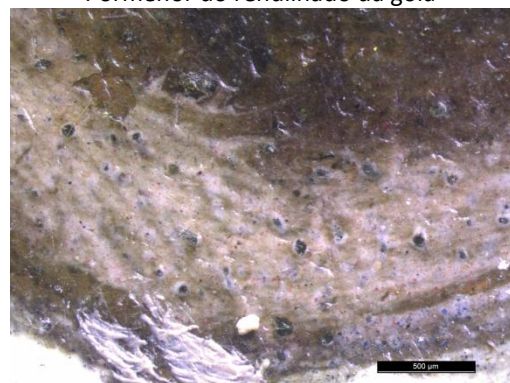


Tabela 7A / ME20 - D. João IV (continuação)

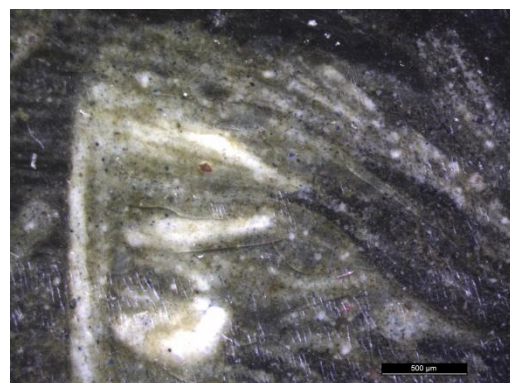
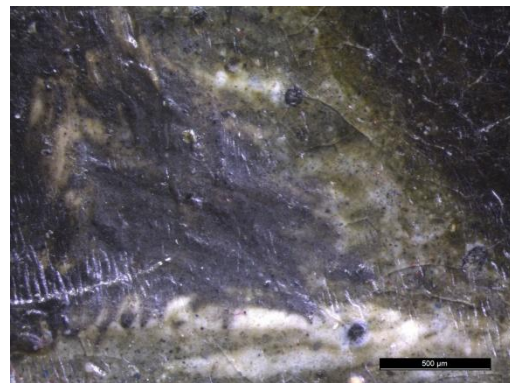
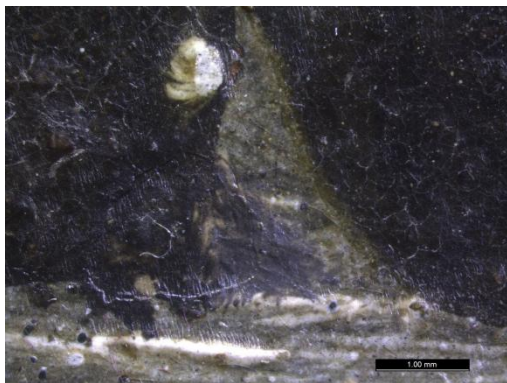
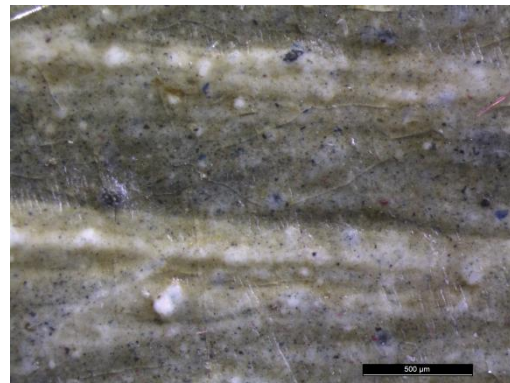
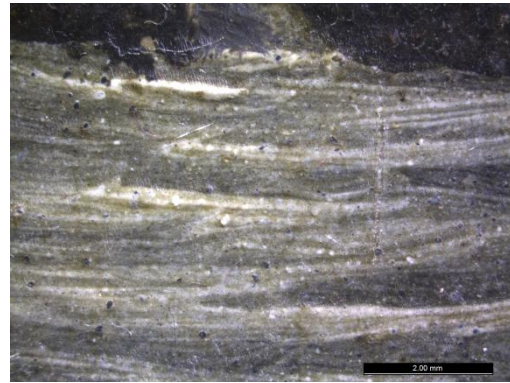
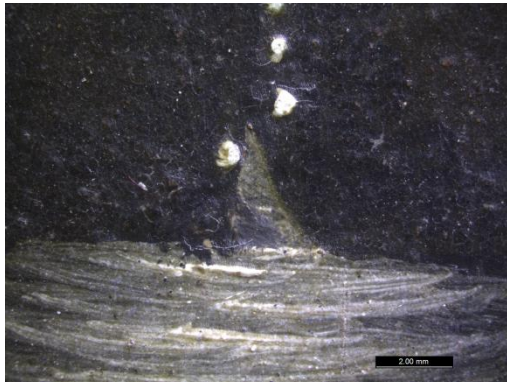
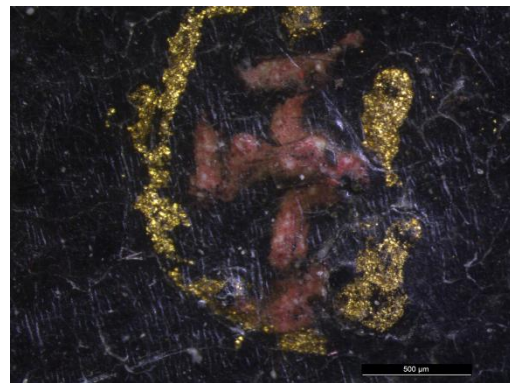
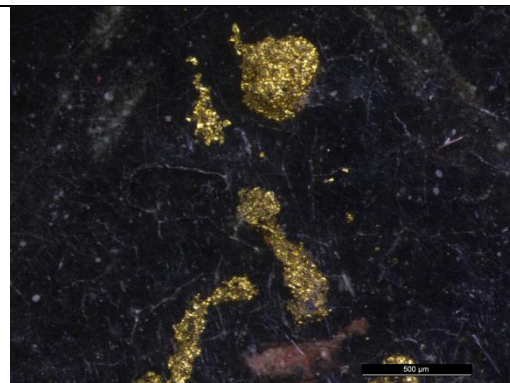
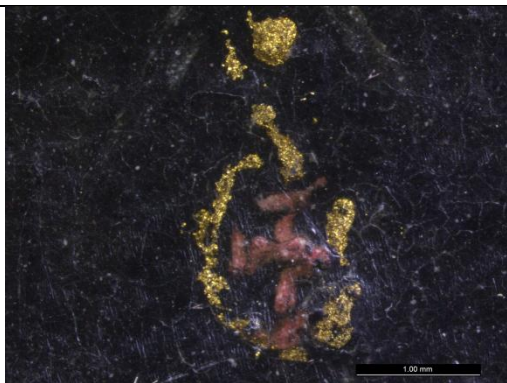
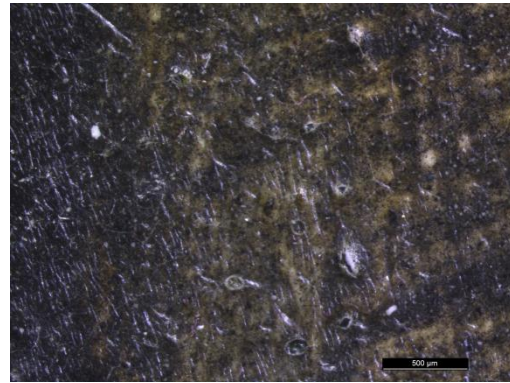
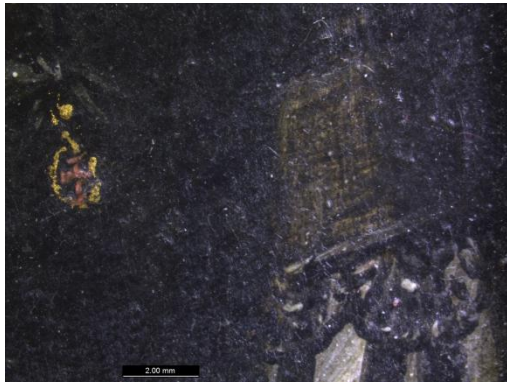
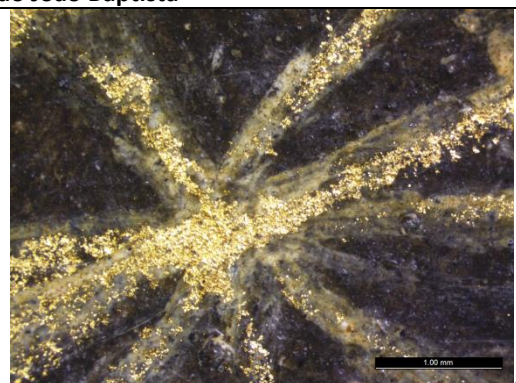


Tabela 7A / ME20 - D. João IV (continuação)

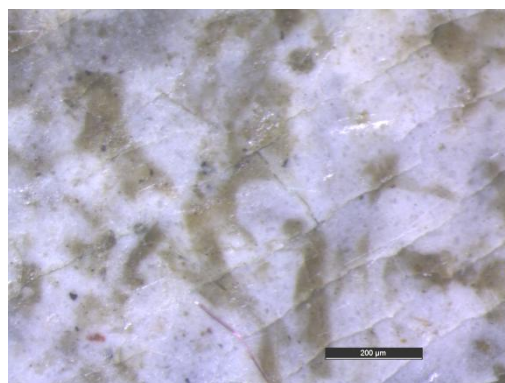
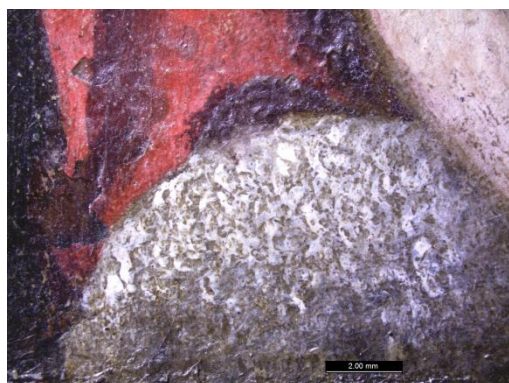
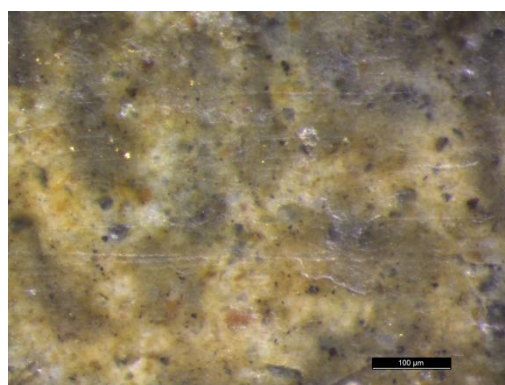
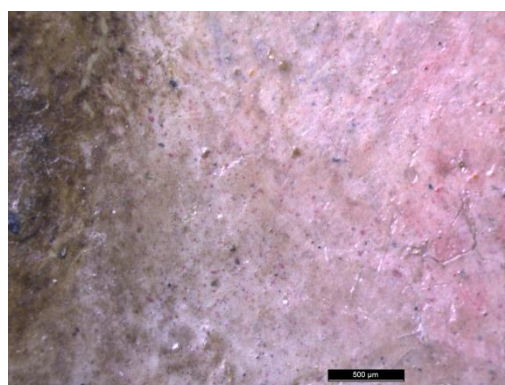
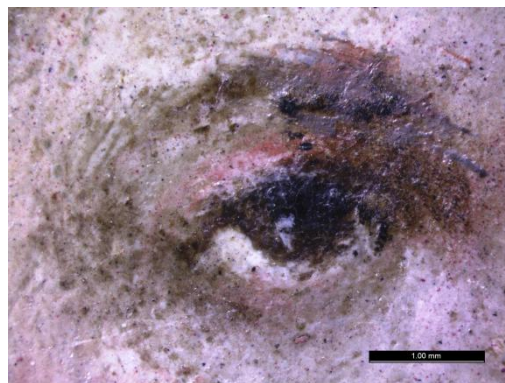


ME20 – Retrato de São João Baptista



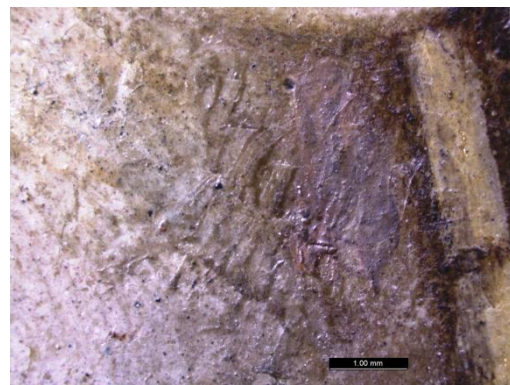
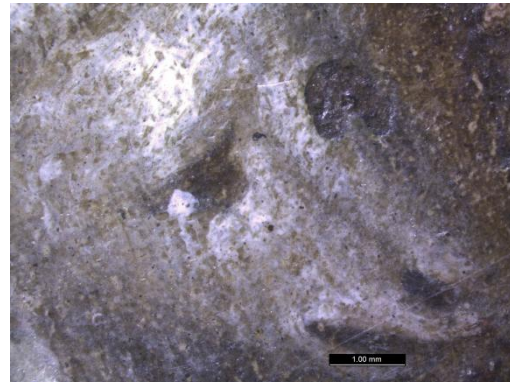
a
auréola e a vara foram primeiro desenhadas com um pigmento amarelo e só depois foi colocado o pó de ouro

Tabela 7A / ME20 - São João Baptista (continuação)



Pormenor do esgrafitado na ovelha

Tabela 7A / ME20 - São João Baptista (continuação)



7. A. II. 1. 5. Retratos miniatura ME21

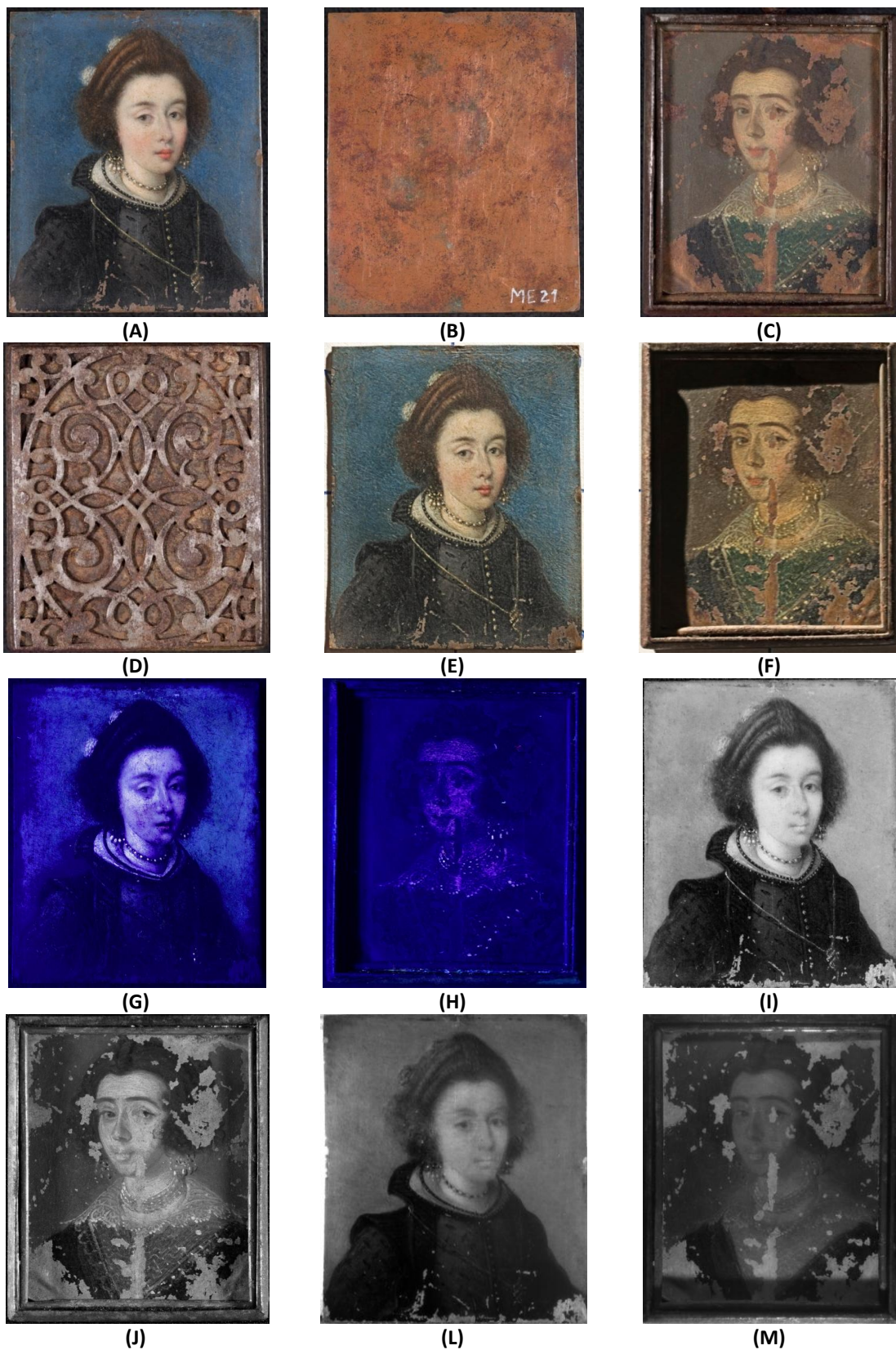


Figura 19A. Fotografia com luz visível frente (A) e (C) e verso (B) e (D); (E) e (F) Fotografia com luz rasante; (G) e (H) Fotografia com luz ultravioleta; (I) e (J) Fotografia com filtro IV; (L) e (M) Reflectografia do IV do retrato ME21.

Tabela 8A. Imagens recolhidas com estéreo microscópio, a diferentes ampliações (intervalo de ampliação 7.8× – 160×), dos dois retratos ME21.

ME21 – Retrato de dama

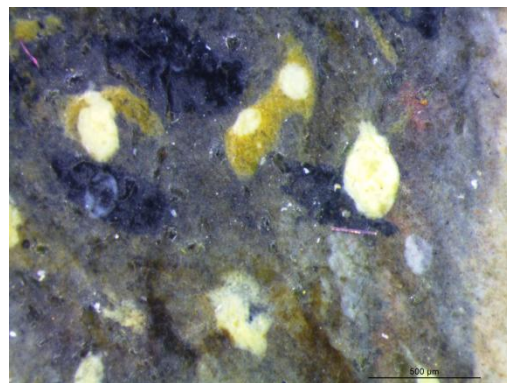
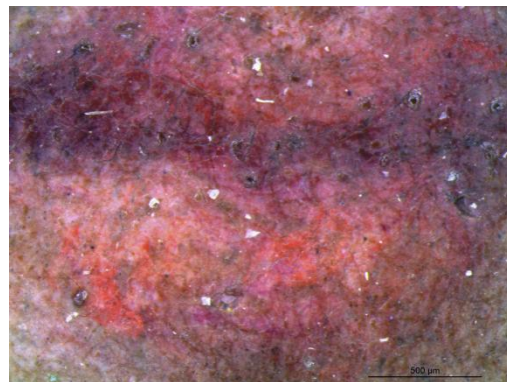
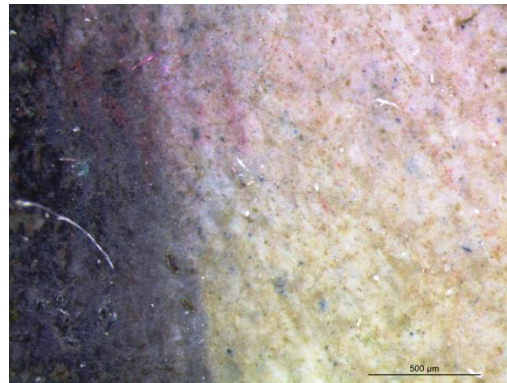
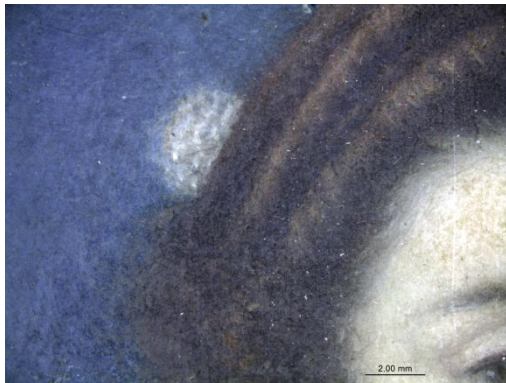
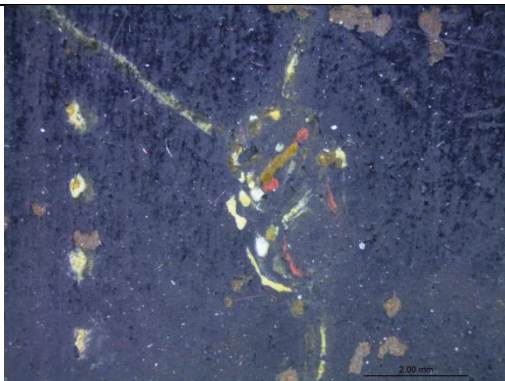
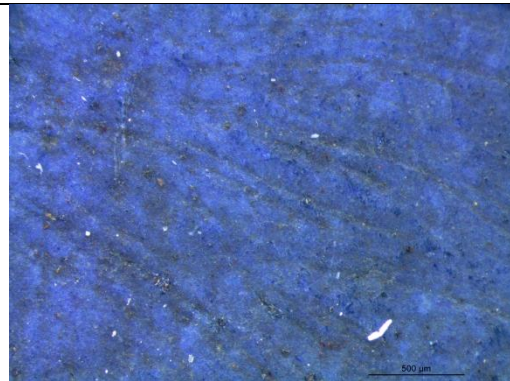
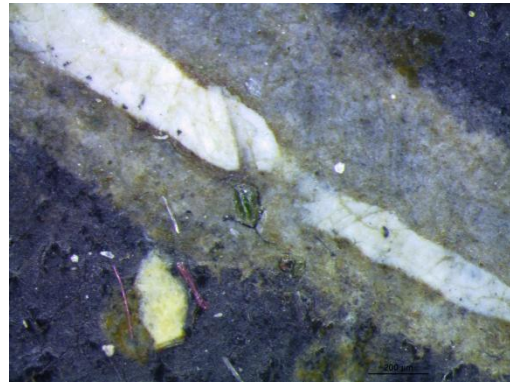


Tabela 8A / ME21 (continuação)



Pormenor do pendente do colar em forma de brasão

ME21 – Retrato de dama com Moldura

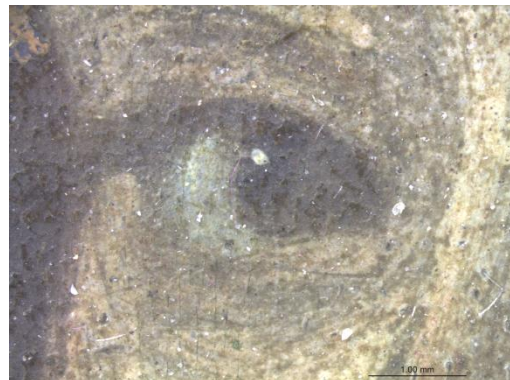
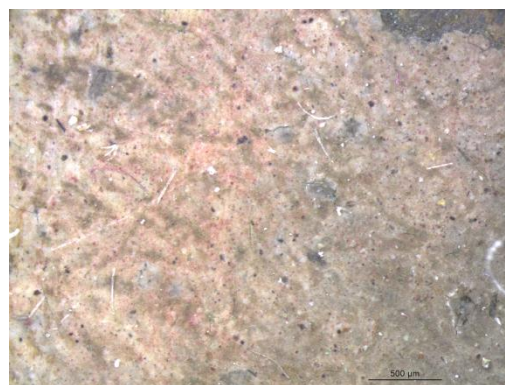
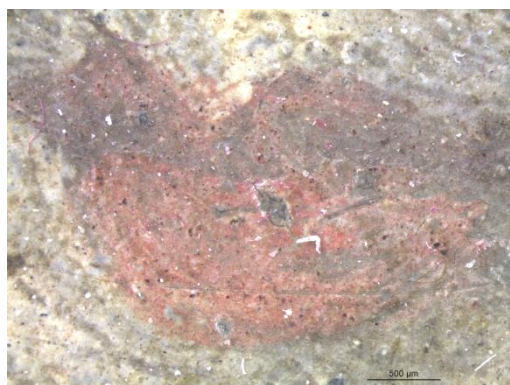
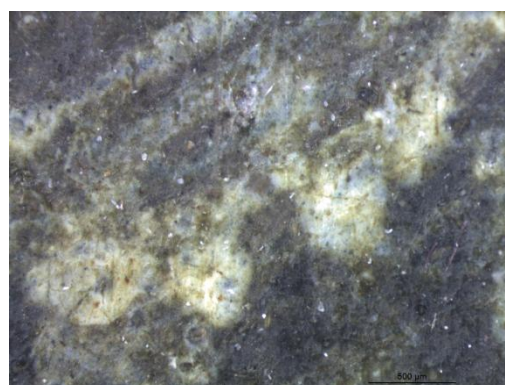
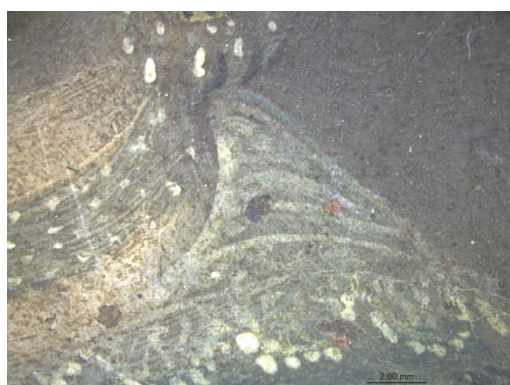


Tabela 8A / ME21 com moldura (continuação)



Carnação bochecha



Moldura em ferro

7. A. II. 1. 6. Retrato miniatura ME23 e pintura no verso

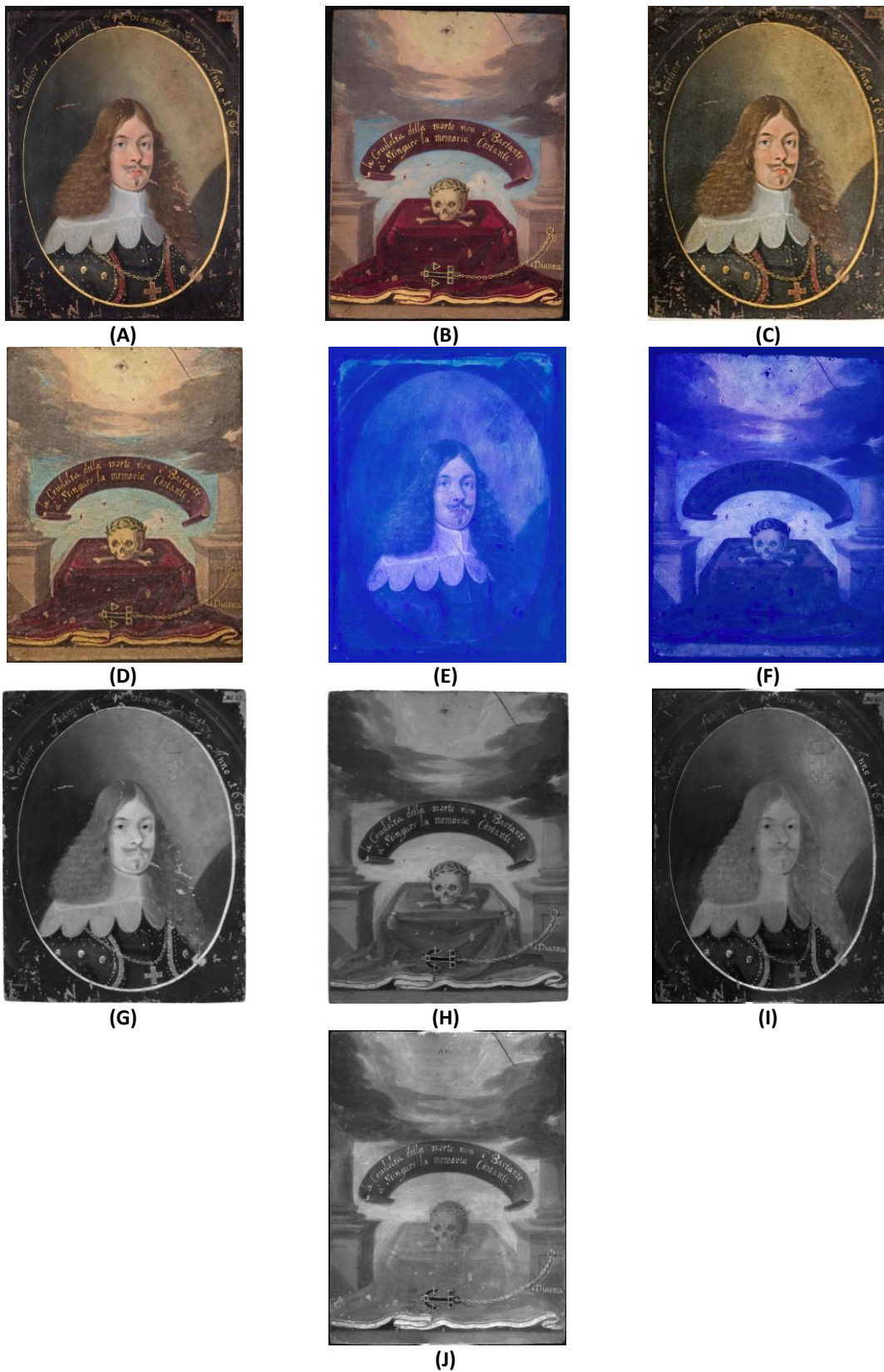


Figura 20A. Fotografia com luz visível frente (A) e verso (B); (C) e (D) Fotografia com luz rasante; (E) e (F) Fotografia com luz ultravioleta; (G) e (H) Fotografia com filtro IV; (I) e (J) Reflectografia do IV do retrato ME23.

Tabela 9A. Imagens recolhidas com estéreo microscópio, a diferentes ampliações (intervalo de ampliação 7.8× – 160×), da pintura ME23, frente e verso.

