



FACULDADE DE  
CIÊNCIAS E TECNOLOGIA  
UNIVERSIDADE NOVA DE LISBOA

**UNIVERSIDADE NOVA DE LISBOA**  
**Faculdade de Ciências e Tecnologia**  
**Departamento de Conservação e Restauro**

**CARACTERIZAÇÃO DA PALETA DE DIOGO DE TORRES**  
Quatro pinturas Retabulares do séc. XVI

**ESTUDO DA DESCOLORAÇÃO DO AZUL DE ESMALTE**

**Joana Isabel Lampreia de Almeida Dias**

**Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em Conservação e Restauro**

**Orientadora: Professora Doutora Márcia Vilarigues (FCT-UNL)**  
**Co-orientador: Professor Doutor Vítor Serrão (FL-UL)**

**Júri: Prof<sup>a</sup> Doutora Ana Maria Ramos (Presidente)**  
**Doutora Solange Muralha (Arguente)**  
**Prof<sup>a</sup> Doutora Márcia Vilarigues (Orientadora/Vogal)**

**Maiο, 2011**



FACULDADE DE  
CIÊNCIAS E TECNOLOGIA  
UNIVERSIDADE NOVA DE LISBOA

**UNIVERSIDADE NOVA DE LISBOA**  
**Faculdade de Ciências e Tecnologia**  
**Departamento de Conservação e Restauro**

**CARACTERIZAÇÃO DA PALETA DE DIOGO DE TORRES**

Quatro pinturas Retabulares do séc. XVI

**ESTUDO DA DESCOLORAÇÃO DO AZUL DE ESMALTE**

**Joana Isabel Lampreia de Almeida Dias**

**Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em Conservação e Restauro**

**Orientadora: Professora Doutora Márcia Vilarigues (FCT-UNL)**

**Co-orientador: Professor Doutor Vítor Serrão (FL-UL)**

**Júri: Prof<sup>a</sup> Doutora Ana Maria Ramos (Presidente)**

**Doutora Solange Muralha (Arguente)**

**Prof<sup>a</sup> Doutora Márcia Vilarigues (Orientadora/Vogal)**

**Maio, 2011**

## **Caracterização da paleta de Diogo de Torres**

Quatro pinturas Retabulares do séc. XVI

### **Estudo da descoloração do azul de esmalte**

**Copyright, Joana Isabel Lampreia de Almeida Dias**

**A Faculdade de Ciências e Tecnologia e a Universidade Nova de Lisboa têm o direito, perpétuo e sem limites geográficos, de arquivar e publicar esta dissertação através de exemplares impressos reproduzidos em papel ou de forma digital, ou por qualquer outro meio conhecido ou que venha a ser inventado, e de a divulgar através de repositórios científicos e de admitir a sua cópia e distribuição com objectivos educacionais ou de investigação, não comerciais, desde que seja dado crédito ao autor e editor.**

## **Agradecimentos**

Gostava de agradecer a todos aqueles que possibilitaram a realização deste trabalho.

Pela orientação, incentivo, disponibilidade e interesse à Professora Doutora Márcia Vilarigues (FCT-UNL) e ao Professor Doutor Vítor Serrão (FL-UL).

Pelo apoio e disponibilidade nos exames laboratoriais, Professora Doutora Maria João Melo, Professor Doutor Rui Silva, Professora Doutora Micaela Sousa, Professora Doutora Leslie Carlyle, Daniela Nunes e Cristina Montagner.

Pelo apoio histórico-artístico ao Historiador Dr. José Alberto Seabra.

Pela disponibilidade e interesse do Padre Ricardo Jacinto e Conservador restaurador Luís Seixas.

Pelo apoio incondicional e incentivo, à família e amigos, em especial aos meus pais, Luís Oliveira, Ana Isabel Pereira, Diana Conde, Vanessa Otero, Vanessa Antunes, Ana Ferreira, Arterestauro.

## **Abstract**

This work aims to be a preliminary study on the characterization of the palette Diogo de Torres, a Mannerist painter, whose paintings were recently intervened. Were analyzed materials constituents of chromatic layers and the artistic technique, present in the four 16<sup>th</sup> century paintings of Diogo de Torres Vedras, exposed at St. Pedro in Dois Portos. Was verified the existence of a gypsum-based preparation and pigment use common at the time, such as lead white, goethite, umber, vermilion, minium, azurite, blue smalt, charcoal and red dye cochineal in the four paintings, through analysis by optical microscopy,  $\mu$ -EDXRF,  $\mu$ -Raman,  $\mu$ -FTIR, HPLC-DAD and  $\mu$ -EDX-SEM. Was identified by  $\mu$ -FTIR, the presence of oily binder at all layers analyzed.

Was even started a project for the study of blue smalt discoloration, one of the pigments used by the artist. This study was motivated by the discoloration of the total particles of smalt blue, observed in all samples from the paintings of Diogo de Torres. In order to understand who or what causes and kept in mind two factors that may affect the discoloration of the particles, the relative humidity and aging of oil, these real 16<sup>th</sup> century samples were analyzed by optical microscopy, SEM-EDX and  $\mu$ -FTIR and compared with synthesized and reconstructions samples of similar composition chromatic layers. Exposure during four months at 80% relative humidity of reconstructions revealed no degradation of pigment, showing only by examination of colorimetry, changing color on surfaces to values more yellows, caused by oil. The pigment was also analyzed before and after immersion tests, verifying a pH range consistent with its degradation.

**Keywords – Diogo, mannerism, pigments, oil, blue, smalt, discoloration**

## **Resumo**

Este trabalho pretende ser um estudo preliminar sobre a caracterização da paleta de Diogo de Torres, pintor maneirista, cujas pinturas foram intervencionadas recentemente. Para tal foram analisados os materiais constituintes das camadas cromáticas, presentes nas quatro pinturas retabulares do século XVI de Diogo de Torres Vedras e expostas na Igreja de S. Pedro em Dois Portos, bem como a sua técnica artística. Verificou-se a existência de uma preparação à base de gesso e a utilização de pigmentos comuns à época, como o branco de chumbo, goetite, terra de sombra, vermelhão, minio, azurite, azul de esmalte, carvão e corante vermelho cochonilha nas quatro pinturas, através da análise por microscopia óptica,  $\mu$ -EDXRF,  $\mu$ -Raman,  $\mu$ -FTIR, HPLC-DAD e  $\mu$ -EDX-SEM. Foi identificado por  $\mu$ -FTIR, a presença de aglutinante oleoso em todos os estratos analisados.

Foi ainda iniciado um projecto para o estudo da descoloração do azul esmalte, um dos pigmentos utilizados pelo artista. Este estudo teve como motivação a descoloração total das partículas de azul de esmalte, observada em todas as amostras analisadas das pinturas de Diogo de Torres. Com o intuito de compreender qual ou quais as causas e tendo presente dois factores que podem afectar a descoloração das partículas, a humidade relativa e o envelhecimento do óleo, estas amostras reais do séc. XVI foram analisadas por microscopia óptica, EDX-SEM e  $\mu$ -FTIR e comparadas com amostras sintetizadas e reconstruções de camadas cromáticas de composição semelhante. A exposição durante quatro meses a 80% de humidade relativa das reconstruções cromáticas não revelou degradação do pigmento, apresentando apenas, por exame de colorimetria, alteração da cor nas superfícies para valores mais amarelos, originados pelo óleo. Foi ainda analisado o pigmento antes e após ensaios de imersão, verificando-se uma variação de pH consistente com a sua degradação.

**Palavras-chave : Diogo, maneirismo, pigmentos, óleo, azul, esmalte, descoloração**

# Índice

<b>1- Introdução</b>	<b>1</b>
<b>2 – Diogo de Torres Vedras – A Problemática caracterização de um pintor maneirista</b>	<b>4</b>
2.1 - Caracterização da Paleta	8
2.1.1 – Preparação	8
2.1.2 – Pigmentos e cargas	9
2.1.3 – Corante	10
2.1.4 – Aglutinante	13
2.1.5 – Técnica artística	13
<b>3 – Estudo da descoloração do azul de esmalte em tintas a óleo</b>	<b>16</b>
3.1 – A descoloração do esmalte na pintura de Diogo de Torres	17
3.2 – Síntese do pigmento	18
3.3 – Execução das reconstruções	18
3.4 – Exposição das Reconstruções a elevada humidade relativa	20
3.5 – Selecção das reconstruções para análise	21
3.6 – Resultados da degradação do azul esmalte num meio aquoso	21
3.7 – Resultados do estudo da degradação do azul de esmalte em óleo	22
<b>CONCLUSÃO</b>	<b>25</b>
<b>BIBLIOGRAFIA</b>	<b>27</b>
<b>ANEXOS</b>	
<b>ANEXO 1 – Localização de amostragem nas pinturas de Diogo de Torres</b>	<b>29</b>
<b>ANEXO 2 – Identificação das técnicas de análise utilizadas nas pinturas de Diogo de Torres</b>	<b>33</b>
<b>ANEXO 3 – Metodologia</b>	<b>34</b>
<b>ANEXO 4 – Estratigrafias e análise transversal <math>\mu</math>-XRF (linescan) nas pinturas de Diogo de Torres</b>	<b>39</b>
<b>ANEXO 5 – Resultados dos materiais constituintes nas pinturas de Diogo de Torres</b>	<b>43</b>
<b>ANEXO 6 – Resultados de colorimetria nas amostras reconstruídas</b>	<b>51</b>
<b>ANEXO 7 – Estratigrafias e análise <math>\mu</math>-FTIR nas amostras reconstruídas</b>	<b>52</b>
<b>ANEXO 8 – Resultados de análises não destrutivas por <math>\mu</math>-XRF na pintura <i>Libertação de S. Pedro do Cárcere</i> de Diogo de Torres</b>	<b>56</b>

## Índice de figuras

1.1 -	Ilustração da hidrólise de um triglicérido e formação de um sabão metálico.	2
1.2 -	Pintura <i>Domine Quo Vadis?</i> Antes do tratamento de conservação e restauro.	4
2.1 -	Espectros de $\mu$ -FTIR correspondente à preparação da amostra D4. a) espectro idêntico ao cálcio hidratado. b) Espectro idêntico ao gesso anidro ou desidratado.	9
2.2 -	Corte estratigráfico da amostra D1 a microscopia óptica (20x).	10
2.3 -	Corte estratigráfico da amostra C3, fotografia adquirida a 40X microscopia óptica, por (a) luz visível e por (b) radiação ultravioleta.	11
2.4 -	Corte estratigráfico da amostra D4, fotografia adquirida a 40X microscopia óptica, por (a) luz visível e por (b) radiação ultravioleta.	11
2.5 -	Cromatograma adquirido a 490nm, do corante vermelho cochonilha, extraído com HCL:H2O:MeOH, 2:1:1 (v:v), do fragmento 2 da amostra D6. b) Espectro de Uv-Vis do pico principal, ácido carmínico com um máximo de absorção a 490nm.	11
2.6 -	Espectro de $\mu$ -FTIR da amostra D4. Os picos assinalados a vermelho (♦) correspondem à detecção do óleo, e a verde (♦) o carboxilato de chumbo.	13
2.7 -	Corte estratigráfico da amostra B4, fotografia adquirida a 40X microscopia óptica, por (a) luz visível e por (b) radiação ultravioleta.	13
2.8 -	a) Corte estratigráfico da amostra A6, fotografia adquirida a 20X microscopia óptica. b) Gráfico da variação da composição dos estratos existentes, adquirida por $\mu$ -XRF.	15
2.9 -	Pormenor da pintura <i>Libertação de S. Pedro do Cárcere</i>	15
3.1 -	1) Amostra do séc. XVI, com a) partículas parcialmente descolorada e b) totalmente descoloradas (b) do artigo <sup>[17]</sup> . 2) Amostra D1 do séc. XVI da pintura <i>Libertação de S. Pedro do Cárcere</i> de Diogo de Torres, com partículas totalmente descoloradas (a).	17
3.2 -	Análise de uma partícula de azul de esmalte na amostra D6. a) Localização da análise na partícula de azul de esmalte. b) Espectro obtido por EDX-SEM c) Mapeamento obtido com o equipamento Zeiss DCM 962 com espectrometria dispersiva de raios-X.	17
3.3 -	Observação das partículas de azul de esmalte na matriz na camada cromática da amostra D6 a) Microscópio óptico, radiação UV, 10x, observação transversal. B) Microscópio óptico 20x, observação superior da superfície cromática.	20
3.4 -	Câmara de humidade	20
3.5 -	a) Gráfico com medição de pH: evolução de pH para valores mais básicos na amostra imersa. b) Tabela identificativa das medições obtidas.	22
3.6 -	Microscopia óptica 10x, pigmento sintetizado. a) Antes da imersão em água. b) Após 4 meses de imersão em água destilada.	22
3.7 -	Microscopia óptica 20x, amostra MSA <sub>1p</sub> . a) Antes da exposição à HR. b) Outra vista da mesma amostra após exposição à HR.	23
3.8 -	Espectro de $\mu$ -FTIR correspondente à amostra SA <sub>1p</sub> antes e após exposição a 80%HR. Assinalado a vermelho (♦) encontram-se os picos correspondentes ao óleo, e a azul (♦) ao esmalte.	24
3.9 -	Espectro de $\mu$ -FTIR normalizado, correspondente à amostra MA <sub>1p</sub> , antes e após exposição a 80% HR, e amostra D6, do séc. XVI. Assinalado a preto (♦) encontram-se os picos correspondentes ao carbonato de chumbo, a verde (♦) ao carboxilato de chumbo observado apenas na amostra D6 e a azul (♦) o esmalte.	25

## Índice de Quadros

1.1 -	Percentagem molecular da composição de ácidos gordos saturados e insaturados em óleo de linho de noz e de papoila <sup>[9]</sup>	2
2.1 -	Pigmentos e cargas detectados com as técnicas de exame e análise utilizadas	10
3.1 -	Resultados obtidos em $\mu$ -FTIR das amostras sintetizadas e da amostra real D6.	24

## 1 - Introdução

As quatro pinturas maneiristas expostas na Igreja Matriz de Dois Portos em Torres Vedras, de maior interesse histórico, artístico e iconográfico, foram recentemente sujeitas a uma intervenção de conservação e restauro por se encontrarem em mau estado de conservação. Estas pinturas retabulares inicialmente expostas no Altar-mor, representam passagens da vida de S. Pedro: *Cristo Salva S. Pedro das Águas*, *Pescaria Miraculosa*, *Libertação de S. Pedro do Cárcere* e *Domine Quo Vadis?*, cujas imagens se encontram no anexo 1.

O estudo desenvolvido neste trabalho teve como intuito a compreensão da técnica do pintor maneirista Diogo de Torres, sobre o qual nada se sabe e de quem apenas se conhecem estas obras, através da identificação dos materiais constituintes das pinturas e técnicas artísticas utilizadas pelo pintor. Os resultados aqui apresentados consistem numa primeira caracterização dos materiais utilizados por este artista, dado que o número de amostras recolhidas *in situ*, apesar de representativas de cada cor, ter sido limitado. Para uma melhor compreensão dos resultados obtidos tornou-se indispensável a comparação com o estudo de outros pintores da época. Estes seguiam um padrão similar entre si a nível das técnicas, através das instruções que eram passadas pelos mestres nas oficinas e por manuscritos. As técnicas aplicadas à pintura desta época passavam desde a marcenaria (com a assemblagem do suporte e montagem numa estrutura retabular), à preparação da superfície do suporte a pintar, que muitas vezes incluía aplicação de encolagem e várias aplicações de uma carga branca, denominada preparação.<sup>[1]</sup> De seguida o pintor aplicava as camadas cromáticas, que resultavam muitas vezes em vários estratos de tintas sobrepostos. Esta sobreposição obedecia a técnicas mencionadas em manuscritos como o *De Mayerne* ou o do pintor espanhol António Palomino de Castro Y Velasco,<sup>[2]</sup> que aconselham a utilizar os pigmentos com maior poder de cobertura e mais baratos nas camadas inferiores (cor-morte), e os de menor poder ou os mais caros (por serem de melhor qualidade) nas camadas superiores.<sup>[2]</sup> Após a conclusão e secagem das camadas cromáticas, o pintor poderia ainda aplicar uma camada de verniz.<sup>[1]</sup>

É sobre a questão da constituição destas camadas cromáticas e de preparação, que se foca o presente estudo da caracterização da paleta de Diogo de Torres. As tintas que compõem as camadas cromáticas, consistem em colorantes de origem animal, vegetal, mineral ou sintética misturadas num aglutinante.<sup>[1]</sup> Durante o processo de secagem do aglutinante ocorrem imediatamente alterações químicas e físicas que justificam algumas das patologias observadas num diagnóstico de conservação, nomeadamente a descoloração e o aparecimento de microfissuras. Os óleos e o ovo eram os aglutinantes mais utilizados neste período, destacando os óleos secativos de linho e de noz.<sup>[2]</sup>

Os óleos secativos consistem em óleos naturais compostos por triglicéridos, ou seja, ésteres de glicerol, cujas cadeias de carbono variam no número de átomos de carbono e em percentagem de insaturação, podendo existir por cadeia, uma a três duplas ligações *cis*.<sup>[3,4]</sup> Estas duplas ligações são os pontos mais reactivos da molécula, onde se inicia o processo de reticulação entre as cadeias que se encontravam anteriormente dispostas de uma forma aleatória. A hidrólise destes triglicéridos originam ácidos gordos saturados ou insaturados, cuja composição varia consoante a fonte do óleo, como apresentado no quadro 1, e a conseqüente formação dos



hidroperóxidos (ROOH). Os hidroperóxidos vão levar à formação de novas espécies reactivas, como os radicais peróxidos (ROO·) e alcóxido (RO·), que por sua vez originam, a formação de cetonas, ésteres e ácidos carboxílicos, entre outros.<sup>[3,4]</sup> A acção de calor, radiação ultravioleta e a presença de metais de transição dos pigmentos e cargas, presentes na matriz do óleo, vão modificar a sua polimerização.

Focando a presença dos iões metálicos, estes vão interagir com o ácido carboxílico e formar estruturas e agregados de carboxilatos (COO<sup>-</sup>), denominados de sabões metálicos, como demonstrado na figura 1. Estes produtos de degradação à base de sais alcalinos do ácido gordo com um grupo polar ligado a uma cadeia apolar, migram para a superfície da matriz da tinta, tornando-se muitas vezes visíveis a olho nu.<sup>[3,4,5]</sup> Alguns destes iões metálicos possuem um efeito catalisador na fase de reticulação do óleo, como o caso estudado do branco de chumbo, do cobalto e do manganês<sup>[2,3,6,7]</sup>, encontrados em vários estratos das pinturas em estudo neste trabalho.

**Quadro 1.1 – Percentagem molecular da composição de ácidos gordos saturados e insaturados em óleo de linho de noz e de papoila<sup>[9]</sup>**

Ácidos gordos (mol%)	Saturados		Insaturados		
	Palmítico	Esteárico	Oleico	Linoleico	Linonénico
Óleo de linho	6-7	3-6	14-24	14-19	48-60
Óleo de noz	3-7	0,5-3	9-30	57-76	2-16

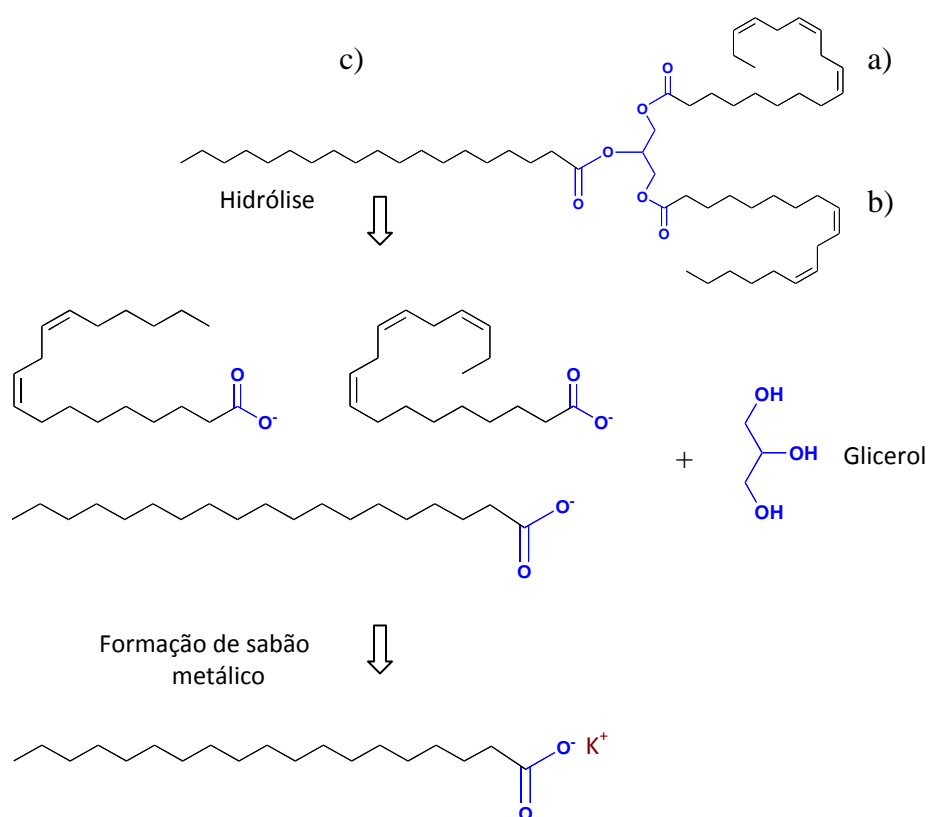


Figura 1.1 - Ilustração da hidrólise de um triglicérido composto por dois ácidos insaturados a)linolénico b) linoleico, e um ácido gordo saturado c) esteárico. E formação de um sabão metálico, neste caso um carboxilato de potássio (COO<sup>-</sup>K<sup>+</sup>)

Outro dos objectivos deste trabalho foi o de procurar respostas para a causa da descoloração nos panejamentos cinzentos identificados posteriormente como azul de esmalte e branco de chumbo, visível a olho nu antes da intervenção de conservação e restauro, como se pode verificar na figura 2.

A descoloração do azul de esmalte é visível a olho nu e talvez por isso, segundo os textos de instrução, os pintores do século XVI eram detentores do conhecimento dos problemas que envolvia a aplicação deste pigmento.<sup>[2]</sup> É descrita a sua instabilidade química e física, na altura da aplicação, secagem e envelhecimento sendo já utilizados termos como o decaimento da cor, branqueamento ou amarelecimento, e a descrição em tratados das melhores formas de contornar estes problemas.<sup>[2]</sup> Mais recentemente tem-se vindo a estudar esta instabilidade, apontando-se algumas causas e processos possíveis.<sup>[2,6,7,10-18]</sup> Além da composição e manufactura do pigmento (relação potássio/cobalto), da técnica utilizada pelo pintor (relação aglutinante/pigmento, moagem do pigmento, adição de branco de chumbo, etc.), uma das causas está directamente relacionada com a natureza do pigmento, que sendo um vidro potássico, também está sujeito aos mesmos processos de alteração.<sup>[19,20]</sup> O principal mecanismo de corrosão do vidro é desencadeado pela acção da água, que origina a troca de catiões com os iões alcalinos do vidro, aumentando o pH da superfície do pigmento. Outras das causas parece estar relacionada com o envelhecimento do aglutinante, que acelera a separação dos iões potássicos das partículas do pigmento e sua ligação com os ácidos carboxílicos do óleo, formando sabões de ácidos gordos de potássio.<sup>[11,12,17]</sup>

Estas reacções de troca iónica vão ser responsáveis por dois processos distintos, por um lado ocorre a oxidação dos iões de cobalto da espécie  $\text{Co}^{2+}$  para a  $\text{Co}^{3+}$ , alterando a sua coordenação tetraédrica para octaédrica, e por outro, ocorre a migração dos sais de potássio criando uma crosta branca na periferia das partículas do pigmento e na superfície cromática, após reacção com os aniões da atmosfera formando vários sais à superfície.<sup>[10,11,16,17,18]</sup>

Foi neste contexto que surgiu o estudo da descoloração do azul de esmalte, tendo-se efectuado a síntese do pigmento e filmes cromáticos idênticos às pinturas de Diogo de Torres e a sua simulação de degradação por exposição a condições de humidade relativa elevada, a fim de averiguar a influência neste processo quanto à técnica de aplicação, moagem, aglutinante e substrato.