ME23 Frente – Retrato do Senhor Francisco de Coimans



Pormenor da face e do olho (vê-se um aglomerado vermelho no canto do olho)

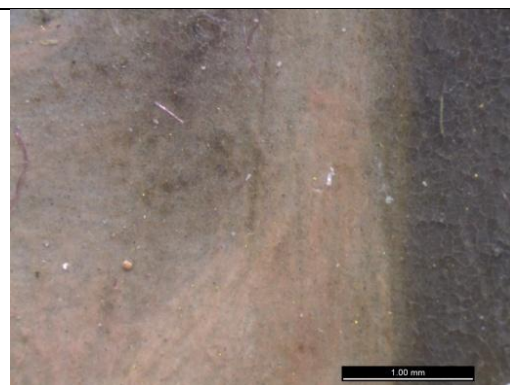
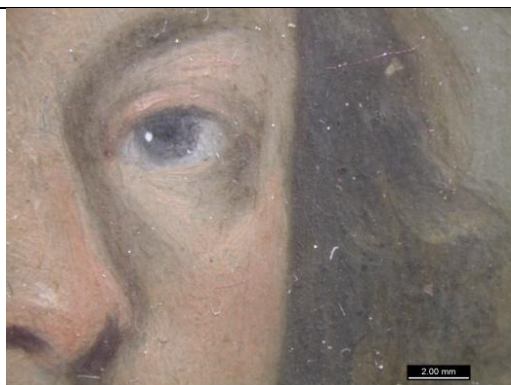
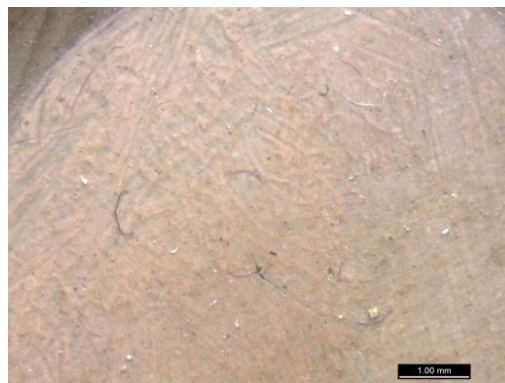
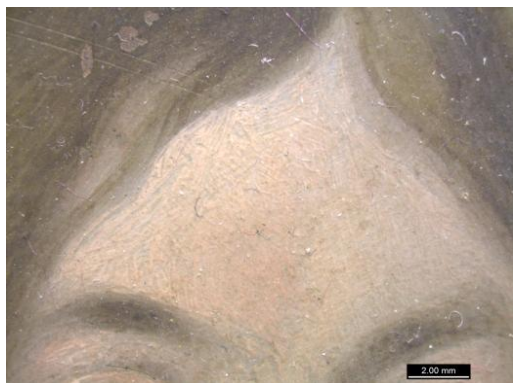
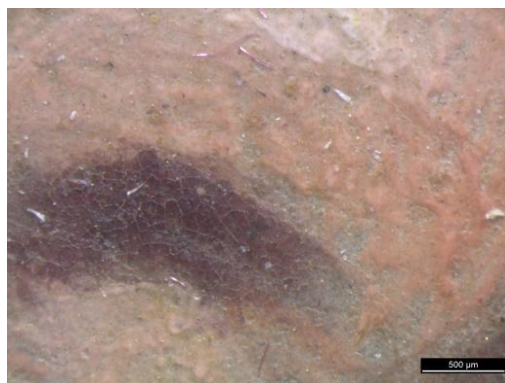
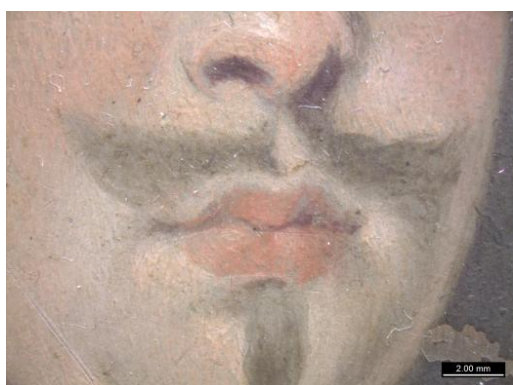


Tabela 9A / ME23Frente (continuação)



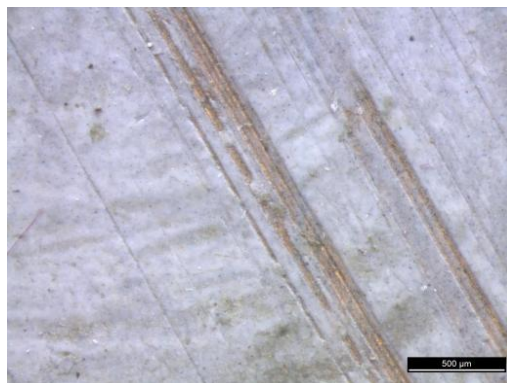
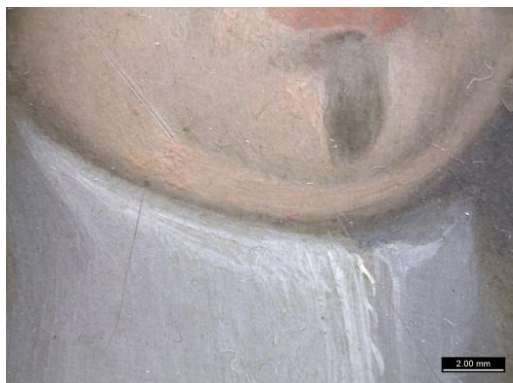
Pormenor da carnação testa



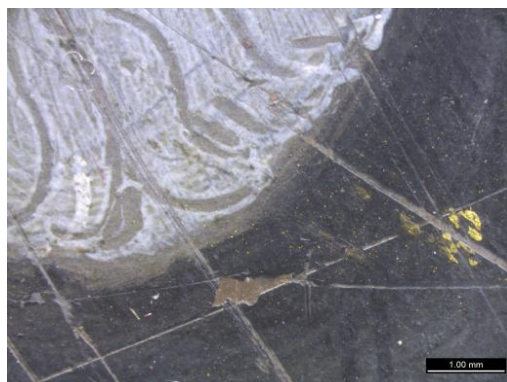
Narina



Tabela 9A / ME23Frente (continuação)



Retoque



Zona da gola foi delimitada

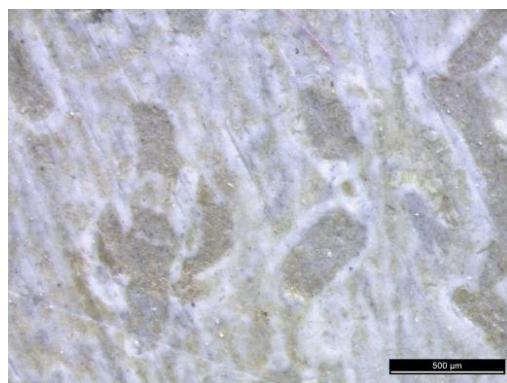
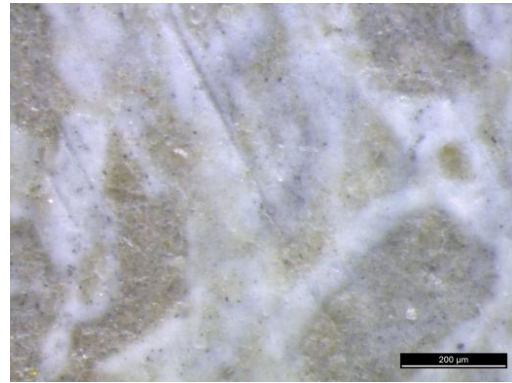


Tabela 9A / ME23Frente (continuação)



Pormenor do esgrafitado na gola branca

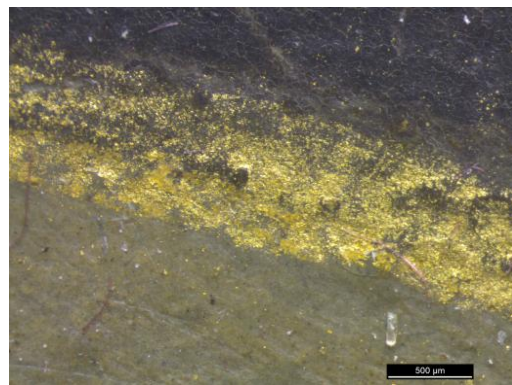
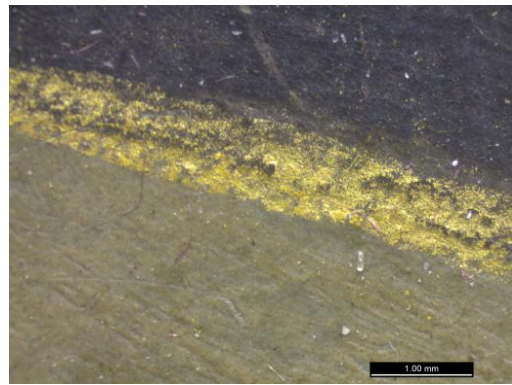
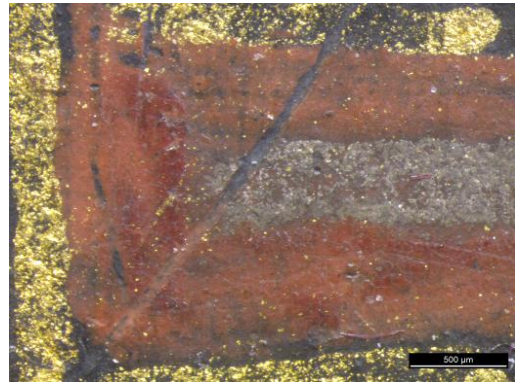
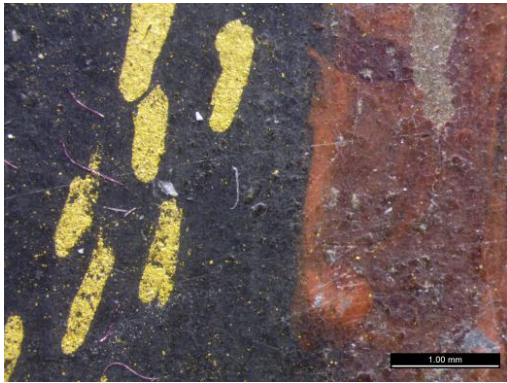
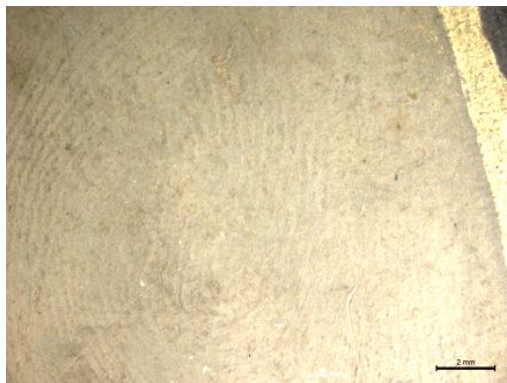


Tabela 9A / ME23Frente (continuação)



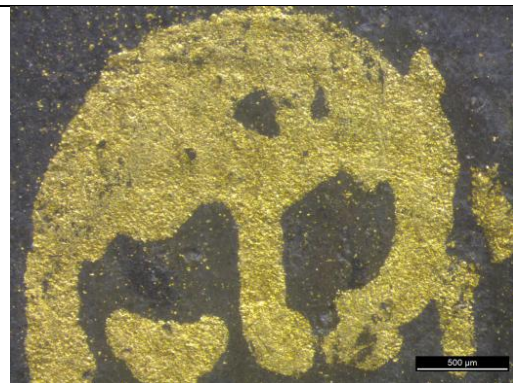
Pó de ouro espalhado por toda a peça.



Impressão digital no fundo
esverdeado/amarelado

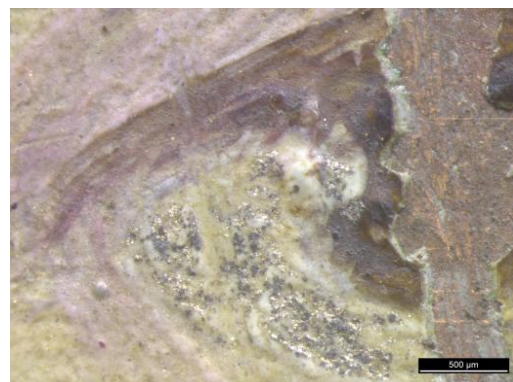
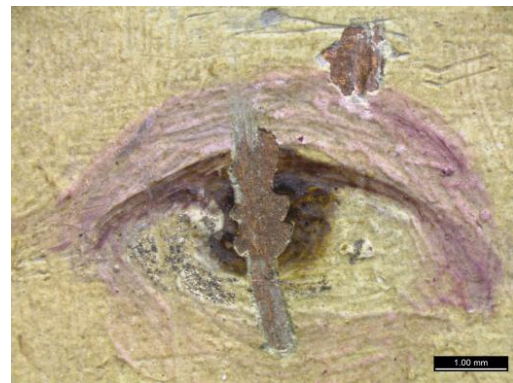


Tabela 9A / ME23Verso (continuação)

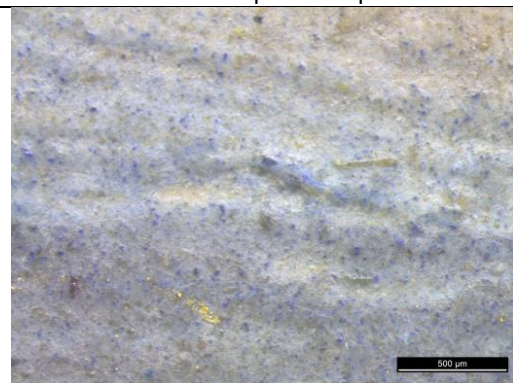
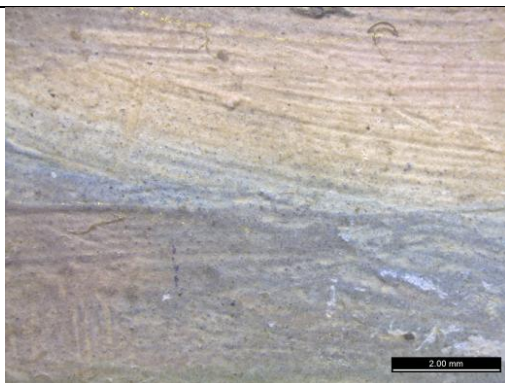


Botão em forma de caveira

ME23 Verso – Alegoria da morte

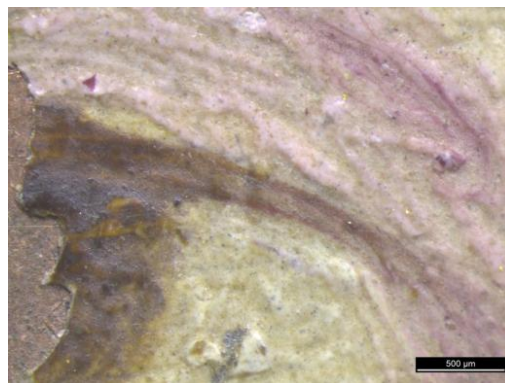


Existem olhos espalhados pelo céu

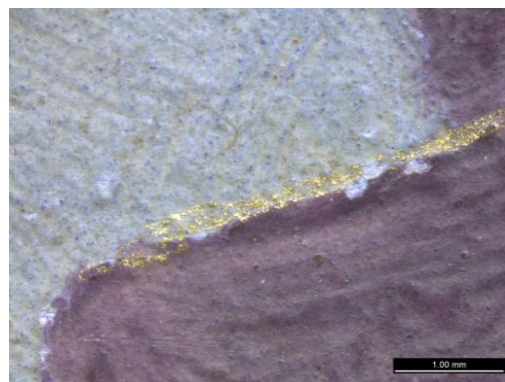
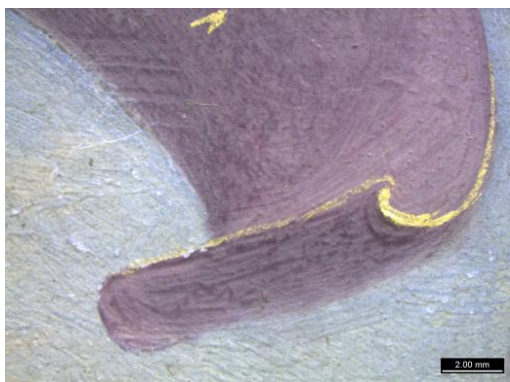
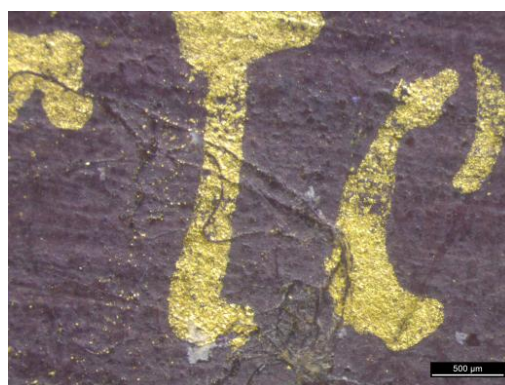


Pormenor do céu rosado e azulado onde se observam laivos dourados

Tabela 9A / ME23Verso (continuação)



Vê-se o rosa pintado por cima do amarelo



Pormenor da banda que tem escrita a frase em italiano a dourado, foi pintada por cima do céu azul

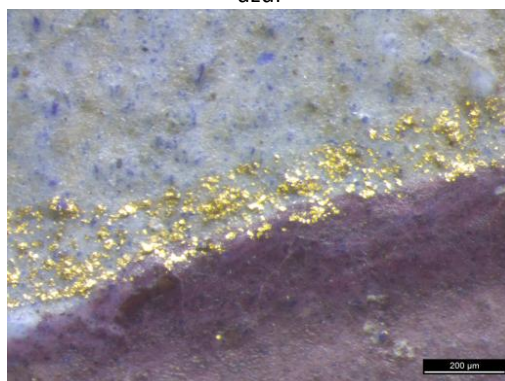
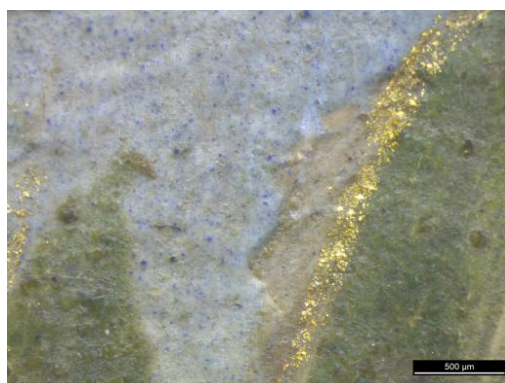
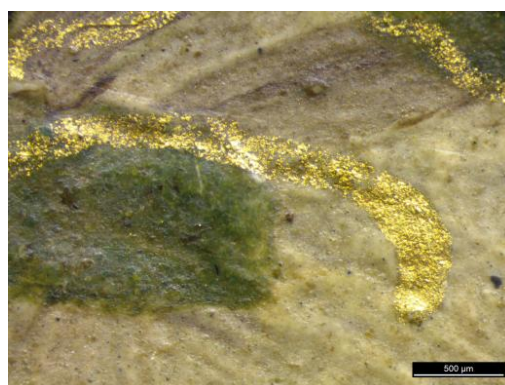
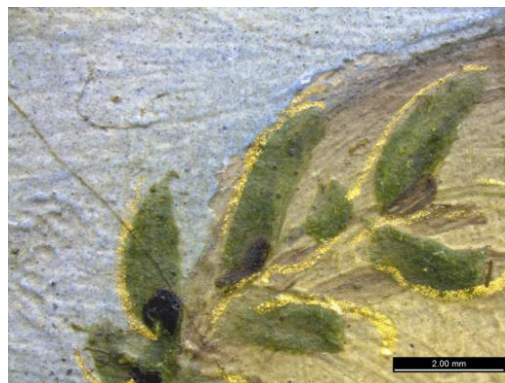


Tabela 9A / ME23Verso (continuação)



zona da caveira parece que foi reservada, não foi pintada por cima do céu azul

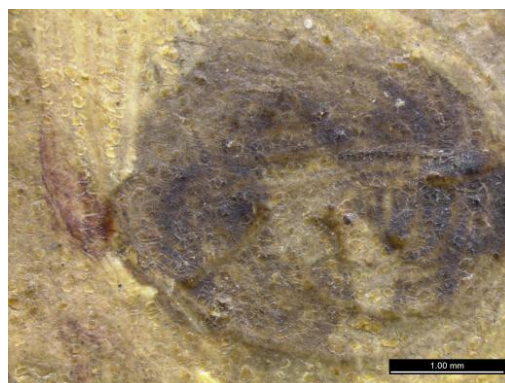
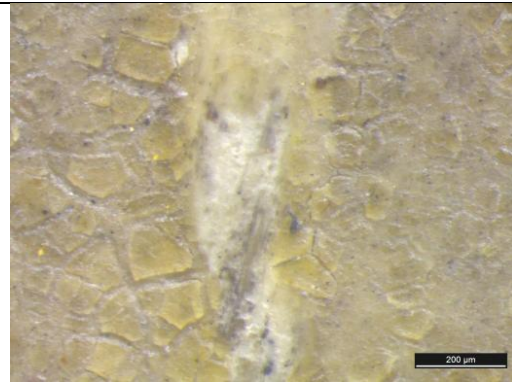


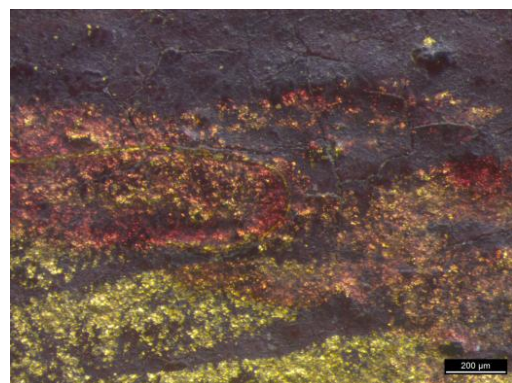
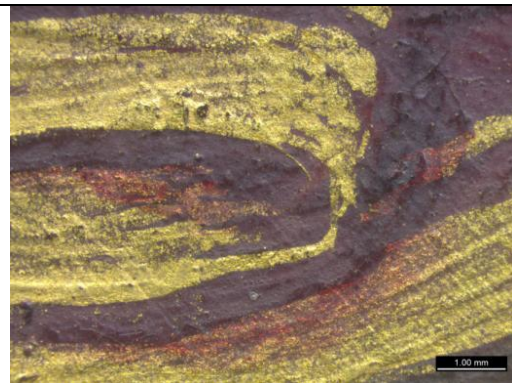
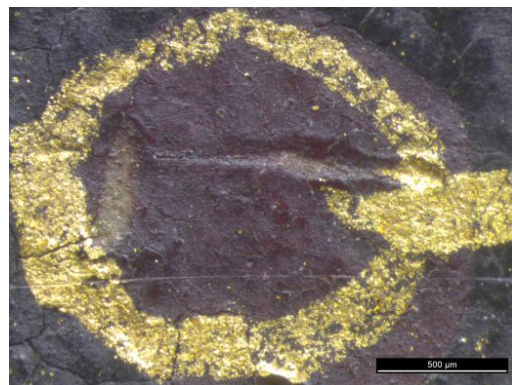
Tabela 9A / ME23Verso (continuação)



Aspetto de escamas

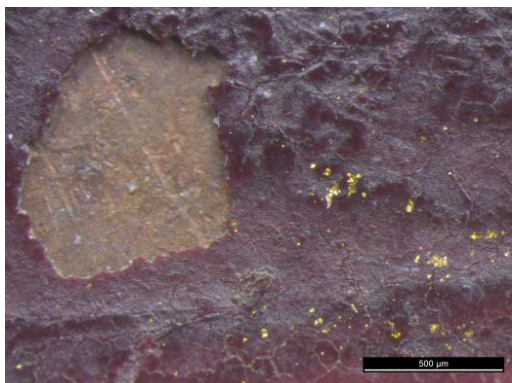


Âncora

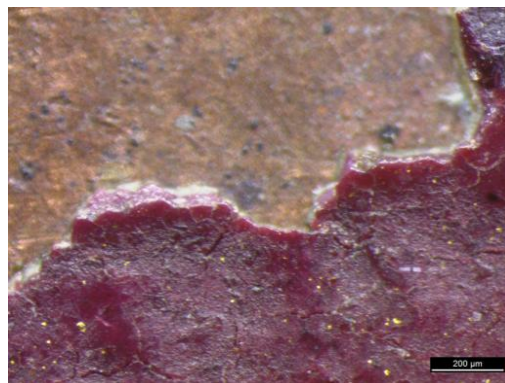


Pormenor do dourado no manto vermelho, vê-se o dourado por baixo de uma camada transparente vermelha

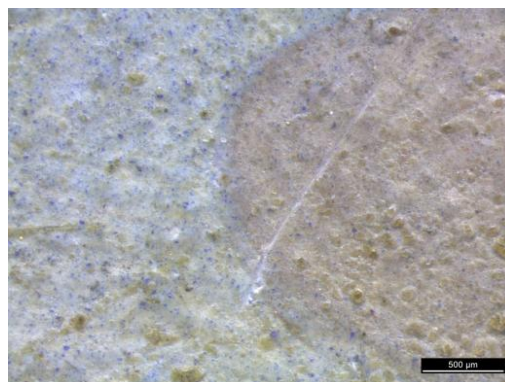
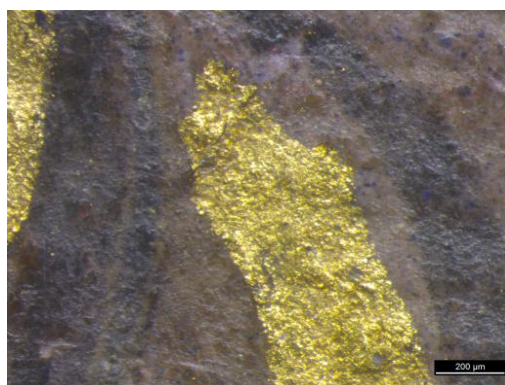
Tabela 9A / ME23Verso (continuação)



Manto



Assinatura da pintora



Aspeto escamoso igual ao da caveira

7. A. II. 1. 7. Retratos miniatura ME461



(A)



(B)



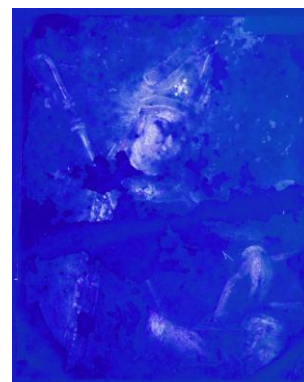
(C)



(D)



(E)

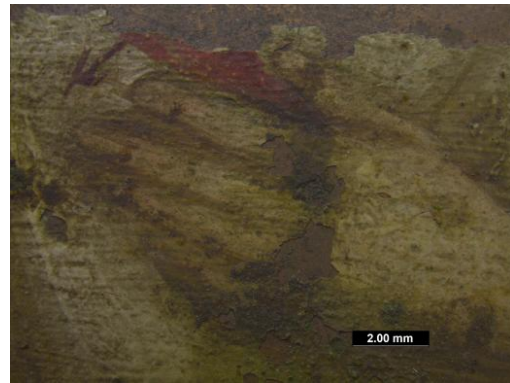


(F)

Figura 21A. Fotografia com luz visível frente (A) e verso (B); (C) e (D) Fotografia com luz rasante; (E) e (F) Fotografia com luz ultravioleta do retrato ME461.

Tabela 10A. Imagens recolhidas com estéreo microscópio, a diferentes ampliações (intervalo de ampliação 7.8x – 160x), dos dois retratos ME461.

ME461Frente - Retrato de Monja Beneditina

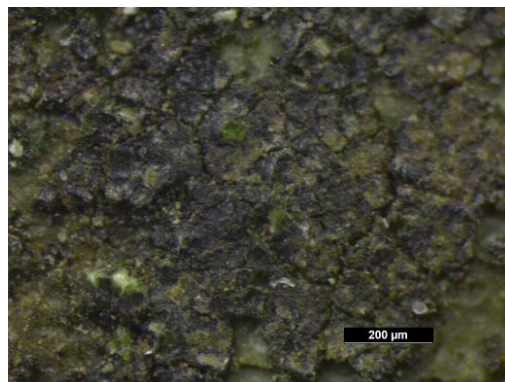
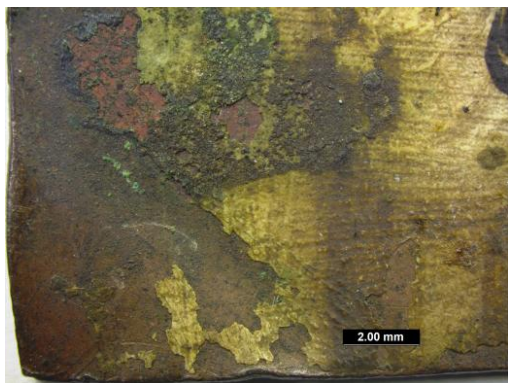


Zona da dobra no suporte



Zona de corrosão véu

Tabela 10A / ME461Verso (continuação)



ME461Verso - Retrato de São Brás

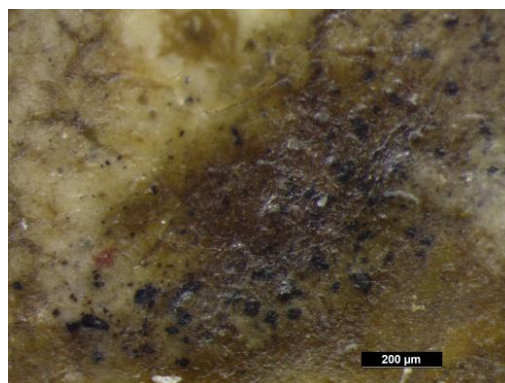
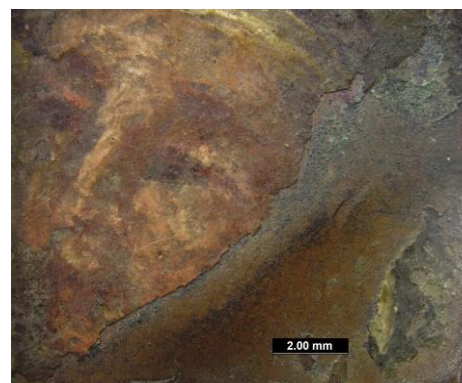
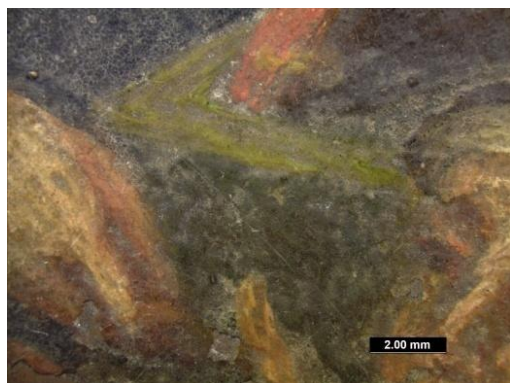
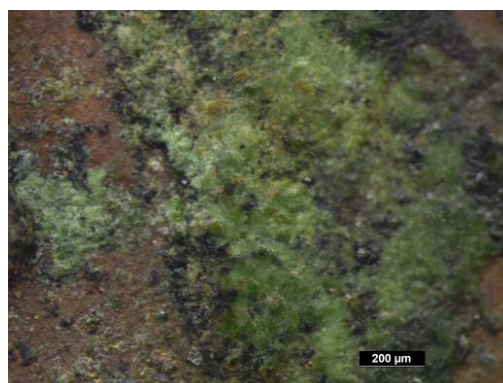
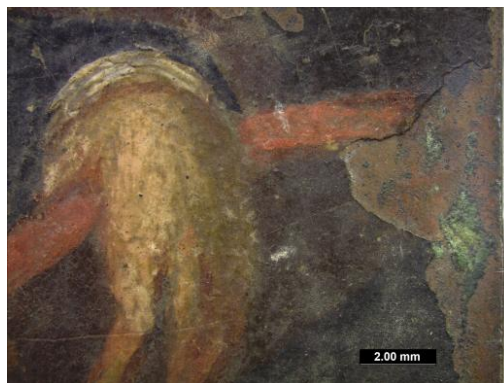


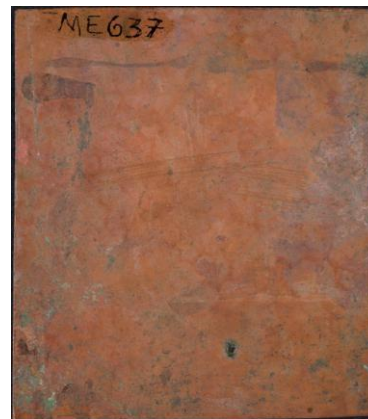
Tabela 10A / ME461Verso (continuação)



7. A. II. 1. 8. Retrato miniatura ME637



(A)



(B)



(C)



(D)



(E)

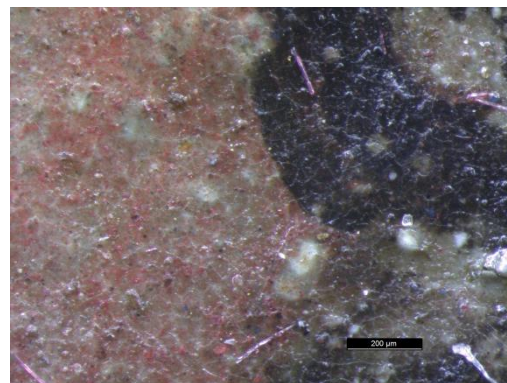
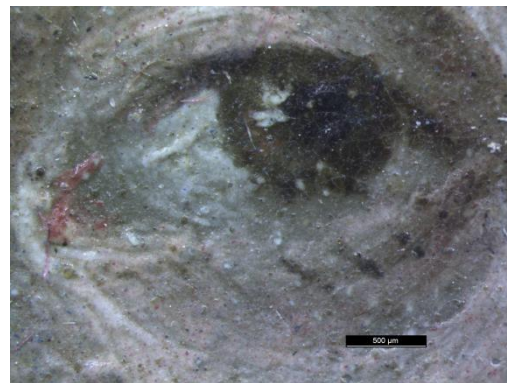
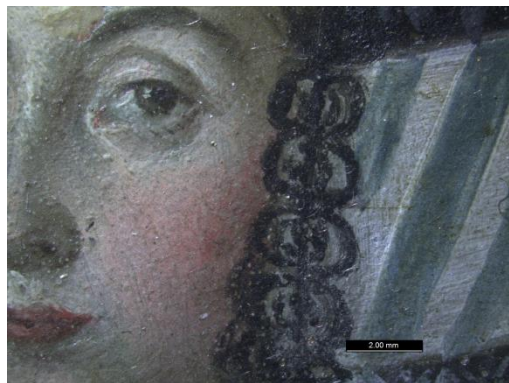


(F)

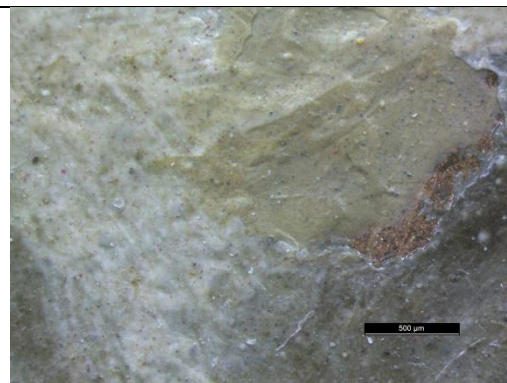
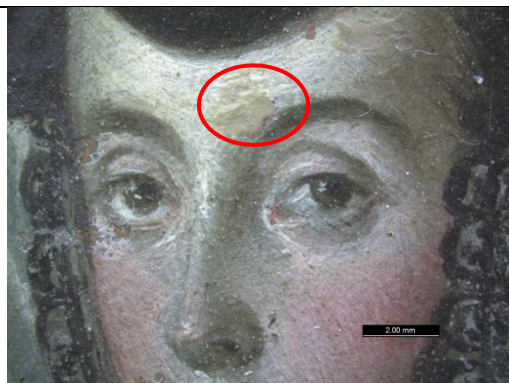
Figura 22A. Fotografia com luz visível frente (A) e verso (B); (C) Fotografia com luz rasante; (D) Fotografia com luz ultravioleta; (E) Fotografia com filtro IV e (F) Reflectografia do IV do retrato ME637.

Tabela 11A. Imagens recolhidas com estéreo microscópio, a diferentes ampliações (intervalo de ampliação 7.8x – 160x), do retrato ME637.

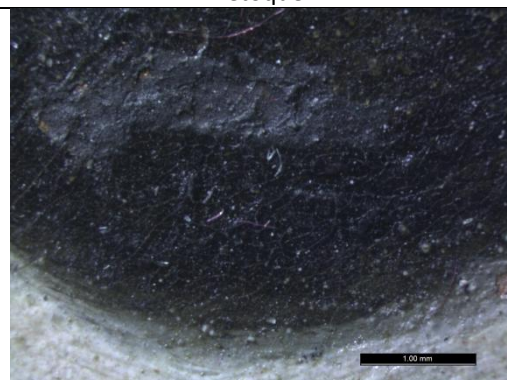
ME637 – Retrato de Dama



Carnação bochecha

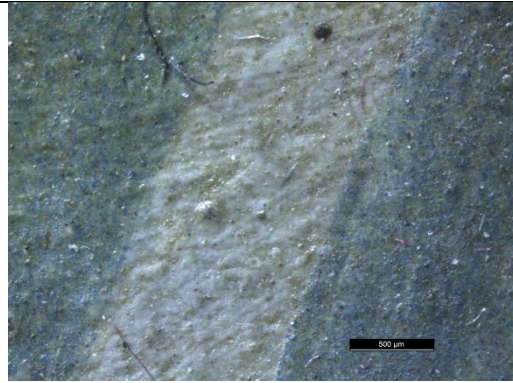
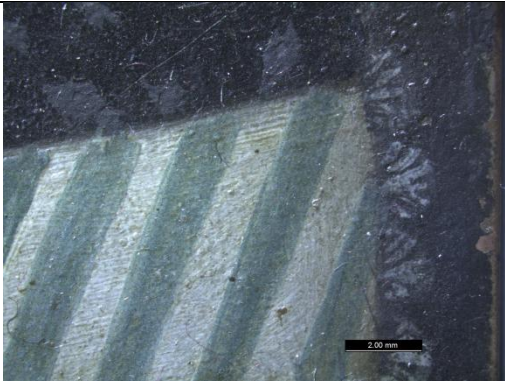


retoque

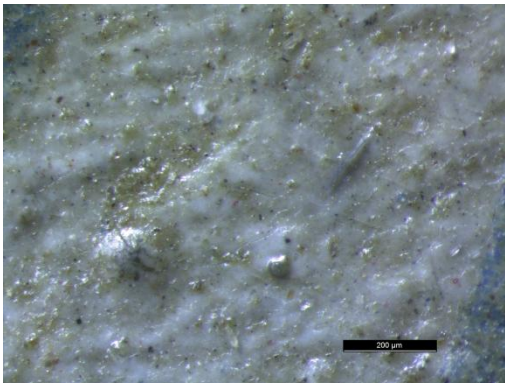


retoque

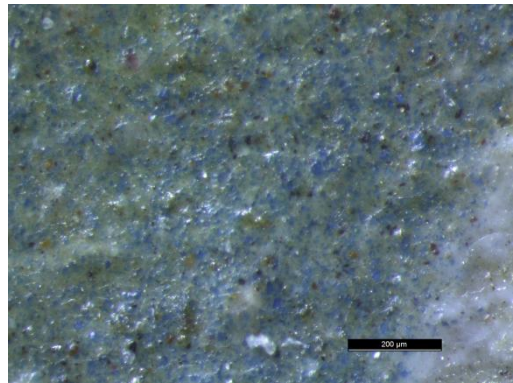
Tabela 11A / ME637 (continuação)



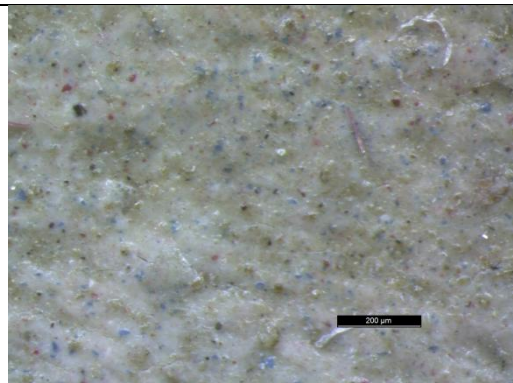
Riscas da touca



Risca branca da touca



Risca verde da touca



Carnação pescoço

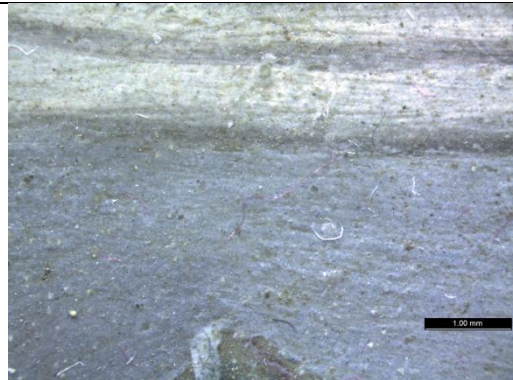
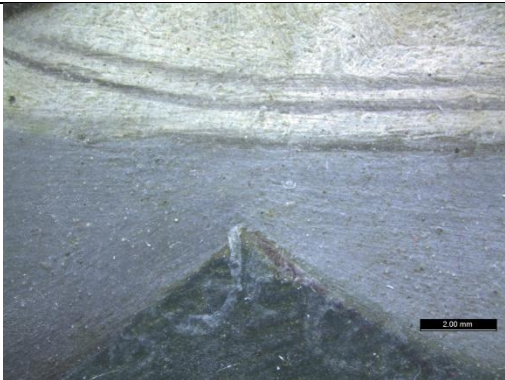
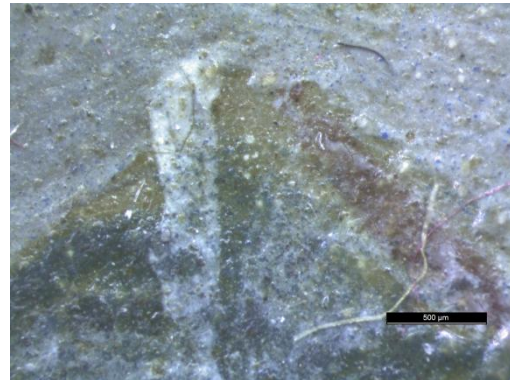
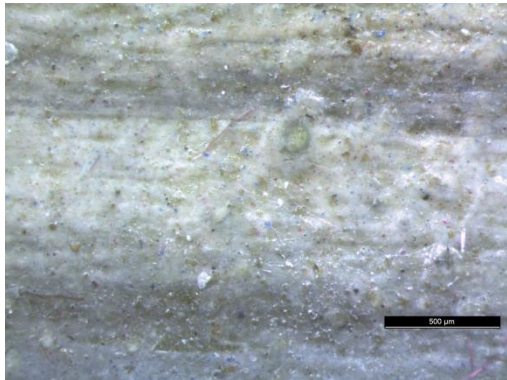
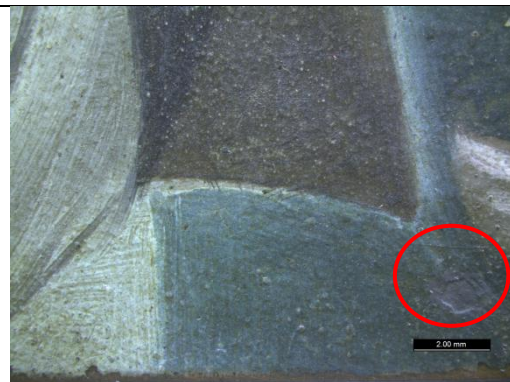


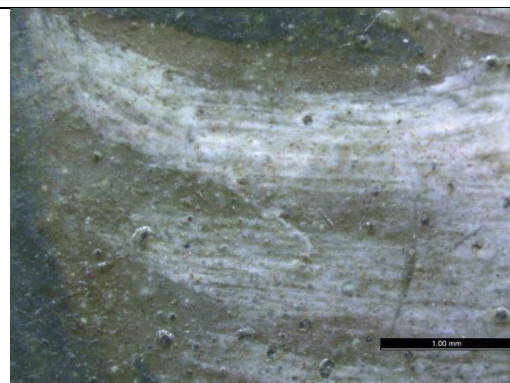
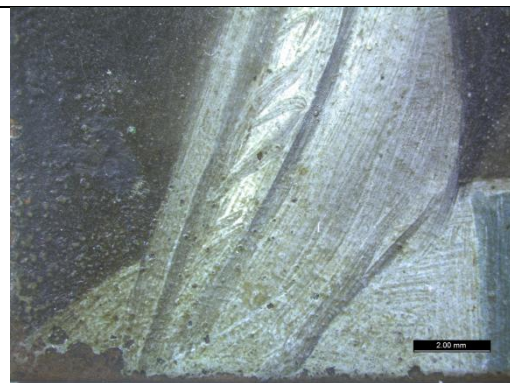
Tabela 11A / ME637 (continuação)



retoque

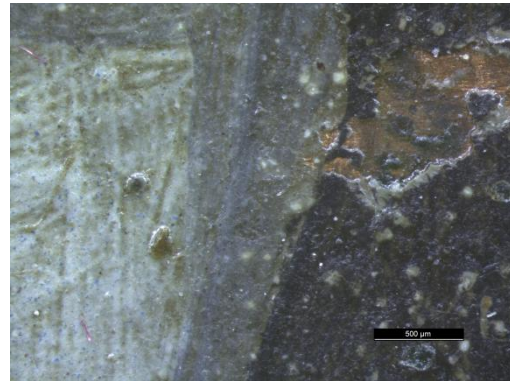


retoque



zona para pintar a mão foi reservada

Tabela 11A / ME637 (continuação)



7. A. II. 1. 9. Retrato miniatura ME639



(A)



(B)



(C)



(D)



(E)



(F)

Figura 23A. Fotografia com luz visível frente (A) e verso (B); (C) Fotografia com luz rasante; (D) Fotografia com luz ultravioleta; (E) Fotografia com filtro IV e (F) Reflectografia do IV do retrato ME639.

Tabela 12A. Imagens recolhidas com estéreo microscópio, a diferentes ampliações (intervalo de ampliação 7.8x – 160x), do retrato da dama ME639.

ME639 – Retrato de dama

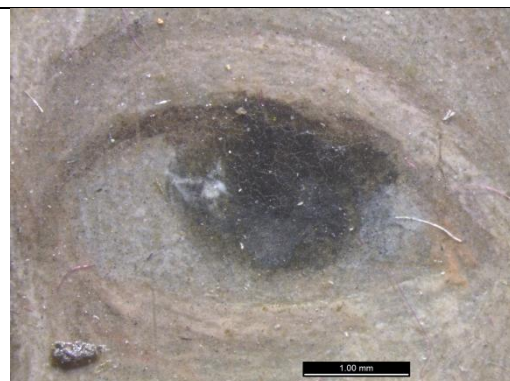
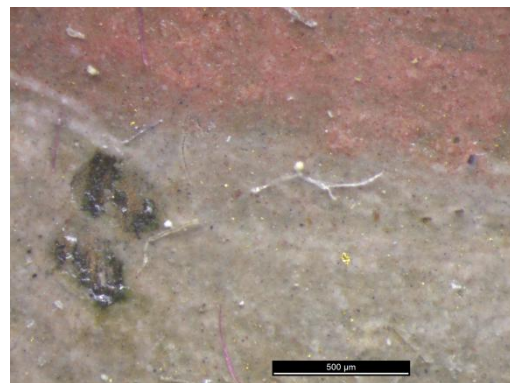
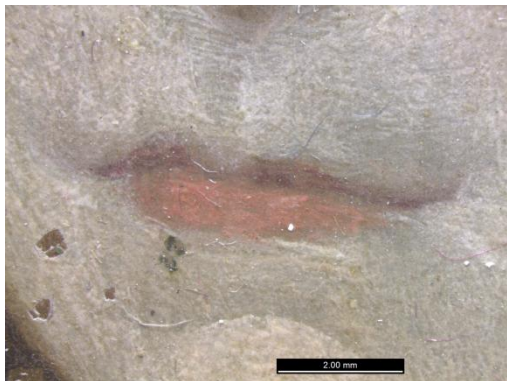
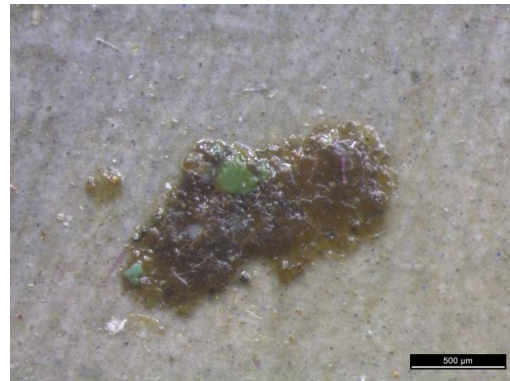
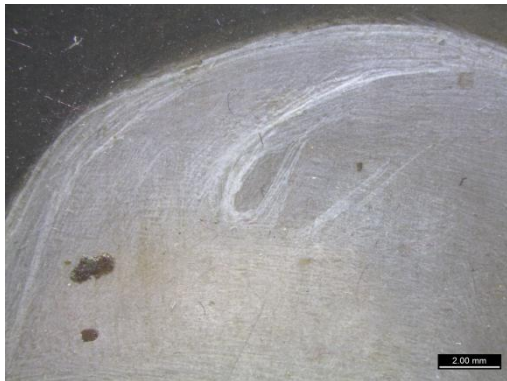


Tabela 12A / ME639 (continuação)



Aglomerado vermelho no canto de apenas um dos olhos

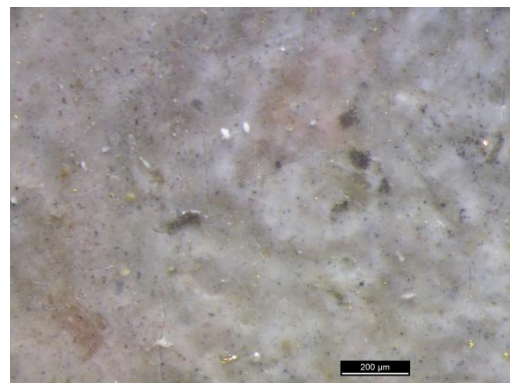
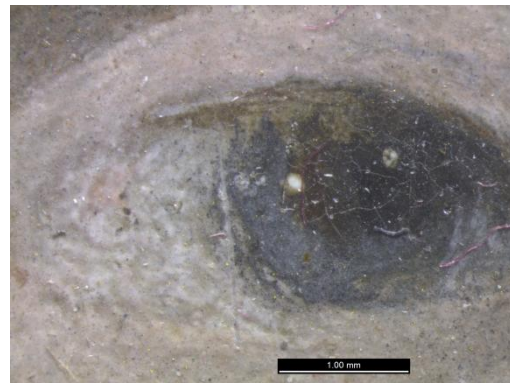
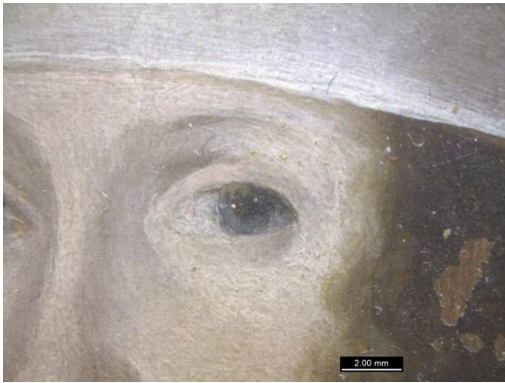
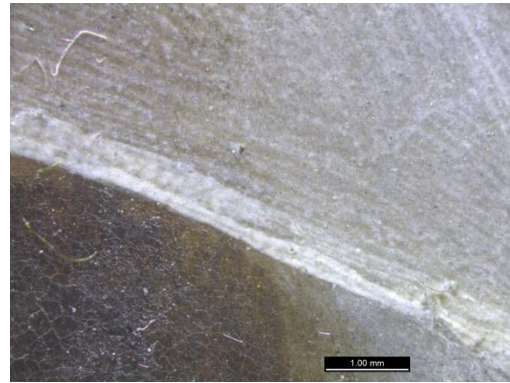
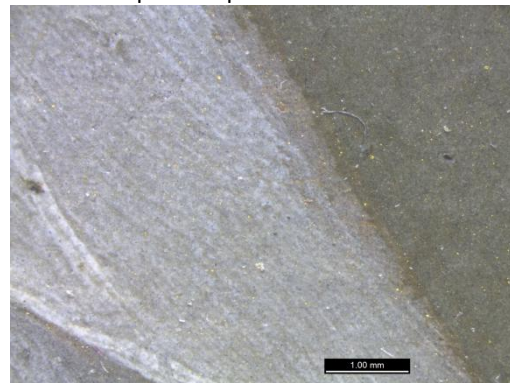


Tabela 12A / ME639 (continuação)



Véu pintado por cima do cabelo



Pó de ouro espalhado por todo o retrato

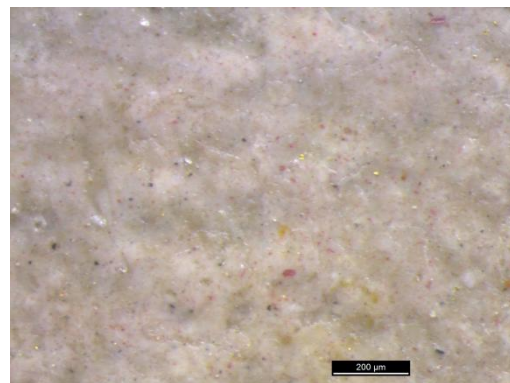
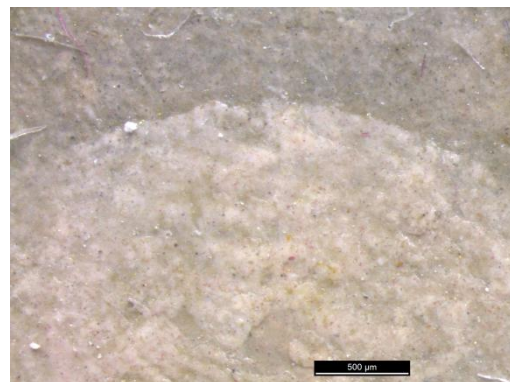
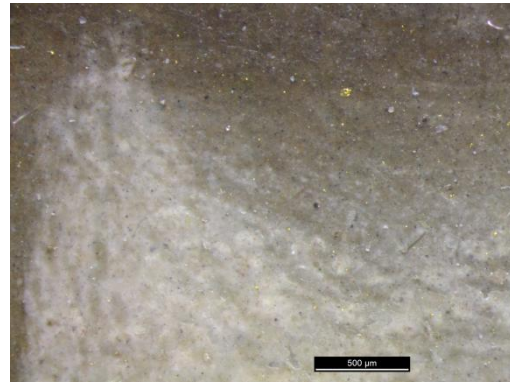
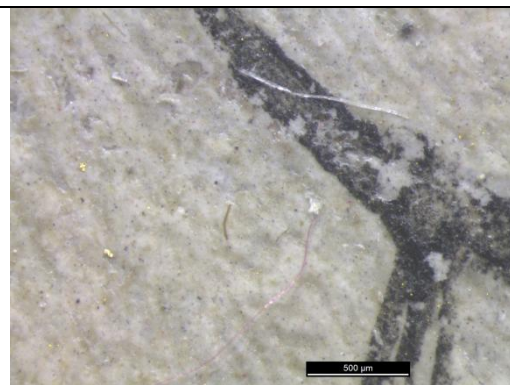


Tabela 12A / ME639 (continuação)



Carnação pescoço



Colar pintado por cima da carnação

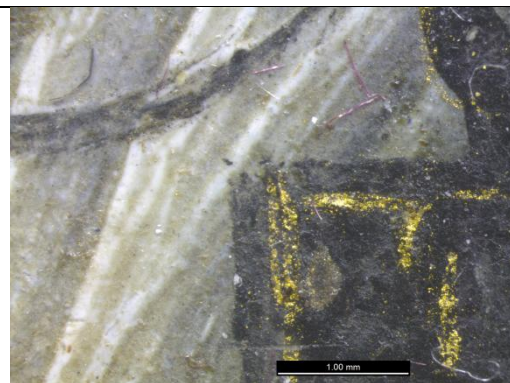
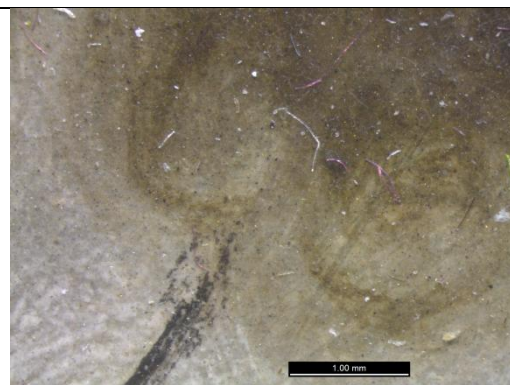


Tabela 12A / ME639 (continuação)

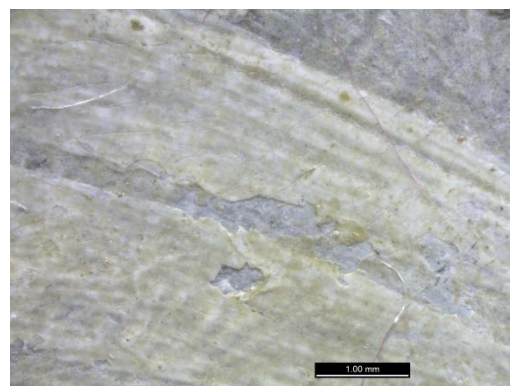
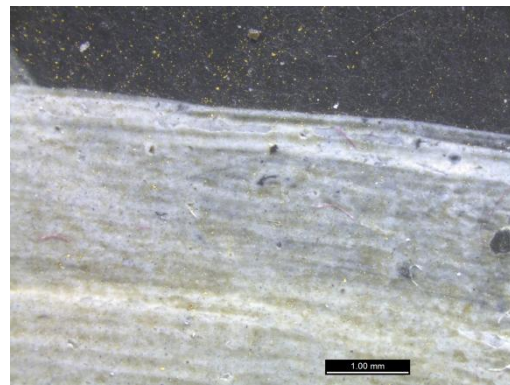
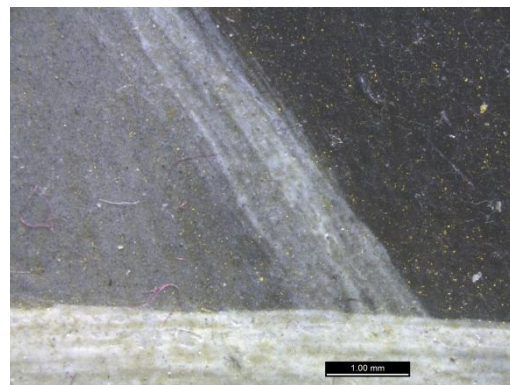
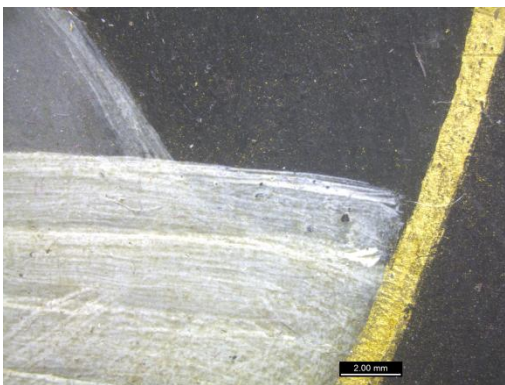
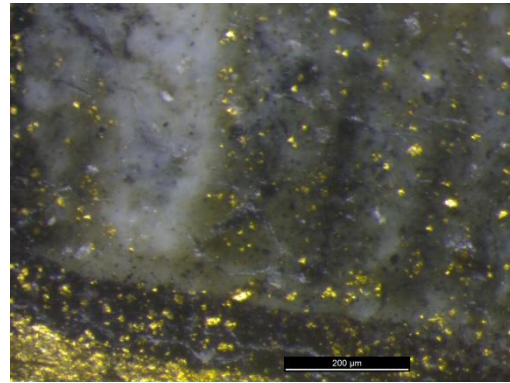
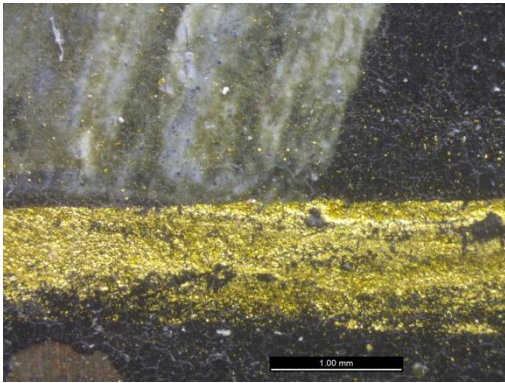


Tabela 12A / ME639 (continuação)

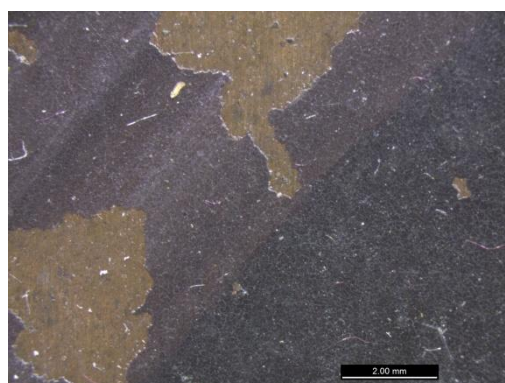
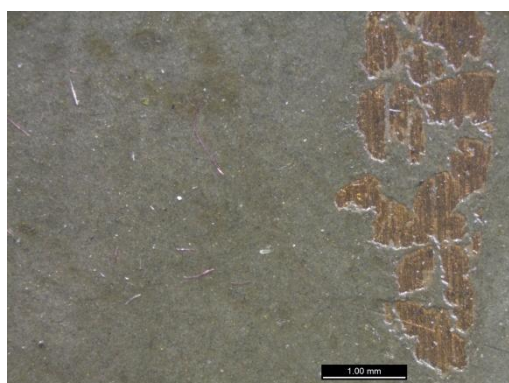
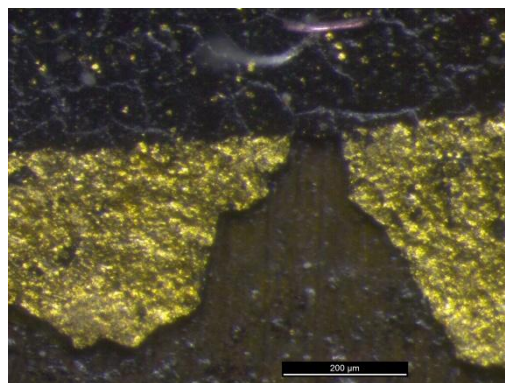
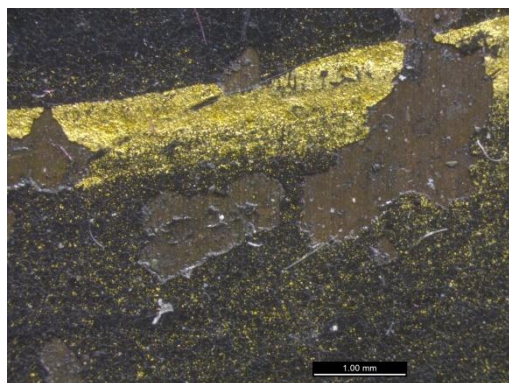
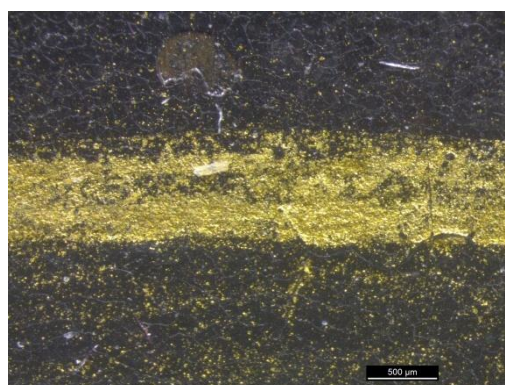
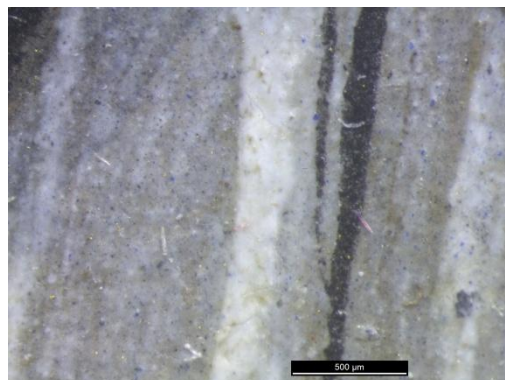
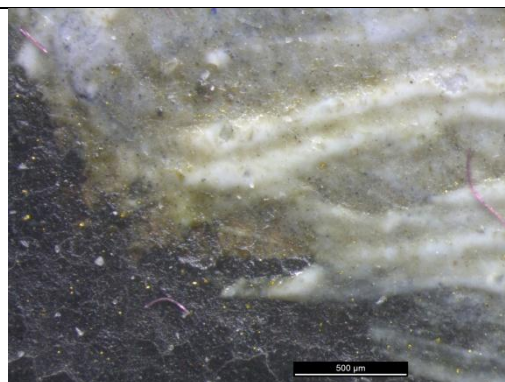
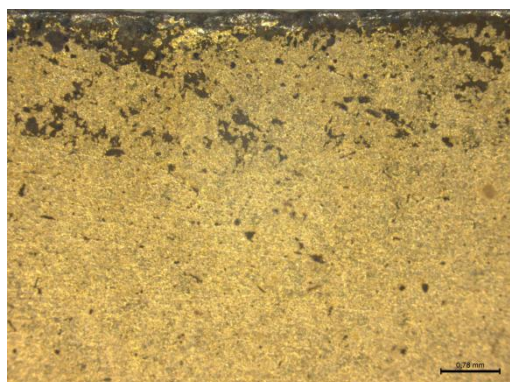


Tabela 12A / ME639 (continuação)



ME639 Verso - Folha de Ouro



7. A. II. 1. 10. Retrato miniatura ME837



Figura 24A. Fotografia com luz visível frente (A) e verso (B); (C) e (D) Fotografia com luz rasante; (E) Fotografia com luz ultravioleta; (F) e (G) Fotografia com filtro IV; (H) e (I) Reflectografia do IV do retrato ME837.