Figura 1.2 – Pintura *Domine Quo Vadis?* Antes do tratamento de conservação e restauro com descoloração dos panejamentos. Estes ficaram cinzentos, sem definição de forma, sombras e pontos de luz.

## 2 – Diogo de Torres Vedras – A Problemática caracterização de um pintor maneirista

Numa primeira abordagem à contextualização das pinturas quincentistas em estudo neste trabalho, importa referir a região onde estas se inserem. Dois Portos, próxima de Torres Vedras e de Lisboa, designa uma zona agrícola muito produtiva que permitiu a fixação de uma aristocracia local influente e poderosa,<sup>1</sup> capacitada de um mecenato mais culto e erudito que certamente adere mais facilmente às novidades artísticas, através de um cunho vanguardista e autónomo.<sup>[22]</sup> Exemplo disso é a construção da Igreja Matriz de São Pedro, cerca de 1530, considerada por Rafael Moreira como uma «igreja de tipo português do Primeiro Renascimento».<sup>[23]</sup>

O nome de Diogo de Torres surge unicamente ligado a estas quatro pinturas maneiristas de uma fonte vaga através de um manuscrito de quitação em que um pintor com esse nome se declara pago pela pintura do retábulo da matriz de Dois Portos no ano de 1573, conforme a uma notícia que se sumaria no *Guia de Portugal*, edição da Biblioteca Nacional de Lisboa, coordenada por Raul Proença, onde uma entrada de Reynaldo dos Santos refere que «o retábulo da capela-mor (da igreja matriz de Dois Portos) foi pintado, segundo documentos existentes na Biblioteca Nacional pelo mestre Diogo de Torres ca. 1570».<sup>2 [22]</sup>

Todavia, apesar de todos os esforços empreendidos, esse manuscrito avulso de contabilidade de uma fábrica paroquial nunca foi localizado, até agora, nos Reservados da BNP, dado que a cota arquivística não foi, infelizmente, anotada nas publicações. O mesmo ocorre, em 1963, no tomo III dos *Monumentos e Edifícios Notáveis do Distrito*

de Lisboa, da Junta Distrital de Lisboa, por Carlos de Azevedo, Julieta Ferrão e Adriano de Gusmão, referente à matriz de Dois Portos, onde as pinturas são devidamente destacadas dada a sua qualidade artística.

É na segunda metade do século XVI, com o novo impulso da Contra-Reforma católica, que se assiste a um crescente número de encomendas impulsionadas pelo interesse de conquista de crentes, assumindo a difusão do catolicismo nos novos espaços imperiais». <sup>[23,24,25]</sup> Esta procura adquire em Portugal, declinações regionais com a criação de várias oficinas abertas «em quase todas as cidades e vilas do Reino, (...)» <sup>[25]p.58</sup>, promovendo a rapidez e facilidade da circulação das gravuras neste século.

Muitas questões se colocam sobre o estatuto do pintor e a sua maior ou menor regionalidade pictural, uma vez que executa, no que toca aos seus melhores praticantes, uma pintura actualizada pelos parâmetros italianos mais evoluídos, segundo o gosto da *Bella-Maniera* romana e florentina. Pintores como António Campelo, Lourenço de Salzedo, Gaspar Dias e outros seguiram esse caminho artístico inovador, que cortava cerce com a tradição flamenguizante das épocas precedentes, de D. Manuel I e D. João III. <sup>[23,24,25]</sup> Vendo-se as tábuas de Dois Portos, em relação ao que no mesmo tempo se delineava em Lisboa, por exemplo nas pinturas de Lourenço de Salzedo na Igreja dos Jerónimos, de 1570-72, existem afinidades substanciais de gosto, que atestam um mesmo alinhamento de gosto pelo Maneirismo italiano; aliás, Salzedo formara-se em Roma com os mesmos modelos maneiristas de Girolamo Siciolante da Sermoneta, Perino del Vaga e Taddeo Zuccari, como hoje está devidamente demonstrado, e é de crer que Diogo de Torres tivesse tido uma mesma educação, ou por viagem empreendida à Cidade dos Papas (como os referidos pintores fizeram), ou em contacto com a experiência por estes absorvida. <sup>[22,23,24,25]</sup>

Poder-se-á apontar muitas razões para o desconhecimento de outras obras na mão deste misterioso pintor Diogo de Torres, sobre o qual ainda não apareceu na abundante documentação quinhentista (fundos tabeliônicos, de correspondência, chancelarias régias, registos paroquiais, câmaras de Lisboa e de Torres Vedras, etc) qualquer referência, por ínfima que fosse. Só se conhece (e por referência indirecta) a paga ao artista do trabalho retabular de Dois Portos em 1573, e pode imaginar-se que se trata de um pintor internacional que permaneceu por pouco tempo em Portugal (como sucedeu com Symon Pereyng, que passa aqui em 1556 a caminho do México, ou com Moro e Sánchez Coello, com ocasionais estadias cortesãs), podendo também supor-se que se trate de artista vitimado por uma morte precoce. <sup>[23,25]</sup> O que é certo é que ainda não se encontrou, no caudal de pinturas anónimas do período maneirista existentes em reservas de museus (MNAA, etc) e igrejas, obras do mesmo estilo, o que não significa que não existam, pois só agora, com o estudo técnico-laboratorial das pinturas de Dois Portos se passou a conhecer melhor o seu estilo e os seus processos de trabalho. Assim, a ausência (até à data) de atribuições de outras pinturas que lhe façam jus pode vir a ser colmatada— esperemo-lo — a curto ou médio prazo.

---

<sup>1</sup> Referência de Arquivos Nacionais/Torre do Tombo, Cartório Notarial de Torres Vedras (caixa 1, livro 1), por Dora Fernandes <sup>[51]</sup>, sobre famílias como Perestrelo, Gomes Soares de Melo, D. João Soares e D. Martinho de Alarcão. Refere ainda o próprio estatuto de Torres Vedras, enquanto zona ligada à Família Real. Torres Vedras vem referenciada como um templo de erário régio nos estudos de Figueiroa Rego sobre a história de Torres, cujo estudo ainda não foi abordado correctamente no decorrer deste trabalho.

<sup>2</sup>(Proença, Raul, Guia de Portugal, Lisboa, Oficinas gráficas da Biblioteca Nacional, 1924 (536-537).

Certo é o seu contacto com uma formação internacional e sobretudo italiana, ou por deslocamento ao estrangeiro (como outros bolseiros do tempo fizeram, de Francisco de Holanda a Campelo) ou por trocas de informações estéticas com outros artistas com experiência italiana, atribuída à sua clara actualização e qualidade artística, bem como a sua clara autonomia ao lhe ser atribuída uma encomenda para altar-mor.<sup>[22]</sup>

O carácter das pinturas de Dois Portos, confirma a comunicação artística que existia com a capital, revelando um conhecimento actual das práticas aqui executadas, bem como a coerência plástica, embora um pouco ao gosto regional e com um certo vanguardismo. São exemplos desta aproximação estilística as similitudes com os melhores pintores que foram seus contemporâneos e cujas obras conheceu: como os grandes pintores Gaspar Dias, António Campelo e Lourenço de Salzedo, sobretudo estes, paradigmas do melhor italianismo em Portugal, e talvez ainda Diogo Teixeira e Francisco Venegas, artistas onde se observa já algum declínio em nome de uma pintura iconograficamente bastante formatada e obediente a certas normas consagradas pelo Concílio de Trento em 1563, apesar da existência de alguma abertura à inovação de formas, desenho e modelação.<sup>[23,24,25,26]</sup>

O mais importante elemento que permite apontar a influência maneirista italiana na obra de Diogo de Torres é a sua utilização de boas gravuras, baseadas em modelos de Rafael de Urbino e Giulio Romano, de Giulio Bonasone e Marcoantonio Raimondi, entre outros, que se atestam na composição de certas figuras e poses, e mesmo em transposição quase directa, nas cenas do *Quo Vadis Domine?* e da *Libertação de S. Pedro do cárcere* em Dois Portos<sup>[22]</sup>

O pintor Diogo de Torres, insere-se neste sentido de modernidade e qualidade formal, «(...) com um estilo «exacerbado *italianizante* algo duro de desenho e seco na modelação, mas já adestrado dentro do *receituário* da *maniera*, na intencionada deformação dos corpos, robustez dos figurinos e descodificação ambígua das composições».<sup>[24]p. 62</sup>

Os materiais utilizados nas pinturas coaduna-se com pinturas contemporâneas e com os tratados antigos, onde o pintor sequênciava a representação pela ordem dos fundos e algumas figuras, existindo várias rectificações detectadas pela sobreposição de estratos. Segundo os tratados antigos de pintura, esta sequênciava procurava obter mais força aos objectos/figuras mais importantes ao observador, adaptando as restantes representações às cores e brilhos dos fundos e figuras principais.<sup>[2]</sup> As cenas de exterior descrevem céus tempestuosos que terminam numa atmosfera mais serena de tons esbatidos e mais luminosos, à medida que a paisagem se afasta, atribuindo toda uma noção de teatralidade e profundidade.

A proveniência dos pigmentos utilizados no séc. XVI dependia de trocas comerciais existentes entre os países que detinham a produção dos mesmos que os comercializavam, que muitas vezes correspondia ao mesmo país, como o caso da Itália e da Flandres, de onde eram feitas a maior parte das encomendas, ou mesmo de Portugal de onde existem referências desde 1496 da apanha da grã (semelhante à cochonilha) em Setúbal, Palmela e Évora.<sup>[27]</sup> Existia ainda neste período um intercâmbio com a América, através das frotas da Companhia das Índias, de onde provinham as melhores lacas e cores mais finas segundo o tratadista Francisco de Holanda.<sup>[24]</sup> Conhecem-se encomendas de pigmentos para pintar a óleo e fresco e iluminuras feitos por D. Catarina de Áustria directamente nas lojas de Roma, em 1550, e também assim tintas expressamente mandadas para a pintura, por Salzedo, do retábulo dos Jerónimos, em 1570. Também se conhecem dados sobre o comércio da

cochonilha, após 1521, e da azurite, extraída da Ilha da República Dominicana. Este mineral vem mencionado por Frei João Pacheco no *Divertimento Erudito* em 1734, como o azul de Santo Domingo, existia, contudo pirataria deste minério e contrabando por parte dos portugueses, franceses, flamengos e ingleses nesta zona.<sup>[29-32]</sup>

A Igreja Matriz de São Pedro de Dois Portos sofreu várias obras de restauro até aos dias de hoje, por campanhas decorativas do séc. XVII, típicas da época barroca (como a pintura de brutesco das colunas, pintadas em 1650 por António Carvalho Teixelo, e o grande retábulo de 'Estilo Nacional', de 1700-1702, por um grande mestre de Lisboa chamado António Martins Calheiros) e na fase rococó, por restauro a nível da capela-mor e torre sineira após o terramoto de 1755, e na segunda metade do século XX (de 1958-1995) a nível das coberturas, alvenaria e algumas obras de beneficiação.<sup>[22]</sup> Sofreu ainda, mais recentemente (2009) uma intervenção de conservação e restauro a nível das talhas e esculturas da capela-mor. Dora Fernandes<sup>[22]</sup> aponta o desmantelamento das pinturas do altar-mor quinhentista aquando a sua substituição por outro retábulo de talha dourada nos finais do séc. XVII e início do XVIII (que ainda subsiste), propondo uma disposição inicial destas pinturas pela sua colocação duas a duas lateralmente ao trono com a imagem quinhentista de S. Pedro em pedra policromada que ainda hoje se encontra exposta no altar-mor. É muito provável que as intervenções de restauro posteriores à execução da obra observadas durante o diagnóstico de conservação e restauro das pinturas, estejam directamente ligadas. As quatro pinturas actualmente expostas duas a duas no lado do Evangelho e da Epístola junto ao Altar-mor da Igreja de S. Pedro em Dois Portos, encontram-se encaixadas na parede e fixas pela frente por talha dourada. Possuem dimensões semelhantes (129,5x101,7x2,3 – altura x largura x espessura) e com suporte em madeira de carvalho, identificada a olho nu. As pinturas são compostas por 4 tábuas dispostas verticalmente, à excepção da pintura *Cristo salva S. Pedro da Águas*, que é composta por cinco. Possuem rebaixo em toda a periferia, que serve e/ou serviria (?) para inserção na estrutura retabular. Verificou-se que as tábuas foram cortadas (possuindo marcas de serra na madeira e camada cromática até ao limite do suporte), emolduradas com talha que terá sido preparada e dourada após a colocação das mesmas na parede (possui rebarba), repintadas nas juntas das tábuas e pontualmente em lacunas, coladas entre si, e com estopa pelo reverso em algumas tábuas. Seria ainda curioso explorar o facto da utilização da estopa como forma de assemblagem, ser muito comum nas pinturas de origem espanhola ao contrário da pintura portuguesa, conforme referido na palestra por Ana Calvo da IV Jornada de Arte e Ciência com o tema "O Retábulo em Portugal – Estudo, Conservação e Restauro", leccionada pela Universidade Católica Portuguesa, no Porto em 2006.

Durante o diagnóstico e a intervenção de conservação e restauro, não se detectou nenhuma camada de protecção, pela ausência de brilhos e reacção com os solventes utilizados na fase de limpeza superficial.

## 2.1 – Caracterização da Paleta

Após um cuidadoso e extensivo diagnóstico das camadas cromáticas, foram recolhidas dez amostras de duas pinturas (na altura as únicas disponíveis), antes da intervenção de conservação e restauro e dezassete amostras das quatro pinturas após o tratamento de conservação e restauro. Estas foram analisadas no Departamento de Conservação e Restauro (DCR) da Faculdade de Ciências e Tecnologia – Universidade Nova de Lisboa (FCT-UNL). (ver anexos 1 e 2)

Procedeu-se à montagem de vinte das amostras recolhidas, em resina em corte estratigráfico para análise da identificação de pigmentos, cargas e da técnica artística utilizada, por meio de exame de microscopia óptica, microfluorescência de raio-X dispersiva de energia ( $\mu$ -EDXRF), microscopia de Raman e microscopia electrónica de varrimento com espectroscopia de raios-X dispersiva de energia ( $\mu$ -EDX-SEM) na amostra A7 e D6, para diagnóstico do estrato de azul de esmalte.

Para análise da presença de aglutinantes, preparação e presença de produtos de degradação dos materiais pictóricos, analisaram-se as várias camadas de duas amostras em microscopia de infra-vermelho com transformada de Fourier ( $\mu$ -FTIR).

Para a identificação de um estrato vermelho visível a olho nu nas áreas adjacentes a lacunas nas quatro pinturas, e detecção da possível presença de corante/laca vermelho, procedeu-se à análise por cromatografia líquida de alta resolução com detecção por vector de diódos (HPLC-DAD) de dois fragmentos da amostra D6. (ver anexo 3).

Anteriormente à intervenção de conservação e restauro, efectuaram-se ainda análises não destrutivas por  $\mu$ -XRF na pintura *Libertação de S. Pedro do Cárcere*, cujos resultados se encontram no anexo 8. Estas análises tiveram como objectivo obter uma linha de orientação para a intervenção de conservação e restauro, no entanto não serão consideradas para os resultados obtidos neste trabalho, servindo apenas para comparação.

### 2.1.1 – Preparação

A camada de preparação possui um papel fulcral na conservação das camadas cromáticas. Esta permite estabelecer um equilíbrio de elasticidade entre o suporte de madeira muito susceptível às variações de humidade, e as camadas cromáticas, compostas por filmes muito rígidos. No entanto esta possui ainda um papel mais importante a nível artístico, que consiste na uniformidade e brilho da superfície, contribuindo para uma posterior qualidade estética.<sup>[1]</sup>

A preparação da pintura *Libertação de S. Pedro do Cárcere* analisada por  $\mu$ -FTIR na amostra D4 e D6, é à base de gesso, mas em mistura com outras formas de sulfato de cálcio anidro ou desidratado ( $\text{CaSO}_4$  ou  $\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ , respectivamente), com absorções a 1160, 1130 e 671  $\text{cm}^{-1}$  características das distensões e flexões do sulfato. (ver figura 3 e anexo 5). As bandas de absorção do grupo metil (C-H), obtidas por  $\mu$ -FTIR, são indicativos da presença de um aglutinante oleoso.

A espessura desta camada varia muito de amostra para amostra, consoante a quantidade de amostra removida, tendo sido a dimensão máxima medida de 220  $\mu\text{m}$  medida na amostra A6.

Nas outras amostras, onde apenas se efectuaram exames de  $\mu$ -XRF e  $\mu$ -Raman, detectou-se a presença de cálcio e sulfato de cálcio, respectivamente.

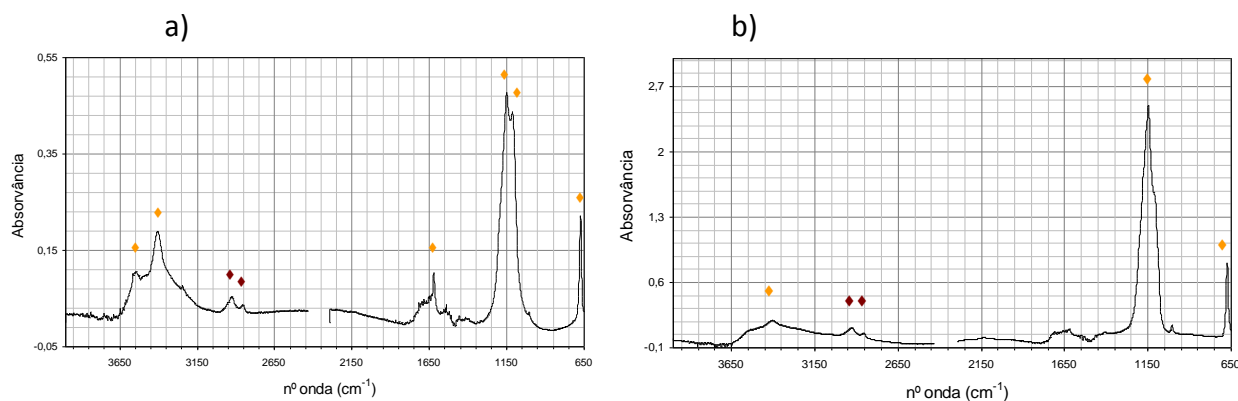


Figura 2.1 – Dois espectros de  $\mu$ -FTIR correspondente à preparação da amostra D4. a) espectro idêntico ao cálcio hidratado. b) Espectro idêntico ao gesso anidro ou desidratado. Assinalado a laranja (♦) encontram-se os picos correspondentes ao gesso e a vermelho (◆) ao óleo.

### 2.1.2 – Pigmentos e cargas

A escolha dos pigmentos no séc. XVI passava por atingir diferentes gamas de tons, boa relação de durabilidade e de características de trabalho (manufatura, poder cobriente, facilidade de manuseamento, etc).<sup>[2]</sup>

A interpretação dos resultados adquiridos pela combinação das técnicas de análise, permitiu a identificação da maioria dos pigmentos utilizados. O pintor Diogo de Torres recorre a pigmentos utilizados desde a Antiguidade e idênticos aos utilizados pelos seus contemporâneos. Utiliza na sua maioria pigmentos acessíveis monetariamente e alguns mais dispendiosos, como o caso do vermelhão e da azurite.

O pigmento azul de esmalte foi identificado por  $\mu$ -XRF em combinação com  $\mu$ -EDX-SEM, pela presença de cobalto, potássio e silício. As partículas deste pigmento, analisadas por microscopia óptica, reconhecem-se mais facilmente sob condição ultravioleta pelas suas fracturas conchoidais e arestas afiadas e finas,<sup>[16]</sup> uma vez que se encontram actualmente transparentes. O fenómeno da total descoloração levou a um estudo mais aprofundado por  $\mu$ -EDX-SEM e  $\mu$ -FTIR, que será discutido no capítulo 3 deste trabalho.

Em praticamente todas as amostras, foi ainda identificada a presença de carvão por microscopia óptica e  $\mu$ -Raman nas camadas subjacentes à policromia superior e na execução de tons escuros, figura 4. Esta presença de carvão pode ser indicativa da existência de desenho subjacente.

Existiram no entanto algumas dificuldades no pigmento amarelo, onde se identificou por  $\mu$ -XRF a presença de ferro e chumbo não se tendo obtido sinal nas análises de  $\mu$ -Raman. Não foi possível identificar qual a composição da cor verde e da castanha por dificuldade de amostragem.

No quadro 2 apresenta-se uma lista dos pigmentos e cargas encontrados, cujos resultados analisados por  $\mu$ -FTIR,  $\mu$ -Raman,  $\mu$ -EDXRF e  $\mu$ -EDX-SEM encontram-se no anexo 5.



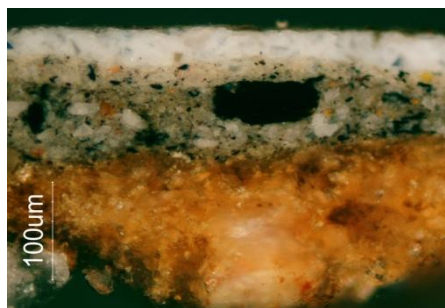


Figura 2.2 – Corte estratigráfico da amostra D1 a microscopia óptica (20x). É visível a presença de partículas de pequena dimensão dispersas no estrato adjacente à camada superior, e partículas mais grosseiras no estrato inferior.

**Quadro 2.1 – Pigmentos e cargas detectados com as técnicas de exame e análise utilizadas**

Cor	Pigmentos	Composição	μ-XRF	μ-FTIR	μ- Raman	EDX-SEM
Branco	Branco de chumbo	$2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$	Pb	✓	✓	✓
	Gesso <sup>1</sup>	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Ca, S	✓	✓	✓
Amarelo	goetite (?) <sup>2</sup> Massicote (?)	$\alpha\text{-FeOOH}$ PbO	Fe, Pb	—	s.s.	—
Vermelhos	Vermelhão	HgS	Hg	—	✓	—
	Mínió	$\text{Pb}_3\text{O}_4$	Pb	—	✓	—
Azuis	Azurite	$2\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$	Cu	✓	✓	—
	Esmalte	Co, K <sub>2</sub> , Silicatos	Co, Si, S	✓	s.s.	✓
Castanhos	Terra de sombra	$\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{MnO}_2$	Fe, Mn	—	s.s.	—
Negros	Carvão	C	—	—	✓	✓

✓ Exame realizado com sucesso s.s. – sem sinal, embora realizado o exame — Exame não realizado

<sup>1</sup>Encontra-se presente na preparação, como carga nas camadas inferiores e como impureza.

<sup>2</sup>Não foi possível confirmar a presença do óxido de ferro específico, no entanto como se trata de um estrato amarelo, aponta-se para a presença de goetite.