Tabela 13A. Imagens recolhidas com estéreo microscópio, a diferentes ampliações (intervalo de ampliação 7.8x – 160x), do retrato ME837.

ME837 – Retrato de dama

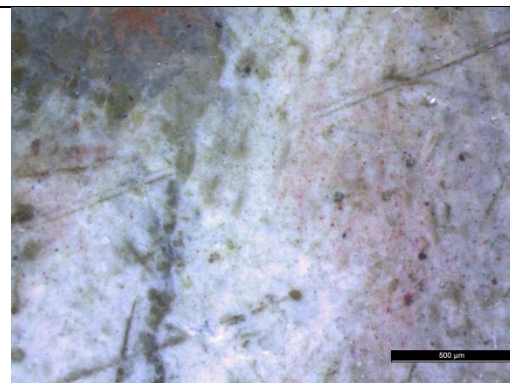
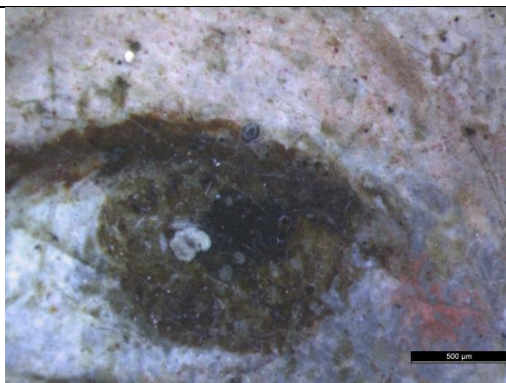
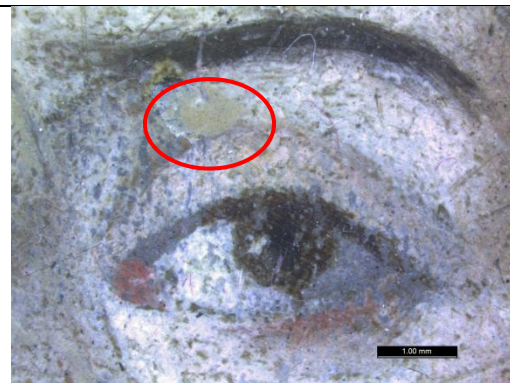
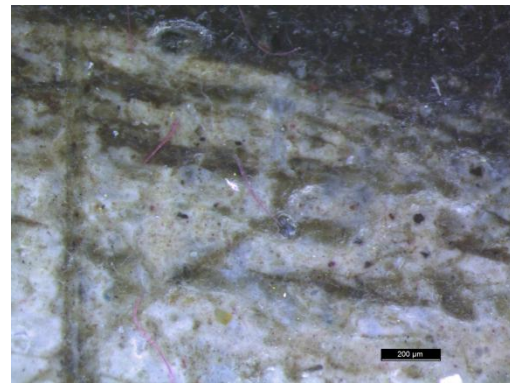
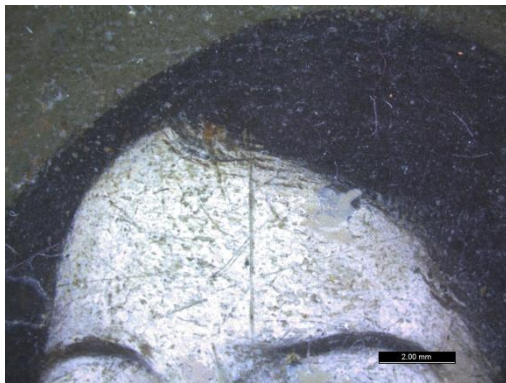
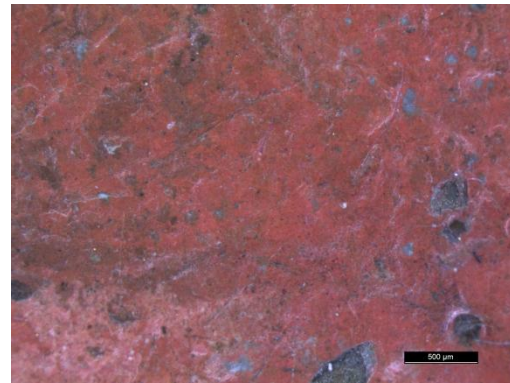
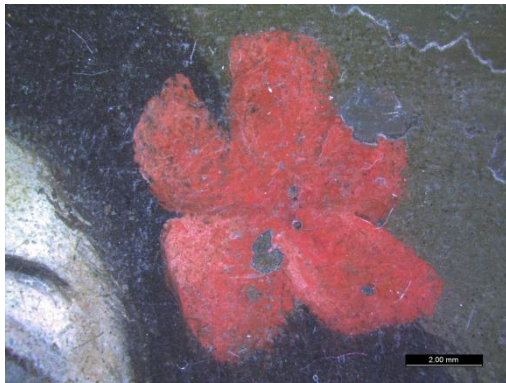
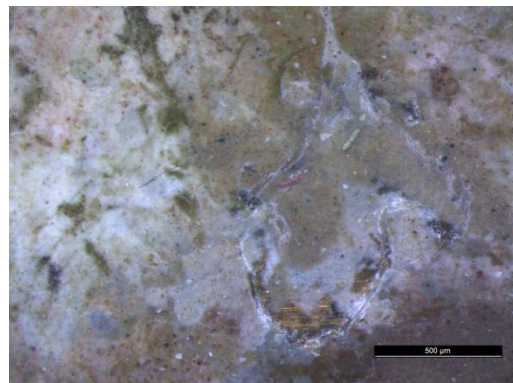
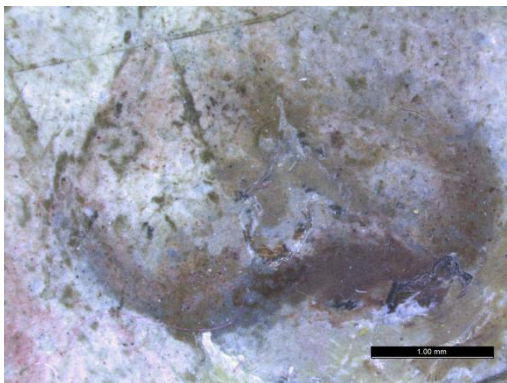
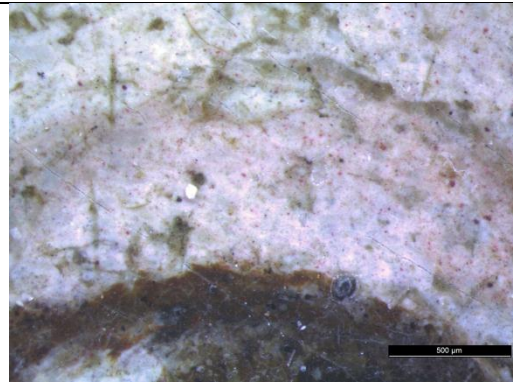
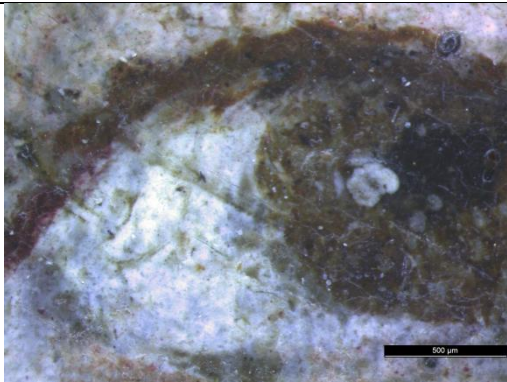


Tabela 13A / ME837 (continuação)



Nariz

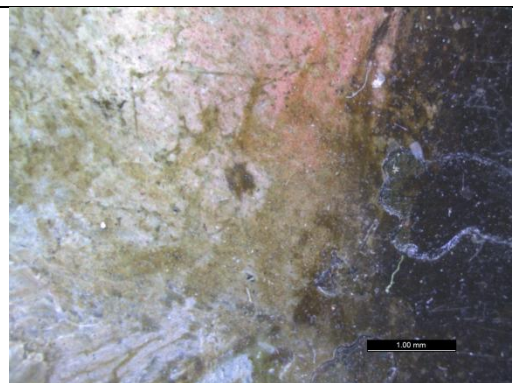
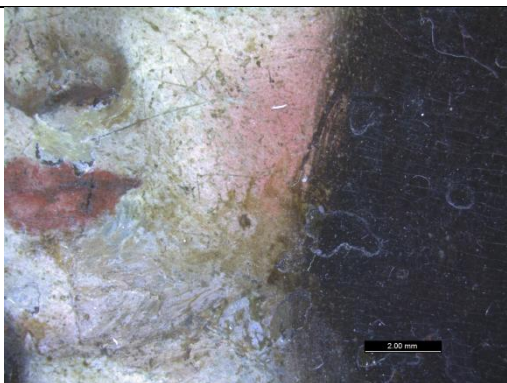
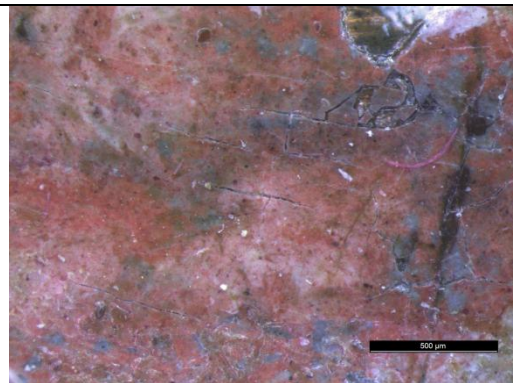
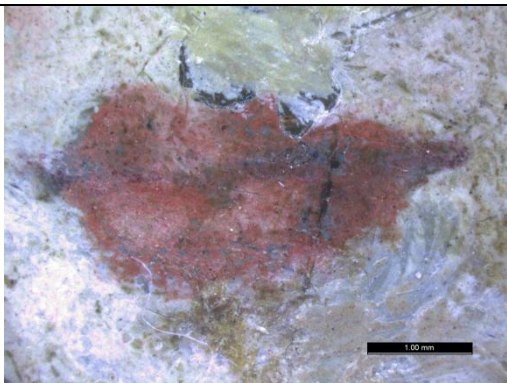
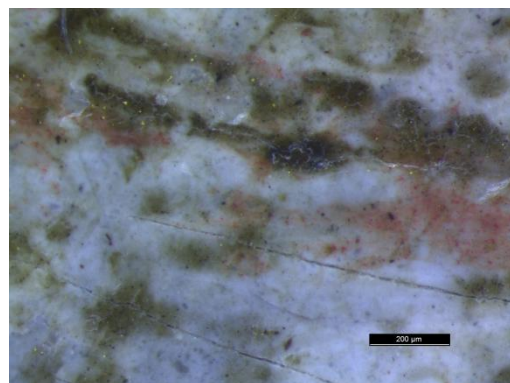
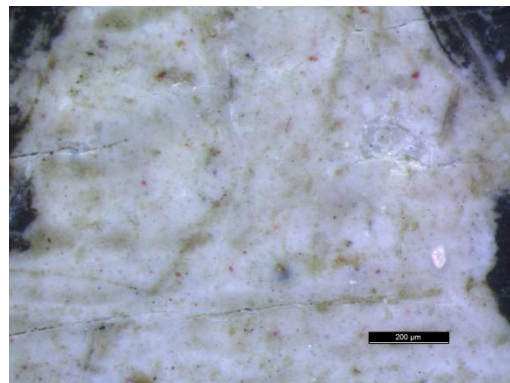
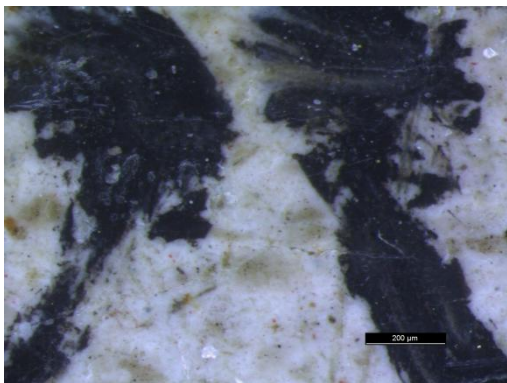
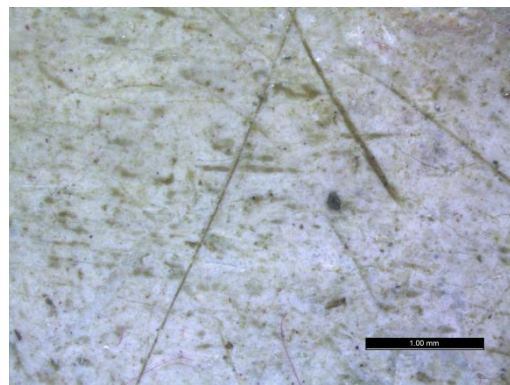
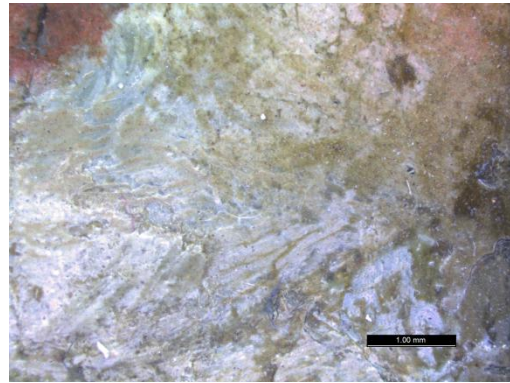
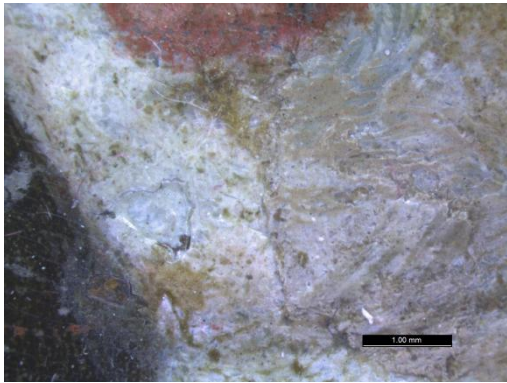


Tabela 13A / ME837 (continuação)



Partículas douradas

Tabela 13A / ME837 (continuação)

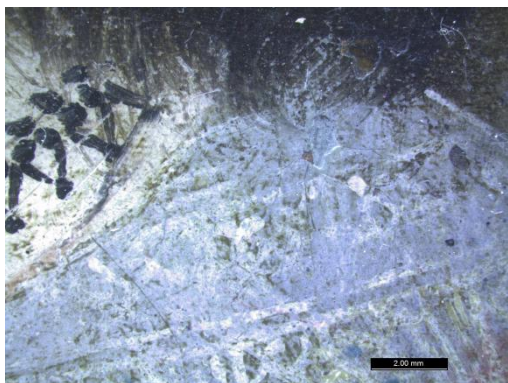
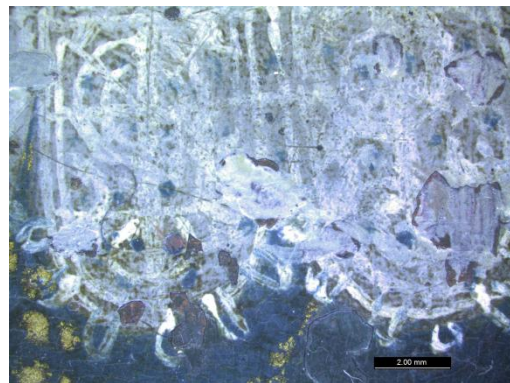
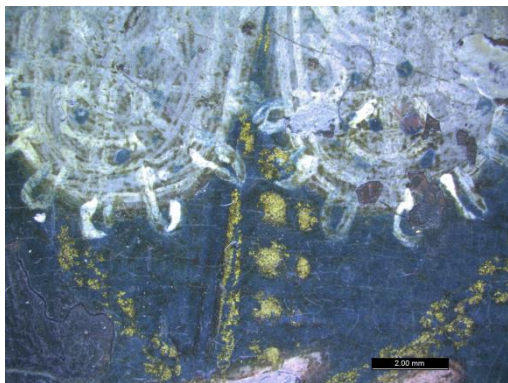
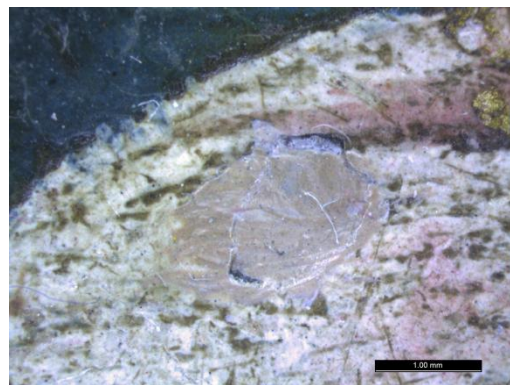
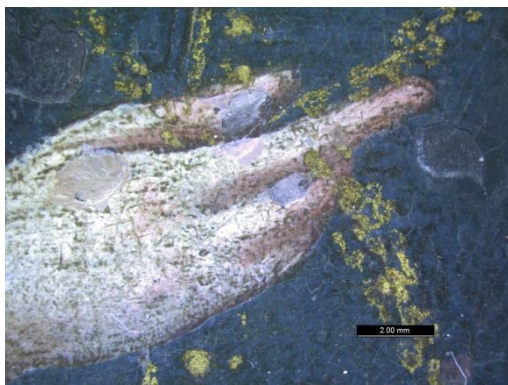
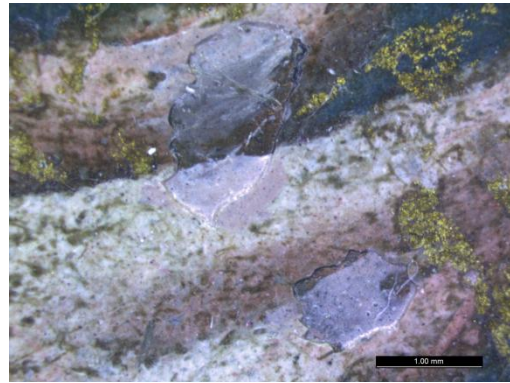
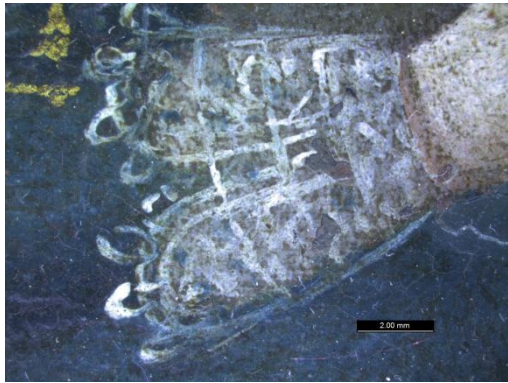
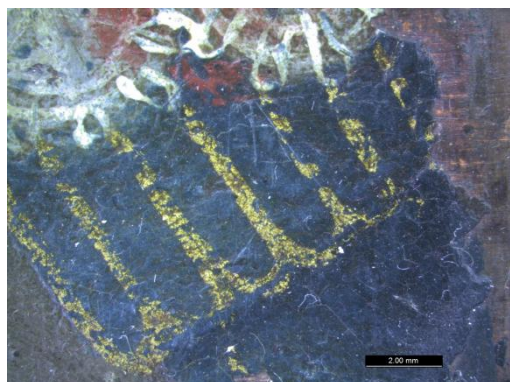
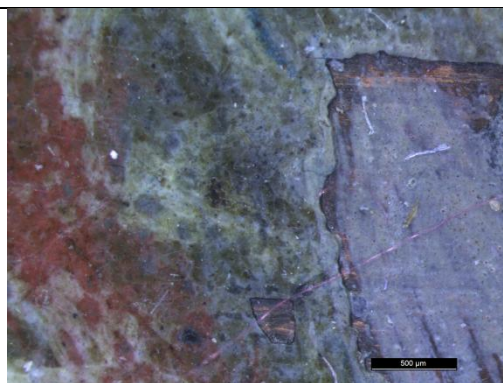
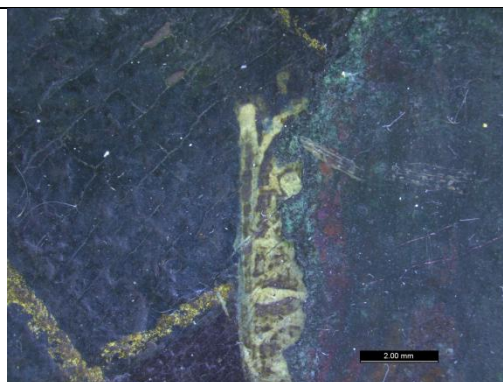
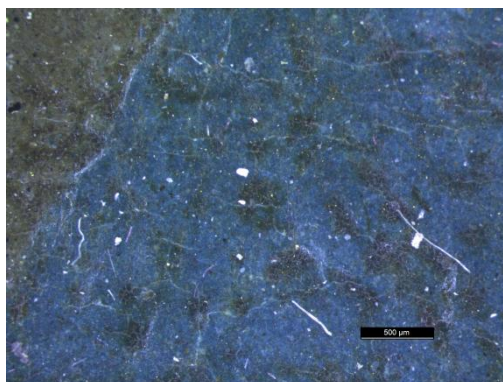
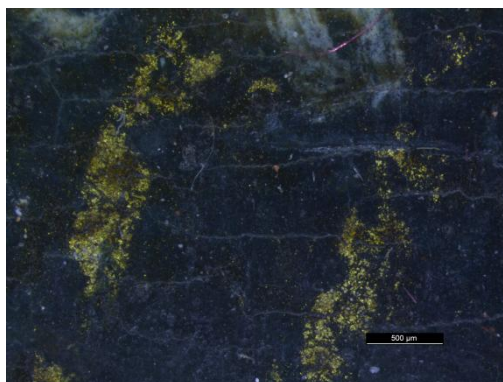


Tabela 13A / ME837 (continuação)



Pó de ouro



Este amarelo não é pó de ouro

7. A. II. 1. 11. Retrato miniatura ME838

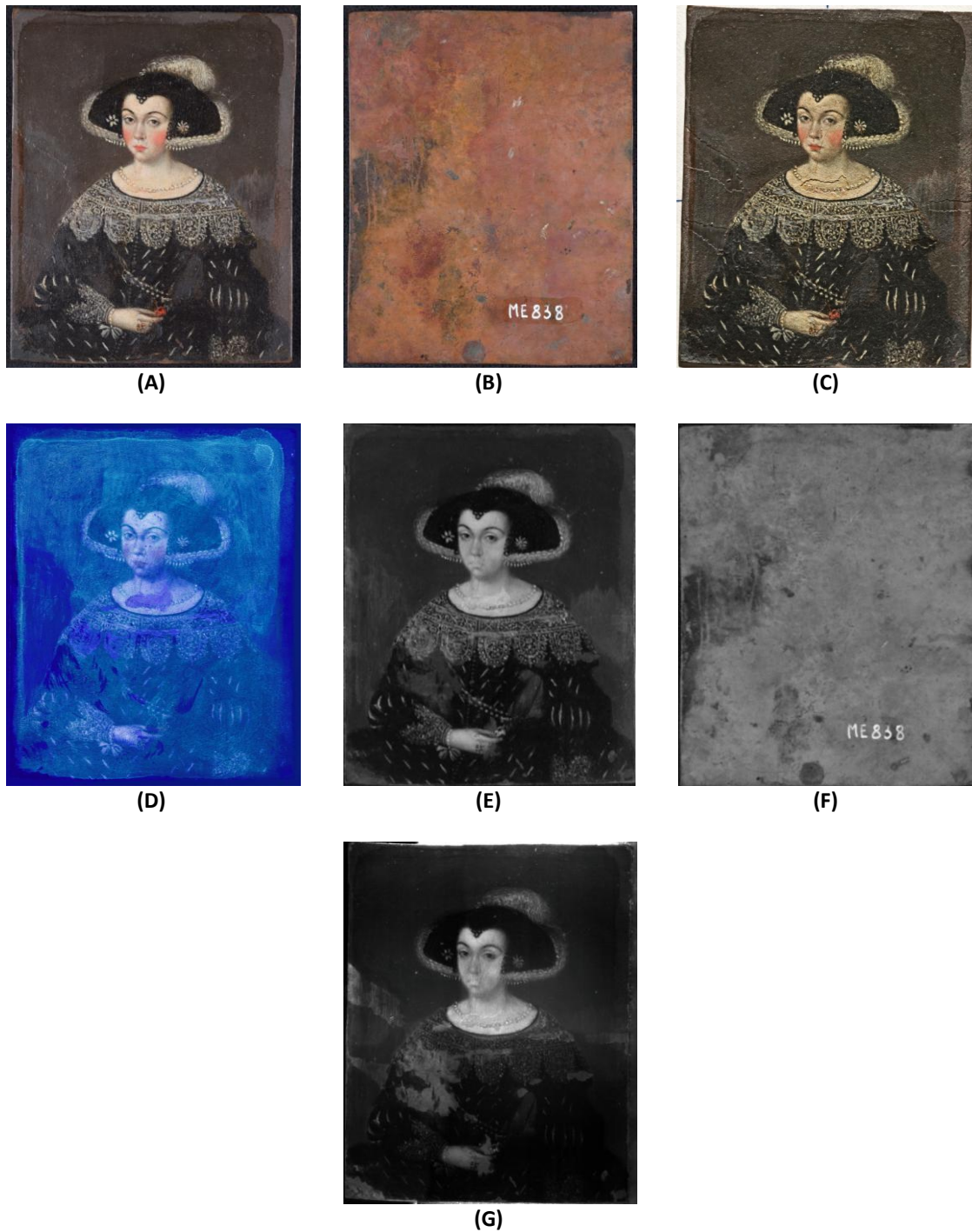
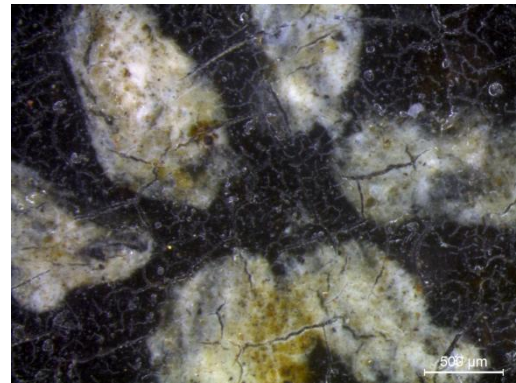


Figura 25A. Fotografia com luz visível frente (A) e verso (B); (C) Fotografia com luz rasante; (D) Fotografia com luz ultravioleta; (E) e (F) Fotografia com filtro IV; (G) Reflectografia do IV do retrato ME838.

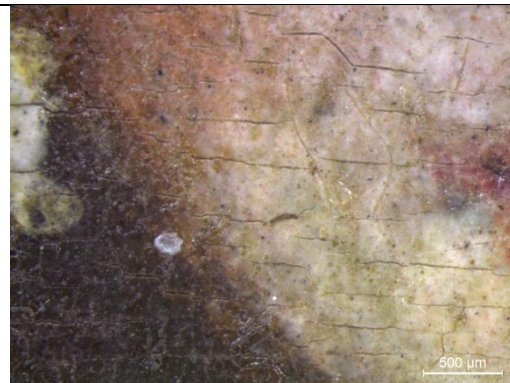
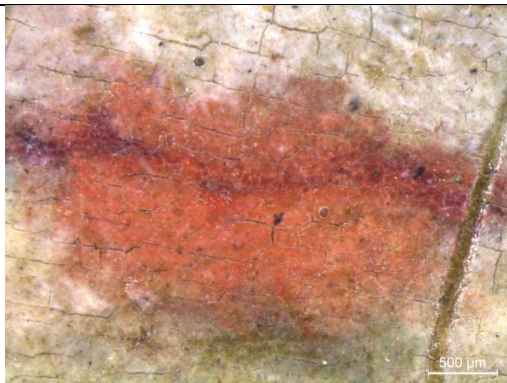
Tabela 14A. Imagens recolhidas com estéreo microscópio, a diferentes ampliações (intervalo de ampliação 7.8x – 160x), do retrato ME838.