### 2.1.3 – Corante

Durante a intervenção de conservação e restauro verificou-se a olho nu a existência de uma camada de cor carmim translúcida sob os panejamentos cinza azulados nas quatro pinturas, atribuindo uns reflexos arroxeados aos mesmos. Durante os exames laboratoriais, detectou-se a radiação ultravioleta por microscopia óptica a presença de um estrato vermelho nas amostras correspondentes a estes panejamentos e na amostra laranja. Através da análise da amostra D4 por μ-FTIR, detectou-se na camada subjacente à azurite e branco de chumbo, gesso misturado com o que poderá corresponder a um corante ou laca. (ver figuras 5, 6 e anexo 5)

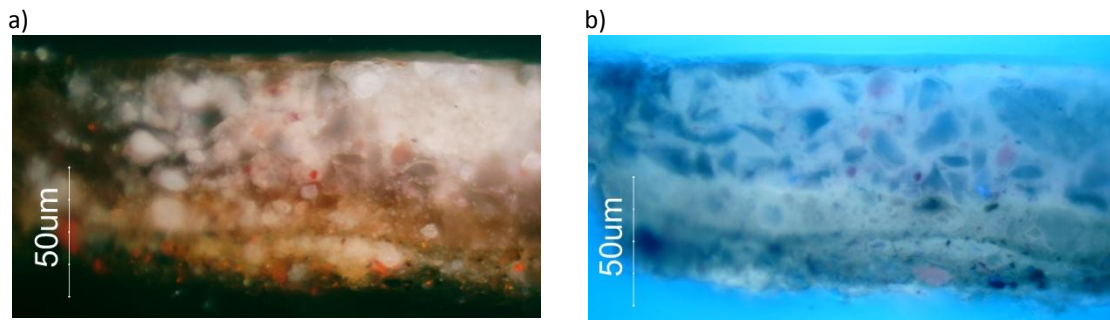


Figura 2.3 – Corte estratigráfico da amostra C3, fotografia adquirida a microscopia óptica, 40X. Camada cromática superior de cor cinzenta arroxeadada que contém branco de chumbo, azul de esmalte e grãos de laca vermelha dispersos por todas as camadas cromáticas. A fluorescência destes grãos é visível em radiação ultravioleta (b).

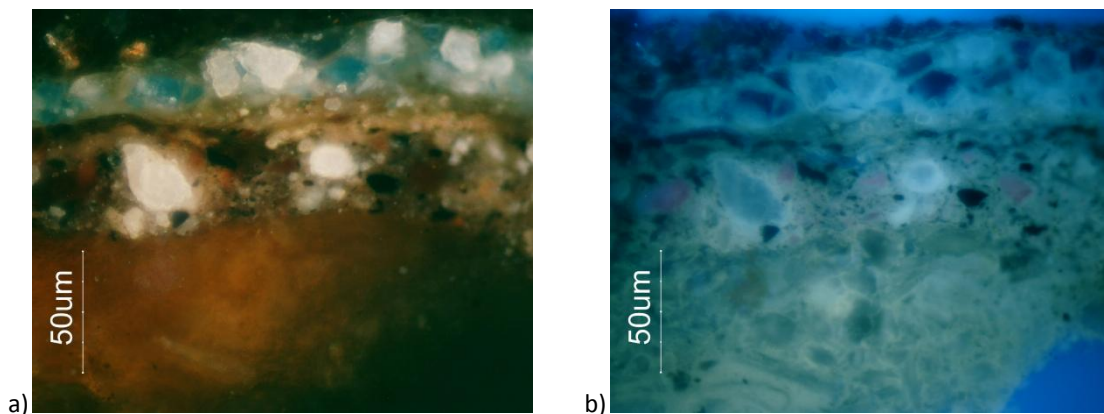


Figura 2.4 – Corte estratigráfico da amostra D4, fotografia adquirida a microscopia óptica, 40X. Camada cromática superior de cor azul que contém branco de chumbo, azurite e grãos de laca vermelha na camada subjacente. A fluorescência destes grãos é visível em radiação ultravioleta (b).

Para a sua identificação, utilizou-se a técnica de HPLC-DAD, onde foram testados dois métodos de extracção na amostra D6, descritos no anexo 3.

Nos dois fragmentos da amostra D6 e através do método de extracção tradicional, a solução ficou vermelha-amarelada pouco intensa e as amostras desfragmentadas. Detectou-se a presença de dois cromóforos vermelhos, um correspondente ao ácido carmínico, com um tempo de retenção de 17,34 minutos e um máximo de absorção de 493nm (figura 7) e outro não identificado com um tempo de retenção de 16,99 minutos e um máximo de absorção de 455nm.

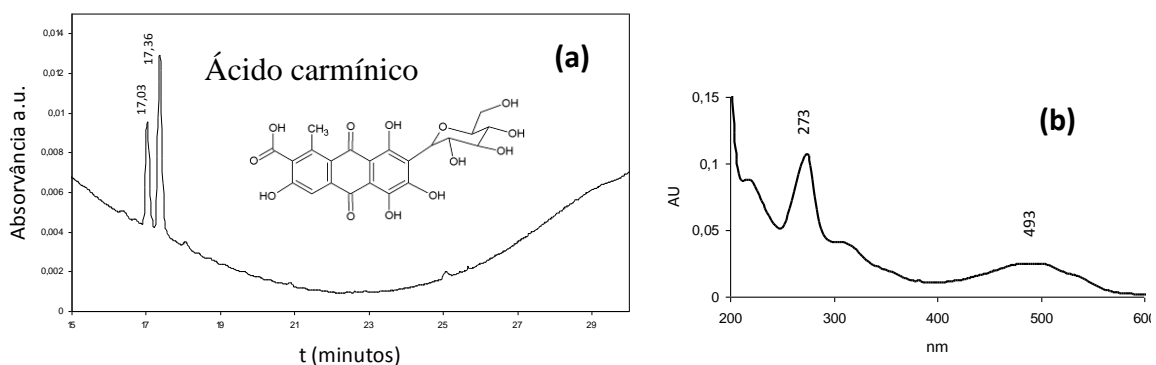


Figura 2.5 – a) Cromatograma adquirido a 490nm, do corante vermelho cochonilha, extraído com HCL:H2O:MeOH, 2:1:1 (v:v), do fragmento 2 da amostra D6. b) Espectro de Uv-Vis do pico principal, ácido carmínico com um máximo de absorção a 490nm.

Para além destes cromóforos vermelhos, detectou-se ainda a presença de compostos minoritários incolores, na região entre 15 a 30 minutos (anexo 5). Estes valores encontram-se concordantes com o padrão de ácido carmínico e padrões de extractos de cochonilha existente na base de dados do HPLC-DAD. É possível concluir que o corante vermelho utilizado foi cochonilha, embora não tenha sido possível identificar a exacta espécie de insecto. Para além da concentração da amostra se encontrar nos limites de detecção do equipamento, dificultando a correcta identificação de compostos minoritários necessários ao reconhecimento da espécie de cochonilha, a utilização de um método de extracção agressivo do corante (HCL:H<sub>2</sub>O:MeOH, 1:1, (v/v)), poderá ter promovido destruição parcial de informação do corante como reportado na literatura<sup>[34]</sup>. Por sua vez, a tentativa de extracção do corante com um método suave (Ácido oxálico 0.2M: MeOH:H<sub>2</sub>O: acetona, 0.1:3:4:3 (v/v)), não possibilitou qualquer extracção do corante como reportado na literatura,<sup>[34, 35]</sup> uma vez que se tratam de amostras muito envelhecidas, compostas por vários extractos, com misturas heterogéneas de materiais orgânicos e inorgânicos e de dimensões muito reduzidas que dificultam o processo de extracção do corante.

De qualquer modo teria sido interessante verificar se compostos minoritários característicos da espécie de cochonilha americana (*Dactylopius coccus*), nomeadamente o dclI (*Dactylopius coccus* II), o ácido flavoquermésico e ácido quermésico,<sup>[34-36]</sup> se encontravam presentes nas amostras analisadas. Caso se trate de cochonilha americana, aumenta a probabilidade da sua compra aos espanhóis, uma vez que o seu comércio inicia-se em 1521 com a conquista dos espanhóis sobre o México, distinguindo-se das espécies até então utilizadas na Europa e Ásia. Esta espécie permitiu uma maior variação de tons e rentabilidade económica, uma vez que possui maior quantidade de corante, tornando-se já no séc. XVII uma das maiores fontes de rendimento de Espanha.

A existência de corante vermelho sob uma camada de pigmento azul era, na pintura da época, muito frequente<sup>[36]</sup>. Encontram-se em várias pinturas a associação de corantes vermelhos com azurite, esmalte e cinzas de ultramarino, em áreas onde não seria intenção pintar a roxo, sendo o mais frequente nos resultados publicados a cochonilha, como exemplo temos as pinturas da Charola de Tomar, ou mesmo o Retábulo do Mosteiro dos Jerónimos.<sup>[37,38]</sup>

### 2.1.4 – Aglutinante

Foram analisadas 2 amostras em  $\mu$ -FTIR para determinação do aglutinante das camadas cromáticas. Na análise das amostras D4 e D6, confirmou-se a presença de um óleo pela presença dos grupos funcionais metilo (C-H) entre  $2920$  e  $2860\text{ cm}^{-1}$ , e carbonilos (C=O) de triglicéridos e de ácidos carboxílicos, a  $1730\text{ cm}^{-1}$  e  $1520\text{ cm}^{-1}$ , respectivamente, ver figura 8 e anexo 5. A diferença de intensidade (altura dos picos) entre estas duas absorções indica um nível elevado da degradação do óleo<sup>[4,6,7]</sup> confirmada pela conseqüente formação de carboxilatos de chumbo a um pico muito intenso a  $1520\text{ cm}^{-1}$ .<sup>[5,6,7,11]</sup>

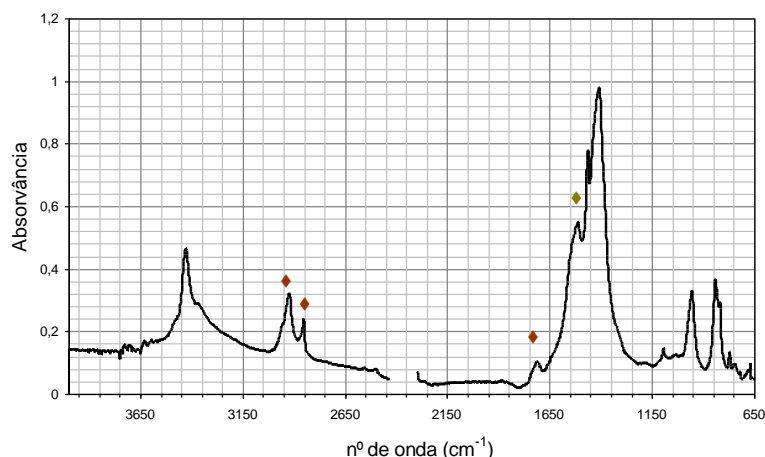


Figura 2.6 – Espectro de  $\mu$ -FTIR da amostra D4 (azurite e branco de chumbo em óleo). Os picos assinalados a vermelho (♦) correspondem à detecção do óleo, e a verde (◆) o carboxilato de chumbo. Não se encontra assinalado o pico do grupo OH, por neste caso existir sobreposição com a absorção da azurite.

### 2.1.5 – Técnica artística

Avaliando a técnica artística por observação directa e microscopia óptica, todas as pinturas, são conducentes à prática pela mão do mesmo pintor. As pinturas apresentam uma pincelada livre e segura, com textura, nomeadamente muito demarcada no céu, por riscos horizontais. Existe uma grande delimitação das figuras, sequenciando a ordem de trabalho do fundo para o objecto/figura principal. Nas zonas de limite de representação, sobrepõe camadas de tinta que não se misturam revelando que a superior foi aplicada após secagem da inferior. Como acontece na amostra B4, onde a tinta amarela do panejamento de uma figura foi aplicado sobre tinta azul do mar. (ver figura 9)

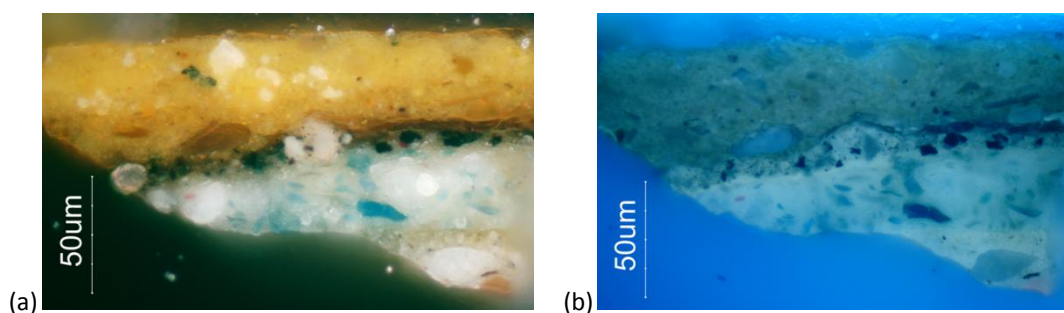


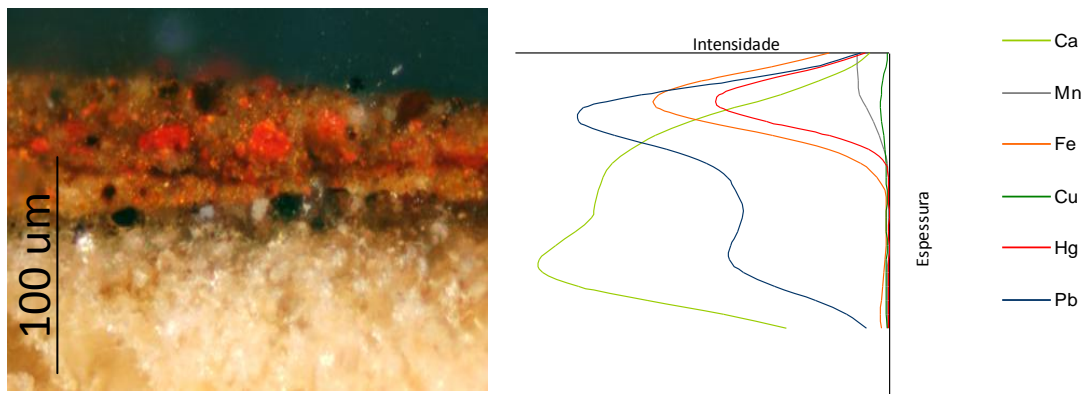
Figura 2.7 – Corte estratigráfico da amostra B4, fotografia adquirida a microscopia óptica, 40X.  
a) Radiação normal. b) Radiação UV.

O pintor Diogo de Torres executa uma média de três camadas de tinta sobre a preparação espessa, aplicando as superiores apenas quando a inferior está bem seca, denotando-se claramente os limites entre os diferentes estratos (ver cortes estratigráficos no anexo 4). Estas camadas cromáticas variam entre uma a quatro camadas, possuindo uma espessura total de entre 25µm e 140µm, e entre 12-40µm no caso das camadas superiores.

A captação pictórica final consegue-se então pela sobreposição de camadas (média de três), em que cada uma delas é obtida pela mistura de pigmentos – Ver anexo 4. Em todas as amostras analisadas, à excepção das camadas vermelhas e laranjas, o pintor efectua sempre as misturas adicionando aos pigmentos coloridos maior ou menor concentração de branco de chumbo consoante o efeito pretendido. Seria para *enobrecer* a pintura como refere o Tradatista Francisco de Holanda?<sup>[26]</sup> Ou para obter maior rendimento, maior poder cobriente e luminosidade? Ou ainda, como referia o escritor italiano Carlo Cesare Malvasia em 1678 no *Felsina pittrice vite de pittori Bolognesi sobre Guido Reni (1575-1642)*, porque esperava que as cores ficassem melhor preservadas?<sup>[2]</sup>

A detecção por µ-XRF de pequenas percentagens de elementos metálicos (ver anexo 5), em quase todas as camadas superiores e inferiores, como o cobre, cobalto e manganês que não são pertinentes para a contribuição da cor, parecem revelar a intenção do pintor em acelerar o processo de secagem dos estratos, tratando-se de aditivos metálicos e não apenas impurezas, permitindo um trabalho mais rápido e um menor amarelecimento do óleo, objectivos estes instruídos nos tratados antigos, sempre com especial preocupação nos brancos e azuis.<sup>[2]</sup>

Na maior parte das amostras, o pintor Diogo de Torres aplica a camada superior com maior proporção de pigmentos mais caros, sobre uma camada subjacente com menor proporção deste mesmo pigmento e maior proporção de branco de chumbo e/ou de terras, mostrando-se congruente com os manuscritos de *De Mayerne* e o pintor espanhol António Palomino de Castro Y Velasco.<sup>[2]</sup> Por conhecimento prévio ou não, a camada superior mais nobre permite além de um bom efeito óptico e uma redução de custos, evitar uma maior descoloração da camada inferior, funcionando como um filtro. Como no caso das carnações, onde o pintor aplica uma cor-morte à base de branco de chumbo, seguida de branco de chumbo com vermelhão. Ou no caso dos vermelhos e laranja (ver figura 10), onde aplica uma maior concentração de terras vermelhas, mínio e vermelhão sobre uma camada com gesso e menor concentração de mínio, terras e vermelhão. Outras das técnicas utilizadas pelo pintor para obter uma maior variedade de tons, é a utilização de corante vermelho entre a camada superior e a cor-morte, detectado nas amostras azuis (azurite e azul de esmalte) e na amostra laranja (A6).



(a) (b)  
Figura 2.8 – Amostra A6. a) Corte estratigráfico da amostra, fotografia adquirida em microscopia óptica 20x. b) Gráfico da variação da composição dos estratos existentes na amostra, adquirida por  $\mu$ -XRF, em linha transversal, sendo visível uma maior adição de minério, ocre, terra de sombra e gesso na cor-morte e uma crescente utilização de vermelhão à medida que nos aproximamos da camada superior.

Durante a intervenção de limpeza das camadas cromáticas, verificaram-se algumas alterações do pintor, nomeadamente, a existência de uma terceira mão na pintura *Cristo Salva S. Pedro das Águas*, que terá sido coberta novamente pelo próprio (?). Esta referência encontra-se melhor descrita no relatório de conservação e restauro entregue ao Padre Ricardo Jacinto, Pároco responsável na Igreja de Dois Portos.

Outra das curiosidades encontradas nas obras durante a intervenção de conservação e restauro, foi a observação pelos versos do suporte de pinceladas de tinta, provavelmente originadas por limpeza de pincel.

Apesar de não ser o tema em estudo, seria ainda interessante no futuro verificar a descoloração de algumas áreas, supostas como alteração do pintor. É um pouco incoerente existirem algumas áreas principalmente em zonas de carnações, mãos, rostos, etc, em que o pintor rectifica uma representação, sem cobrir a anterior. Na literatura é assumido que com o envelhecimento da pintura a óleo, o índice de refração do óleo aumenta, aproximando-se do índice dos pigmentos. Esta alteração leva a uma transparência na pintura. Este fenómeno é visto particularmente nas camadas que contêm branco de chumbo, como é o caso da área encontrada (ver figura 11), onde será muito provável que o pintor tenha coberto a orelha corrigida com branco de chumbo, dando continuidade ao cabelo de S. Pedro. O fenómeno da transparência do branco de chumbo em óleo poderá ser causado pela formação de sabões de chumbo (ácidos gordos de sais de chumbo) provocados pela interacção entre o óleo e o pigmento. Neste caso os sabões de chumbo podem aumentar o índice de refração do aglutinante. Na literatura não se sabe quando e em que circunstâncias ocorre, mas assume-se que ocorre em poucas décadas.<sup>[2]</sup>

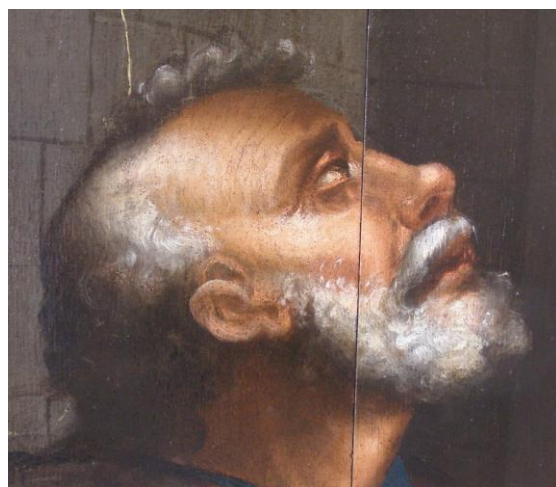


Figura 2.9 – Pormenor da pintura *Libertação de S. Pedro do Cárcere*

### 3 – Estudo da descoloração do azul de esmalte em tintas a óleo

O pigmento de azul de esmalte, constituído por um vidro potássico com cobalto, é utilizado na pintura a óleo desde o séc. XV, tendo atingido uma crescente utilização no séc. XVI e XVII.<sup>[11,17,20]</sup> No entanto verificou-se desde cedo que não é um pigmento estável, perdendo a cor e alterando para tons amarelo-acastanhado ou cinzento-esverdeado, com o amarelecimento do óleo.<sup>[11]</sup> Esta degradação é muitas vezes acompanhada pelo aparecimento de microfissuras e branqueamento da superfície, dando a impressão de desintegração do pigmento do aglutinante ou a ocorrência de eflorescências.<sup>[11,17]</sup> Este branqueamento da superfície é observado nas quatro pinturas de Diogo de Torres nas áreas correspondentes aos painéis cinzentos, com presença de azul de esmalte, branco de chumbo e óleo.

Partindo desta observação, procurou-se estabelecer uma base de comparação com publicações existentes sobre o tema em pinturas da mesma época. A patologia de degradação revelou ser uma questão comum do pigmento azul de esmalte, em vitrais e pinturas do século XVI e XVII, focada e estudada no artigo<sup>[11]</sup> de Spring, Higgitt e Saunders e no artigo<sup>[17]</sup> de Boon, Keune, Weerd, Geldof e 16lba.

Relativamente ao pigmento enquanto vidro, estudos de vitrais antigos de Vilarigues e Silva<sup>[18,19]</sup> referem uma primeira fase de deterioração do vidro por migração dos iões alcalinos do vidro. No entanto, com a introdução do pigmento em aglutinante oleoso e em contacto com outros pigmentos, nomeadamente o branco de chumbo, é sugerido no artigo de Spring, Higgitt e Saunders<sup>[11]</sup> e no artigo de Boon, Keune, Weerd, Geldof e 16lba<sup>[17]</sup>, que no processo da deterioração do azul de esmalte possa estar relacionado com a interacção dos pigmentos presentes e envelhecimento do óleo. Verifica-se assim a reacção do potássio com os ácidos carboxílicos e consequente formação de sabões de potássio e/ou novas espécies (carbonatos e sulfatos através do dióxido de carbono ou enxofre, respectivamente, presente no meio ambiente). De seguida surge a migração em redor das partículas do esmalte e para a superfície cromática. Ao existirem partículas total e parcialmente descoloradas nos mesmos estratos cromáticos, e em pinturas da mesma época, verificou-se a influência da dimensão nas partículas nesta mesma descoloração. Foi encontrado um padrão com partículas de maior dimensão menos descoloradas e mais ricas em potássio. Tratando-se de partículas menores, a total migração do potássio conclui-se mais rapidamente em relação a uma partícula maior. Na imagem 1 da figura 12, foi calculada uma relação por  $\mu$ -EDXSEM da intensidade dos picos de Si:K:Co da partícula (a) e (b), para valores 100:45:6 e 100:2:8, respectivamente. Esta migração traduz-se visualmente em microscopia óptica, pela existência de um núcleo azul no interior da partícula rica em potássio e numa auréola branca transparente.<sup>[14,17]</sup>

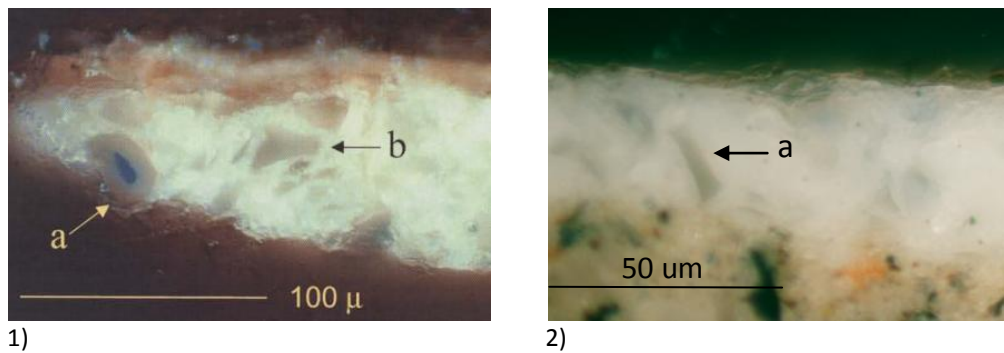


Fig 3.1 – 1) Amostra do séc. XVI, constituída por branco de chumbo e azul de esmalte em óleo palmítico com partícula parcialmente descolorada (a) e partículas totalmente descolorada (b) do artigo<sup>[17]</sup>.  
2) Amostra do séc. XVI D1 da pintura *Libertação de S. Pedro do Cárcere* de Diogo de Torres, constituída por branco de chumbo, azul de esmalte e óleo secativo com partículas totalmente descoloradas (a).

### 3.1 – A descoloração do esmalte na pintura de Diogo de Torres

Nas amostras de Diogo de Torres não se observou em microscopia óptica nenhum dos núcleos referidos, provavelmente pelo facto das partículas possuírem uma dimensão média entre 10-28  $\mu\text{m}$  (imagem 2 da figura 12). A análise por  $\mu$ -EDXSEM às amostras A7 e D6, confirmou uma relação entre Si:K:Co semelhante às partículas descoloradas referidas anteriormente de 100:4:3, confirmando por mapeamento, uma partícula rica em silício com pouco sinal de cobalto e sem sinal para os outros elementos, como se pode constatar na figura 13 e anexo 5.

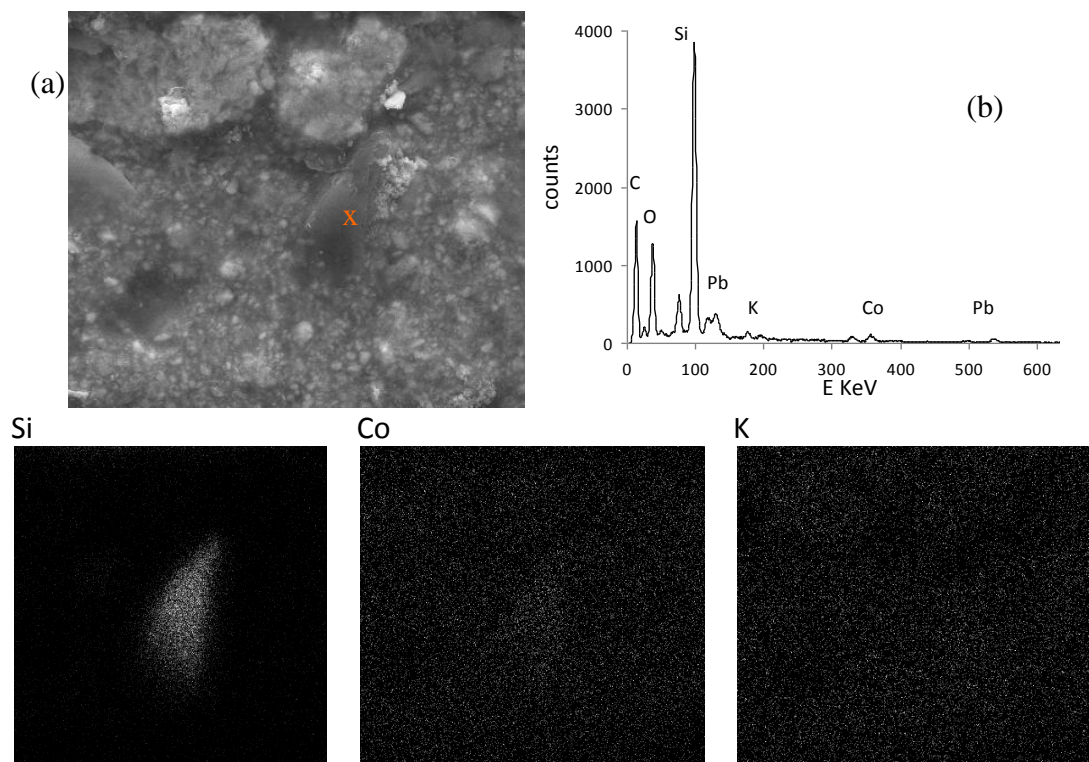


Figura 3.2 – Análise de uma partícula de azul de esmalte na amostra D6. a) Localização da análise na partícula. b) Espectro obtido por EDX-SEM de análise pontual na partícula de azul de esmalte, detectando sinal de silício, chumbo, oxigénio e carbono do carbonato de chumbo, potássio e cobalto. c) Mapeamento obtido com o equipamento Zeiss DCM 962 com espectrometria dispersiva de raios-X do silício, cobalto e potássio.



Destacando o estudo de Spring, Higgitt e Saunders,<sup>[11]</sup> que analisa e compara amostras de pinturas do século XVI com amostras sintetizadas, considerando várias variáveis e dois tipos de envelhecimento, um por acção da luz e calor e outro por acção da luz, calor e humidade relativa a 90%, importa considerar que foram as amostras expostas a 90%HR que apresentaram maior grau de descoloração.

Surgiu então o interesse de compreender qual o processo da descoloração, partindo de um pigmento sintetizado silicatado rico em potássio e reconstruções dos tintas semelhantes à composição analisada nas pinturas de Diogo de Torres, recorrendo apenas a condições por exposição elevada de HR como envelhecimento artificial, em ambiente controlado e isolado, analisando o processo de corrosão por colorimetria, microscopia óptica e  $\mu$ -FTIR nos primeiros meses de ensaios.

### 3.2 – Síntese do pigmento

Procedeu-se à síntese do pigmento em laboratório, de acordo com o Tratado de António Neri, *L'Arte Vitrari*.<sup>[39]</sup> Este tratado foi comparado com outros receituários utilizados no mesmo século (XVI) e por estudos científicos sobre a manufactura do pigmentos em amostras reais do século XVI e os resultados adquiridos nas pinturas em estudo nesta tese, para uma melhor reconstrução original.<sup>[15,16,17,36]</sup> (ver anexo 5)

A relação entre os vários elementos para a síntese do pigmento, varia muito pouco de bibliografia para bibliografia, no entanto a diferença de percentagens entre o potássio e o cobalto varia entre os 5% e 10%, tendo-se optado pela diferença menor referida na bibliografia.

A mistura, previamente preparada com as proporções de peso molecular: 75%SiO<sub>2</sub>: 15%K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>:10%CoO (wt%), foi colocada num cadinho de alumina a 1300°C durante 5 horas. Após o arrefecimento em água e a separação do cadinho mecanicamente, efectuou-se a moagem em almofariz de ágata com água quente e filtrou-se. O grão foi moído até se obter a média entre os 18 a 28  $\mu$ m, medidos nas amostras originais.

### 3.3 – Execução de reconstruções

O processo da execução dos filmes cromáticos teve em consideração as amostras reais e cinco variáveis que se transcreveram em códigos identificativos:

- S - Azul de esmalte
- MS - Moagem em simultâneo do branco de chumbo e azul de esmalte
- M - Moagem do branco de chumbo e adição do azul de esmalte já moído
- 1, 2, 3 - Aglutinantes, óleo de linhaça, óleo de noz e gema de ovo, respectivamente.
- A, B - Substrato de gesso e melinex, respectivamente.
- p, a, e - Aplicação a pincel, aplicador e espátula

As variáveis foram seleccionadas partindo de instruções de tratados antigos<sup>[2]</sup> com o objectivo de obter tintas mais próximas da realidade do século XVI para comparação com a pintura original em estudo. Bem como com o intuito de verificar as suas influências quanto ao envelhecimento dos filmes cromáticos e avaliar as suas

características de aplicação (facilidade de manuseamento, penetração, cobrimento, homogeneização do filme, etc).

Na tentativa de verificar a influência da dimensão das partículas, os filmes cromáticos foram realizados com o pigmento azul de esmalte de partículas de maior e menor dimensão (moagem apenas do azul de esmalte e moagem simultânea de azul de esmalte com branco de chumbo). Para esta experiência, o processo de moagem também teve em conta várias fontes, que referem a perda da intensidade da cor azul com a moagem do azul de esmalte, devendo utilizá-lo com *grãos grosseiros*.<sup>[2, 17]</sup> A relação entre os pigmentos azul de esmalte/branco de chumbo baseou-se nas proporções visíveis nos cortes estratigráficos em análise EDX-SEM e microscopia óptica nas amostras reais. Foi adicionado azul de esmalte até se obter um azul claro pretendido, que se julga ser o original. (ver figura 14).

O óleo de linho e óleo de noz foram seleccionados com base em bibliografia<sup>[2, 16,42,43,44]</sup> e análises publicadas anteriormente sobre aglutinantes de pinturas entre o séc. XV e séc. XVII, que revelaram que as áreas de azuis e brancos eram regularmente pintadas com óleo de noz e óleo de linhaça. Foi ainda seleccionada gema do ovo, por fontes sugerirem que alguns pintores usavam um aglutinante aquoso à base de cola, goma ou têmpera para os azuis e verdes, tal como Vermeer.<sup>[2,42]</sup>

As mesmas tintas foram aplicadas sobre melinex e um substrato de à base cálcio industrial (carbonato de cálcio), afim de investigar se a preparação da pintura original (sulfato de gesso) tem influência no processo da descoloração do pigmento, partindo do melinex como base de comparação, já que se trata de um material inerte.

Procedeu-se a três diferentes formas de aplicação por fontes de tratados antigos anotarem a dificuldade de trabalhar o azul de esmalte, fosse pela alteração de cor quando trabalhado pela espátula, pelo seu pouco poder de cobertura ou pela sua deposição excessiva no fundo do aglutinante, que sendo um pigmento azul e que necessita de muito aglutinante, sofria facilmente de alteração de cor pelo amarelecimento e escurecimento do aglutinante.<sup>[1,15]</sup>

Considerando estas variáveis, foram efectuadas nove tintas, cujas referências e composições se encontram no anexo 3.

Durante a execução dos filmes cromáticos confirmou-se com as referências bibliográficas,<sup>[2,17]</sup> o pouco poder de cobertura do pigmento em estudo, que melhora consideravelmente misturado com o branco de chumbo. Em relação aos diferentes aglutinantes, verificou-se que o óleo de linho, pela sua fluidez, facilitou a aplicação do pigmento e o trabalho da pintura. Pelo contrário, o óleo de noz, dificultou um pouco o seu manuseamento por ser mais espesso, e a gema do ovo por secar muito rapidamente. Esta secagem repentina da gema do ovo acompanha uma imediata alteração da cor nas tintas com branco de chumbo, visível a olho nu, de um branco azulado para um tom mais amarelado. Não serão, pois, considerados nesta tese os dados adquiridos com este aglutinante, por não se adequarem aos tons azuis tão procurados pelos pintores. A aplicação por pincel permitiu que se aplicasse menor quantidade de aglutinante, uma vez que também ele absorve, e uma dispersão das partículas mais homogénea, e assim um melhor manuseamento.

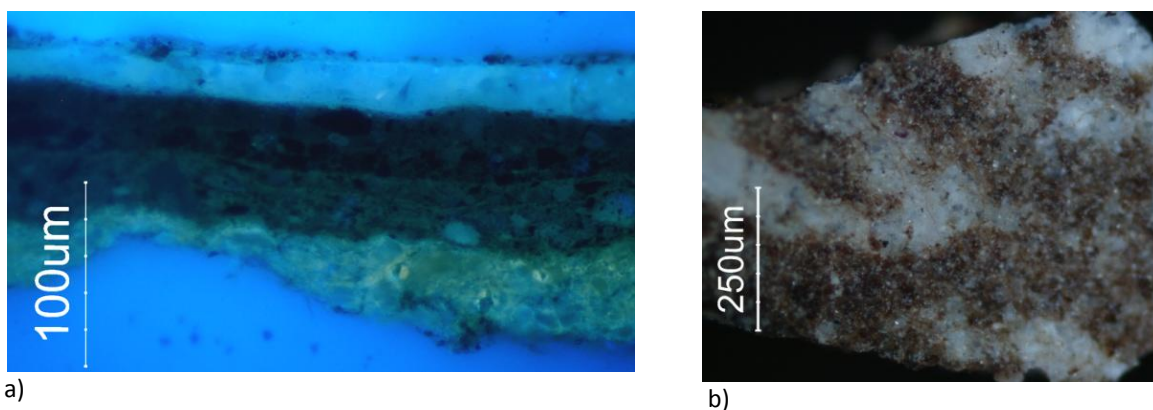


Figura 3.3 – Observação das partículas de azul de esmalte na matriz na camada cromática da amostra D6 a) Microscópio óptico, radiação UV, 10x, observação transversal. B) Microscópio óptico 20x, observação superior da superfície cromática – note-se que a camada encontra-se com bastante sujidade.

### 3.4 – Exposição das reconstruções a elevada humidade relativa

Numa câmara de humidade com ambiente controlado, sem acção de poluentes, de dimensão 30x50,5x35,5 cm, providenciada em acrílico com base de inox e selada com melinex e fita-cola, colocou-se uma solução de cloreto de potássio em água destilada (numa proporção de 165g/500ml), de forma a obter uma humidade relativa (HR) de cerca de 85%.<sup>[45]</sup> Dentro desta câmara foram então colocadas as reconstruções dos filmes cromáticos e ainda um termohigrómetro, 0,3g do azul de esmalte sintetizado sobre uma lamela côncava. A variação registada durante a experiência foi de 80-85% de HR e 19,9-30,9°C de T. (ver figura 15) Paralelamente a esta experiência, mergulhou-se 0,3g do pigmento sintetizado em água destilada.

Foram removidas amostras dos filmes cromáticos antes da colocação na câmara de humidade e após 4 meses de exposição às condições referidas. Os filmes cromáticos, foram analisados quanto à sua variação cromática, por colorímetro seleccionando as amostras de maior alteração para o estudo por microscopia óptica e  $\mu$ -FTIR.

Todas as amostras seleccionadas de filmes cromáticos, pigmento sujeito a elevada HR e pigmento imerso, foram analisadas por microscopia óptica,  $\mu$ -FTIR, com o objectivo de detectar produtos de alteração.

A água de imersão do pigmento imerso foi ainda analisada em medições de pH.



Figura 3.4 – Câmara de humidade

### 3.5 – Selecção das reconstruções para análise

Após a secagem das tintas e anteriormente à sua exposição a 80-85% de HR, verificou-se que as tintas efectuadas com moagem simultânea de esmalte e branco de chumbo, apresentaram na análise por colorimetria, valores de  $L^*$  mais próximos de zero, ou seja mais brancos. A moagem simultânea faz com que a intensidade da cor azul do azul de esmalte diminua visivelmente a olho nu. Após a exposição das tintas a elevada HR, todas mostraram uma tendência para um valor de  $L^*$  mais positivo, ficando mais luminosas e mais brancas.

Embora não tenha havido muita variação das coordenadas  $a^*$  e  $b^*$ , nos quatro meses de intervalo, verificaram-se algumas variações que foram tidas em conta na selecção das reconstruções para análise. (ver anexo 6) Na ausência de branco de chumbo, a variação foi muito elevada para valores mais verdes e mais amarelos, especialmente para o óleo de linho. A moagem em simultâneo mostrou uma maior tendência para valores mais amarelos (coordenada  $b^*$ ), pelo que se considerou interessante determinar a longo prazo a influência da granulometria dada pelas duas moagens na descoloração das partículas. No caso do substrato, este não mostrou qualquer influência nas alterações observadas, pelo que se considerou apenas as amostras sobre o substrato idêntico ao original. Na técnica de aplicação verificou-se uma maior tendência para valores mais amarelos com o aplicador, seguido de espátula (nas zonas sem empastamento) e por fim com o pincel.

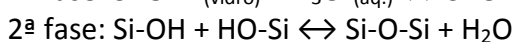
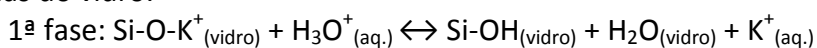
Após todas estas considerações, chegou-se a uma selecção para análise de tintas com os dois tipos de moagem e utilização da mistura dos dois pigmentos e apenas do azul de esmalte, aplicadas com pincel sobre gesso, de códigos MA<sub>1P</sub>, MA<sub>2P</sub>, MSA<sub>1P</sub>, MSA<sub>2P</sub>, SA<sub>1</sub> e SA<sub>2</sub>. (ver anexo 3)

### 3.6 – Resultados da degradação do azul esmalte num meio aquoso

Tratando-se o azul esmalte de um vidro silicatado com alto teor de potássio e sem estabilizador de rede<sup>[18]</sup> (cálcio), a sua deterioração deve-se principalmente ao contacto com a água. Procurou-se estabelecer uma comparação entre o pigmento sintetizado neste trabalho, com os estudos de Márcia Vilarigues e Rui Silva,<sup>[18,19]</sup> sobre a deterioração de vidros potássicos.

O pigmento sintetizado foi imerso em água destilada, tendo-se seguido a evolução dos valores de pH da solução. Verificou-se que o pH da solução onde se encontrava o pigmento imerso, subiu acentuadamente para valores superiores a 9 logo nas primeiras 24 horas, permanecendo passados quatro meses uma tendência para valores mais básicos, até se atingir uma aparente estabilização, figura 16.

A evolução repentina observada nas primeiras 24 horas é interpretada pela migração muito rápida do potássio, após a formação de água molecular nas camadas lixiviadas do vidro:<sup>[18]</sup>



Após as 24 horas começou-se a assistir a uma estabilização do pH que corresponde a uma fase de saturação entre a troca de iões (dissolução do vidro pela migração dos iões alcalinos e a formação de ácido silícico), da qual advém a descoloração do azul de esmalte.<sup>[18]</sup>

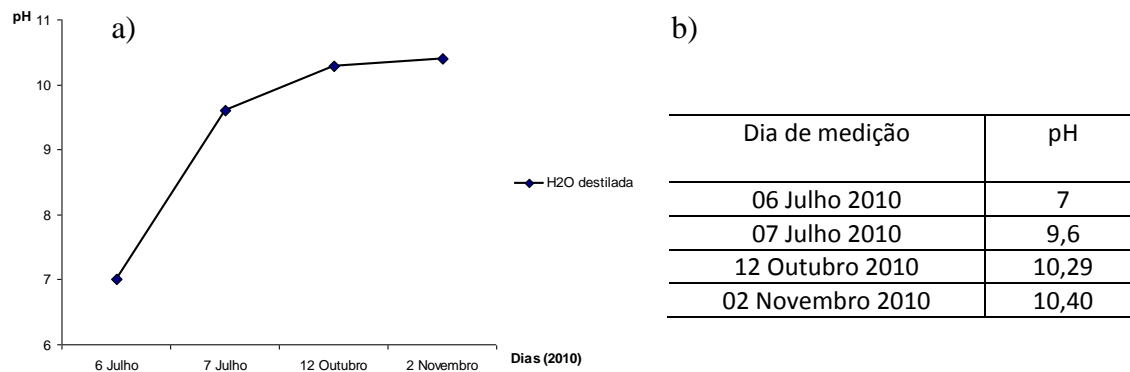


Figura 3.5 – a) Gráfico com medição de pH: evolução de pH para valores mais básicos na amostra imersa. b) Tabela identificativa das medições obtidas.

A perda de potássio do esmalte é um processo que baixa a alcalinidade do vidro (aumentando o pH da água) a um nível crítico para manter a cor azul (limiar entre o cobalto II tetraédrico e o cobalto III octaédrico).<sup>[18]</sup>

O pigmento imerso foi analisado ao fim de quatro meses por microscopia óptica e  $\mu$ -FTIR de forma, tendo-se verificado a ausência de alteração morfológica e produtos de alteração, como se pode observar na figura figura 17 e anexo 7.

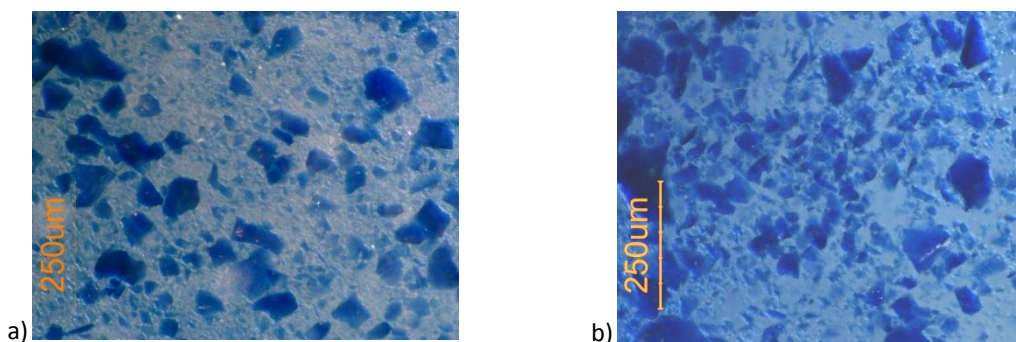


Figura 3.6 – Microscopia óptica 10x, pigmento sintetizado. a) Antes da imersão em água. b) Após 4 meses de imersão em água destilada.

### 3.7 – Resultados do estudo da degradação do azul de esmalte em óleo

As amostras reconstruídas e seleccionadas para o estudo da descoloração do azul de esmalte, foram montadas em corte estratigráfico (à excepção do pigmento) e analisadas por microscopia óptica, comparando as partículas do azul de esmalte com envelhecimento natural (5 meses) e após a exposição a cerca de 85% de HR em ambiente controlado (4 meses). Através da técnica de microscopia óptica, não se

verificou nenhuma alteração morfológica, como se pode observar na figura 18 e anexo 7.

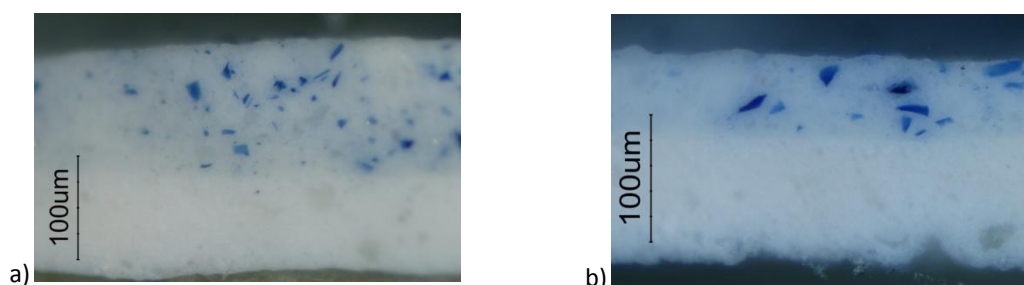


Figura 3.7 – Microscopia óptica 20x, amostra MSA<sub>1p</sub>. a) Antes da exposição à HR. b) Outra vista da mesma amostra após exposição à HR.

A análise por  $\mu$ -FTIR no estudo<sup>[18]</sup> de Vilarigues e Silva realizado com as amostras reconstruídas de vidro de potássio e cálcio, apresentou bandas características da vibração do grupo Si-O-Si, a  $1025\text{ cm}^{-1}$  e do grupo Si-O-X, a  $900\text{ cm}^{-1}$  nas amostras sem corrosão. O estudo revelou ainda que à medida que aumenta a concentração de iões alcalinos, a banda Si-O-Si sofre um desvio para valores maiores devido à quebra das pontes de oxigénio, tornando-se ainda menos definida e menos intensa ( $1147\text{ cm}^{-1}$ , nas amostras imersas e  $1395\text{ cm}^{-1}$  nas amostras aspergidas). Com a introdução de aglutinante oleoso no estudo de Sring,<sup>[11]</sup> verificou-se que a banda Si-O-Si não sofre grandes desvios, embora surja a presença de um novo pico atribuído à formação de sabões de potássio ( $1562\text{ cm}^{-1}$ ).