ME838- Retrato de D. Luísa de Gusmão (?)



cabelo

Flor



Carnação bochecha

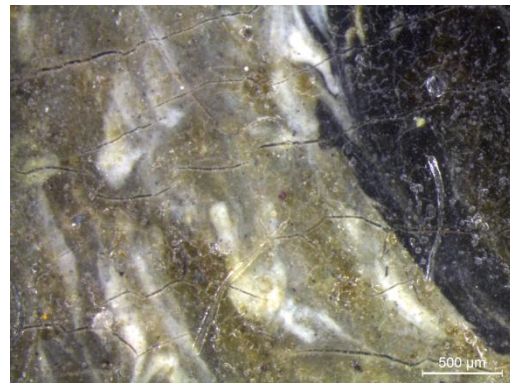
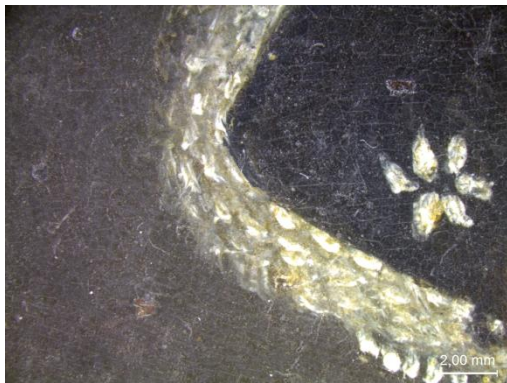
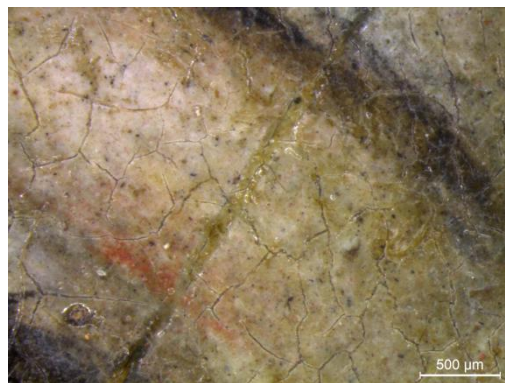
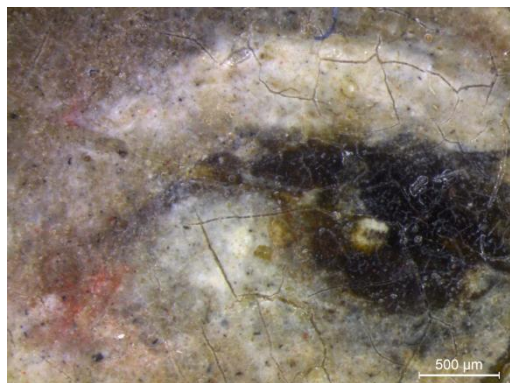


Tabela 14A / ME838 (continuação)



sobrancelha

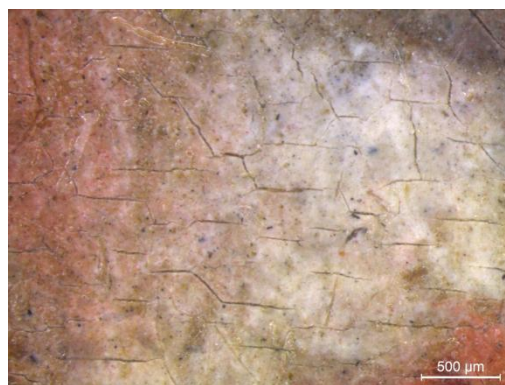
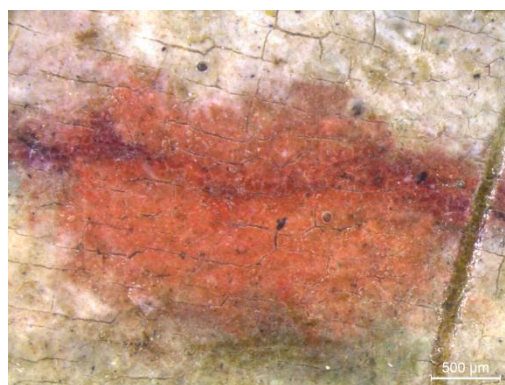
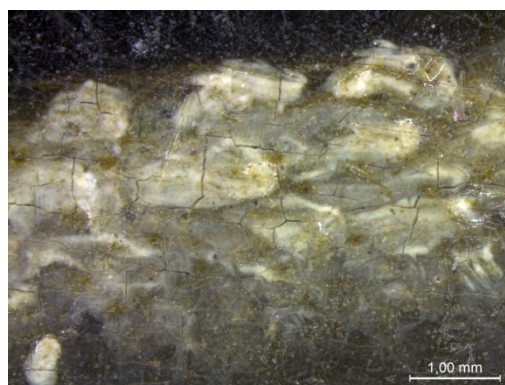
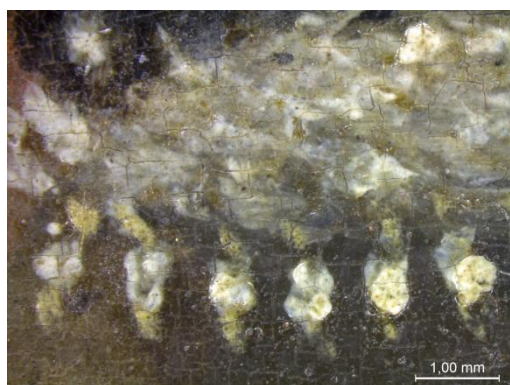


Tabela 14A / ME838 (continuação)

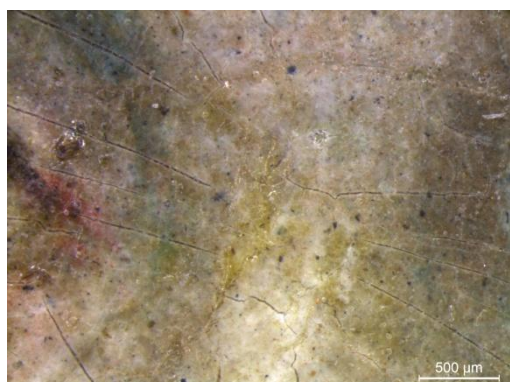
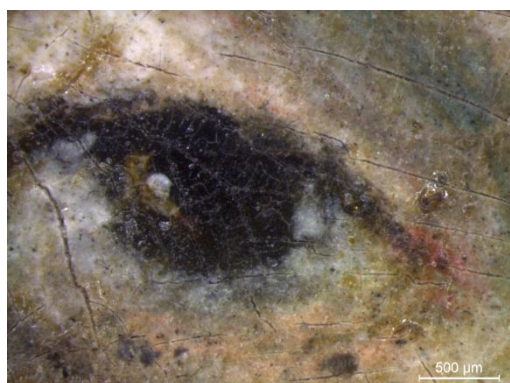
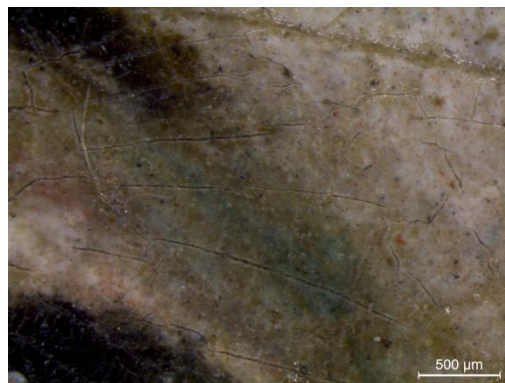
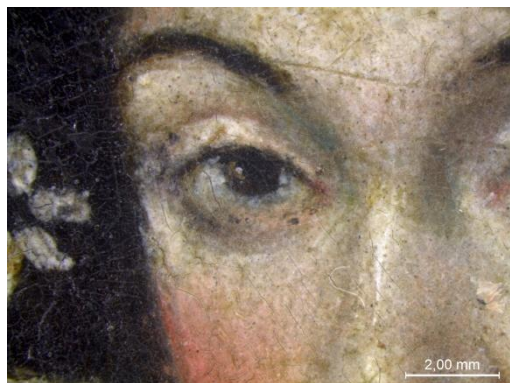
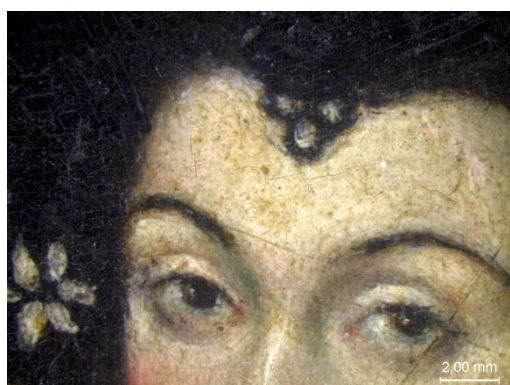
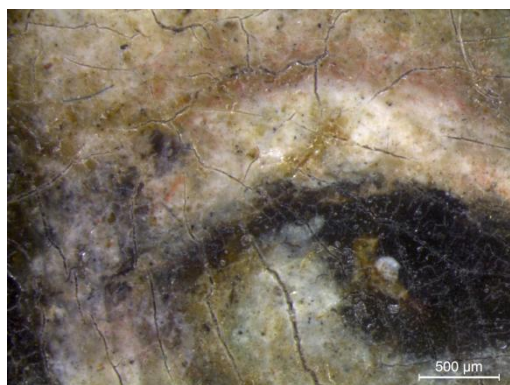


Tabela 14A / ME838 (continuação)



retoque

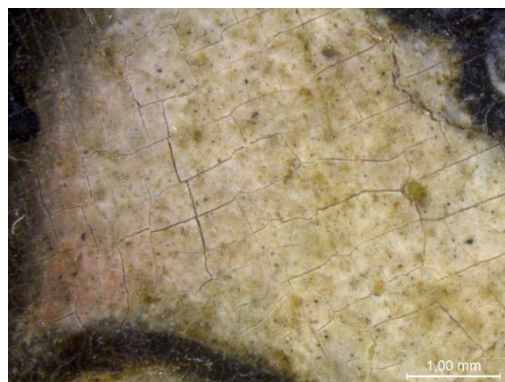
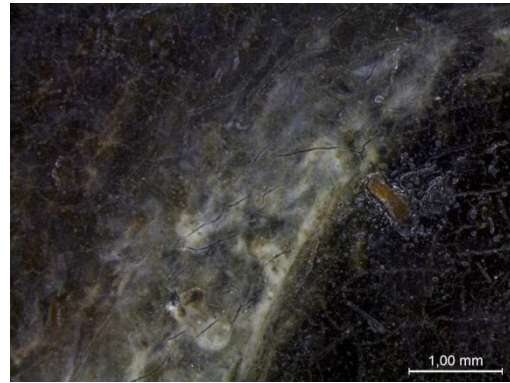


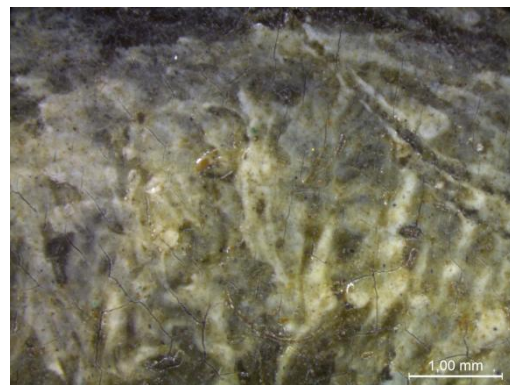
Tabela 14A / ME838 (continuação)



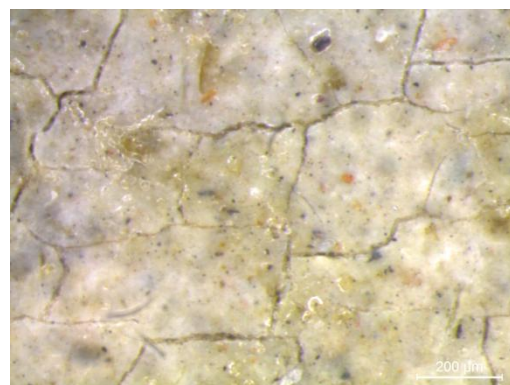
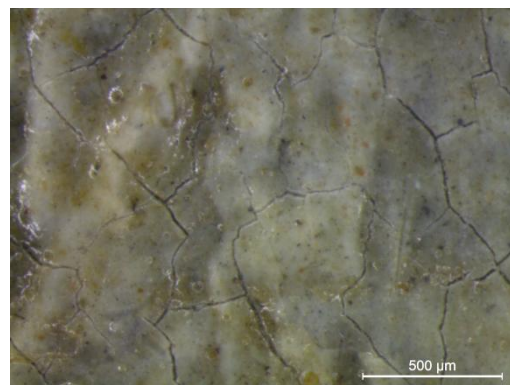
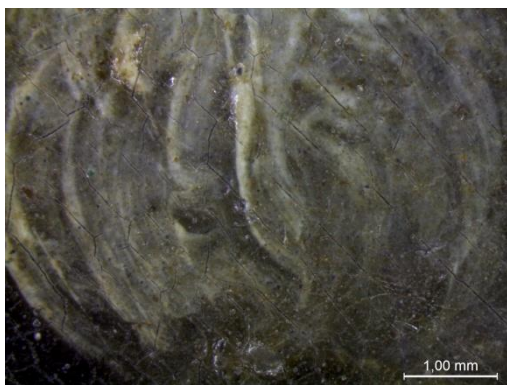
Enfeite no cabelo



Pluma no cabelo

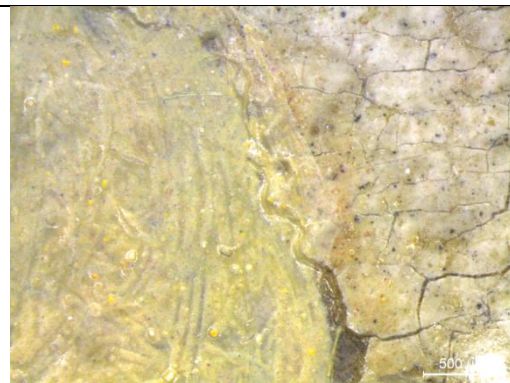


pormenor da pluma



Carnação pescoço original

Tabela 14A / ME838 (continuação)



retoque



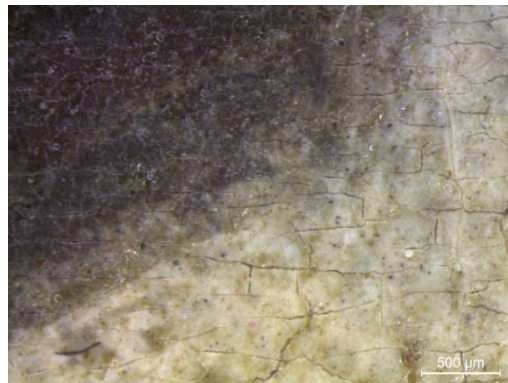
retoque



retoques



Tabela 14A / ME838 (continuação)



Retoque

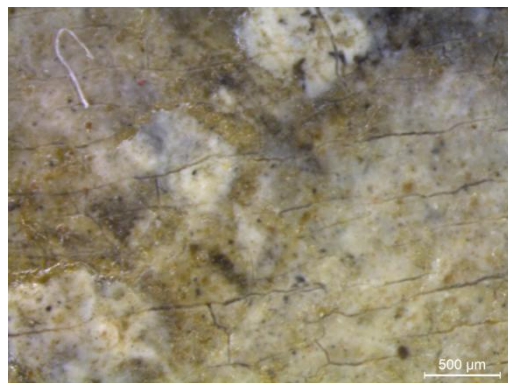
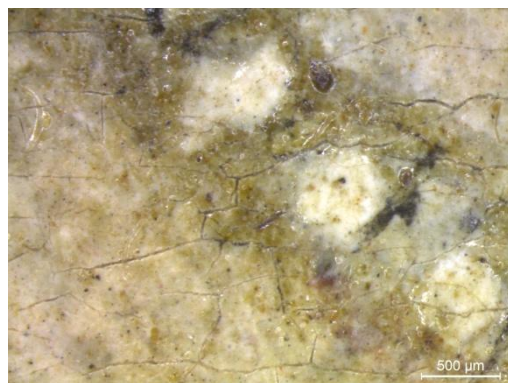
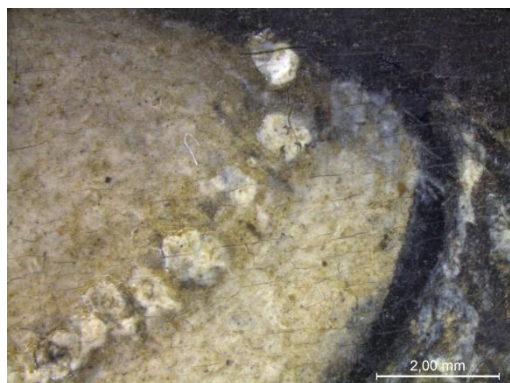
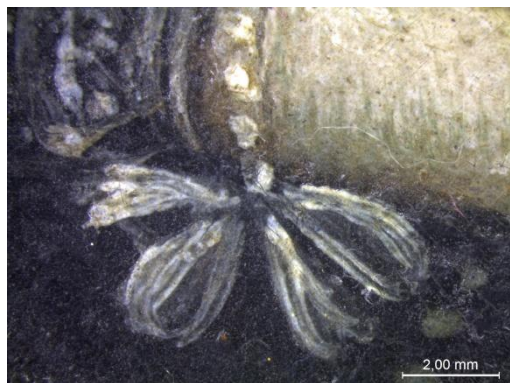


Tabela 14A / ME838 (continuação)



Anel igual ao da dama ME7



retoques

7. A. II. 2. Retratos miniatura do século XVIII

7. A. II. 2. 1. Retrato miniatura ME9



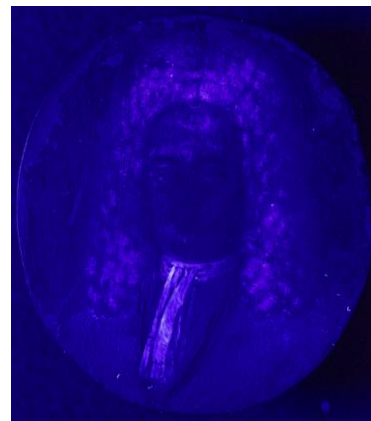
(A)



(B)



(C)



(D)

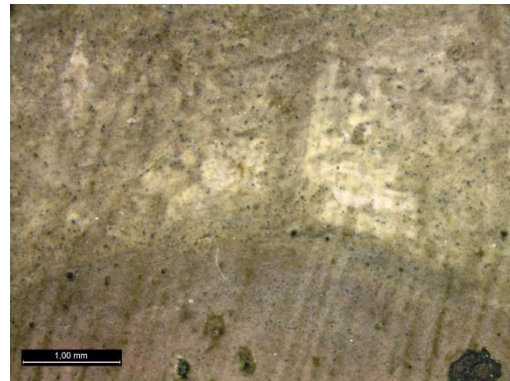


(E)

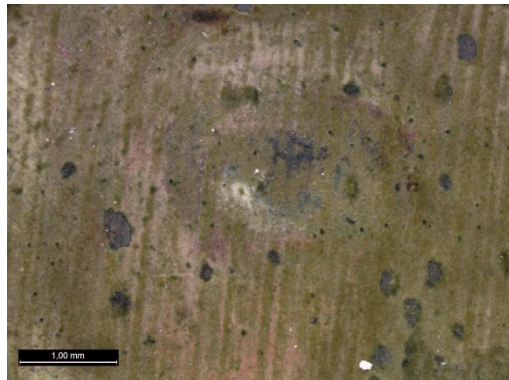
Figura 26A. Fotografia com luz visível frente (A) e verso (B); (C) Fotografia com luz rasante; (D) Fotografia com luz ultravioleta; (E) Fotografia com filtro IV do retrato ME9.

Tabela 15A. Imagens recolhidas com estéreo microscópio, a diferentes ampliações (intervalo de ampliação 7.8x – 160x), do retrato ME9.

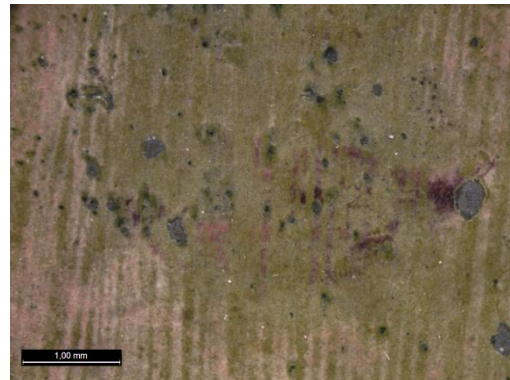
ME9 – Retrato de homem



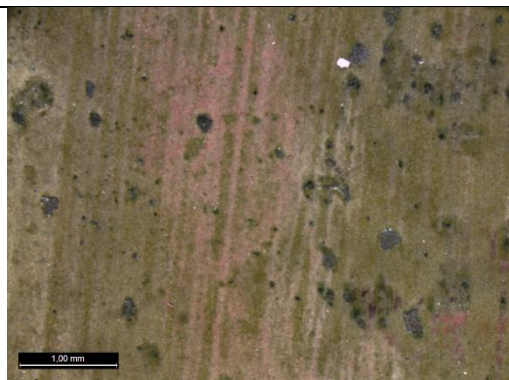
cabelo



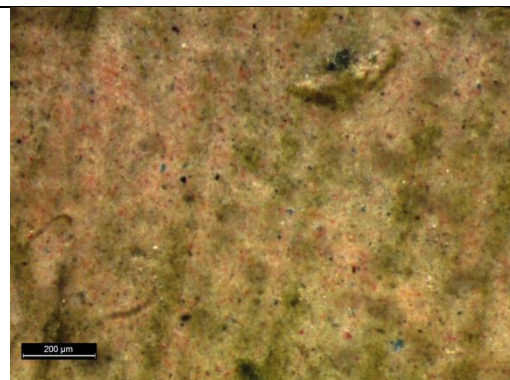
olho



Boca



bochecha



Medalha



Tabela 15A / ME9 (continuação)

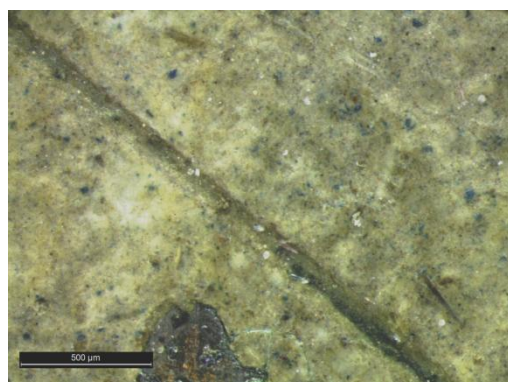
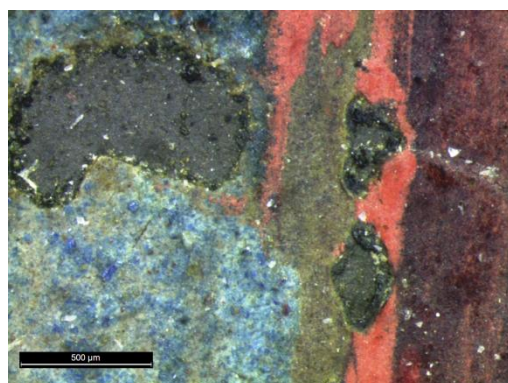
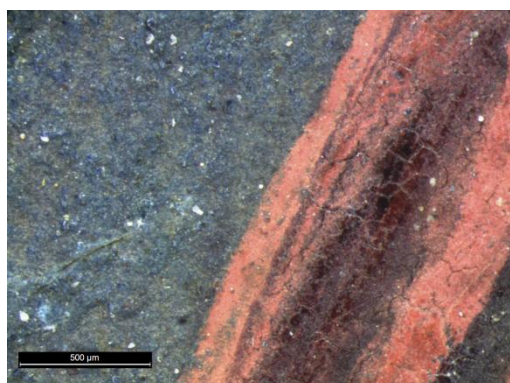
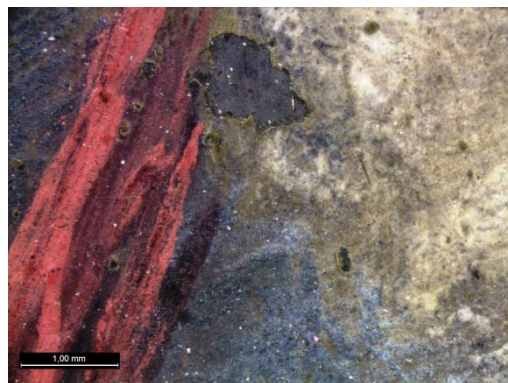
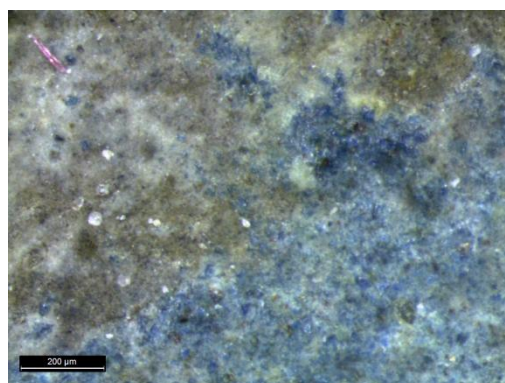
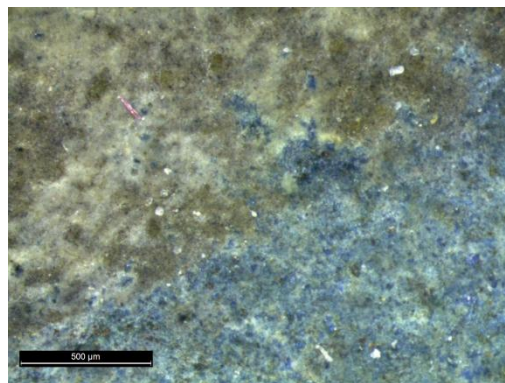
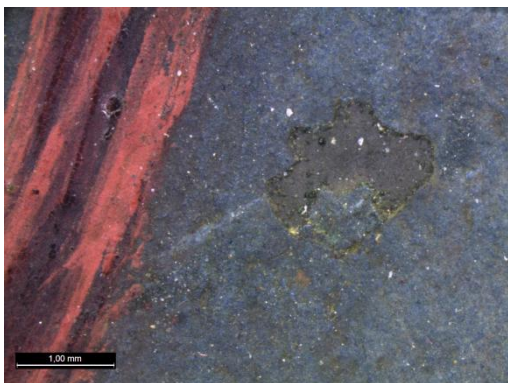
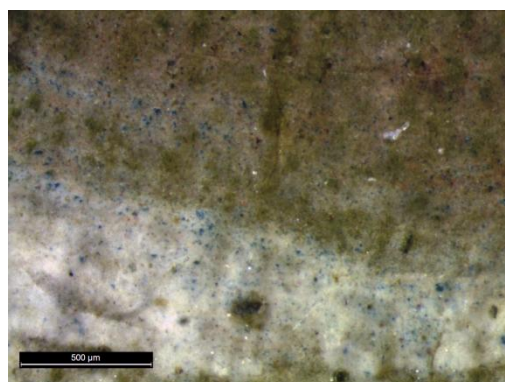
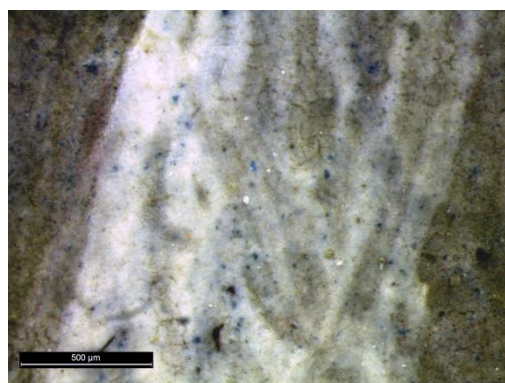
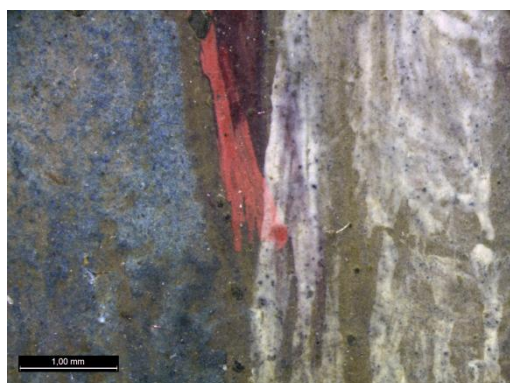


Tabela 15A / ME9 (continuação)

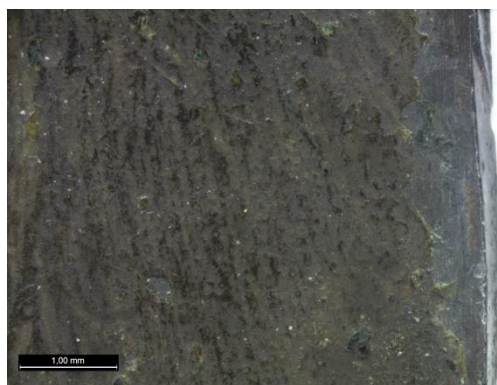


casaco

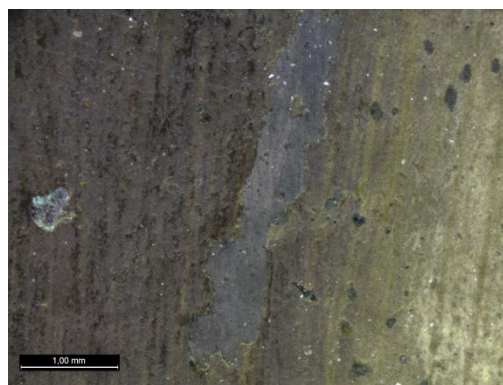


lenço

Tabela 15A / ME9 (continuação)



Fundo castanho



Junto ao cabelo

7. A. II. 2. 2. Retrato miniatura ME14

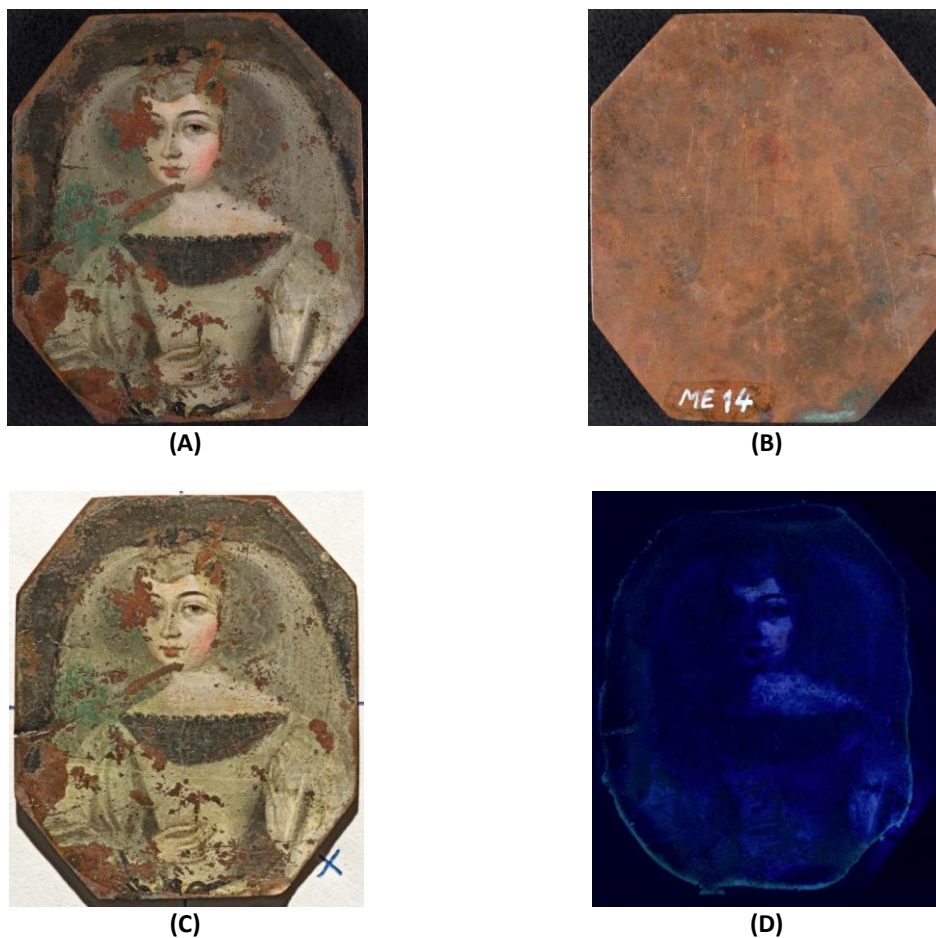
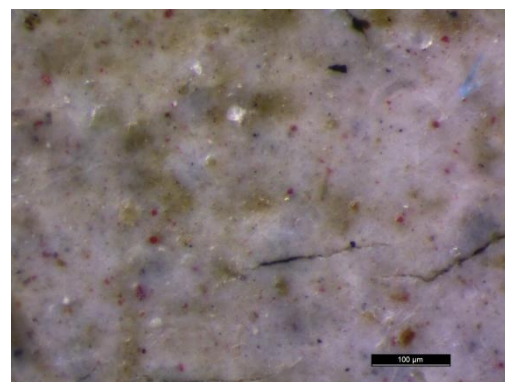
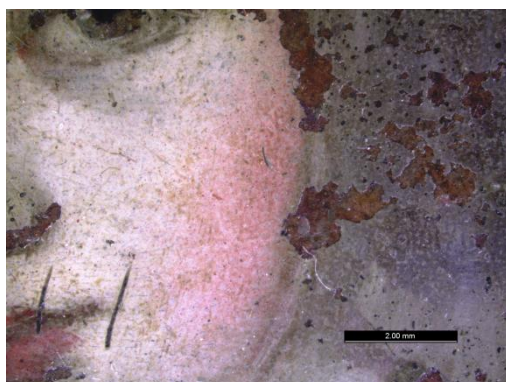


Figura 27A. Fotografia com luz visível frente (A) e verso (B); (C) Fotografia com luz rasante; (D) Fotografia com luz ultravioleta do retrato ME14.

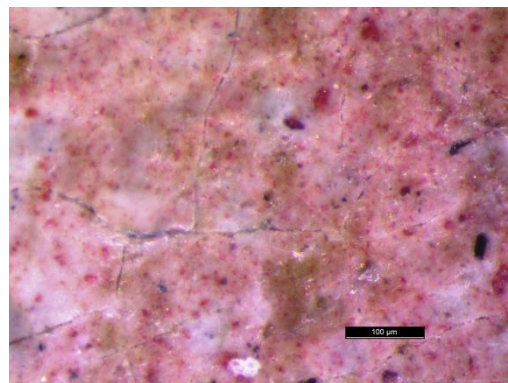
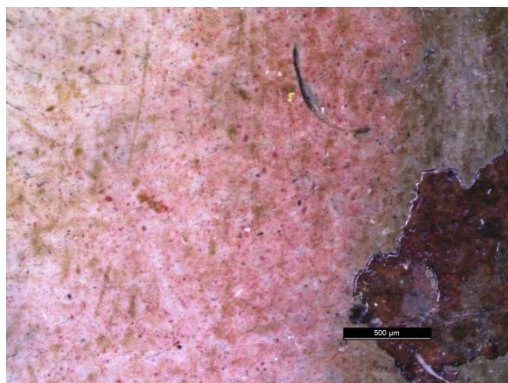
Tabela 16A. Imagens recolhidas com estéreo microscópio, a diferentes ampliações (intervalo de ampliação 7.8× – 160×), do retrato ME14.