Estabelecendo uma primeira análise destes estudos com as amostras sintetizadas neste trabalho, verificou-se que a banda característica da distensão assimétrica e simétrica do grupo Si-O-Si é consistente com as referências bibliográficas<sup>[11,18,19,48,51]</sup> (ver figuras 19 e 20). As amostras sem e com exposição a elevada HR (c.85%) possuem um traçado espectral muito semelhante, não existindo formação de novos picos como se pode verificar no quadro 3. Não se verificou qualquer influência pelas variáveis estudadas, nomeadamente os tipos de moagem e de óleo não influenciaram a degradação nos quatro meses de envelhecimento artificial, como se pode verificar no anexo 7. A ausência de formação de produtos de degradação no pigmento, poderá implicar que o tempo de exposição à elevada HR foi demasiado curto, ou por este mesmo motivo, nos encontrarmos perante um óleo fresco muito pouco degradado. Este facto é comprovado pela análise dos espectros de  $\mu$ -FTIR nos quais se pode observar que a intensidade das bandas associadas aos grupos metilo e carbonilo permanecem idênticos<sup>[6,7,11]</sup> (figura 19). Por sua vez, a ausência de produtos de degradação do óleo implica a permanência de um pH estável na matriz cromática, evitando o processo de dissolução da rede de sílica e consequente migração dos iões de potássio, que ocorrerá a partir de um pH superior a 9.<sup>[17,18, 19,48]</sup>

Quando comparadas com a amostra D6 no quadro 3 e figura 20, observamos um espectro semelhante. Uma das diferenças observadas verifica-se a nível da degradação do óleo, pela formação de carboxilatos de chumbo e a diminuição de intensidade e resolução dos picos do carbonato de chumbo. Outra das diferenças observadas é existência de um pico na amostra D6 a  $1630\text{ cm}^{-1}$ , embora pouco definido, atribuído à formação de água molecular. Esta absorção evidencia-se apenas nas amostras sintetizadas que não contêm chumbo, com um ombro a  $1640\text{ cm}^{-1}$ . A ausência desta absorção nas amostras sintetizadas com branco de chumbo, (MA<sub>1p</sub> e MSA<sub>1p</sub> na figura 20 e anexo 7) poderá indicar a interacção do carbonato de chumbo

com o pigmento, evitando a formação de água molecular. Embora a amostra D6 possua na sua constituição o branco de chumbo, o seu avançado envelhecimento poderá indicar a formação destas moléculas.

**Quadro 3.1 – Resultados obtidos em  $\mu$ -FTIR das amostras sintetizadas e da amostra real D6.**

Amostras	Vibrações no IV ( $\text{cm}^{-1}$ )												
	O-H dist. [3,4,6, 49]	C-H dist. [3,4,6, 49]	C=O dist. [3,4,6, 49]	CH <sub>3</sub> dist. assim [3,4,6, 49]	C-O dist. [3,4,6, 49]	C-O dist. Pb [49]	H-O-H dist. (H <sub>2</sub> O mol.) [18]	Si-O-Si dist. assim [11,18, 47,50]	Si-O-Si dist. Sim [11,18,19 47,50]	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> dist. sim [49]	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> dist. fora plano [49]	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> dist. no plano [49]	COO- [5,6, 7,11]
<b>Pigmento</b>								1060	795				
<b>SA<sub>1p</sub></b>	3440	2930 2860	1740	1470			1640	1160 1060	798				
<b>SA<sub>2p</sub></b>		2940 2860	1750	1470			1640	1160 1060	791				
<b>MA<sub>1p</sub></b>	3540	2940 2860	1740		1190 1110	1400			795	1050	841	679	
<b>MA<sub>2p</sub></b>	3540	2940 2860	1740		1170 1110	1400			802	1050	841	679	
<b>MSA<sub>1p</sub></b>	3540	2930 2860	1740		1180 1110	1400			802	1050	837	679	
<b>MSA<sub>2p</sub></b>	3540	2940 2860	1740		1170 1110	1450			798	1050	841	679	
<b>D6 (séc. XVI)</b>	3550	2920 2850	1740 1720		1180 1100	1410	1630		795	1080	802	683	1520

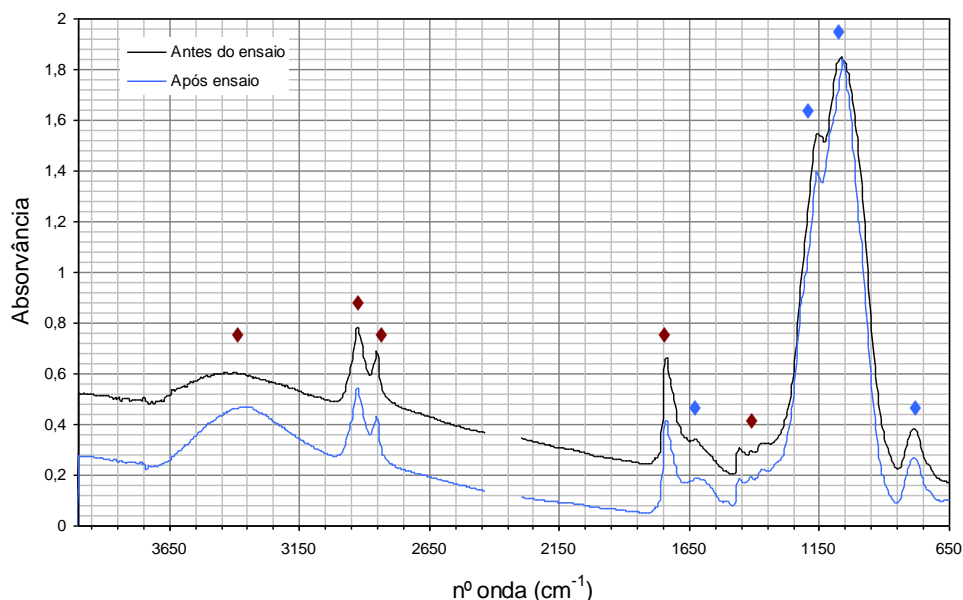


Figura 3.8 – Espectro de  $\mu$ -FTIR correspondente à amostra SA<sub>1p</sub> (esmalte aglutinado em óleo de linho sobre preparação de carbonato de cálcio, aplicado a pincel), antes (preto) e após (azul) exposição a 80%HR. Assinalado a vermelho (♦) encontram-se os picos correspondentes ao óleo, e a azul (◆) ao esmalte.

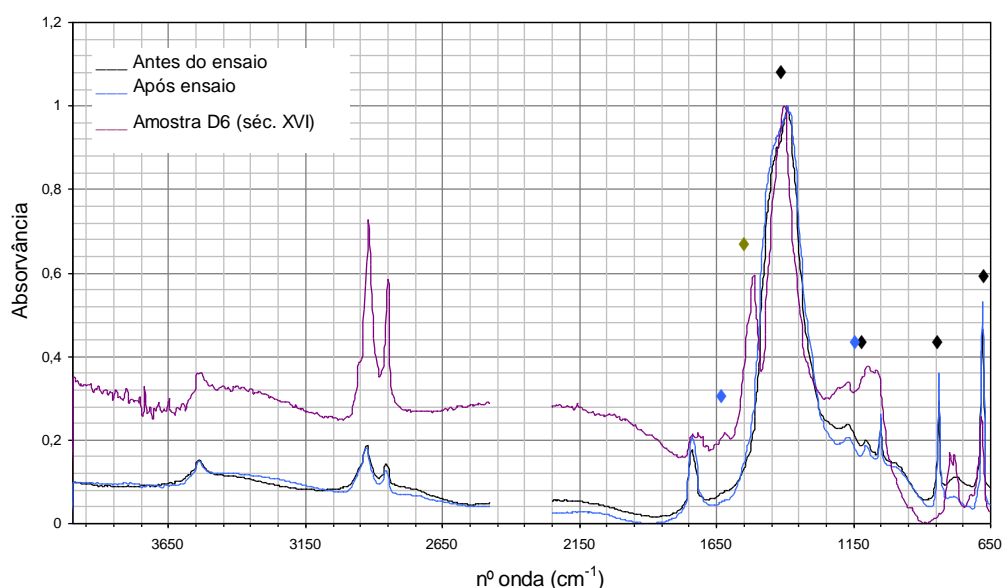


Figura 3.9 – Espectro de  $\mu$ -FTIR normalizado, correspondente à amostra MA<sub>1p</sub> (moagem individual de branco de chumbo e azul de esmalte aglutinado em óleo de linho sobre preparação de carbonato de cálcio, aplicado a pincel), antes (preto) e após (azul) exposição a 80% HR, e amostra D6 (lilás), do séc. XVI (branco de chumbo e azul de esmalte em óleo sobre sulfato de cálcio). Assinalado a preto (♦) encontram-se os picos correspondentes ao carbonato de chumbo, a verde (♦) ao carboxilato de chumbo observado apenas na amostra D6 e a azul (♦) o esmalte.

## Conclusão

As técnicas de microscopia óptica,  $\mu$ -EDXRF,  $\mu$ -Raman,  $\mu$ -FTIR,  $\mu$ -EDXSEM e HPLC-DAD utilizadas, permitiram a caracterização da paleta e técnica do pintor, apesar das dificuldades existentes trazidas pela complexidade dos estratos, das dimensões das amostras e da sua recolha não ter sido realizada à lupa binocular. Ficaram por apurar alguns dos pigmentos utilizados bem como estabelecer uma comparação entre amostras da mesma área em zona de sombra e de luz, de forma a aprofundar a técnica artística utilizada por este pintor. As pinturas mostraram-se consistentes com os tratados e outras pinturas contemporâneas estudadas, seja a nível dos materiais como das técnicas utilizadas. A intervenção de conservação e restauro e o estudo da caracterização da paleta focado neste trabalho, veio destacar a cor das pinturas que se encontrava muito enegrecida, alguns materiais e processo utilizados, contribuindo agora para um melhor entendimento na história da arte sobre o mundo íntimo de Diogo de Torres. Partindo de uma observação mais fidedigna da acentuação da cor e trabalho plástico, que antes não era possível avaliar, torna-se agora mais alargada a possibilidade de atribuições a pinturas de autores desconhecidos.

A continuação deste estudo material, técnico e histórico, recorrendo a outras amostras e técnicas de análise e investigação documental, irá certamente atingir uma compreensão mais completa sobre o pintor. Seria por exemplo interessante analisar as



pinturas por reflectografia de infra-vermelho, de forma a estudar a possível existência de desenho subjacente.

A análise por microscopia óptica e  $\mu$ -EDXSEM permitiu verificar a reduzida dimensão das partículas do azul de esmalte e respectiva descoloração total, utilizado como pigmento nas pinturas de Diogo de Torres. Da mesma forma foi possível verificar partículas de composição rica em silício com uma relação de cobalto e potássio próxima de 1:1, sem estabilizador de rede (por exemplo o cálcio <sup>[18]</sup>). O facto das partículas se encontrarem numa matriz cromática com branco de chumbo e aglutinados a um óleo identificado por  $\mu$ -FTIR muito degradado já com formação de sabões metálicos, indica a migração de potássio para o exterior do pigmento, que será mais rápida quanto menores forem as partículas.

O projecto do estudo da descoloração do esmalte em água e em óleo nas amostras reconstruídas, demonstrou que o tempo de exposição de quatro meses não foi suficiente para a formação de produtos de degradação por análise de  $\mu$ -FTIR, nem alteração morfológica por microscopia óptica. A ausência da degradação do aglutinante e conseqüentemente a estabilidade do pH em redor das partículas, poderá justificar a permanência de um pigmento estável sem degradação observada. No entanto as técnicas utilizadas mostraram-se úteis para detecção de algumas alterações ocorridas nos quatro meses de exposição a elevada humidade relativa. Por colorimetria foi possível concluir que durante o tempo de exposição, não existiu qualquer influência na degradação das amostras o tipo de estrato, moagem, aglutinante ou aplicação, após comparação das mesmas tintas antes e após a sua exposição. Verificou-se no entanto uma maior tendência para o amarelecimento do óleo de linho e uma alteração elevada deste amarelecimento nas tintas compostas apenas por esmalte. Este facto indica uma maior estabilidade do aglutinante na presença de branco de chumbo devido ao seu elevado poder de cobertura e por isso menor exposição do óleo, ao contrário do que acontece no azul de esmalte, onde as partículas ficam muito dispersas.

O estudo das amostras reconstruídas necessita de uma exposição a elevada humidade relativa mais prolongada e a contínua análise por colorimetria, microscopia óptica, e  $\mu$ -FTIR, que cumpriram o objectivo do estudo. Contudo, seria ainda interessante recorrer às técnicas de  $\mu$ -EDXSEM para verificar a relação entre a percentagem de potássio no interior das partículas ao logo da exposição, de Espectrometria de Massa de Iões Secundários combinada com um analisador de massa e uma fonte de iões pulsada (TOF-SIMS) para determinar se microscopicamente se terá iniciado o processo de migração por difusão do potássio para o meio aglutinante, e por espectrometria de fotoelectrões por raios-X de (XPS), de forma a verificar a alteração do estado de oxidação do cobalto ao longo da experiência.

## Bibliografia

- [1] MERRIFIELD, Mrs; ARTS OF PAINTING, oil, miniature, mosaic and on glass, of gilding, dyeing, and the preparation of colours and artificial gems. Original Treatises; vol. II, London, 1849. «pp. 712, 816»
- [2] HOMMES, Margriet van Eikema; CHANGING PICTURES, Discoloration in 15<sup>th</sup>-17<sup>th</sup> century oil paintings. Archetype Publications, London, 2004.
- [3] MEILUNAS, Raymond J.; BENTSEN, James G.; STEINBERG, Arthur; ANALYSIS OF AGED PAINT BINDERS BY FTIR SPECTROSCOPY. Studies in Conservation, 35; 1990; 33-51.
- [4] PEDROSO, Joana; Estudo da degradação de óleos secativos, em tintas de Amadeo de Souza-Cardoso, Silva Porto e Gustave Courbet. FCT-UNL; Lisboa, 2009.
- [5] BOON, Jaap; HOOGLAND, Frank; KEUNE, Katrien; Chemical process in aged oil paints affecting metal soap migration and aggregation. Molecular Material Science of Art (MOLART); Amsterdam, 2006.
- [6] WEERD, Jaap; BOON, Jaap; FTIR STUDIES of the Effects os Pigments on the Aging of oil. Studies in conservation, 50; 2005.
- [7] MAZZEO, R.; PRATI, S.; QUARANTA, M.; JOSEPH, E.; KENDIX, E.;GALEOTTI,M.; Attenuated total reflection micro FTIR characterisation of pigment-binder interaction in reconstructed paint films. Anal Bioanal Chem, 2008.
- [8] WEXLER, H.; Polymerization of drying oils. Chemical reviews, 64, 1964. 591-611
- [9] LAZZARI, M.; CHIANTORE, O.; Drying and oxidative degradation of linseed oil. Polymer degradation and stability, 65(2); 1999, 303-313.
- [10] Decay characterization of glassy pigments: na XPS investigation of smalt paint layers. Dipartimento di scienze chimiche, Università di Catania, viale 27meri 27meri 6, 95125 Catania, Italy. C. Altavilla, E. Ciliberto.
- [11] SPRING, Marika; HIGGITT, Catherine; SAUNDERS, David; Investigation of Pigment-Medium Interaction Process in Oil Paint containing Degraded Smalt. Nationl Gallery Technical Bulletin 26, 2005.
- [12] GIOVANOLI, Rudolf; MÜHLETHALER, Bruno; Investigation of Discoloured smalt. Studies in Conservation, 15 (1970). «pp. 37-44»
- [13] MÜHLETHALER, Bruno; THISSEN, Jean; SMALT. Studies in Conservation, 14 (1969). «pp. 47-61».
- [14] WEERD, Jaap van der; VEEN, Marieke K. van; HEEREN, Ron M. A.; BOON, Jaap J.; Identification of Pigments in Paint Cross Sections by Reflection Visible Light Imaging Microspectroscopy. Analytical Chemistry, vol.75, nº4, February 15, 2003.
- [15] GIOVANOLI, Rudolf; MÜHLETHALER, Bruno; Investigation of Discoloured Smalt. Studies in Conservation, 15; 1970, pp.37-44
- [16] MÜHLETHALER, Bruno; THISSEN, Jean; Smalt. Studies in Conservation, 14; 1969, pp. 47-61
- [17] BOON, Jaap, J.; KEUNE, Katrien; WEERD, Jaap van der; GELDOF, Muriel; BOER, J.R.J. van Asperen de; Imaging Microspectroscopic, Secondary Ion Mass Spectrometric and Electron Microscopic Studies on Discoloured and Partially Discoloured Smalt is Cross-sections of 16<sup>th</sup> Century Paintings. Art and Chemical Sciences; Chimia 55, nº11, 2001. 952-960
- [18] VILARIGUES, Márcia; SILVA, Rui; Characterization of potasch-glass corrosion in aqueous solution by ion beam and IR spectroscopy. Journal of Non-Crystalline Solids 352, Elsevier, 2006. (5368-5375)
- [19] VILARIGUES, Márcia; SILVA, Rui; The effect of Mn, Fe and Cu ions on potash-glass corrosion. Journal of Non-Crystalline Solids 355, Elsevier, 2009. (1630-1637)
- [20] CRUZ, António João; As cores dos artistas. História e Ciência dos pigmentos utilizados em pintura. Apenas Livros, Lisboa, 2004. Pp. 44
- [21] FERNANDES, Dora; Igreja de Dois Portos - Ensaio de caracterização artística, evolutiva e programática. Estudos de História da Arte, novos contributos; Coordenação Vítor Serrão; Lisboa, 2002. (41-56)
- [22] SERRÃO, Vítor; «O processo Arquitectónico» e «O Pintor António Campelo e a Geração dos Romanizados». História da Arte Portuguesa, vol.2; Círculo de Leitores e Autores, Lisboa, 1995. (303-350; 450-452)
- [23] SERRÃO, VÍTOR; História da Arte em Portugal, O Maneirismo. Vol.7, Publicações Alfa, Lisboa, 1986. Pg. 62
- [24] SERRÃO, Vítor; A Pintura Maneirista e Proto-Barroca. ARTE PORTUGUESA da Pré-história ao século XX, vol. 11; Lisboa, 2009.
- [25] CAETANO, Joaquim Oliveira. O que Janus via: Rumos e cenários da pintura portuguesa (1535-1570). Lisboa: Dissertação de Mestrado apresentada à Faculdade de Ciências Sociais e Humanas da Universidade Nova de Lisboa, 1996.

- [26] MONTEIRO, Patrícia; AFONSO, Luís; Fontes para o estudo dos pigmentos na tratadística portuguesa: da Idade Média a 1850. *Artis*, 6. Revista do Instituto da Arte da Faculdade de Letras da Universidade de Lisboa, 2007. 161-186
- [27] GADSDEN, J.A.; *Infra Spectra of Minerals and Related Inorganic Compounds*. Butterwoths, 1975.
- [28] SERRÃO, Vitor; O Programa de D. Catarina para o Retábulo da Capela-Mor de Santa Maria de Belém (1568-72) *Penélope: revista de história e ciências sociais*, ISSN 0871-7486, Nº. 21, 1999, pags. 33-61
- [29] CRUZ, António João; As cores dos artistas. *História e Ciência dos pigmentos utilizados em pintura*. Lisboa, Apenas Livros, 2004. «pp. 44»
- [30] HARLEY, R.D.; *Artists' Pigments c. 1600-1835, A study in English Documentary Sources*. Archetype Publications, 2001.
- [31] GALÁN, Rocío Bruquetas; *La obtencion de pigmentos azules 28merican obras de Filipe II: comercio europeo y 28americano*, Stefanos Kroustallis; Joyce H. Townsend; Elena Cenalmor Bruquetas; Ad Stijnman; Margarita San Andres Moya (ed.), *Art Technology – Sources and Methods*, London, Archetype Publications, 2008. pp. 55-63
- [32] SMITH, G. D.; FIRTH, S.; CLARK, R.J.H.; CARDONA, M.; First and second order Raman spectra of galena (PbS). *Journal of Applied Physics, Mechanical Thermodynamic and optical properties of condensed matter*. Vol. 92, 2002.
- [33] SERRÃO, Ana Filipa 28lbano; COCHINEAL, A PRECIOUS SOURCE OF RED. *Cochineal Dyes Identification by High Performance Liquid Chromatography with Diode Array Detection and Principal Component Analysis. Conservation and Restoration of Textiles*; FCT, UNL; Lisbon, 2010.
- [34] KARAPANAGIOTIS, Ioannis; MINOPOULOU, Elpida; VALIANOU, Lemonia; DANILIA, Sister; CHRYSOLAKIS, Yannis; Investigation of the colourants used in icons of the Cretan Aschool of the Cretan School of Iconography; *Analytica Chimica Acta* 647 (2009), Elsevier. «pp. 231-242»
- [35] SANYOVA, Jna; Mild extraction of dyes by hydrofluoric acid in routine analysis of historical paint micro-samples. *Institut Royal du Patrimoine Artistique, Bruxelles, Bélgica*, 2007.
- [36] EASTAUGH, Nicholas; WALSH, Valentine; CHAPLIN, Tracey; SIDDALL, Ruth; *Pigment Compendium, A Dictionary of Historical Pigments*.
- [37] *Pintura da Charola de Tomar*, Instituto Português de Conservação e Restauro, Lisboa, 2004, pp. 37-62.
- [38] *História e restauro da pintura do retábulo-mor do Mosteiro dos Jerónimos*. Cadernos, 2; Instituto Português do Património Arquitectónico, Ministério da Cultura, Lisboa, 2000.
- [39] NERI, António; *L'Arte Vitraria*, vol. I – III. Translated & annotated by Paul Engle; Heiden & Engle; 1959.
- [40] SHELBY, James E.; *Introduction to Glass Science and Technology*. RSC Papebacks. The Royal Society of Chemistry 1997, UK.
- [41] ARTE DA PINTURA. *Symmetria, E Perspectiva*. Composta por Philippe Nunes. Fac-simile da edição de 1615. Editorial Paisagem, Porto 1982.
- [42] *Vermeer Studies*. *Studies in the History of Art*, 55; Center of Advanced Study in the Visual Arts; Symposium Papers XXXIII; edited by Ivan Gaskell and Michiel Jonker; National Gallery of Art, Washington, 1998.
- [43] LAURIE, A. P.; M. A.; *The Painter's Methods & Materials*; Dover Publications, inc.; New York, 1967.
- [44] Sally Woodcock & Libby Sheldon *Imitating ultramarine: artist's economies reconstructed* Mark Clarke, Joyce H. Townsend and Ad Stijnman (editors); *Archetype Publications* London 2005
- [45] HEIBER, Winfried; «Humidifying of canvas paintings with saturated salt solution with residue». Pp.32, 1<sup>st</sup> Conference 20|21 conservação e restauro, Thread by tread workshop: tear mending for canvas painting with Petra Demuth. 16|18 April 2009, Museu Serralves, Porto.
- [46] EASTAUGH, Nicholas; WALSH, Valentine; CHAPLIN, Tracey; SIDDALL, Ruth; *PIGMENT COMPENDIUM, Optical Microscopy of Historical Pigments*. Elsevier Butterworth-Heinemann; 2004, pp40-41.
- [47] JONYNAITE, D.; SENVAITIENE, J.; BEGANSKIENE, A.; KAREIVA, A.; Spectroscopic analysis of cobalt smalt pigment. *Vibrational Spectroscopy*, 52; Elsevier, 2010. 158-162
- [48] FERNANDES, Paula Rosa Vaz; *Estudo dos Vitrais do Mosteiro de Santa Maria da Vitória (Batalha): Caracterização do Vidro, Decoração e Morfologias de Corrosão*, Lisboa, Faculdade de Ciências e Tecnologias da Universidade Nova de Lisboa, 2008.
- [49] CAMPOS, Marta; *The Study of Lead White Oil Paints. A molecular approach to the whites of Amadeo de Souza-Cardoso*. FCT, UNL; Lisbon, 2010.
- [50] DURAN, A.; SINGENZA, M.B.; FRANQUELO, M.L.; JIMENEZ DE HARO, M.C.; JUSTO, A.; PEREZ-RODRIGUEZ, J.L.; Murrillo's paintings revealed by spectroscopic techniques and delicated laboratory-made micro X-ray diffraction. *Analytica Chimica Acta*, 671, 2010. 1-8

## ANEXO 1 – Localização de amostragem nas pinturas de Diogo de Torres



Pintura A – *Cristo Salva S. Pedro das Águas* (após intervenção de conservação e restauro)



Pintura B – *Pescaria Miraculosa* (após intervenção de conservação e restauro)



Pintura C – *Domine, Quo Vadis?* (após intervenção de conservação e restauro)



Pintura D – *Libertação de S. Pedro do Cárcere* (após intervenção de conservação e restauro)

## ANEXO 2 – Identificação das técnicas utilizadas as pinturas de Diogo de Torres

PINTURAS	CÓDIGO	AMOSTRAS	ÁREA	COR	CORTE ESTRATIGRÁFICO	TRATAMENTO		μFTIR	μRAMAN	XRF	SEM	HPLC
						ANTES	APÓS					
CRISTO SALVA S. PEDRO DAS ÁGUAS	A	A1	Vestes Cristo	Cinzento	-----		X	X				
		A2	Vestes S. Pedro	Laranja	-----		X					
		A3	Rosto S. Pedro	Rosa	+/-		X		X	X		
		A4	Fita S. Pedro	Rosa	-----		X					
		A5	Água	Azul	-----		X					
		A6	Vestes S. Pedro	Laranja	X	X			X	X		
		A7	Vestes Cristo	Cinzento	X	X			X	X	X	
PESCARIA MIRACULOSA	B	B1	Vestes Cristo	Cinzento	+/-		X		X	X		
		B2	Vestes pescador	Vermelho	X		X		X	X		
		B3	Árvore	Castanho	+/-		X		X			
		B4	Vestes pescador	Amarelo	X		X		X	X		
		B5	Vestes S. Pedro	Azul	-----		X					
		B6	Rosto S. Pedro	Rosa	X		X		X	X		
QUO VADIS DOMINE?	C	C1	Panejamento S. Pedro	Cinzento	+/-		X			X		
		C2	Cabelo	Castanho	X		X		X	X		
		C3	Vestes Cristo	Cinzento	X		X		X	X		
		C4	Rosto S. Pedro	Rosa	X		X		X	X		
		C5	Vestes S. Pedro	Azul	X		X		X	X		
LIBERTAÇÃO DE S. PEDRO DO CÁRCERE	D	D1	Janela	Branco	X	X			X	X		
		D2	Livro	Vermelho	X	X			X	X		
		D3	Rosto S. Pedro	Rosa	-----	X						
		D4	Vestes S. Pedro	Azul	X	X		X	X	X		
		D5	Vestes Anjo	Rosa	-----	X						
		D6	Panejamento S. Pedro	Cinzento	X	X		X	X	X	X	X
		D7	Céu	Amarelo	X	X			X	X		
		D8	Asa	Azul	+/-	X				X		
		D9	Panejamento S. Pedro	Cinzento	X		X		X	X		

X Exame realizado

+/- Amostragem deficiente

----- Amostragem insuficiente ou sem estratos completos



### ■ Processo de recolha de amostras

As amostras recolhidas provêm de uma selecção prévia, que procurou atingir todas as cores utilizadas nas pinturas, de forma a identificar pigmentos, aglutinantes, corantes e preparações, bem como a técnica estratigráfica usada pelo pintor.

É importante sublinhar que dez destas amostras foram recolhidas da pintura S. Pedro após Pescaria Miraculosa (designada como pintura A) e da pintura Libertação de S. Pedro do cárcere (designada como pintura D) antes do tratamento, apresentando como seria de esperar camada de sujidade, e as restantes dezassete foram recolhidas após o tratamento. Na intervenção foi removido o verniz antigo e substituído por verniz de retoque da marca Talens com cera microcristalina Cosmolloid e colocado paraloid B-72 como consolidante do suporte. As dezassete amostras foram removidas de locais não adjacentes a lacunas, para não correr o risco de remover área intervencionada (como massas e retoque), mas sim nos limites das juntas e áreas adjacentes a micro fissuras mais pronunciadas, com a utilização de bisturi. A dimensão das amostras recolhidas varia entre 1 mm e 500  $\mu\text{m}$ .

### ■ Fotografia

Todas as fotografias foram tiradas por Joana Dias com uma câmara Olympus SP-500 uz de objectiva Olympus ED Lens zoom 6.3-63mm.

### ■ Microscopia óptica

Vinte amostras do séc. XVI e 12 amostras reconstruídas foram divididas para preparação de corte estratigráfico, fixando-as com resina epóxida polimérica num molde e polimerizada em radiação ultravioleta (UV). Procedeu-se ao polimento das mesmas com lixas micro-mesh. Foram analisadas com controlo de luz em campo claro e escuro e radiação normal e ultravioleta, com um microscópio Axioplan 2, Zeiss® e a imagem adquirida com câmara digital acoplada Nikon DXM 1200F.

Recolheram-se duas amostras de cada tinta sintetizada seleccionada e duas amostras do pigmento imerso (uma na camada superior esbranquiçada e outra na inferior) para comparação das mesmas antes da exposição de HR, para análise de produtos de degradação em  $\mu$ -FTIR.

### ■ Micro-Espectrometria de Fluorescência de raios-X ( $\mu$ -EDXRF)

Os espectros de XRF foram obtidos com o espectrómetro ArtTAX da Intax®, com ampola de raios-X, ânodo Molibdénio, detector Xflash® refrigerado, e com braço articulado. Foram analisadas as vinte amostras montadas em resina, submetendo cada uma a digitalização em linha transversal (linescan), com atmosfera de hélio, obtendo um espectro de 0,02mm em 0,02mm.

### ■ Micro-Espectroscopia de Infravermelho com transformada de Fourier ( $\mu$ -FTIR)

Os espectros de infravermelho foram adquiridos com um espectrómetro de infravermelho, modelo Nicolet Nexus®, com um microscópio Continuum acoplado o (objectiva 15x) e um detector MCT-A Nicolet arrefecido com azoto líquido. As amostras foram comprimidas numa célula de diamante e os espectros foram obtidos em modo de transmissão. Os espectros foram obtidos com resolução de  $8\text{cm}^{-1}$  e 256

varrimentos, entre 4000 e 650  $\text{cm}^{-1}$ . As amostras analisadas foram recolhidas de vários níveis do mesmo estrato a lupa binocular da amostra principal.

### ■ Microscopia de Raman ( $\mu$ -R)

Os espectros foram obtidos por um espectrómetro de Raman dispersivo da marca Jobin Yvon, modelo Lab Ram 300, equipado com um microscópio com lentes Olympus e duas linhas de excitação: laser de HeNe 632,8nm, Renishaw HeNe 633, com a potência de 17mW; e um laser a 532nm, Renishaw Nd:YAG532, com a potência de 50mW. A selecção da excitação dos comprimentos de onda dos lasers foi feita de forma a otimizar os resultados, evitando fenómeno de fluorescência. Os espectros foram obtidos com as objectivas 50 e 100x, com resolução espacial de cerca de 4 a 2  $\mu\text{m}$ , respectivamente. A potência na aplicação das amostras foi controlada com filtros de 0,1 e 1,7mW (laser 633nm) e 3,75 mW(laser 532), para evitar a degradação dos pigmentos. Os espectros foram obtidos utilizando tempos de exposição entre 5 a 15 s. As amostras montadas em resina foram analisadas com a incidência do laser em cada grão dos diferentes estratos pictóricos.

### ■ Cromatografia líquida de alta resolução com detector de díodos (HPLC-DAD)

#### 1. Equipamento

HPLC-DAD da Thermofinnigan Surveyor com um detector PDA 5, sistema automático de injeção e uma bomba de gradiente. A separação das amostras foi realizada numa coluna de fase reversa *Eclipse Plus C18* com 150 mm de comprimento e 2,1 mm de diâmetro interno; com partículas de 5 $\mu\text{m}$ , com poro de 100Å. As amostras foram injectadas na coluna com um injector Rheodyne com um *loop* de 25  $\mu\text{L}$ . Utilizou-se um gradiente de (A) água ácida ( $\text{HClO}_4/\text{H}_2\text{O}$ , pH=1.5) e (B) metanol, com um fluxo de 0,5 mL/min a uma temperatura constante de 35 °C: 0-2 min 7A:93B isocrático, 8 min 15A:85B linear, 25 min 75A:25B linear, 27 min 80A:20B linear, 29min 95A:5B linear e 33-40min 7A:93B isocrático. Selecionou-se 2 comprimentos de onda para apresentação dos cromatogramas na tese: 275nm, por a literatura apresentar maioritariamente cromatogramas a este comprimento de onda e 490nm, por corresponder ao máximo de absorção aproximado do ácido carmínico nos vermelhos.

#### 2. Amostras

Foram recolhidos dois fragmentos da amostra original D6, para análise do corante vermelho e confirmação de resultados, com cerca de 1x0,5 mm de dimensão, figura 1. Não foi possível pesar as amostras devido à sua dimensão reduzida.

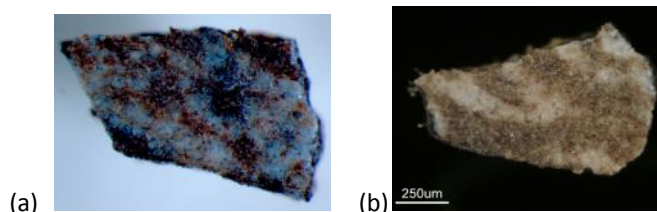


Figura 1 – imagens superiores dos fragmento 1 (a) e 2 (b), microscópio óptico 20x.

#### 3. Métodos de Extração

Testaram-se dois métodos de extracção no fragmento 1: i) um método de extracção suave: ácido oxálico(0,2M): $\text{CH}_4\text{O}$ :acetona: $\text{H}_2\text{O}$  (0,1:3:3:4, v/v/v/v) e um método de extracção tradicional ii)  $\text{HCl}:\text{CH}_4\text{O}:\text{H}_2\text{O}$  (2:1:1, v/v/v). [13][14] Nos dois testes, a

extracção foi efectuada com 40µL da respectiva solução de extracção, a 60°C durante 30 minutos. A extracção nos dois fragmentos foi realizado por meio do método de extracção tradicional com agitação constante.

#### **4. Análise das amostras**

Previamente à análise das amostras da pintura, as lâmpadas do detector de vector de díodos foram calibradas. Os limites de detecção do equipamento foram testados com 25 µL de um padrão de ácido carmínico a  $10^{-5}$ M. Após a análise do padrão analisou-se um “branco” (solução neutra) de 100% de H<sub>2</sub>O, de forma a verificar a linha de base. Entre cada análise de amostras de pintura, injectou-se igualmente um branco de 100% de H<sub>2</sub>O de forma a evitar contaminações da análise anterior.

##### **■ Microscopia electrónica de varrimento com espectrometria dispersiva de raios-X (µ-EDX-SEM)**

As análises foram efectuadas em onze pontos do corte estratigráfico da amostra D6 montada em resina, por avaliação das energias de dispersão de raios-X, recorrendo a um detector EDS da Oxford Instruments Inca x-sight. O equipamento utilizado foi um microscópio electrónico de varrimento Zeiss DCM 962, para uma tensão de aceleração de 20kV. A amostra foi revestida por pulverização catódica com uma fina camada (algumas dezenas de nanómetros) de ouro para melhorar a sua condutividade superficial, durante 15 segundos a uma corrente de 20mA. Foi ainda analisada a amostra A7 e novamente a D6 noutra equipamento aplicando a mesma tensão de aceleração, com melhor resolução espacial, Field emission JEOL 7001F equipado por espectrometria dispersiva de raios-X.

##### **■ Execução de filmes cromáticos**

Na execução dos filmes em experiência foram utilizados dois óleos sem qualquer aquecimento, óleo de noz lavado a 04 de Março de 2010 por Pedro Alves (1ª extracção) e óleo de linho de Portugal lavado a 02 Setembro de 2009 por Pedro Alves (1ª extracção), e gema do ovo de ovos de galinhas de aviário de Espanha, da marca Dia, por Cenini Cennino referir o uso de ovo de galinha da cidade para obter um aglutinante mais brilhante e menos amarelado. As tintas foram realizadas ricas em pigmento, utilizando apenas o aglutinante necessário, para o pincel correr sobre o suporte (fácil de manipular), evitando os excessos de óleo, como as fontes advertem<sup>[2]</sup>, tendo em consideração a necessidade de grandes quantidades de óleo para o azul de esmalte (ver figura 2 e 3). Para o óleo de linho e de noz, adicionei numa proporção de 12,5g de branco de chumbo para 1,5g de óleo (indicação de Leslie Carlyle). Foi utilizado azul de esmalte sintetizado e o branco de chumbo manufacturado através do método tradicional alemão (Seynave batch 2#5.3) lavado em Agosto de 2004, sobre película melinex e um suporte preparado com carbonato de cálcio (detectado por µ-FTIR) da marca Belle Arti pieraccini Italy (25x35cm). O suporte preparado foi dividido em dois para aplicação separada das tintas à base de óleo e de gema de ovo. Para aplicação no melinex, este foi dividido individualmente. (ver figura 4 e 5)

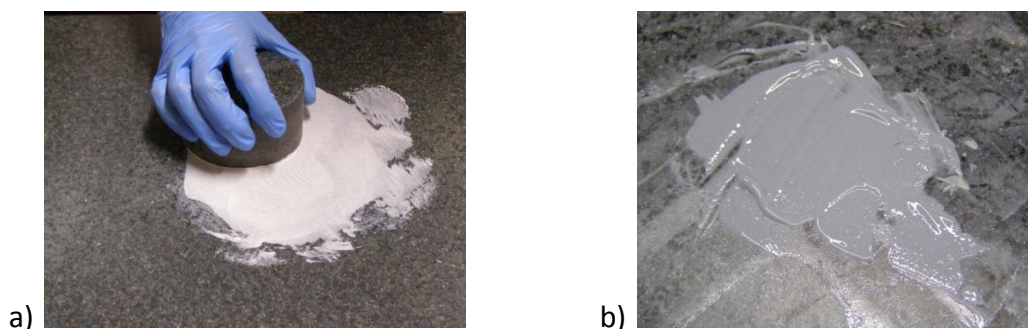


Figura 2 - Manufatura das tintas. a) Moagem do branco de chumbo. b) Tinta concluída após a adição de azul de esmalte

Tinta	Branco de chumbo (gr. utilizadas)	Azul de esmalte (gr. utilizadas)	Aglutinante (gr. utilizadas)		
			Linho	Noz	Gema do ovo
I	4	0,14	0,5	-----	-----
II	4	0,14	-----	0,5	-----
III	4	0,4	-----	-----	5,65
IV	4	0,14	0,5	-----	-----
V	4	0,14	-----	0,5	-----
VI	4	0,14	-----	-----	5,65
VII	1,5	0,05	0,2	-----	-----
VIII	1,5	0,05	-----	0,2	-----
IX	1,5	0,05	-----	-----	0,30

Figura 3 - Proporções das tintas efectuadas. Da tinta I à VI, as quantidades traduzem-se para cinco aplicações de filmes cromáticos e da tinta VII à IX para apenas duas aplicações.

	Moagem em conjunto		Moagem apenas do branco Pb		Azul de Esmalte
Linhaça	MS <sub>A1p</sub>	MS <sub>A1e</sub>	M <sub>A1p</sub>	M <sub>A1e</sub>	S <sub>A1</sub>
Noz	MS <sub>A2p</sub>	MS <sub>A2e</sub>	M <sub>A2p</sub>	M <sub>A2e</sub>	S <sub>A2</sub>
Têmpera	MS <sub>A3p</sub>	MS <sub>A3e</sub>	M <sub>A3p</sub>	M <sub>A3e</sub>	S <sub>A3</sub>
	Pincel	Espátula	Pincel	Espátula	Pincel

Figura 4 - Representação gráfica da organização de aplicação das tintas



Figura 5 – Suporte de gesso após a aplicação das tintas à base de óleo

### ■ Colorimetria

A análise foi efectuada com colorímetro CIELAB® ( $L^*a^*b^*$ ), logo após a secagem dos filmes produzidos antes e durante a sua sujeição à humidade relativa, com uma diferença de 71 dias. A variação da cor das amostras foi possível quantificar quanto à saturação e tonalidade através da fórmula:

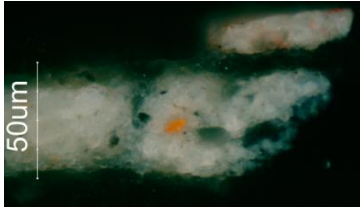
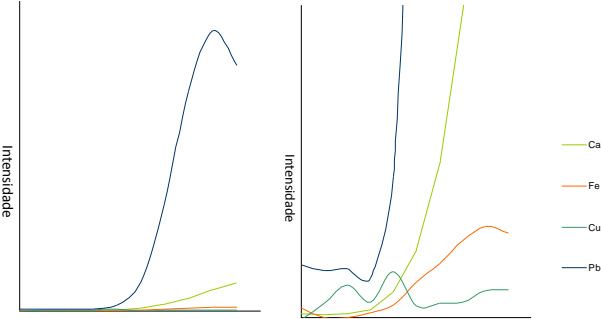
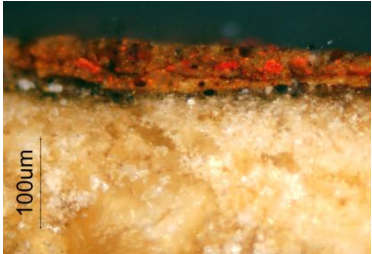
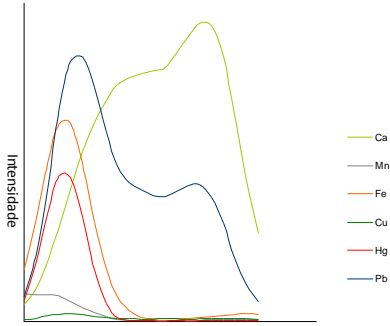

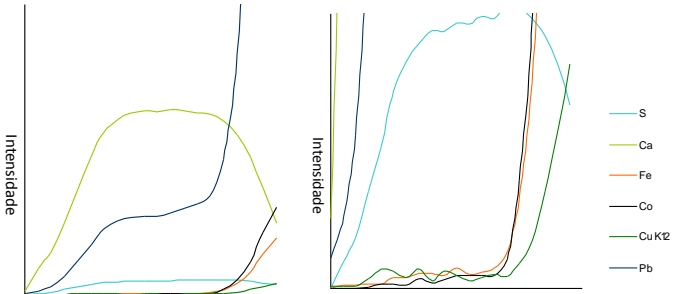
$$\Delta E^* = [(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2]^{1/2}$$

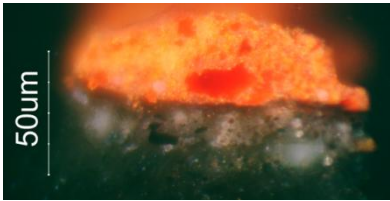
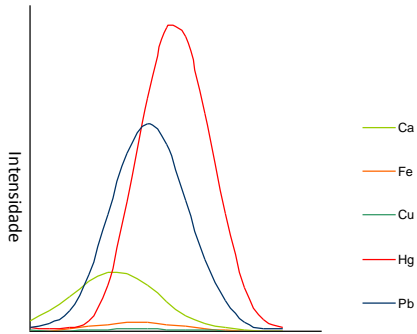
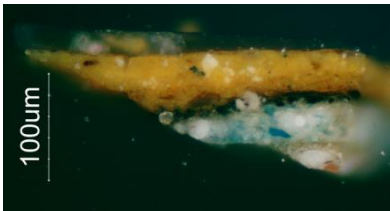
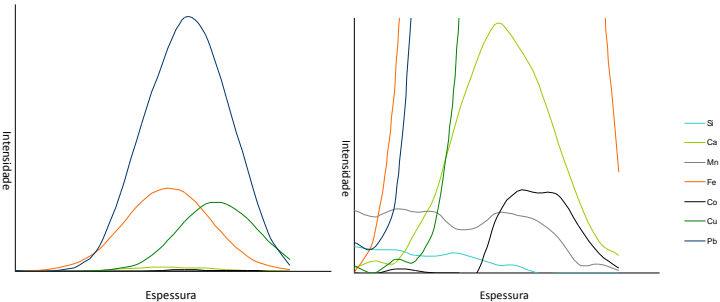
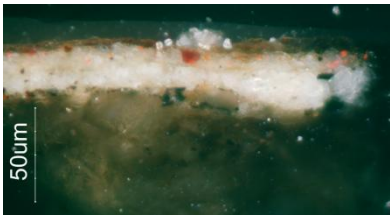
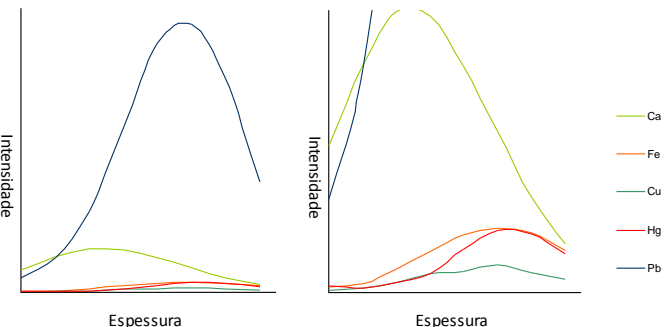
A axial  $L^*$  corresponde à luminosidade e estende-se de 0 a 100 (preto-branco), a coordenada  $a^*$  estende-se de -60 a +60 (verde ao vermelho) e a coordenada  $b^*$  do -60 ao +60 (azul ao amarelo).