ME14 – Retrato de dama



Carnação da face

Tabela 16A / ME14 (continuação)



carnação bochecha

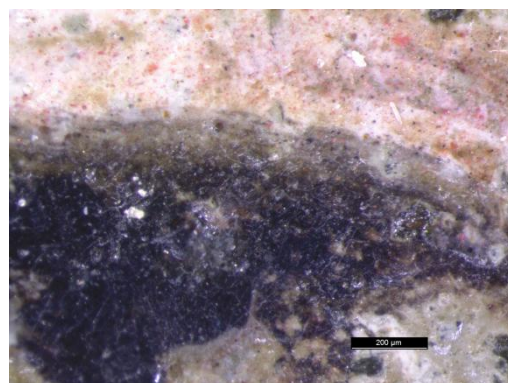
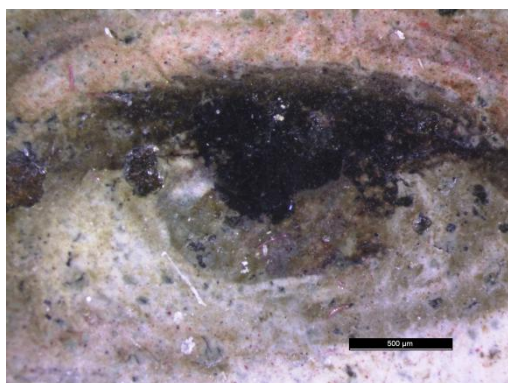
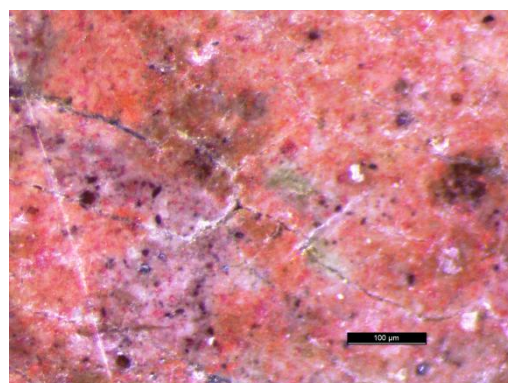
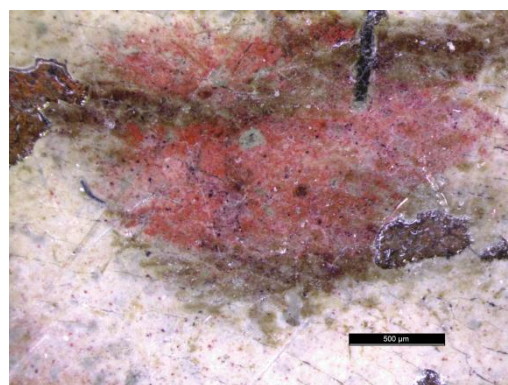
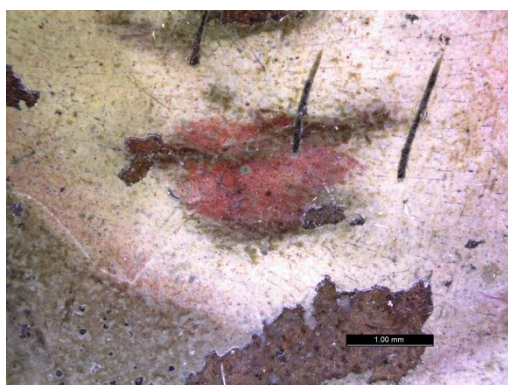
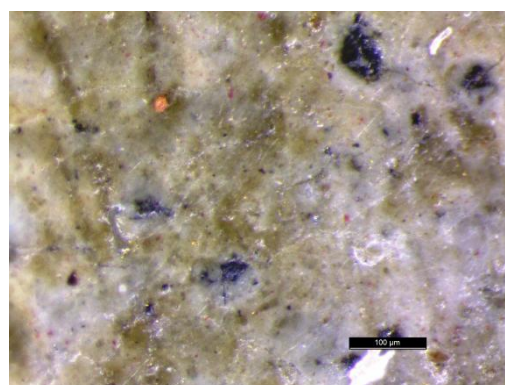
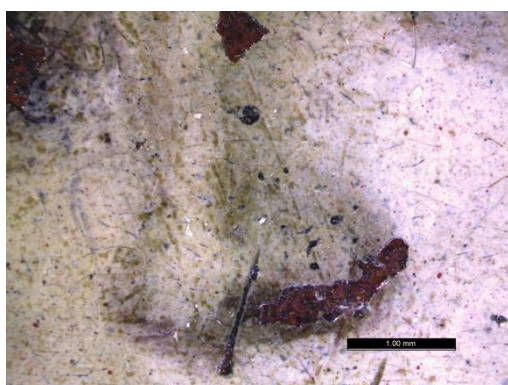
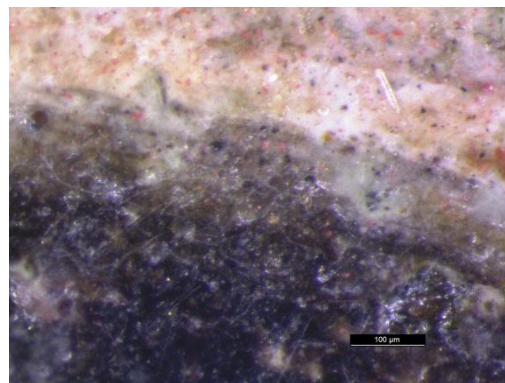
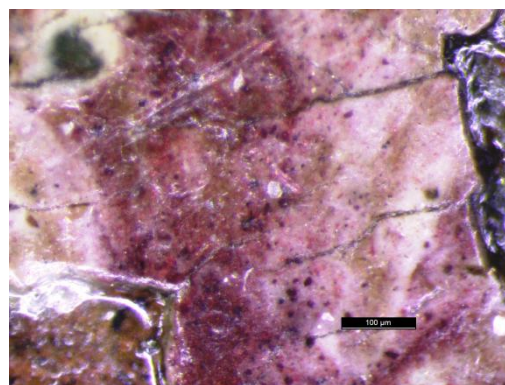
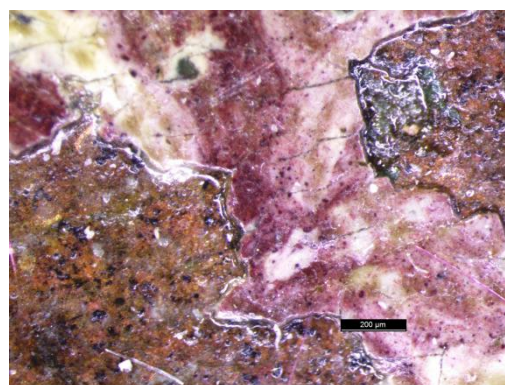
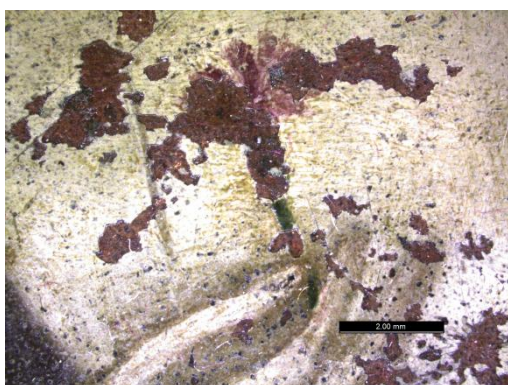


Tabela 16A / ME14 (continuação)

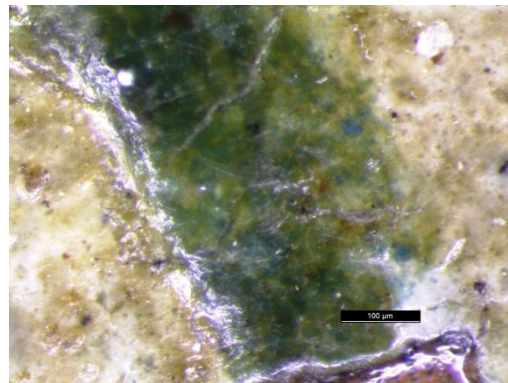
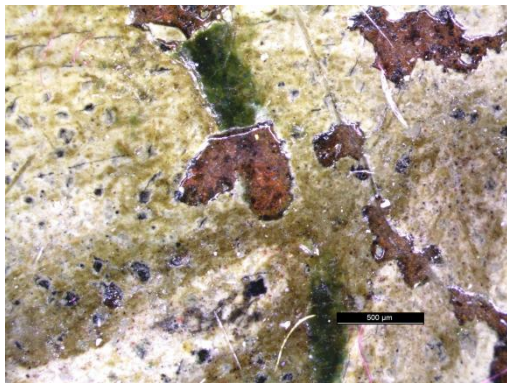


Nariz

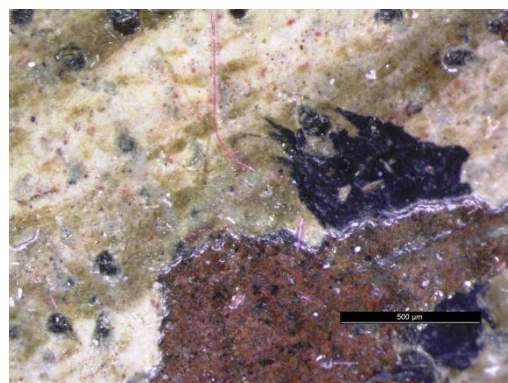
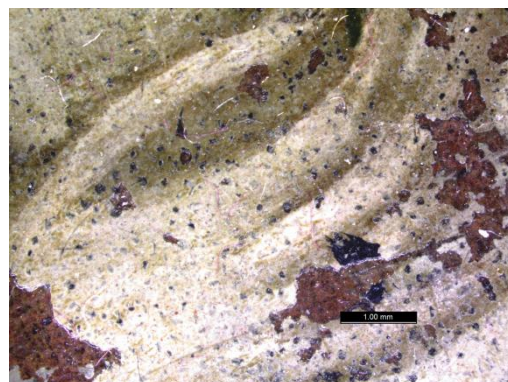
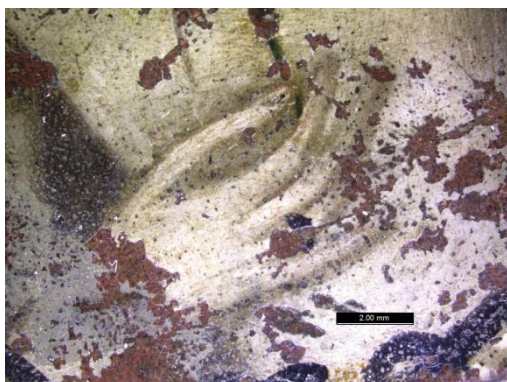
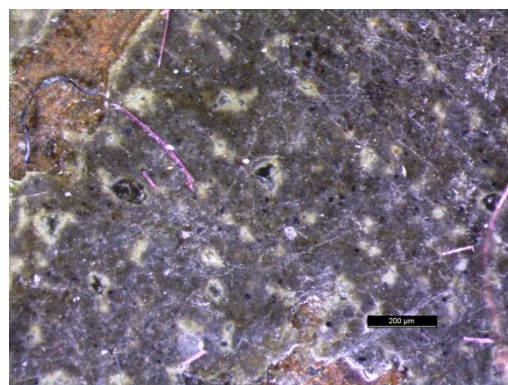
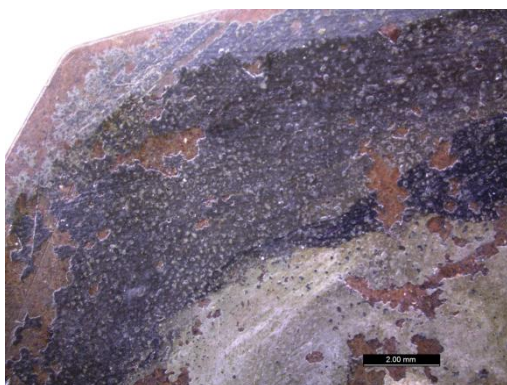


Pétalas

Tabela 16A / ME14 (continuação)

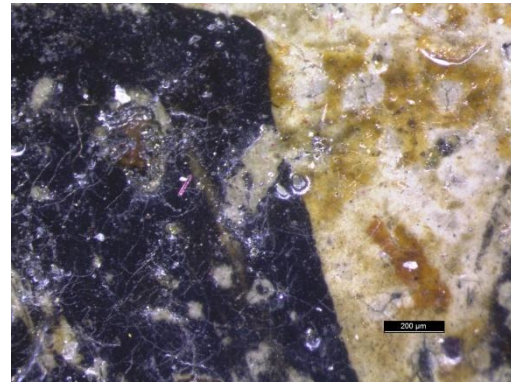
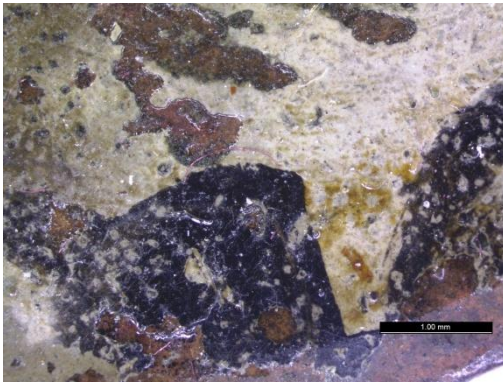


Caule da flor

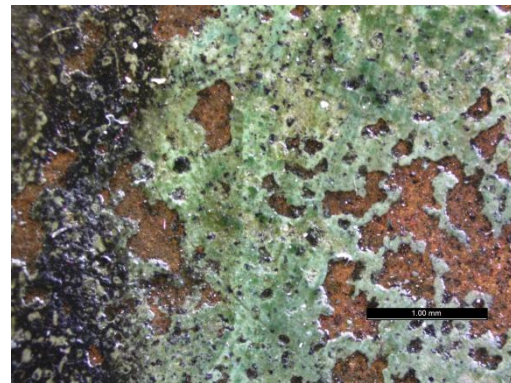
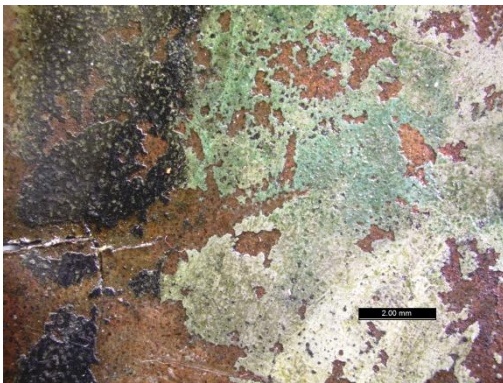


Anel negro na mão

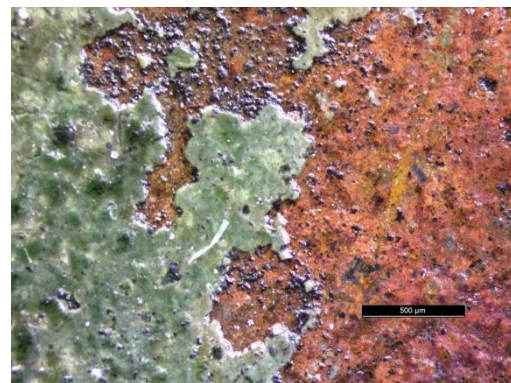
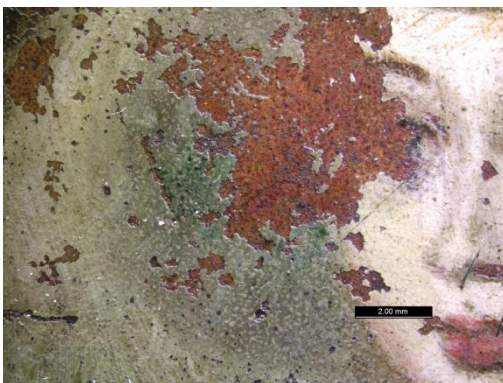
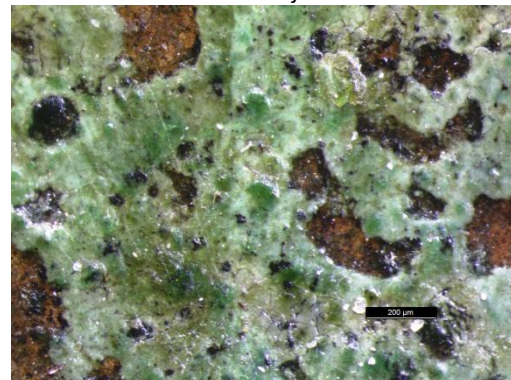
Tabela 16A / ME14 (continuação)



Laço negro na cintura

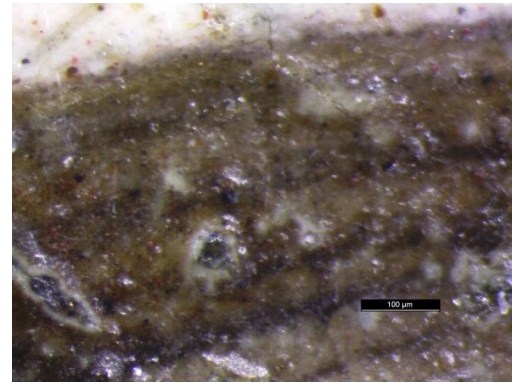
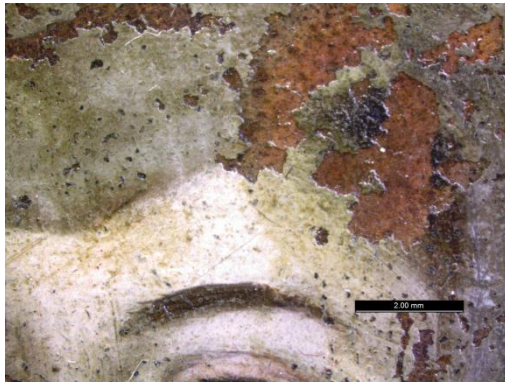


Zona do véu alterada junto ao vestido



Zona do véu alterada junto à face

Tabela 16A / ME14 (continuação)



Sobrancelha

7. A. II. 2. 3. Retrato miniatura ME15



(A)



(B)



(C)



(D)



(E)



(F)

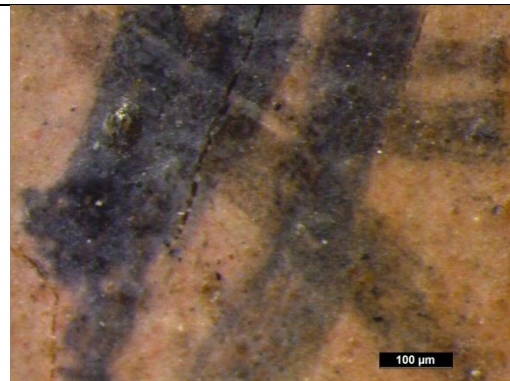
Figura 28A Fotografia com luz visível frente (A) e verso (B); (C) Fotografia com luz rasante; (D) Fotografia com luz ultravioleta; (E) Fotografia com filtro IV e (F) Reflectografia do IV do retrato ME15.

Tabela 17A. Imagens recolhidas com estéreo microscópio, a diferentes ampliações (intervalo de ampliação 7.8x – 160x), do retrato ME15.

ME15 – Retrato de dama



Aglomerado vermelho no canto interior do olho



Sinal ao lado do olho



narina

Tabela 17A / ME15 (continuação)

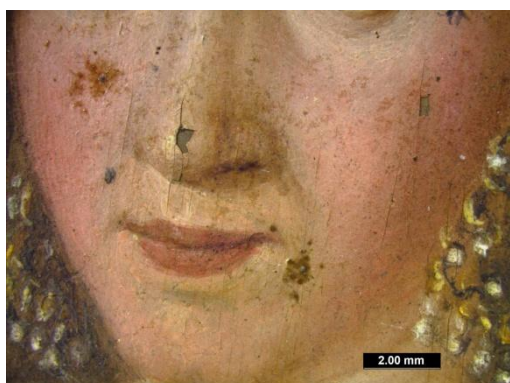
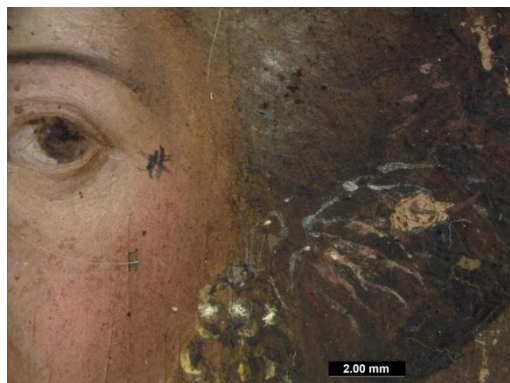
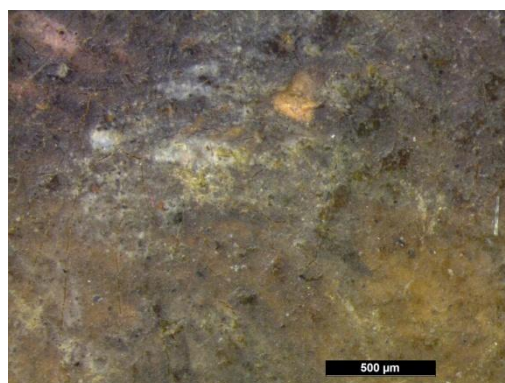
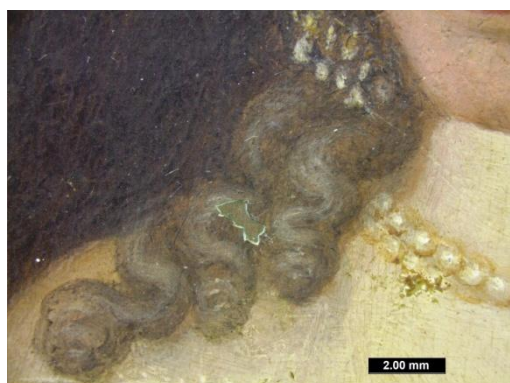
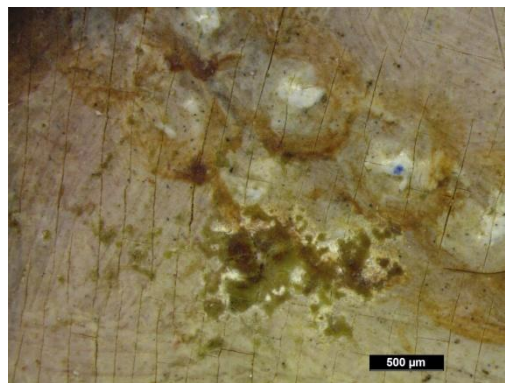


Tabela 17A / ME15 (continuação)



Enfeite no cabelo

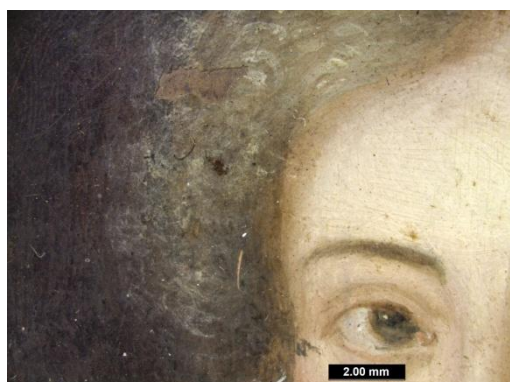


Tabela 17A / ME15 (continuação)

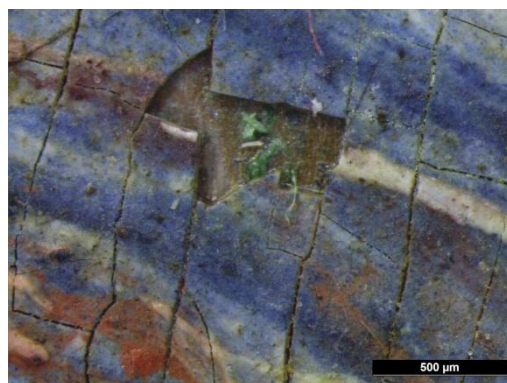
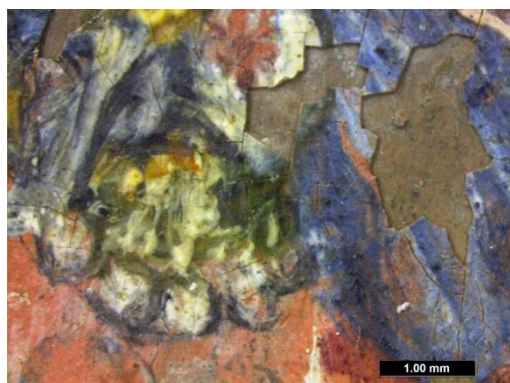
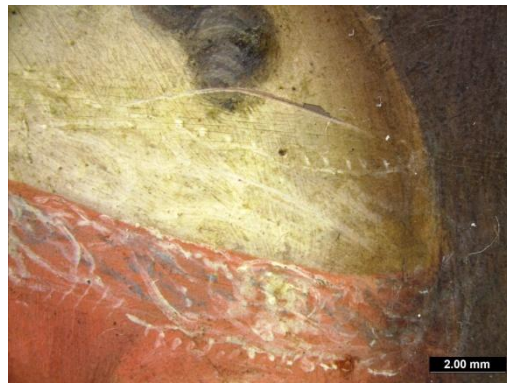


Tabela 17A / ME15 (continuação)

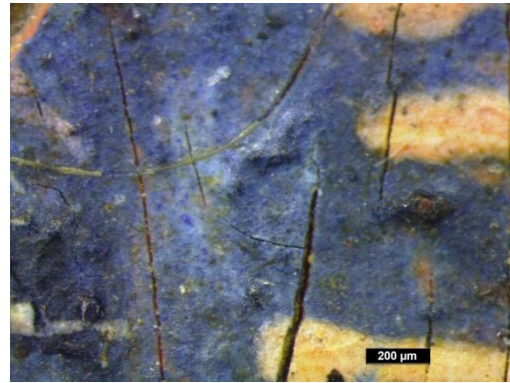
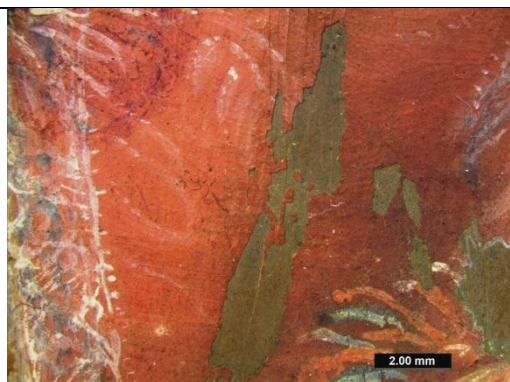


Tabela 17A / ME15 (continuação)



7. A. II. 2. 4. Retrato miniatura ME19



(A)



(B)



(C)



(D)



(E)

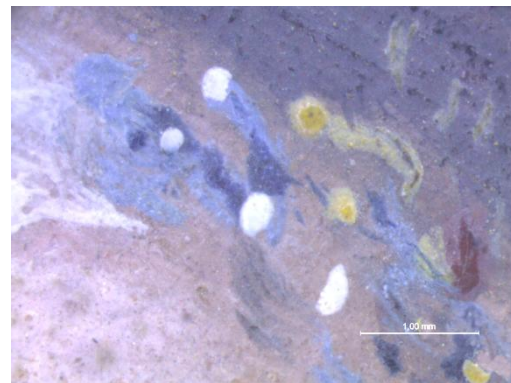


(F)

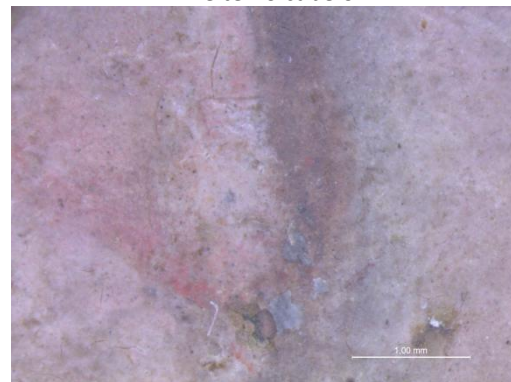
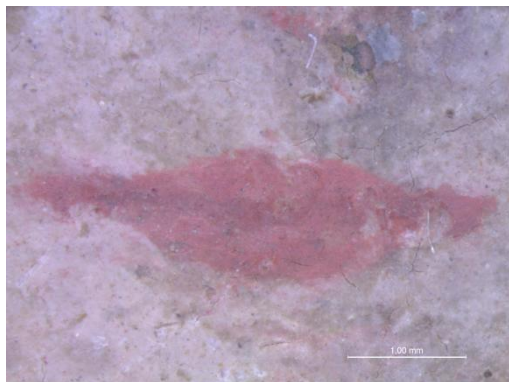
Figura 29A. Fotografia com luz visível frente (A) e verso (B); (C) Fotografia com luz rasante; (D) Fotografia com luz ultravioleta; (E) Fotografia com filtro IV e (F) Reflectografia do IV do retrato ME19.

Tabela 18A. Imagens recolhidas com estéreo microscópio, a diferentes ampliações (intervalo de ampliação 7.8x – 160x), do retrato ME19.