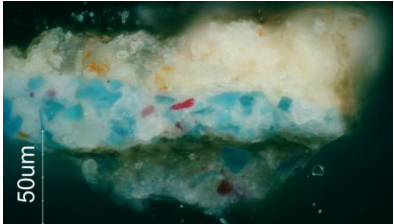
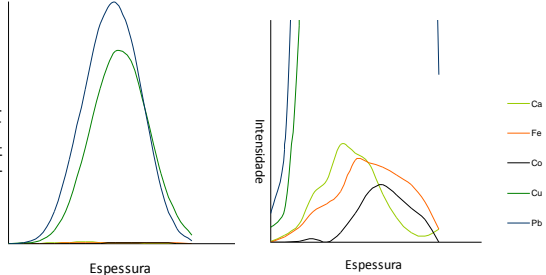
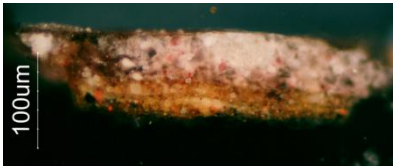
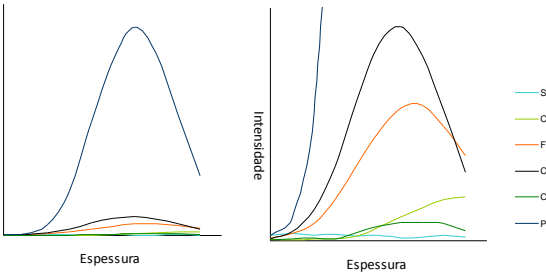
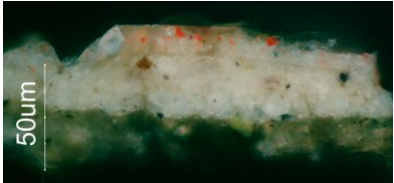
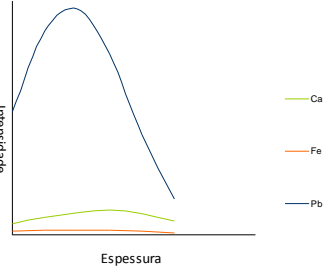
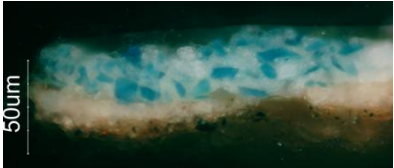
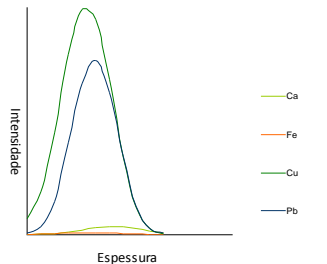
### ■ Medição pH

Medição com potenciómetro Sartorius®, nas duas amostras imersas, imediatamente após 24 horas, seguido de medições mensais.

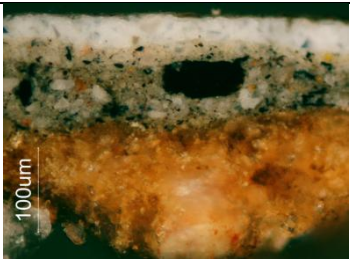
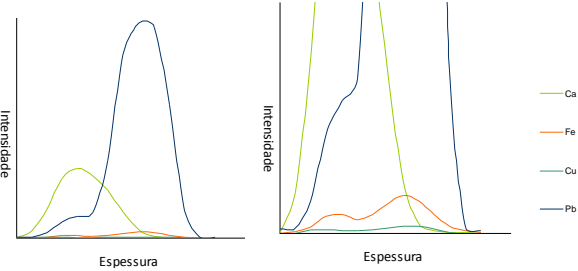
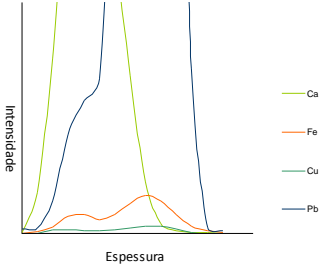
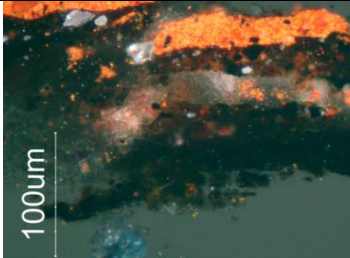
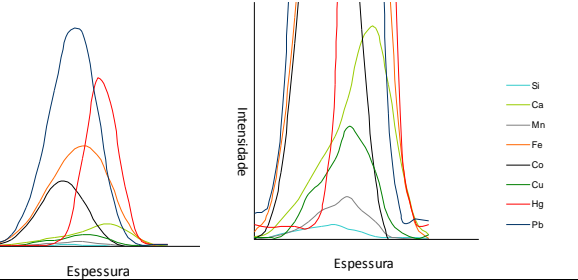
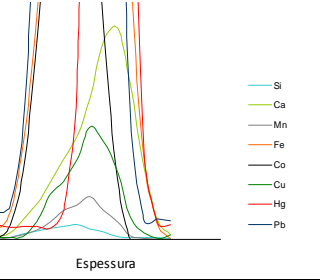
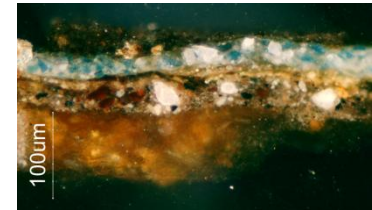
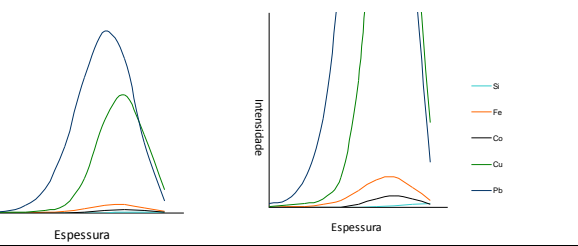
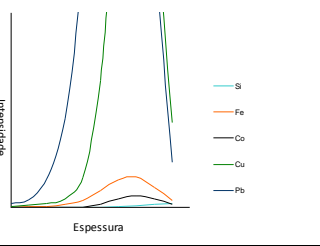
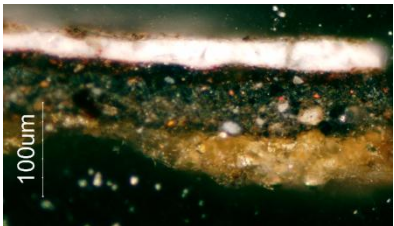
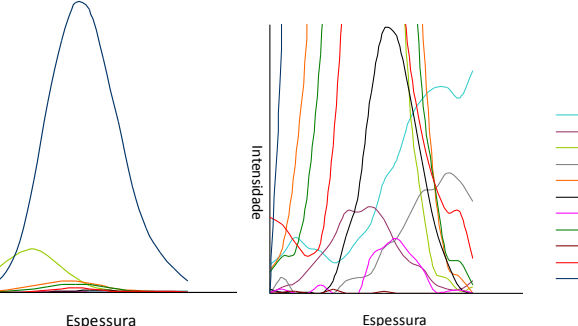
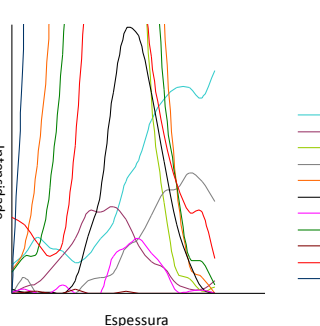
## ANEXO 4 – Estratigrafias e análise transversal $\mu$ -XRF (linescan) nas pinturas de Diogo de Torres

AMOSTRAS	CORTE ESTRATIGRÁFICO (microscopia óptica)	GRÁFICOS QUANTITATIVOS DOS MATERIAIS CONSTITUINTES (análise em linha transversal – linescan)		$\mu$ -XRF		PIGMENTOS/ CARGAS
				Estrato	Composição	
<p>A3</p> <p>Rosto S. Pedro</p>	 <p style="text-align: center;">50µm</p> <p style="text-align: center;">40x</p>	 <p style="text-align: center;">Intensidade</p> <p style="text-align: center;">Espessura</p> <p style="text-align: center;">Intensidade</p> <p style="text-align: center;">Espessura</p> <p style="text-align: right;"> <span style="color: green;">—</span> Ca  <span style="color: orange;">—</span> Fe  <span style="color: green;">—</span> Cu  <span style="color: blue;">—</span> Pb                 </p>	<p>Camada branca (Inferior)</p>	<p>Pb Ca, Fe Cu</p>	<p>Branco chumbo Gesso Impurezas/ agentes secativos (?)</p>	
<p>A6</p> <p>Vestes laranja</p>	 <p style="text-align: center;">100µm</p> <p style="text-align: center;">20x</p>	 <p style="text-align: center;">Intensidade</p> <p style="text-align: center;">Espessura</p> <p style="text-align: right;"> <span style="color: green;">—</span> Ca  <span style="color: grey;">—</span> Mn  <span style="color: orange;">—</span> Fe  <span style="color: green;">—</span> Cu  <span style="color: red;">—</span> Hg  <span style="color: blue;">—</span> Pb                 </p>	<p>Camada laranja</p>	<p>Fe, Pb, Hg Ca Cu, Mn</p>	<p>Ocre Gesso Vermelhão Branco chumbo Terra de sombra</p>	
			<p>Camada laranja junto à preparação</p>	<p>Ca, Pb Fe, Hg Mn, Cu</p>	<p>Gesso Branco de chumbo Ocre Vermelhão Terra de sombra Agentes secativos (?)</p>	
			<p>Preparação</p>	<p>Ca Fe</p>	<p>Gesso Impurezas</p>	
<p>A7</p> <p>Vestes cinzento</p>	 <p style="text-align: center;">250µm</p> <p style="text-align: center;">10x</p>	 <p style="text-align: center;">Intensidade</p> <p style="text-align: center;">Espessura</p> <p style="text-align: center;">Intensidade</p> <p style="text-align: center;">Espessura</p> <p style="text-align: right;"> <span style="color: cyan;">—</span> S  <span style="color: green;">—</span> Ca  <span style="color: orange;">—</span> Fe  <span style="color: grey;">—</span> Co  <span style="color: green;">—</span> Cu K2  <span style="color: blue;">—</span> Pb                 </p>	<p>Camada cromática</p>	<p>Pb Co, Ca Fe, Cu</p>	<p>Branco chumbo Azul de esmalte Gesso Impurezas/agentes secativos (?)</p>	
			<p>Preparação</p>	<p>Ca S</p>	<p>Gesso</p>	

AMOSTRAS	CORTE ESTRATIGRÁFICO (microscopia óptica)	GRÁFICOS QUANTITATIVOS DOS MATERIAIS CONSTITUINTES (análise em linha transversal – linescan)	μ-XFR		PIGMENTOS/ CARGAS
			Estrato	Composição	
B2  Vestes vermelho			Camada vermelha	Hg Pb	Vermelhão Mínio
			Camada vermelha zona inf.	Pb, Hg Ca Fe, Cu	Vermelhão Mínio Gesso Impurezas/agentes secativos (?)
B4  Vestes amarelo			Camada amarela	Pb, Hg Fe Mn	Branco chumbo Ocre Terra de sombra
			Camada azul	Pb Cu Co, Mn Fe	Branco de Pb Azurite Azul de esmalte Agentes secativos
B6  Rosto S. Pedro Rosa			Camada rosa	Pb Hg	Branco chumbo Vermelhão
			Camada branca	Pb Ca Hg, Fe, Cu	Branco chumbo Gesso Vermelhão Impurezas/agentes secativos (?)
			Preparo junto à camada cromática	Ca Pb	Gesso Branco de chumbo

AMOSTRAS	CORTE ESTRATIGRÁFICO (microscopia óptica)	GRÁFICOS QUANTITATIVOS DOS MATERIAIS CONSTITUINTES (análise em linha transversal – linescan)	μ-XFR		PIGMENTOS/ CARGAS
			Estrato	Composição	
C2  Cabelo Castanho (extractos subjacentes)	 40x		Camada branca	Pb Cu Ca Fe, Co	Branco chumbo Gesso Impurezas/agentes secativos (?)
			Camada azul	Pb, Cu	Branco chumbo Azurite
C3  Vestes Cinzento	 20x		Camada cinzenta	Pb Co, Fe Cu, Ca	Branco chumbo Azul de esmalte Ocre Gesso Impurezas/agente secativo (?)
C4  Rosto S. Pedro	 40x		Camada rosa	Pb Ca Fe	Branco chumbo Gesso Impurezas
C5  Vestes azul	 40x		Camada azul	Cu Pb Fe, Ca	Azurite Branco chumbo Gesso Impurezas



AMOSTRAS	CORTE ESTRATIGRÁFICO (microscopia óptica)	GRÁFICOS QUANTITATIVOS DOS MATERIAIS CONSTITUINTES (análise em linha transversal – linescan)		μ-XFR		PIGMENTOS/ CARGAS
				Estrato	Estrato	
D1  Janela Branco				Camada branca	Pb Fe, Co Cu, Ca	Branco chumbo Azul de esmalte Azurite Gesso
				Camada intermédia	Pb Ca Fe Cu	Branco chumbo Gesso Impurezas
				Preparo	Ca	Gesso
D2  Livro Letras vermelhas e pretas				Camada vermelha	Hg Pb, Fe Ca	Vermelhão Mínio Ocre Gesso
				Camada preta	Pb Fe, Co Ca, Cu Mn, Si	Galena/mínio (?) Azul de esmalte Gesso, azurite Terra de sombra
				Camada azul	Pb, Cu Fe	Branco de chumbo Azurite Impurezas
D4  Vestes azul				Camada inferior	Pb Cu, Ca Fe Co, Si	Branco chumbo Gesso Azul de esmalte Impurezas
				Camada superior	Pb Co, Si, K Ni, As	Branco chumbo Azul de esmalte Gesso
				Preparo	Ca	Gesso
D6  Vestes cinzento				Camada inferior	Pb Fe, Cu, Hg Co, Mn Ni, As	Galena/mínio (?) Terra de sombra Azurite Vermelhão Azul de esmalte
				Camada superior	Pb Co, Si, K Ni, As	Branco chumbo Azul de esmalte Gesso
				Preparo	Ca	Gesso

## ANEXO 5 – Resultados dos materiais constituintes nas pinturas de Diogo de Torres

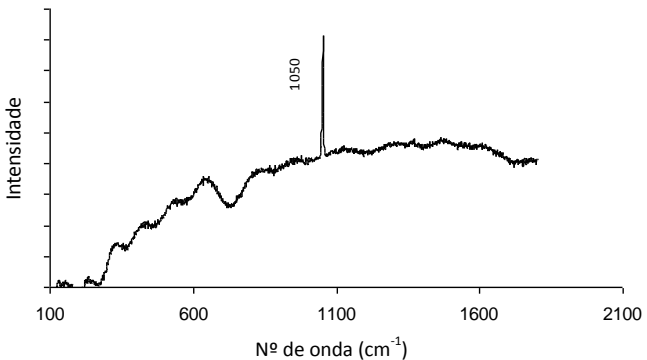
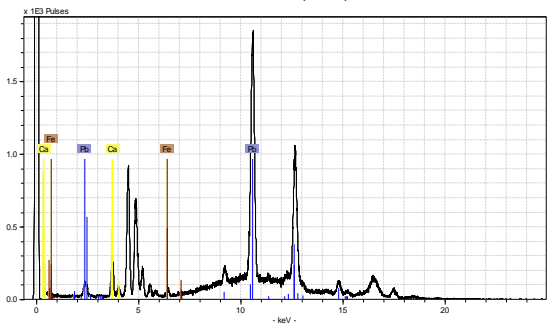
### 1 - PIGMENTOS E CARGAS

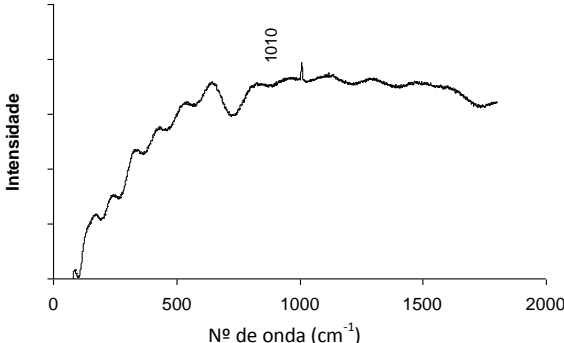
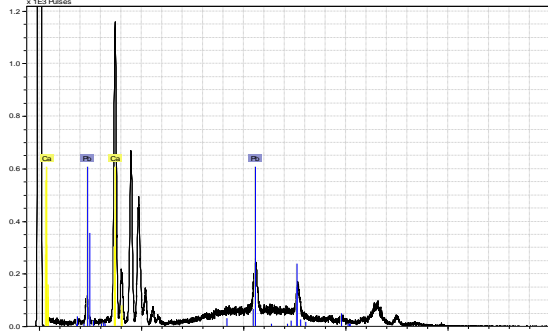
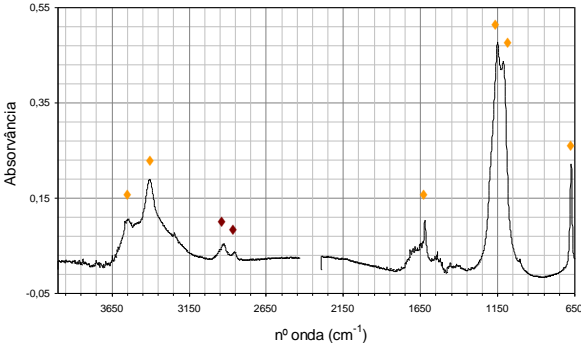
Os resultados apresentados provêm de uma selecção prévia dos mais representativos.

Alguns espectros de XRF, devidamente assinalados nas observações, apresentam picos do elemento bário que correspondem à resina utilizada para montagem da amostra no molde, após confirmação da ausência de sulfato de bário nas várias amostras analisadas em microscopia de Raman. Estes picos surgem nos estratos que correspondem às extremidades das amostras, normalmente camada superior e preparação.

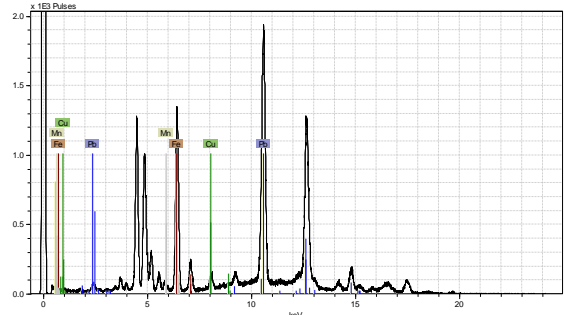
Todos os espectros de  $\mu$ -XRF, fazem corresponder os diferentes elementos com uma única cor, assinalando o Pb (azul escuro), Ca (amarelo), Fe (castanho), Cu (verde), Mn (cinzento), Hg (vermelho), Co (azul claro).

#### ■ Brancos

	Branco de chumbo - $2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb(OH)}_2$	Observações
<b>Espectro obtido <math>\mu</math>-Raman</b>		Pico a $1050\text{ cm}^{-1}$ , associado ao carbonato de chumbo, na camada superior branca da amostra D1.
<b>Espectro obtido <math>\mu</math>-XRF</b>	 <p>Amostra C4 (carnação) – Análise no estrato branco</p>	Pico de Pb de maior intensidade, seguido de Ca e Fe. Os picos intensos que não se encontram assinalados, correspondem a bário proveniente da resina utilizada para montagem da amostra no molde.
<b>Espectro obtido por <math>\mu</math>-FTIR</b>	A presença de carbonato de chumbo foi confirmada com a absorção dos principais picos característicos nos estratos superiores das amostra A1, D4 e D6, como mistura de outros pigmentos. <b>Ver espectro em azul de esmalte e azurite.</b>	

Gesso (preparação) – Gesso diidratado (CaSO <sub>4</sub> .2H <sub>2</sub> O) e drierite (CaSO <sub>4</sub> )	Observações
Espectro obtido μ-Raman	Pico a 1010 cm <sup>-1</sup> , associado ao sulfato de cálcio, na camada de preparação da amostra D1.
	
Espectro obtido μ-XRF	Pico de Ca de maior intensidade, seguido de Pb. Os picos intensos que não se encontram assinalados, correspondem a bário proveniente da resina utilizada para montagem da amostra no molde.
	
Amostra A7 (laranja) - Análise no estrato de preparação.	
Espectro obtido μ-FTIR	<p>OH<sub>dist</sub>: 3570,3410 cm<sup>-1</sup>            CH<sub>dist</sub>: 2940,2870 cm<sup>-1</sup>            H-O-H<sub>dist</sub>: 1620 cm<sup>-1</sup>            SO<sub>dist</sub>: 1160,1130 cm<sup>-1</sup>            SO<sub>flexão</sub>: 671 cm<sup>-1</sup></p> <p>♦ Absorções correspondentes ao óleo. [3,4,6,50]            ♦ Absorções correspondentes ao sulfato de cálcio. [6,51]</p>
	

■ Amarelo

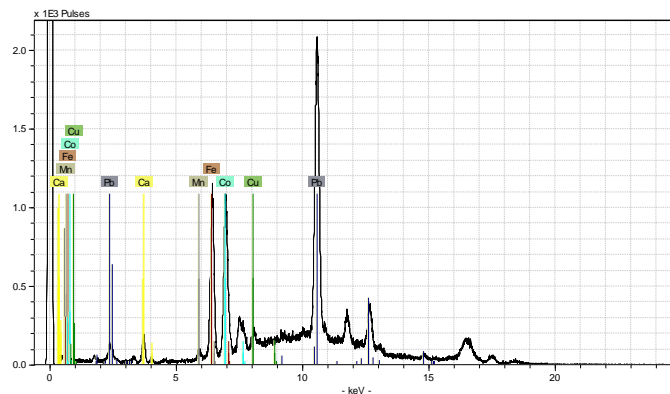
Ocre - Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .H <sub>2</sub> O - A cor amarela deve-se principalmente à presença de goetite (α-FeOOH).	Observações
Espectro obtido μ-XRF	Pico de Pb de maior intensidade, seguido de Fe, Cu e Mn. Os picos intensos que não se encontram assinalados, correspondem a bário proveniente da resina utilizada para montagem da amostra no molde. O estrato amarelo poderá consistir numa mistura de ocre amarelo com branco de chumbo, ou com massicote (PbO).
	
Amostra B4 (vestes amarela) - Análise no estrato amarelo.	

## ■ Pigmento castanho

Terra de sombra -  $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{MnO}_2$

Observações

Espectro  
obtido  
 $\mu$ -XRF



Amostra D2 (livro) - Análise no estrato negro com camada superior vermelha.

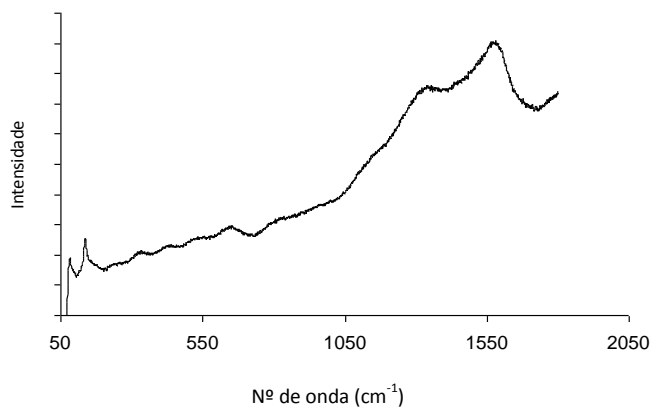
Pico de Pb de maior intensidade, seguido de Fe, Co, Cu, Mn e Ca. Em todos os estratos analisados nesta amostra detectou-se a elevada presença de Pb. O estrato negro consiste numa mistura de terra de sombra, azul de esmalte, mínio e/ou galena. Observando em corte estratigráfico (ver anexo 4), a presença do Pb poderá corresponder a mínio ou galena, ou surgir de produtos de degradação do pigmento de chumbo.<sup>[32]</sup> A presença do Cu poderá corresponder à utilização de azurite na mistura, ou à adição de secativos.