ME19 – Retrato de dama



Enfeite no cabelo



Nariz

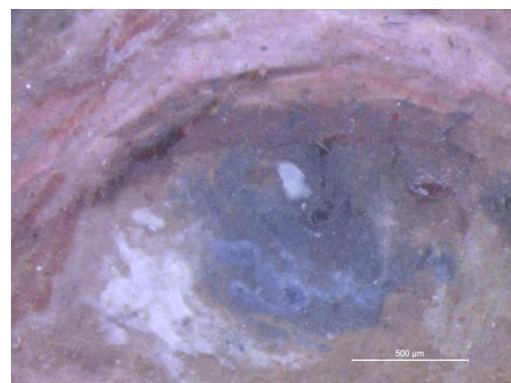
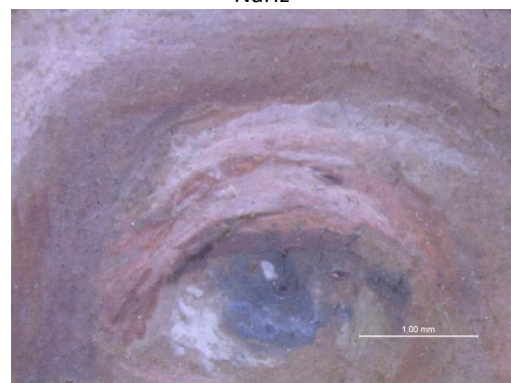
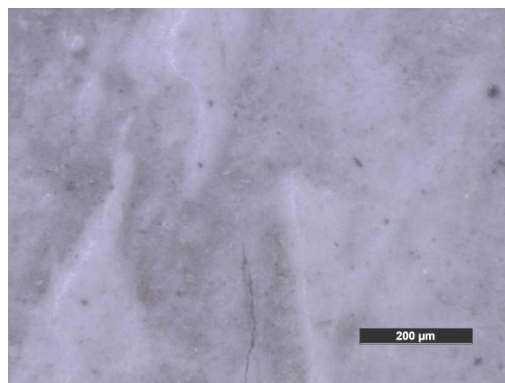
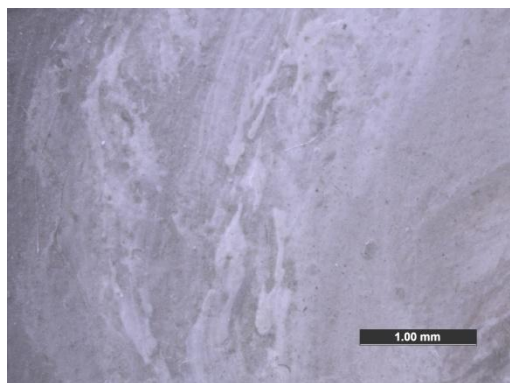
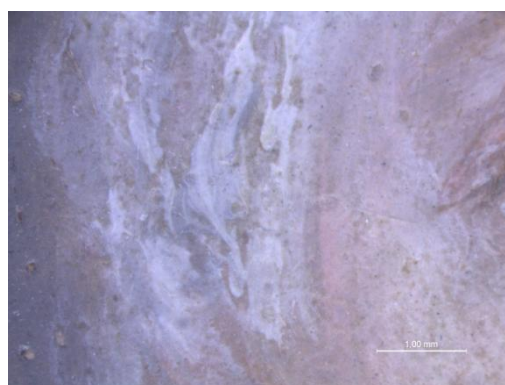
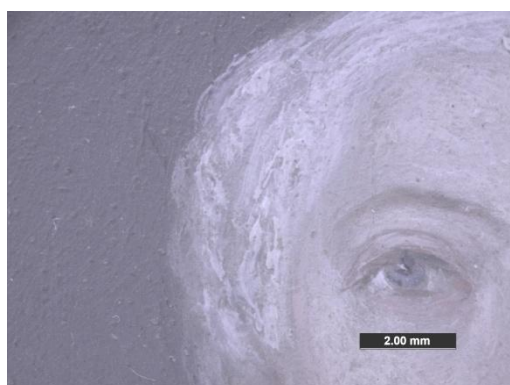
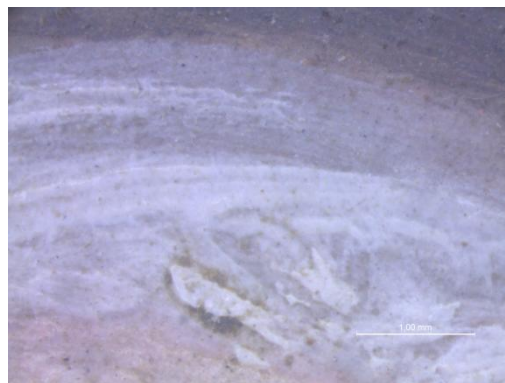
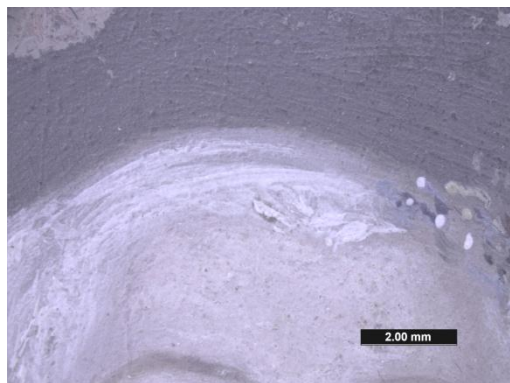
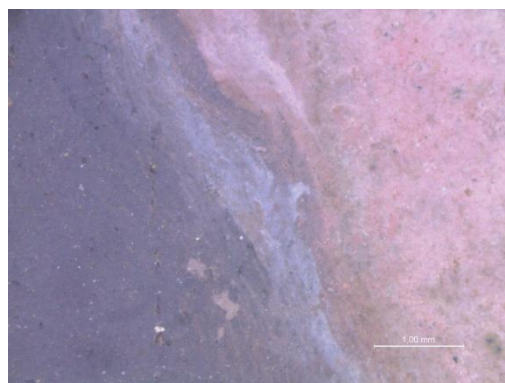


Tabela 18A / ME19 (continuação)

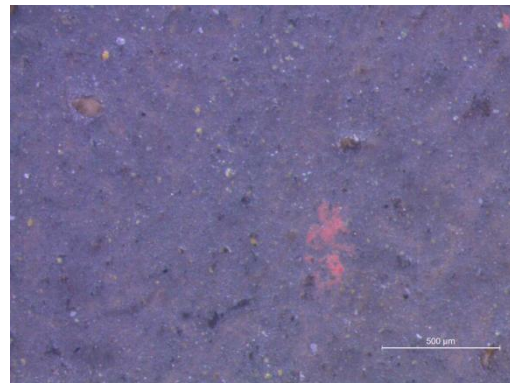
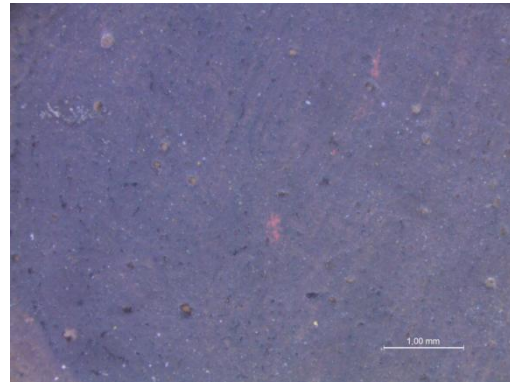


Empastamento de tinta no cabelo



Contorno da face

Tabela 18A / ME19 (continuação)



Presença de bolhas por toda a peça

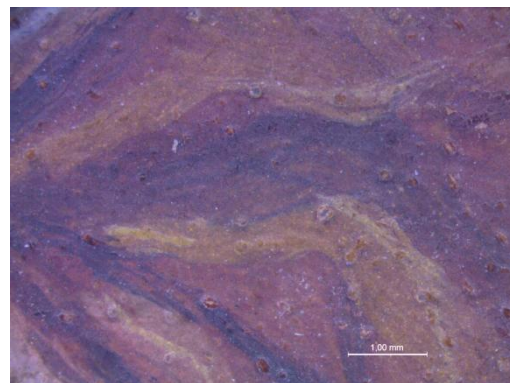
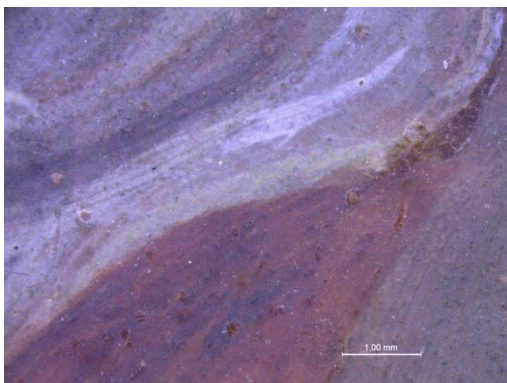
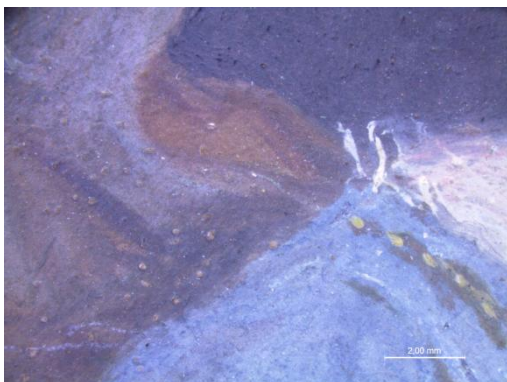
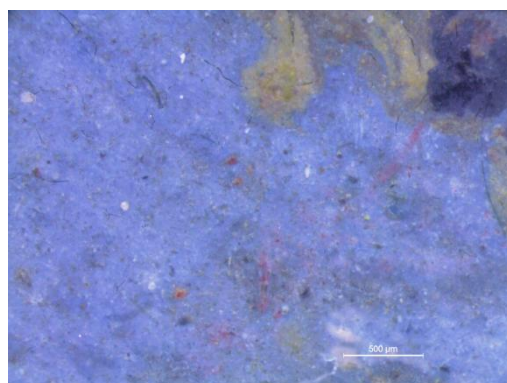
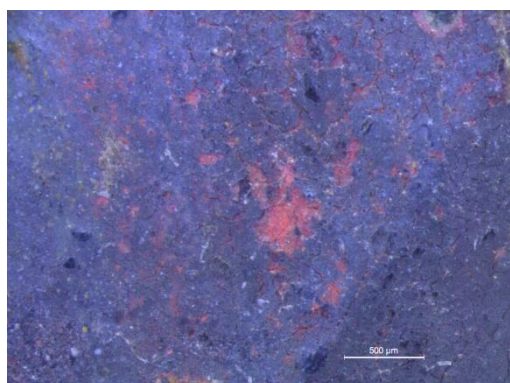
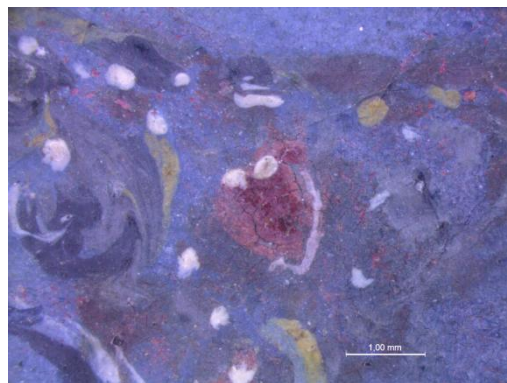
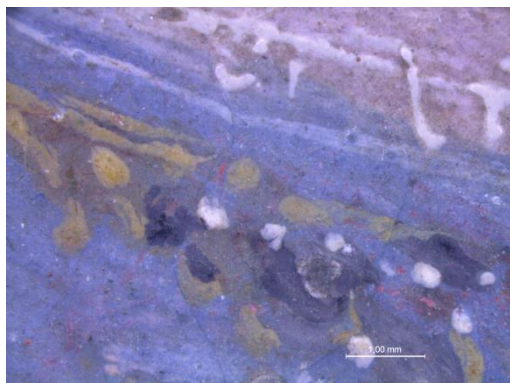
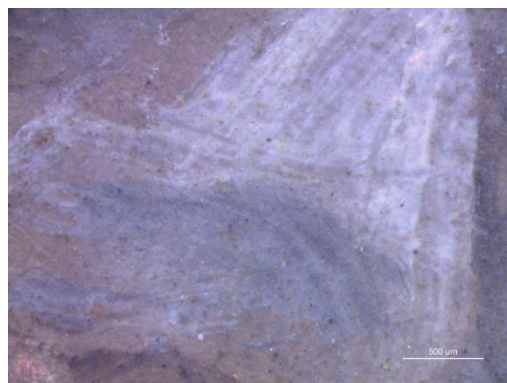
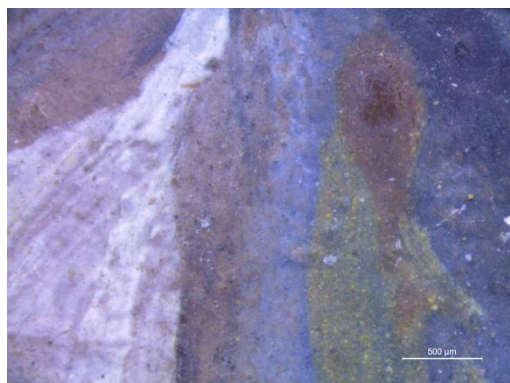


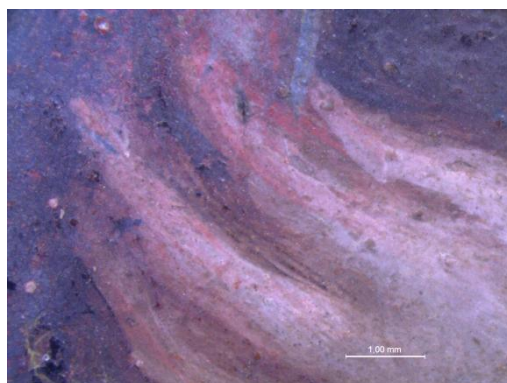
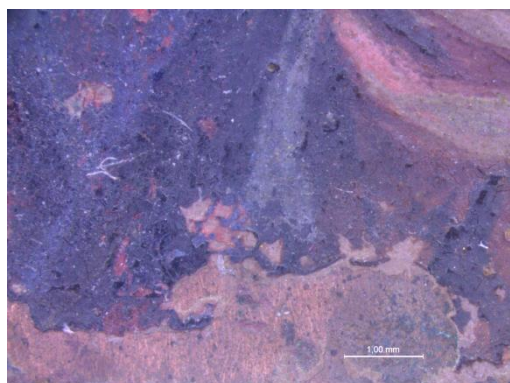
Tabela 18A / ME19 (continuação)



pigmento vermelho por baixo do azul



Manga do vestido



Mão

7. A. III. Identificação de pigmentos e compostos associados em cada uma das áreas das miniaturas por μ -Raman, SEM-EDS e LC-DAD-MS

Tabela 19A. Sinopse de todos os pigmentos e compostos associados identificados neste estudo.

Áreas estudadas dos retratos	PbCO ₃	Branco de Pb	CaCO ₃	Gesso	Rutilo	Anastase	Quartz	MnO ₂	Vermelho	Hematite	Mnium	Cochinilha**	Goetite	Amarelo de Pb e Sn do tipo I	Auripigmento	Massicote	Amarelo de Nápoles pirocloro	Pó de ouro*	Azurite	Lapis-lazuli	Azul da Prussia	Indigo	Covelite	Negro de C	
Século XVII																									
ME5																									
Cabelo			√		√				√	√	√														√
Olhos	√		√						√	√											√				√
Boca									√	√															√
Carnação	√	√	√				√		√	√										√				√	√
Gola		√							√	√										√					√
Casaco		√	√						√	√										√					√
Medalha									√	√				√						√					√
Fundo									√	√															√
ME7																									
Cabelo									√											√					√
Enfeite no cabelo		√	√						√	√															
Olhos		√	√						√	√				√						√					√
Boca									√	√															
Carnação		√	√						√	√										√					
Gola	√									√										√					
Vestido		√	√							√						√	√			√					√
Bordado			√						√	√				√			√	√		√					√
Colar		√	√						√	√										√					
Anel		√	√						√	√										√					
Fundo		√	√						√	√										√					√
ME8																									
Cabelo		√	√				√	√	√							√									√
Olhos		√	√		√				√	√				√							√				
Boca					√				√	√											√				
Carnação		√	√						√	√											√				√
Bordado Amarelo																		√							
Bordado negro																									√
Bordado branco		√	√						√																
Vestido		√	√						√	√	√										√				
Anel		√	√						√	√															√
Pulseiras		√	√						√																√
Laço vermelho	√								√																
Laço branco		√							√																
Pássaro			√		√				√	√				√											√
Fundo		√	√						√	√															√
ME11																									
Cabelo	√		√							√			√												√
Olhos	√	√	√						√	√														√	√
Boca		√							√	√															√
Carnação	√		√			√			√	√															√
Gola		√							√	√			√			√									√
Casaco	√	√	√						√	√			√			√									√
Cinto negro		√							√	√			√												√
Fundo		√	√						√	√															√
ME20 Frente																									
Cabelo			√						√	√													√		√
Olhos		√	√						√	√			√												√
Boca			√						√	√															√
Carnação		√	√						√	√										√				√	√
Casaco		√	√						√	√													√		√
Gola		√	√						√	√				√									√		√
Cinto		√	√						√	√				√					√	√	√		√		√
Medalha	√	√	√						√	√				√				√		√	√		√		√
Fundo		√	√						√	√								√		√	√		√		√

(continuação da Tabela 19A)

Áreas estudadas dos retratos	PbCO ₃	Branco de Pb	CaCO ₃	Gesso	Rutilo	Anastase	Quartz	MnO ₂	Vermelho	Hematite	Minium	Cochinilha**	Goetite	Amarlo de Pb e Sn do tipo I	Auripigmento	Massicote	Amarlo de Nápoles pirocloro	Pó de ouro*	Azurite	Lapis-lazuli	Azul da Prússia	Índigo	Covelite	Negro de C	
ME20 Verso																									
Cabelo		✓						✓	✓	✓															✓
Olhos	✓		✓						✓	✓				✓											✓
Boca									✓	✓															
Carnação	✓		✓						✓	✓				✓	✓										✓
Manto Vermelho									✓	✓															✓
Manto amarelo		✓	✓			✓			✓	✓															✓
Ovelha	✓		✓						✓	✓							✓								✓
Vara			✓						✓	✓			✓	✓				✓							
Auréola			✓						✓	✓			✓	✓				✓							
Fundo	✓		✓						✓	✓			✓	✓				✓							✓
ME21 Frente																									
Cabelo			✓						✓																✓
Enfeite no cabelo		✓	✓																	✓					✓
Olhos		✓	✓						✓																✓
Boca									✓																✓
Carnação		✓	✓						✓	✓						✓									✓
Gola		✓	✓																						✓
Vestido													✓							✓					✓
Colar e medalha		✓	✓						✓	✓				✓		✓				✓					✓
Brincos		✓	✓						✓					✓		✓									✓
Fundo			✓						✓	✓			✓	✓						✓					✓
ME21 Moldura																									
Cabelo										✓				✓											✓
Olhos		✓	✓							✓				✓	✓										✓
Boca									✓																✓
Carnação																									✓
Gola		✓	✓						✓	✓										✓					✓
Vestido	✓									✓										✓					✓
Colar		✓	✓						✓					✓	✓					✓					✓
Brincos		✓	✓						✓	✓				✓	✓					✓					✓
Fundo									✓	✓			✓	✓						✓					✓
ME23 Frente: Senhor Francisco de Coimans																									
Cabelo		✓							✓	✓															✓
Olhos		✓	✓						✓	✓					✓		✓								✓
Boca									✓																✓
Carnação		✓	✓						✓												✓				✓
Gola		✓	✓						✓	✓															✓
Casaco									✓	✓		✓	✓					✓							✓
Medalha									✓																✓
Fundo										✓															✓
Letras																									✓
Brasão									✓																✓
ME23 Verso: Alegoria da morte																									
Céu Azul		✓	✓						✓									✓		✓					✓
Céu Amarelo										✓							✓	✓		✓					✓
Céu Rosado									✓			✓						✓		✓					✓
Céu Castanho			✓						✓	✓		✓						✓							
Olhos no céu		✓							✓			✓													✓
Caveira		✓	✓						✓	✓							✓		✓						✓
Manto Vermelho									✓			✓						✓							✓
Banda vermelha																		✓		✓					✓
Letras																		✓							✓
Colunas									✓			✓					✓	✓	✓	✓					✓
Âncora									✓			✓													✓
Chão		✓	✓						✓			✓					✓		✓	✓					✓

(continuação da Tabela 19A)

Áreas estudadas dos retratos	PbCO ₃	Branco de Pb	CaCO ₃	Gesso	Rutilo	Anastase	Quartz	MnO ₂	Vermelho	Hematite	Minium	Cochinilha**	Goette	Amarelo de Pb e Sn do tipo I	Auripigmento	Massicote	Amarelo de Nápoles pirocloro	Pó de ouro*	Azurite	Lapis-lazuli	Azul da Prússia	Indigo	Covelite	Negro de C	
ME461 Frente																									
Sobrancelha		√	√						√		√														
Olhos		√	√				√		√	√													√	√	
Boca									√																
Carnação		√	√						√																√
Livro									√																√
Lenço mão									√				√												√
Hábito		√	√						√	√			√												√
Fundo		√	√						√																√
ME461 Verso																									
Chapéu		√							√																
Olhos		√	√						√																√
Boca									√																
Carnação		√	√						√																√
Vestes		√	√						√	√			√												√
Vara									√				√												√
Livro			√						√	√			√												√
Face		√	√						√				√												√
Fundo									√																√
ME637																									
Cabelo									√	√															√
Toucado		√	√						√	√										√					√
Olhos		√	√						√		√									√					√
Boca									x																
Carnação		√	√						√											√					
Vestido		√	√						√	√										√					√
Fundo		√	√						√	√										√					√
ME639																									
Cabelo			√						√																√
Toucado		√							√												√				√
Olhos		√	√						√																√
Boca									√																
Carnação		√	√						√	√															√
Véu branco		√	√						√	√											√				√
Vestido									√											√					√
Colar									√																√
Âncora																		√							√
Fundo		√	√	√					√	√			√			√				√					√
ME837																									
Cabelo									√																√
Olhos		x							√	√															√
Boca									√																√
Carnação	√	√	√						√																√
Gola	√		√						√											√					√
Vestido	√								√											√					√
Bordado																		√							√
Colar																									√
Flor									√																√
Fundo									√	√															√
ME838																									
Cabelo									√							√									√
Enfeite cabelo		√							√				√												√
Flores cabelo									√			√				√			√						√
Olhos	√	√	√						√	√											√				√
Boca									√																√
Carnação		√	√						√	√				√		√			√						√
Gola	√																								√
Vestido																√									√
Colar		√																							√
Pulseiras	√	√																							√
Anel		√							√																√
Flor mão									√																√
Fundo		√							√	√															√

(continuação da Tabela 19A)

Áreas estudadas dos retratos	PbCO ₃	Branco de Pb	CaCO ₃	Gesso	Rutilo	Anastase	Quartz	MnO ₂	Vermelho	Hematite	Minium	Cochinilha**	Goette	Amarelo de Pb e Sn do tipo I	Auripigmento	Massicote	Amarelo de Nápoles picrocloro	Pó de ouro*	Azurite	Lapis-lazuli	Azul da Prússia	Indigo	Covelite	Negro de C	
Século XVIII																									
ME9																									
Cabelo		✓	✓				✓		✓				✓						✓						✓
Olhos		✓	✓		✓				✓	✓									✓						✓
Boca									✓																
Carnação		✓	✓						✓											✓					✓
Gola		✓	✓							✓															
Casaco		✓	✓						✓	✓	✓		✓							✓					
Lenço e medalha									✓								✓		✓						
Fundo									✓																✓
ME14																									
Cabelo e véu		✓	✓						✓																✓
Olhos		✓	✓					✓	✓										✓						✓
Boca									✓																
Carnação		✓	✓						✓	✓														✓	✓
Vestido		✓	✓					✓	✓	✓															✓
Flor		✓	✓						✓	✓									✓						✓
Fundo		✓	✓					✓	✓																✓
ME15																									
Cabelo		✓							✓																✓
Enfeite cabelo		✓							✓											✓					
Olhos		✓											✓												✓
Boca		✓							✓																
Carnação		✓	✓						✓	✓															
Vestido		✓	✓						✓	✓															
Laço azul		✓							✓				✓							✓					
Colar		✓	✓						✓	✓															
Brincos		✓							✓	✓										✓					✓
Fundo									✓	✓															✓
ME19																									
Cabelo		✓	✓						✓	✓							✓								
Enfeite no cabelo			✓						✓	✓							✓				✓				
Olhos		✓							✓												✓				✓
Boca			✓						✓																
Carnação			✓						✓	✓			✓								✓				✓
Vestido		✓							✓	✓			✓				✓				✓				
Véu			✓			✓		✓	✓	✓			✓												✓
Jóia		✓	✓						✓	✓							✓								
Fundo			✓																						✓

*SEM-EDS

**LC-DAD-MS

7. A. IV. Resultados μ -XRD

7. A. IV. 1. Difractogramas dos produtos de alteração

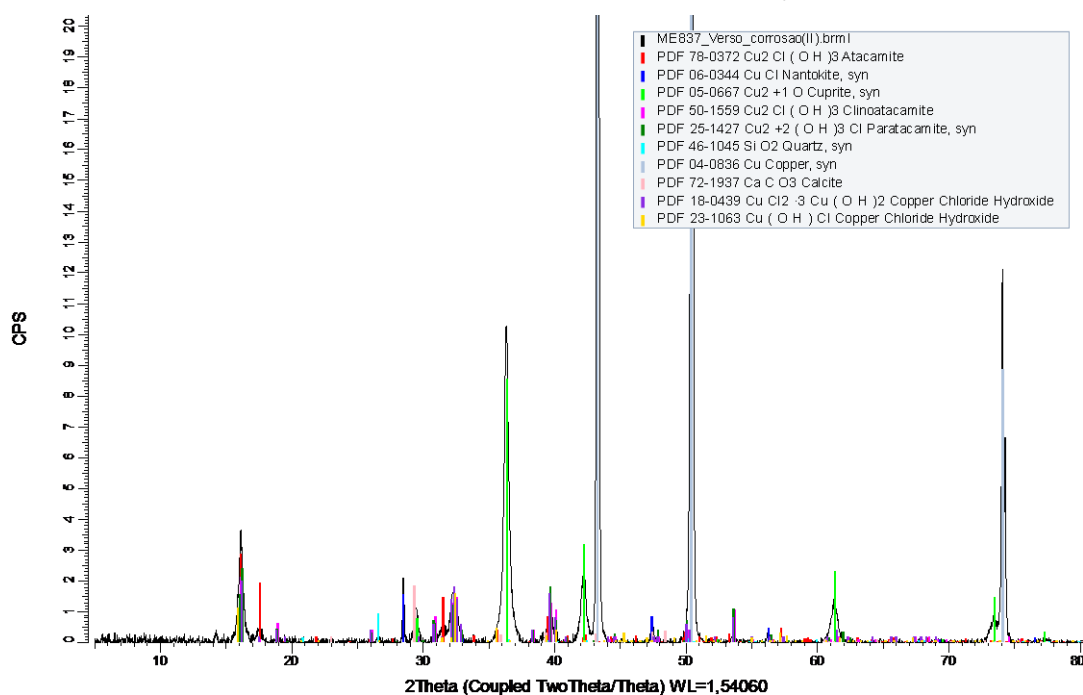


Figura 30A. Difractograma, com a identificação de todos os picos, obtido em zona de corrosão esverdeada no verso da miniatura ME837.

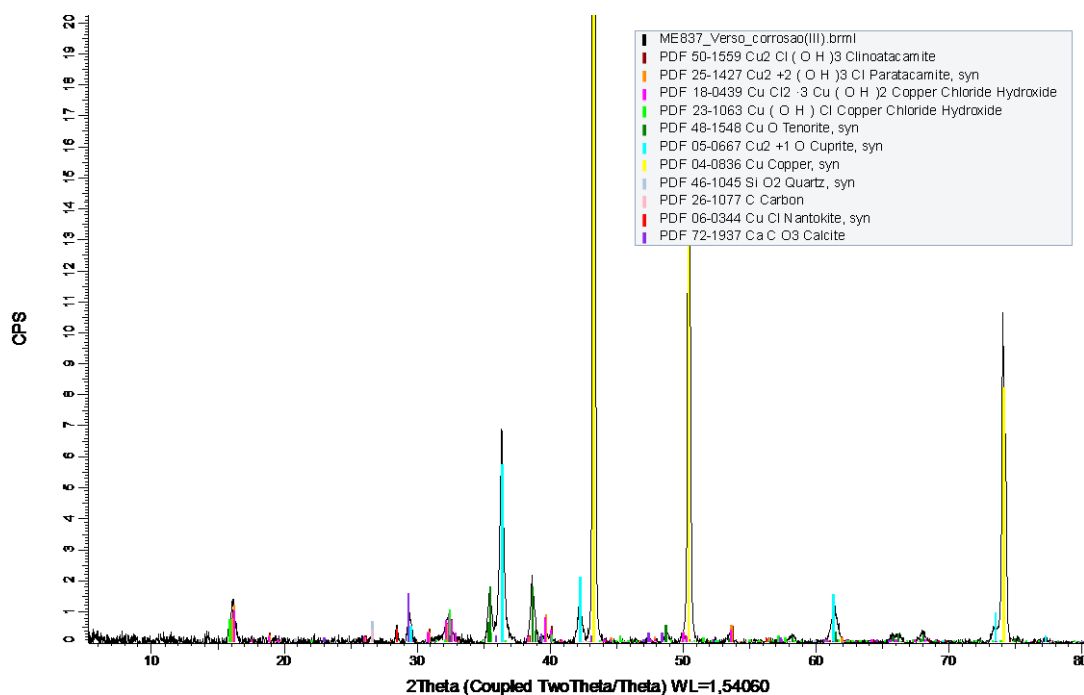


Figura 31A. Difractograma, com a identificação de todos os picos, obtido em zona de corrosão esverdeada no verso da miniatura ME837.

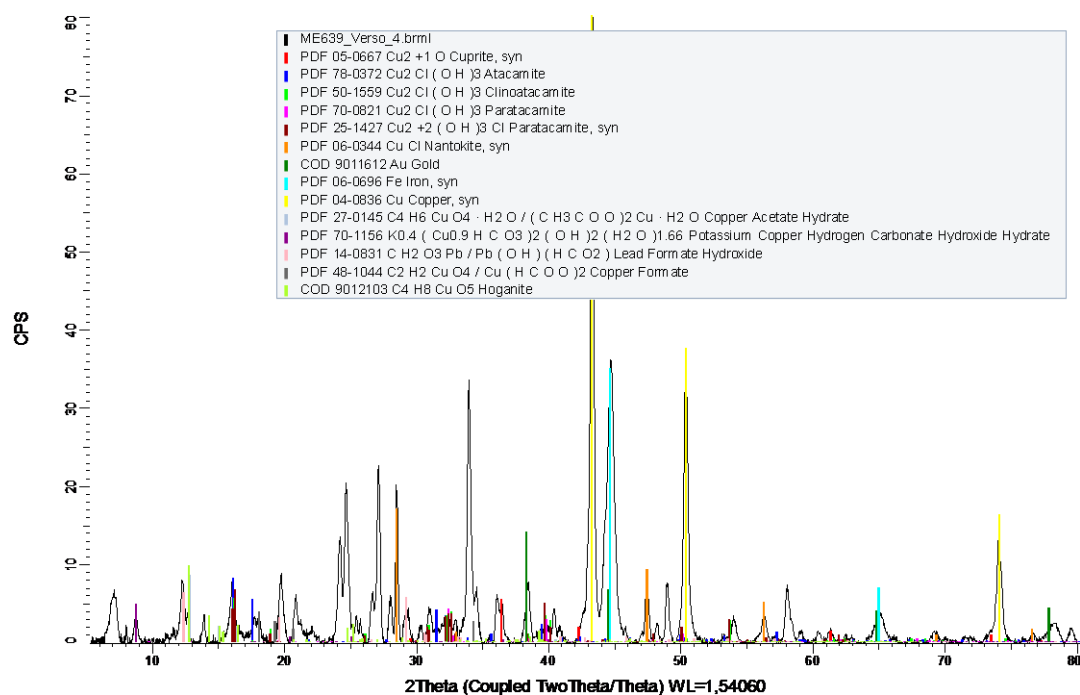


Figura 32A. Difratoograma, com a identificação de todos os picos, obtido numa zona de corrosão esverdeada situada em uma das lacunas da folha de ouro, no verso da miniatura ME639.

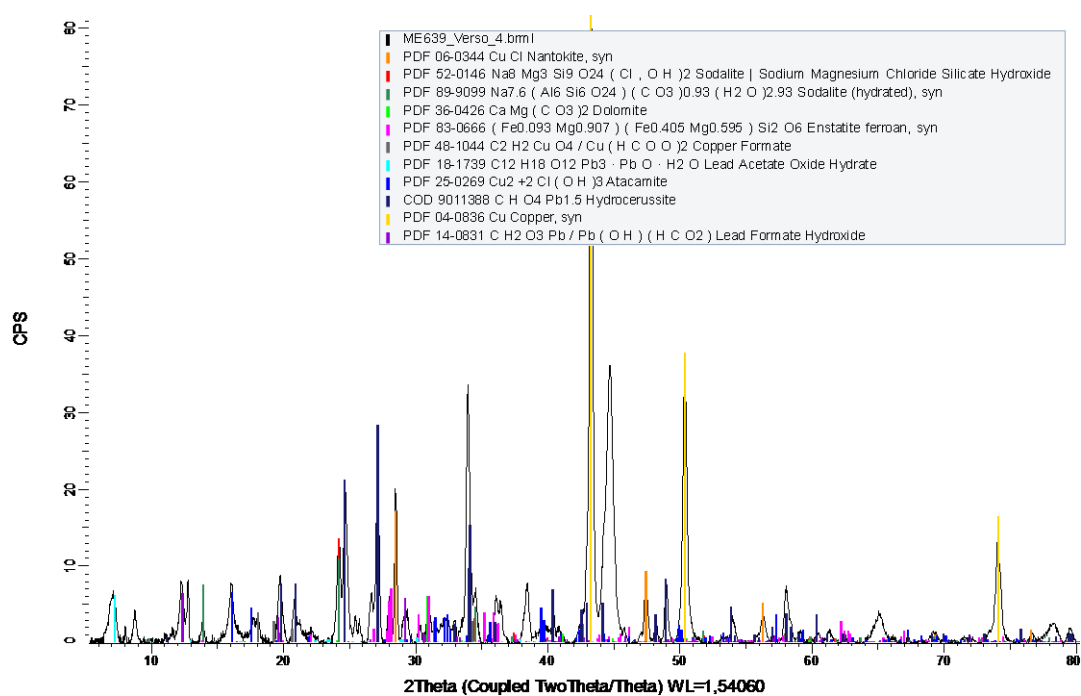


Figura 33A. Difratoograma, com a identificação de todos os picos, obtido numa zona de corrosão esverdeada situada em uma das lacunas da folha de ouro, no verso da miniatura ME639.

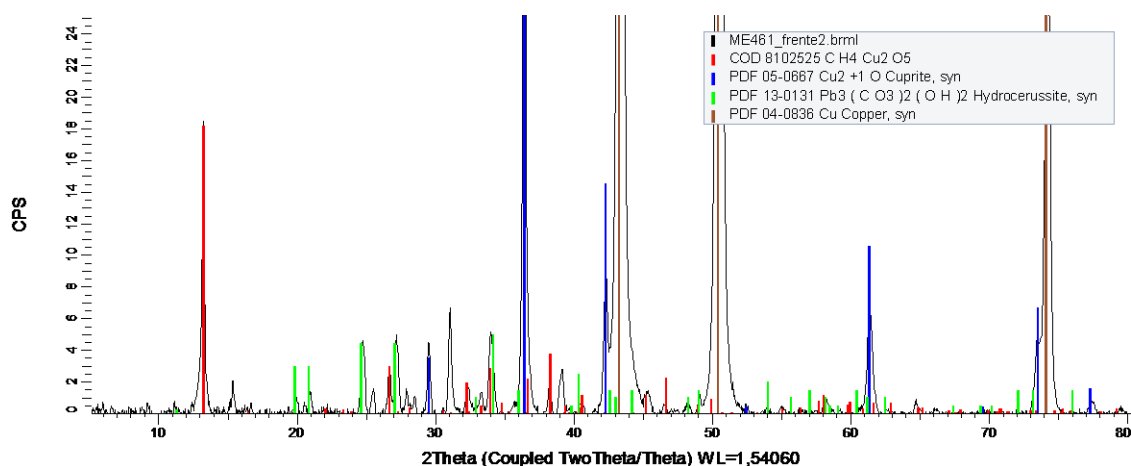


Figura 34A. Difratoograma, com a identificação de todos os picos, obtido na zona de dobra do suporte da frente da miniatura ME461, onde existe uma falha da camada cromática e um aglomerado de corrosão de aspeto negro.

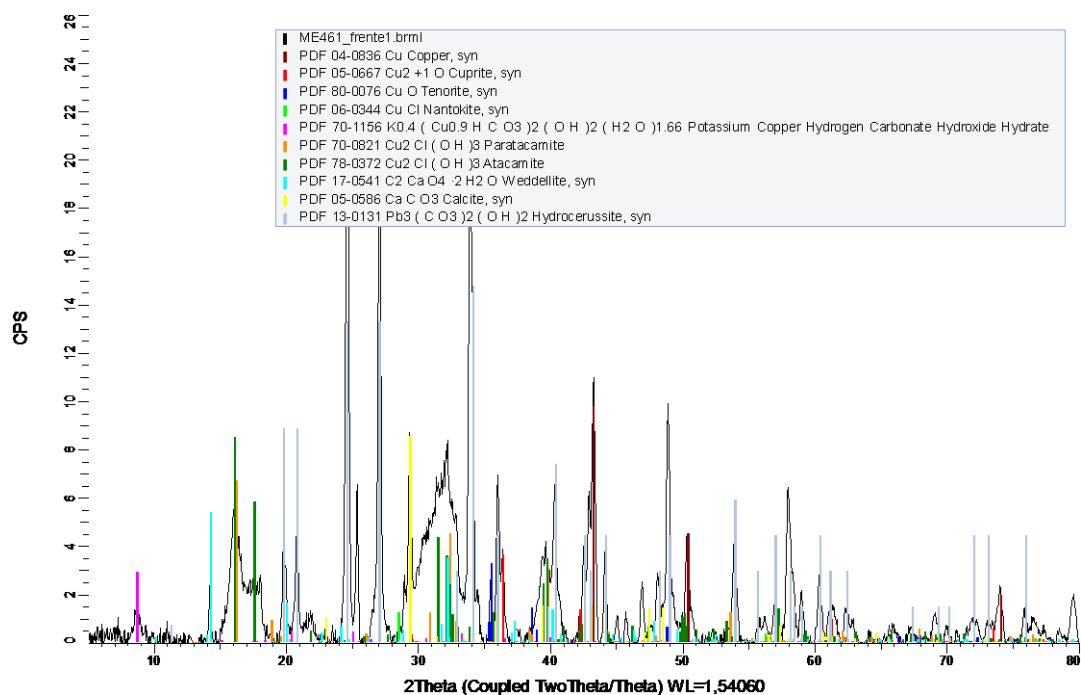


Figura 35A. Difratoograma, com a identificação de todos os picos, obtido numa zona de camada cromática onde existe um aglomerado de corrosão esverdeado, na frente da miniatura ME461.

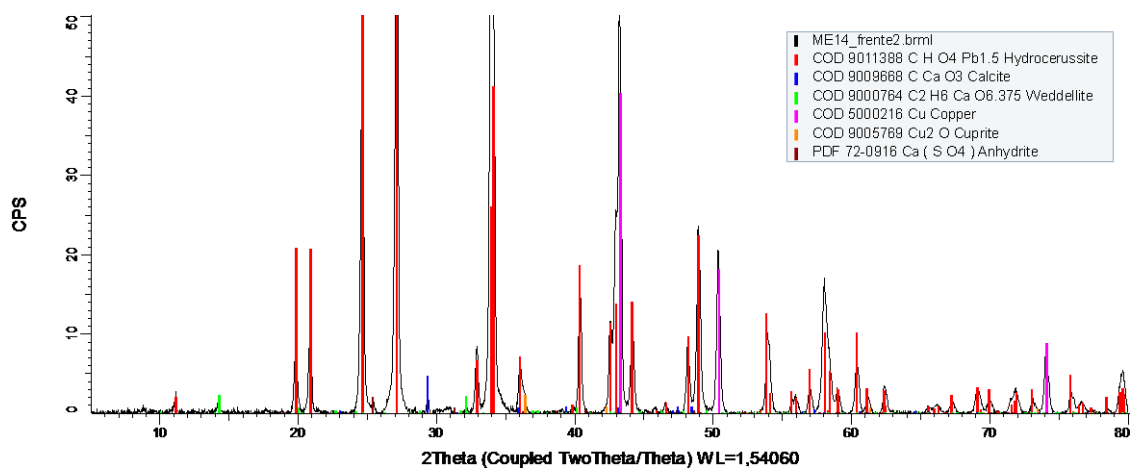


Figura 36A. Difratoograma, com a identificação de todos os picos, obtido numa zona de camada cromática de cor negra do vestido, na frente da miniatura ME14.

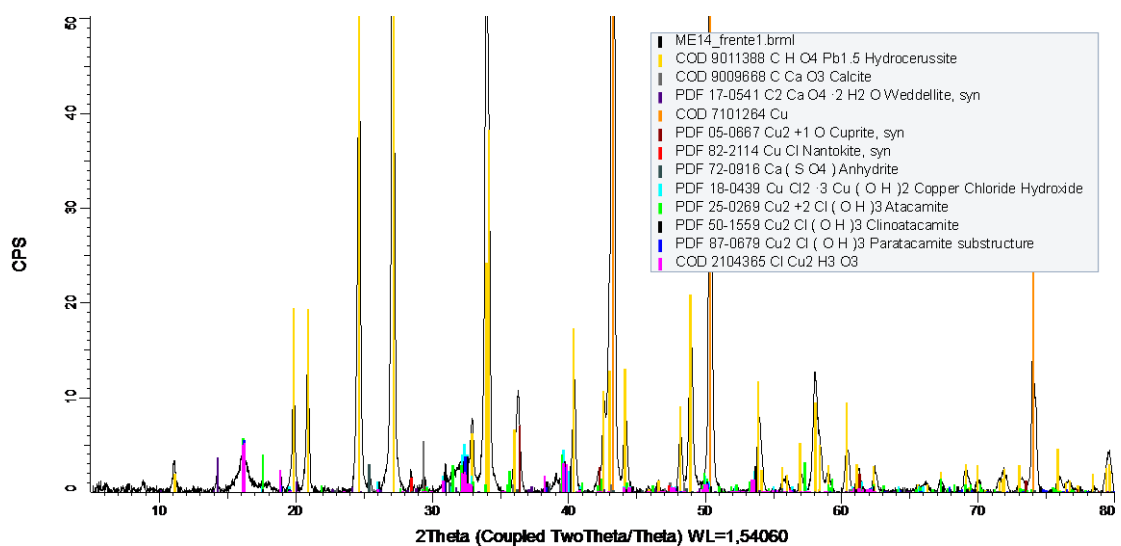


Figura 37A. Difratoograma, com a identificação de todos os picos, obtido numa zona do véu branco da frente da miniatura ME14, onde existe um tom esverdeado.

7. A. IV. 2. Tabela com a identificação das substâncias cristalinas presentes nas pinturas por μ -XRD

Tabela 20A. Substâncias cristalinas e respectivas referências de XRD, usadas para identificar as substâncias presentes nas amostras analisadas *in situ* por μ -XRD. As substâncias apresentadas a cor cinza são substâncias cujo padrão de difração coincide com os picos dos difratogramas obtidos, mas que se afiguram, entre outras possibilidades, apenas como potenciais candidatos para identificação desses picos.

Nome / Fórmula	Base de dados - Nº identificação* / Literatura	Comentário
Cobre / Cu	JCPDS-PDF 04-0836; COD 7101264; COD 5000216	Suporte das pinturas
Cuprite / Cu ₂ O	JCPDS-PDF 05-0667; COD 9005769	Produto de corrosão
Tenorite / CuO	JCPDS-PDF 48-1548; JCPDS: PDF 80-0076	"
Nantoquite / CuCl	JCPDS-PDF 06-0344; JCPDS-PDF 82-2114; COD 9013925	"
Atacamite / Cu ₂ (OH) ₃ Cl ortorrômbico	JCPDS-PDF 25-0269; JCPDS-PDF 78-0372; COD 9007426	"
Paratacamite / Cu ₂ (OH) ₃ Cl hexagonal	JCPDS-PDF 87-0679; JCPDS-PDF 70-8021; COD 9011151	"
Clinoatacamite / Cu ₂ (OH) ₃ Cl monoclinico	JCPDS-PDF 50-1559; COD 2104366	"
Anatacamite / Cu ₂ (OH) ₃ Cl triclinico	COD 2104365	"
Cloreto e hidróxido de cobre(II) / CuCl ₂ ·3Cu(OH) ₂	JCPDS-PDF 18-0439	"
Clorohidróxido de cobre(II) / Cu(OH)Cl	JCPDS-PDF 23-1063	"
Hoganite / Cu(CH ₃ COO) ₂ ·H ₂ O	Ref. (Hibbs <i>et al.</i> , 2002); JCPDS-PDF 27-0145	"
Formatotrihidróxido de cobre(II) / Cu ₂ (OH) ₃ (HCOO)	COD 8102525	"
Formato de cobre(II) / Cu(HCOO) ₂	JCPDS-PDF 48-1044; JCPDS-PDF 14-0708	"
Branco de chumbo / Pb ₃ (OH) ₂ CO ₃	JCPDS-PDF 13-0131; COD 9011388	Pigmento e constituinte de camada preparatória
Formatohidróxido de chumbo(II) / Pb(OH)(HCOO)	JCPDS-PDF 14-0831	Produto de corrosão
Acetato e óxido de chumbo(II) hidratado / Pb ₃ (CH ₃ COO) ₃ ·PbO·H ₂ O	JCPDS-PDF 18-1739	Produto de corrosão
Calcite / CaCO ₃	JCPDS-PDF 05-0586; COD 9009668	Pigmento e constituinte de camada preparatória
Wedelita / Ca ₂ C ₂ O ₄ ·2H ₂ O	JCPDS-PDF 17-0541	Produto de degradação
Anidrite / CaSO ₄	JCPDS-PDF 72-0916	Constituinte de camada preparatória
Dolomita / CaMg(CO ₃) ₂	JCPDS-PDF 32-0426	Impureza
Hidróxidohidrogenocarbonato de potássio e cobre(II) hidratado	JCPDS-PDF 70-1156	Produto de degradação
Grafite / C	JCPDS-PDF 26-1079; JCPDS-PDF 25-0284	Tinta ou impureza
Ferro/ Fe	JCPDS-PDF 06-0696	Constituinte de adesivo
Ouro / Au	COD 9011612	Folha de douramento
Quartzo / SiO ₂	JCPDS-PDF 46-1045	Constituinte de adesivo ou impureza
Silicato (Enstatita com Fe)	JCPDS-PDF 83-0666	Constituinte de adesivo
Silicato de sódio e magnésio com cloreto e hidróxido	JCPDS-PDF 52-0146	Constituinte de adesivo
Silicato hidratado de sódio e alumínio com carbonato	JCPDS-PDF 89-9099	Constituinte de adesivo

* A identificação das fases cristalinas foi realizada com recurso ao *software* DIFFRAC.EVA V3.0 (da Bruker AXS) utilizando as bases de dados de difração de raios-X: *Crystallography Open Database (COD)* (Downs e Hall-Wallace, 2003; Grazulis *et al.*, 2009) e *JCPDS-PDF-2 (JCPDS PDF-2 database, 2001)*.

7. A. V. Resposta eletroquímica de produtos de corrosão de cobre obtida por VIM

7. A. V. 1. Cobre metálico, cuprite, tenorite e hidróxido de cobre (II)/spertinite

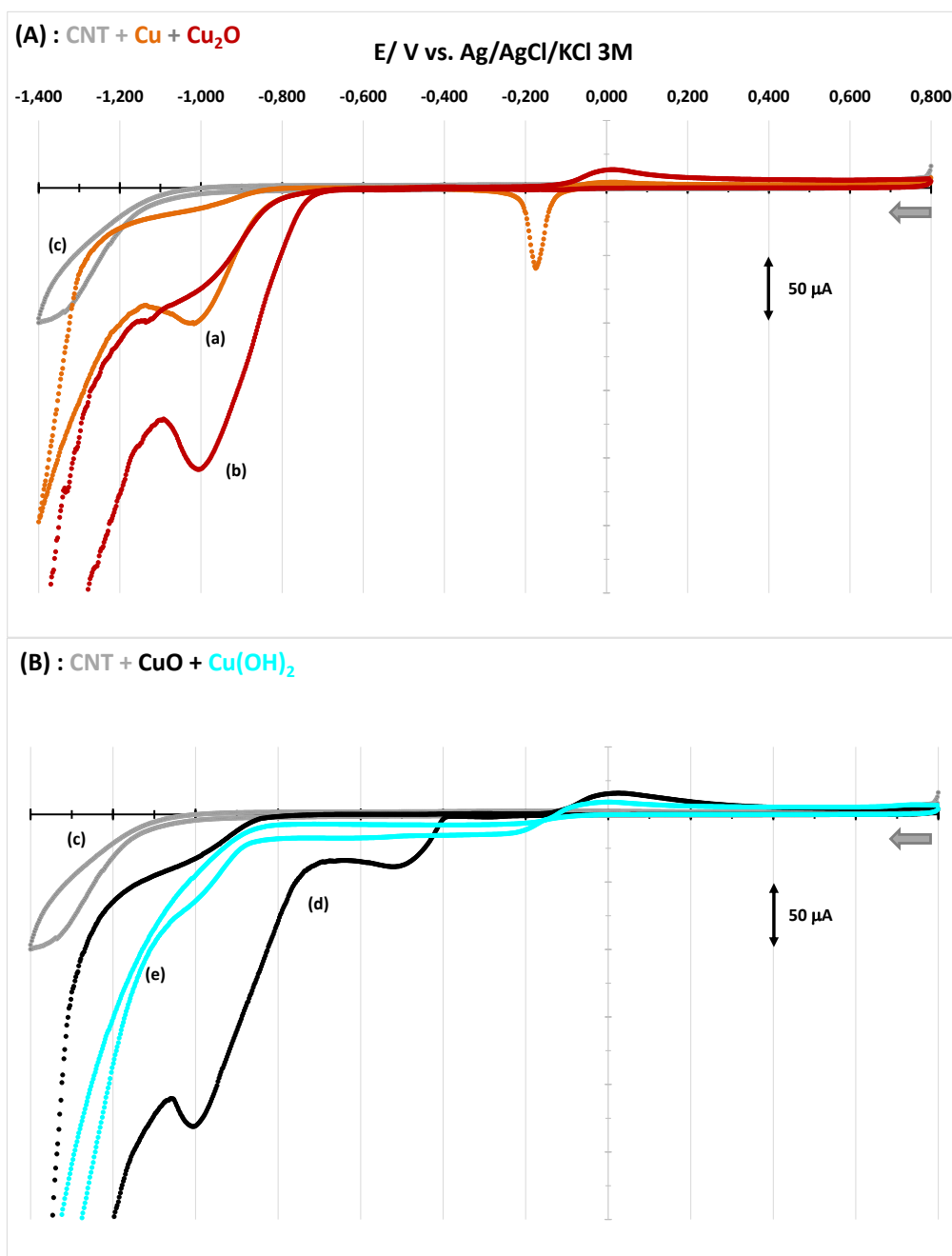


Figura 38A. Voltamograma cíclico de micropartículas de (A) (a) cobre metálico e (b) cuprite, (B) (d) tenorite e (e) hidróxido de cobre (II)/spertinite, imobilizadas no elétrodo MWCNT/GCE. O voltamograma (c), em (A) e (B), corresponde à resposta voltamétrica do elétrodo na ausência de qualquer micropartícula à base de cobre. Voltamogramas obtidos em tampão fosfato 0.1 M pH 7.

7. A. V. 2. Carbonatos de cobre (carbonato comum, malaquite e azurite)

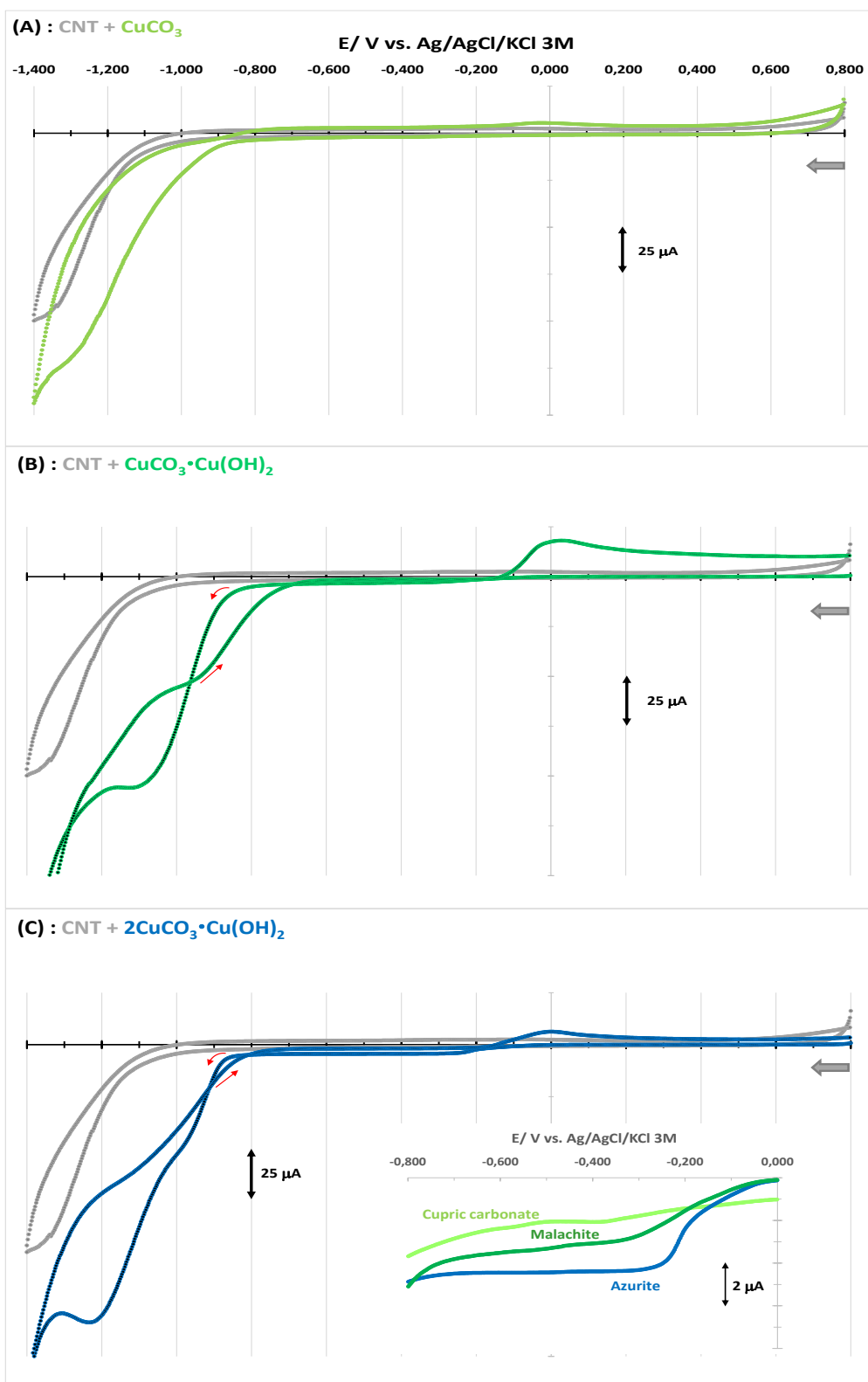


Figura 39A. Voltamograma cíclico de micropartículas de (A) carbonato de cobre, (B) malaquite e (C) azurite, imobilizadas no elétrodo MWCNT/GCE. Voltamogramas obtidos em tampão fosfato 0.1 M pH 7.

7. A. V. 3. Cloretos de cobre (nantoquite, atacamite e erioalcite)

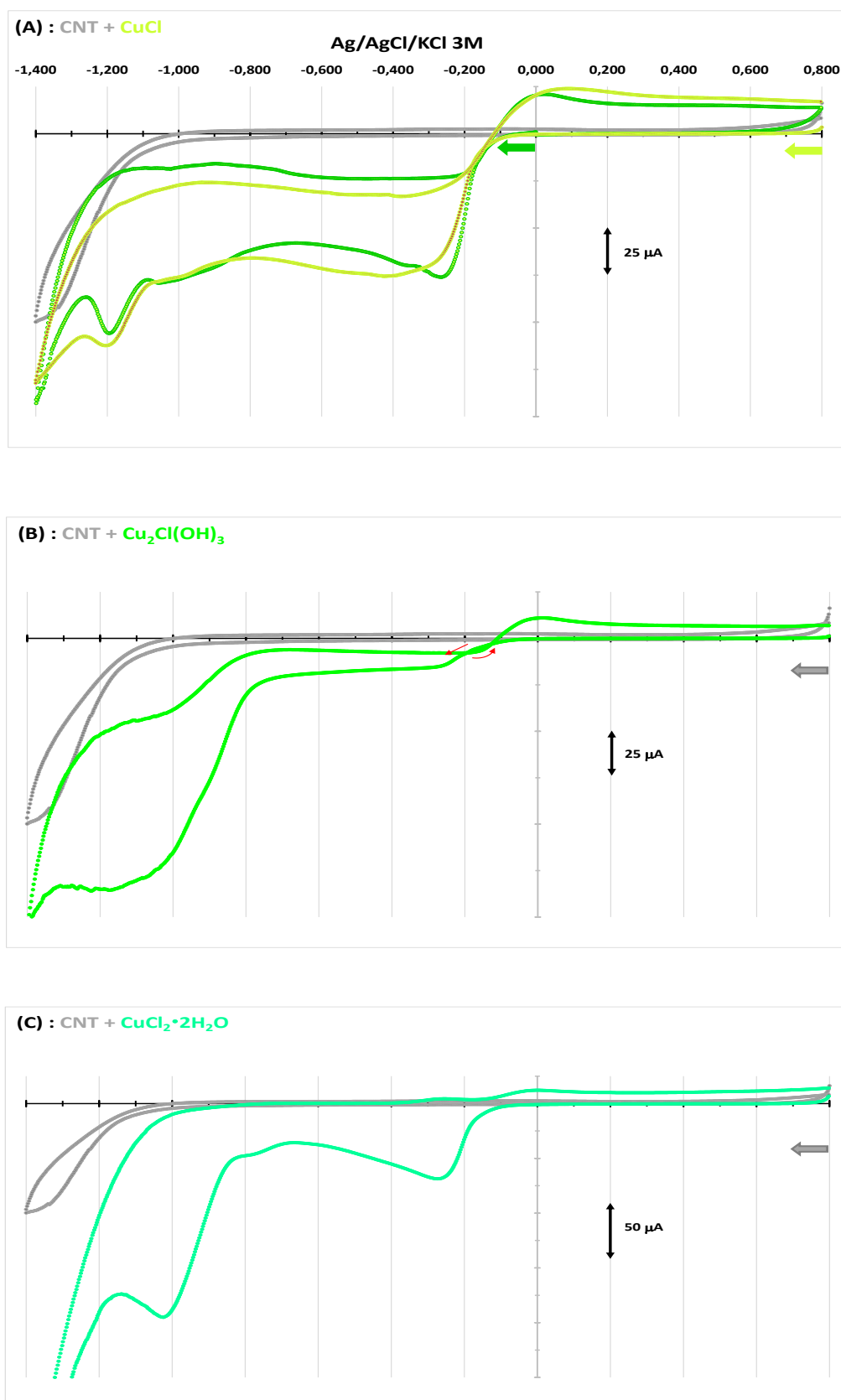


Figura 40A. Voltamograma cíclico de micropartículas de (A) nantoquite, (B) atacamite e (C) erioalcite, imobilizadas no eletrodo MWCNT/GCE. Voltamogramas obtidos em tampão fosfato 0.1 M pH 7.

7. A. V. 4. Sulfatos de cobre (calcantite e brocantite)

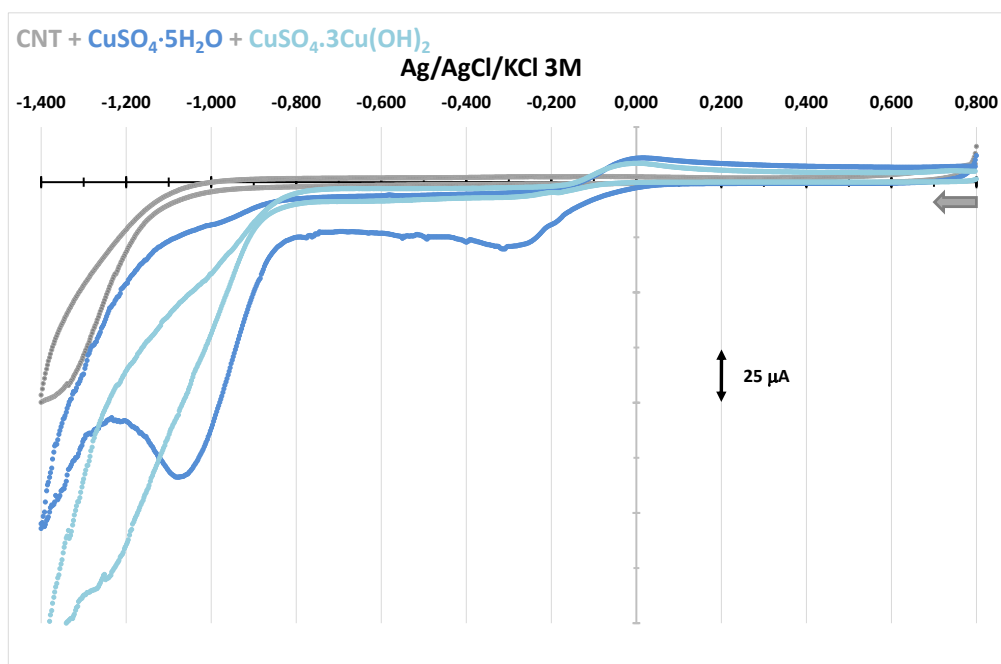
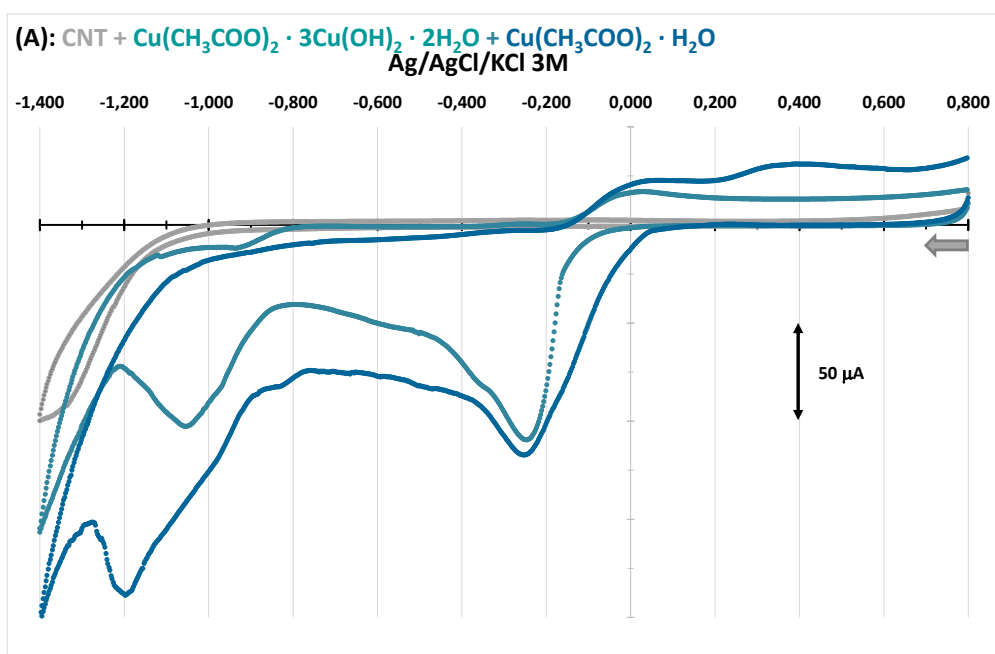


Figura 41A. Voltamograma cíclico de micropartículas de calcantite e brochantite, imobilizadas no elétrodo MWCNT/GCE. Voltamogramas obtidos em tampão fosfato 0.1 M pH 7.

7. A. V. 5. Acetatos de cobre (verdigris e acetato monohidratado) e de formatos de cobre



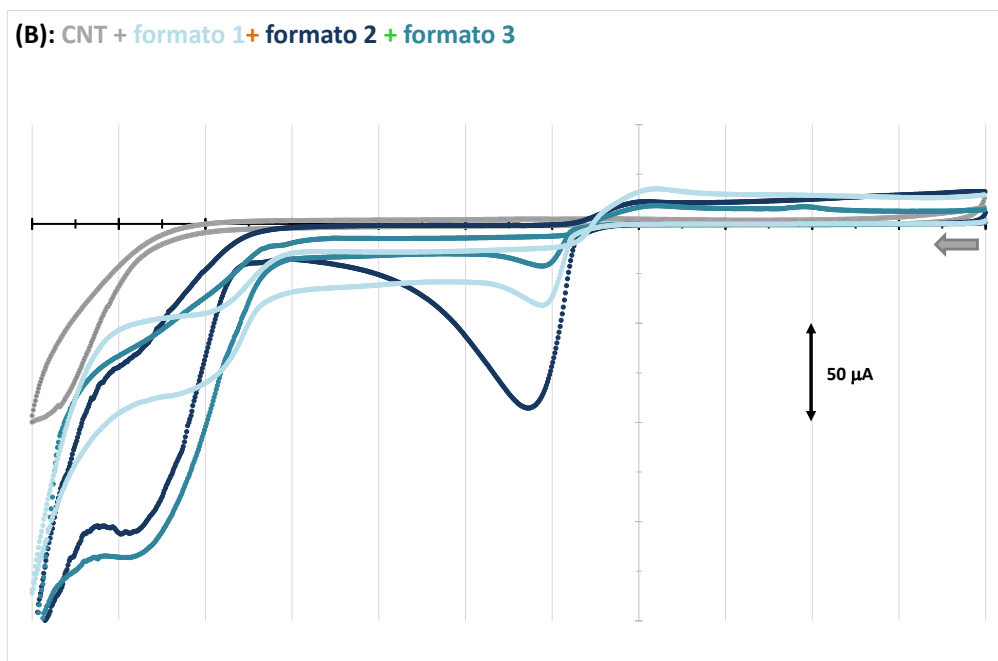


Figura 42A. Voltamograma cíclico de micropartículas de (A) Acetatos de cobre (verdigris e acetato monohidratado) e de (B) formatos de cobre, immobilizadas no elétrodo MWCNT/GCE. Voltamogramas obtidos em tampão fosfato 0.1 M pH 7.