## ■ Pigmento negro

Carvão - C

Observações

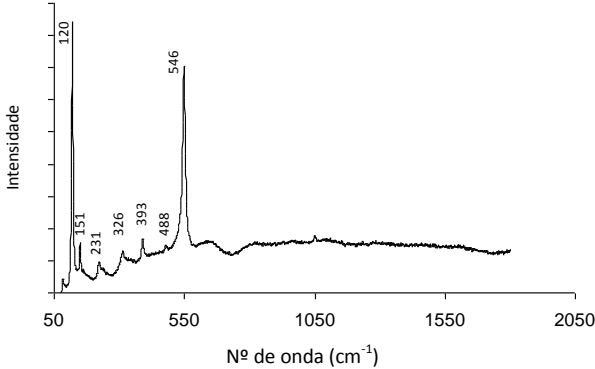
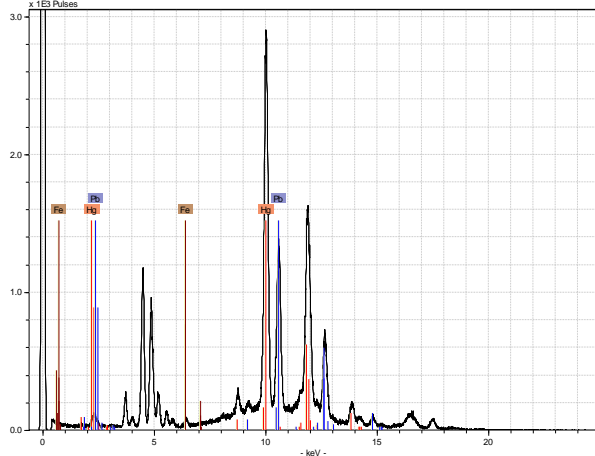
Espectro  
obtido  
 $\mu$ -Raman

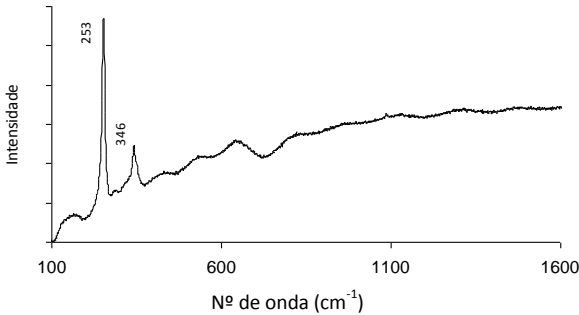


Picos amplos associados ao carbono amorfo a  $1342 \text{ cm}^{-1}$  e  $1590 \text{ cm}^{-1}$ , identificados na amostra D2.

O pico pouco intenso a  $138 \text{ cm}^{-1}$ , poderá corresponder a produtos de degradação de pigmentos de chumbo, também presente na matriz da pintura.

■ Vermelhos

Vermelhão - $Pb_3O_4$		Observações
Espectro obtido $\mu$ -Raman		Picos a 120, 151, 231, 326, 393, 488 e 546 $cm^{-1}$ , associados ao óxido de chumbo, na camada superior vermelha da amostra A3.
Espectros obtido $\mu$ -XRF		Pico de Hg de maior intensidade, seguido de Pb, e Fe. Os picos intensos que não se encontram assinalados, correspondem a bário proveniente da resina utilizada para montagem da amostra no molde. O estrato vermelho consiste numa mistura de vermelhão e mínio. A presença de ferro em baixas quantidades poderá corresponder apenas a impurezas ou a pequenas quantidades de terras vermelhas (hematite).
Amostra B2 (vestes vermelha) - Análise no estrato vermelho.		

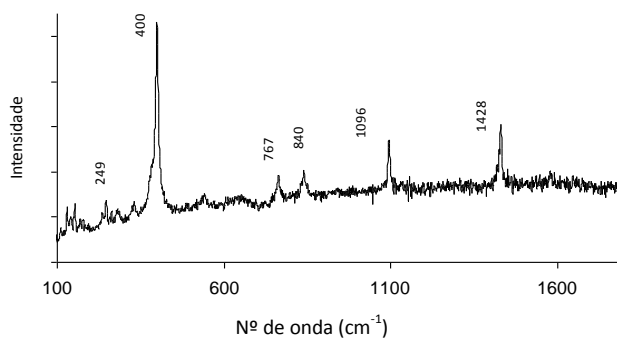
Mínio – $HgS$		Observações
Espectro obtido $\mu$ -Raman		Pico a 253 $cm^{-1}$ e 346 $cm^{-1}$ , associado ao sulfureto de mercúrio, na camada superior vermelha da amostra A6.
Espectros $\mu$ -XRF	Ver espectro anterior (vermelhão)	

## ■ Azuis

### Azurite - $2\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$

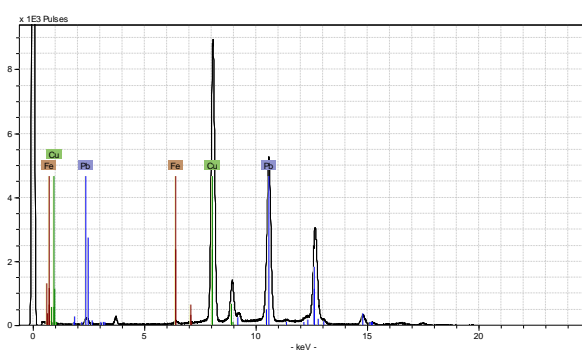
### Observações

**Espectro obtido  $\mu$ -Raman**



Picos a 249, 400, 767, 840, 1096 e 1428  $\text{cm}^{-1}$ , associado à azurite, na camada superior azul da amostra D4.

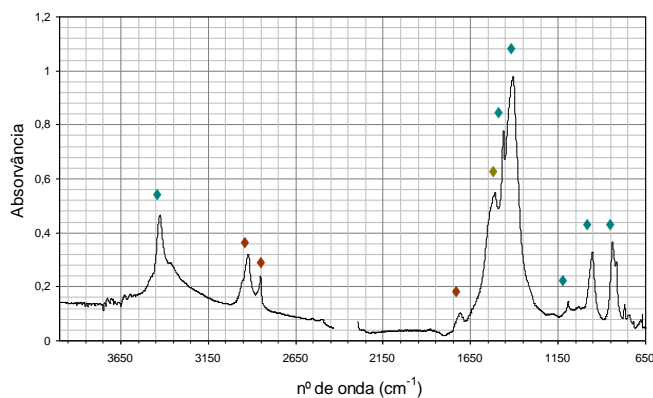
**Espectro obtido  $\mu$ -XRF**



Amostra C5 (vestes azul) - Análise no estrato azul.

Pico de Cu de maior intensidade, seguido de Pb, e Fe.  
O estrato azul consiste numa mistura de azurite e branco de chumbo. A presença de ferro em baixas quantidades poderá corresponder apenas a impurezas.

**Espectro obtido  $\mu$ -FTIR**



Amostra D4 (vestes azul)

$\text{OH}_{\text{dist}}$ : 3430  $\text{cm}^{-1}$   
 $\text{CH}_{\text{dist}}$ : 2930, 2860  $\text{cm}^{-1}$   
 $\text{C}=\text{O}_{\text{dist}}$ : 1730  $\text{cm}^{-1}$   
 $\text{COO}_{\text{dist sim}}$ : 1520  $\text{cm}^{-1}$   
 $\text{CO}_3^{2-}$  dist sim: 1460, 1420, 1110  $\text{cm}^{-1}$   
 $\text{CO}_3^{2-}$  dist fora plano: 960  $\text{cm}^{-1}$   
 $\text{CO}_3^{2-}$  dist no plano: 843  $\text{cm}^{-1}$

◆ Absorções correspondentes ao óleo.  
[3,4,6,50]

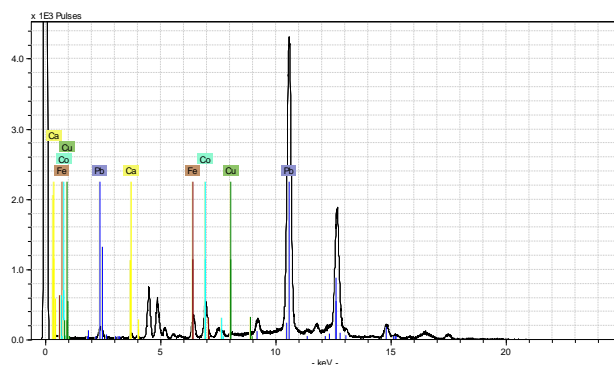
◆ Absorções correspondentes à azurite [7,27]. As absorções dos carbonatos correspondem ao carbonato de branco de chumbo e de cobre, no entanto o espectro adquirido é mais próximo do espectro da azurite.

◆ Absorções correspondentes ao carboxilato de chumbo. [6,11]

**Azul de esmalte - Co, K<sub>2</sub>, Silicatos (SiO<sub>2</sub>,K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>,COO)**

**Observações**

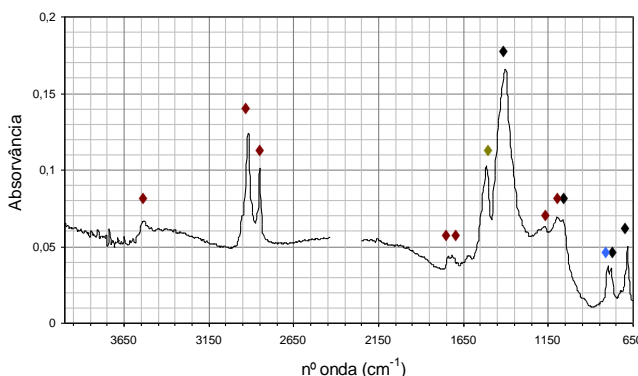
**Espectro obtido μ-XRF**



Amostra C3 (vestes cinzenta) - Análise no estrato cinzento. Presença de branco de chumbo e azul de esmalte.

Pico de Pb de maior intensidade, seguido de Co e Fe.  
O estrato cinzento consiste numa mistura de azul de esmalte e branco de chumbo.  
Foram ainda detectados o As, Ni e Mn. A composição principal do pigmento nesta época remete para SiO<sub>2</sub>, K<sub>2</sub>O, CoO, As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, com algumas impurezas possíveis à base de óxidos de bário, cálcio, sódio, magnésio, níquel, ferro, cobre e manganês.<sup>[17]</sup> Na manufactura do pigmento, o complexo mineral Co.Ni.Fe.As, era queimado, volatizando logo grande percentagem de arsénio. Os restantes óxido eram derretidos em conjunto com a areia sílica e vendido a cerâmicos e vidreiros (Beckmann citado por Mühlethale.<sup>[16]</sup> O produto era então fundido com potássio que baixava o seu ponto de fusão e areia, ficando azul. As impurezas permanecem após a sua manufactura.

**Espectro obtido μ-FTIR**

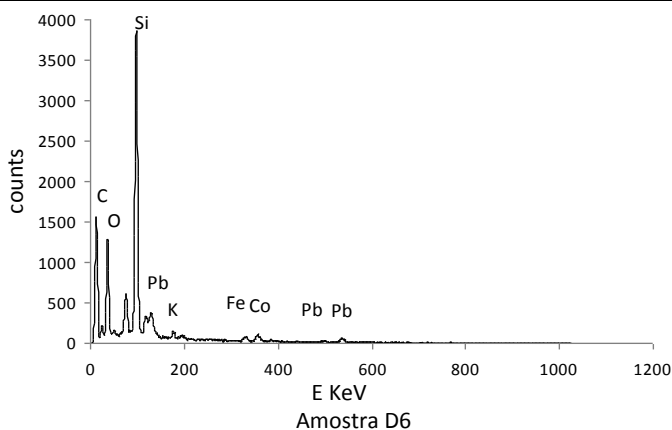


- OH<sub>dist</sub>: 3430 cm<sup>-1</sup>
- CH<sub>dist</sub>: 2930,2860 cm<sup>-1</sup>
- C=O<sub>dist</sub>: 1730 cm<sup>-1</sup>
- COO<sub>dist</sub> sim : 1520 cm<sup>-1</sup>
- CO<sub>3</sub><sup>2-</sup><sub>dist</sub> sim : 1460,1420,1110 cm<sup>-1</sup>
- CO<sub>3</sub><sup>2-</sup><sub>dist</sub> fora plano: 960 cm<sup>-1</sup>
- CO<sub>3</sub><sup>2-</sup><sub>dist</sub> no plano: 843 cm<sup>-1</sup>
- Si-O-Si<sub>dist</sub> sim: 795 cm<sup>-1</sup>


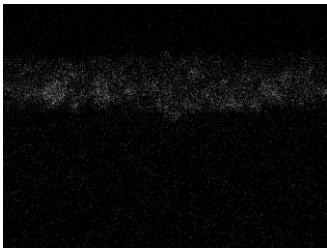

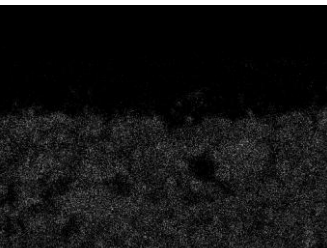
- ◆ Absorções correspondentes ao óleo. [3,4,6,50]
- ◆ Absorções correspondentes ao azul de esmalte. [11,18,19,48,51]
- ◆ Absorções correspondentes ao carboxilato de chumbo. [6,11]
- ◆ Absorções correspondentes ao branco de chumbo. [6,50]


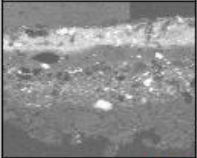
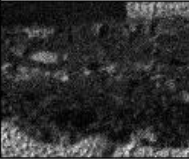
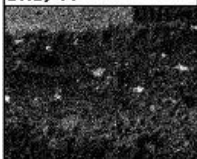

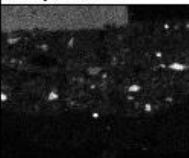
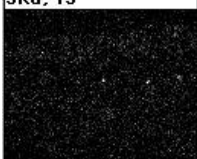
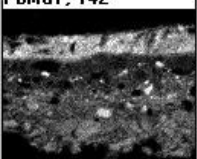
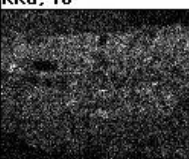
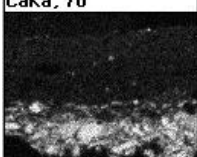
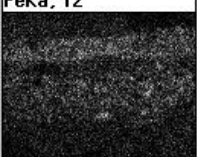
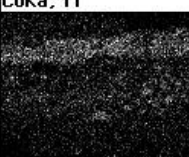
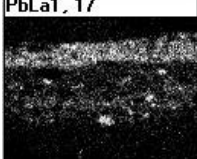
**Amostra D6 (vestes cinzenta)**

**Espectro obtido EDX-SEM**



Análise pontual correspondente a uma partícula do pigmento azul de esmalte. A análise completa de todos os pontos, confirma a existência de branco de chumbo e azul de esmalte na mistura. O cálcio e o ferro poderão estar presentes como impurezas da areia aquando a manufactura do pigmento.<sup>[16]</sup>

Azul de esmalte - Co, K <sub>2</sub> , Silicatos (SiO <sub>2</sub> , K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> , COO)		Observações
Mapeamento obtido EDX-SEM	Carbono 	Amostra A7, com o equipamento Field emission JEOL 7001F equipado por espectrometria dispersiva de raios-X.
	Chumbo 	
	Sílicio 	
	Cálcio 	

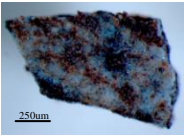
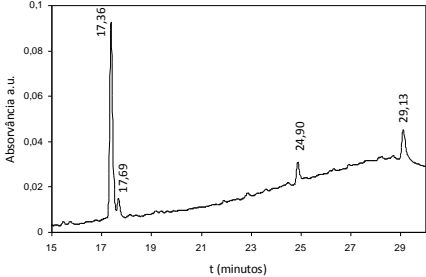
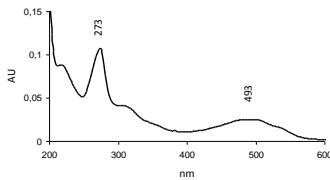
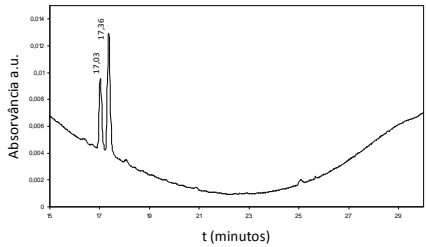
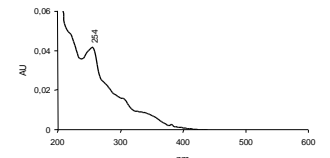

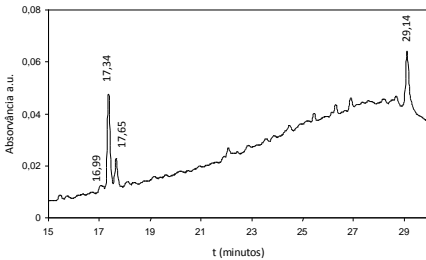
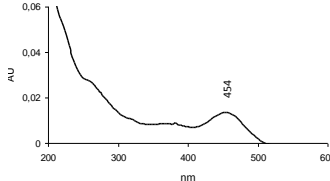
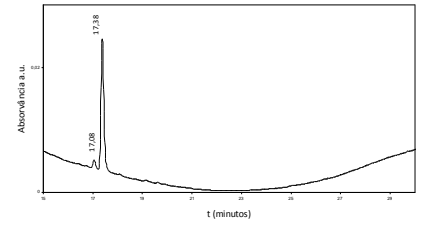
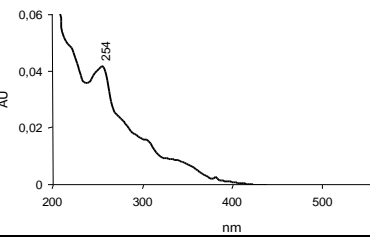
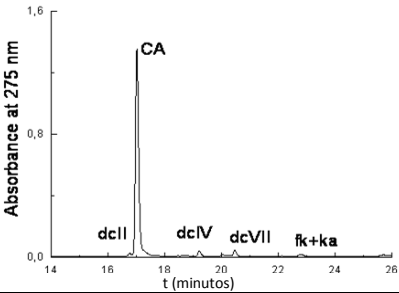
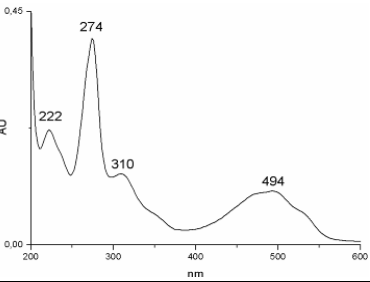
SE, 255 	BSE, 255 	CKa, 87 
OKa, 44 	AlKb, 111 	SiKa, 233 
SKa, 13 	PbMa1, 142 	KKa, 18 
CaKa, 70 	FeKa, 12 	CoKa, 11 
PbLa1, 17 		

Amostra D6, com o equipamento Zeiss DCM 962 equipado por espectrometria dispersiva de raios-X.



## 2 - CORANTE [Cochonilha – corante vermelho com cromóforo principal o ácido carmínico (C<sub>22</sub>H<sub>20</sub>O<sub>13</sub>)]

Análise amostra D6 Fragmento 1 e 2 com método de extracção tradicional HCL:H2O:MeOH, 2:1:1 (v/v).

Amostra D6	Cromatogramas	Espectros UV-Vis	Tr (min.)	λ <sub>max</sub> (nm)	Obs.
<b>Frag. 1</b> 	Adquirido a 275nm 		17,36	273 493	Ácido carmínico
	Adquirido a 490nm 		17,69	254	Incolor
<b>Frag. 2</b> 	Adquirido a 275nm 		16,99	454	Não identificado
	Adquirido a 490nm 		17,65	254	Incolor
Padrão cochonilha americana, Extraído com água			17,54	274, 494	Ácido carmínico 17.54 min 494 nm

## ANEXO 6 – Resultados de colorimetria nas amostras reconstruídas

Quadro 1 – Resultados obtidos por colorímetro nos filmes cromáticos, através da fórmula  $\Delta E^* = [(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2]^{1/2}$ , após secagem das tintas e após 71 dias de exposição elevada a humidade relativa (80%)

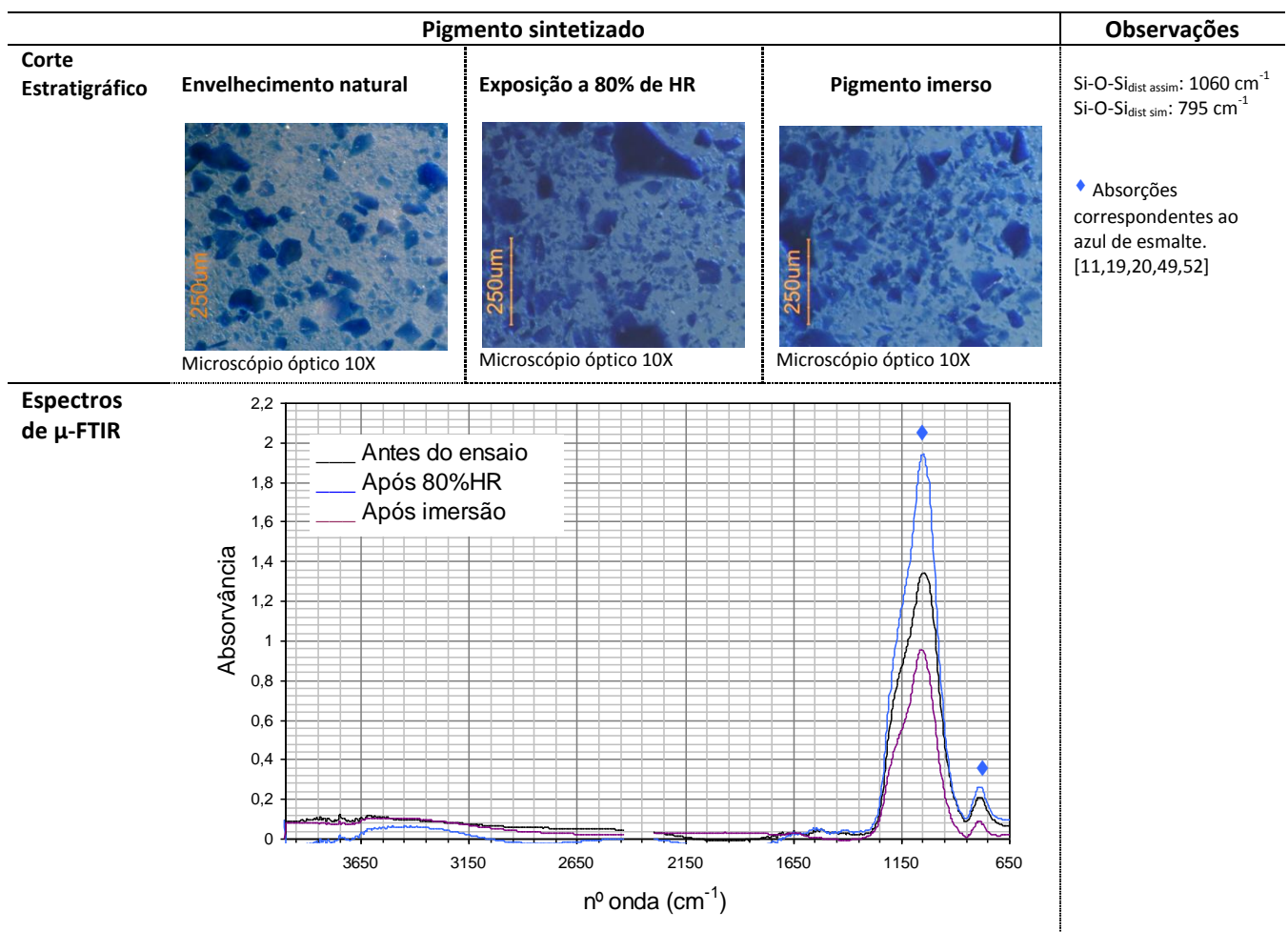
Amostra	Antes HR (média de 3 medições)			Após HR (média de 3 medições)			$\Delta E^*$
	L*	a*	b*	L*	a*	b*	
<b>MSB<sub>1e</sub></b>	76,32	-2,82	-9,01	74,99	-4,11	5,06	<b>14,20<sup>1</sup></b>
<b>MSB<sub>1a</sub></b>	77,24	-2,91	-9,72	76,79	-4,62	-5,74	<b>4,36</b>
<b>MSB<sub>1p</sub></b>	76,86	-2,85	-8,86	74,44	-4,93	-7,44	<b>3,49</b>
<b>MSB<sub>2e</sub></b>	76,56	-2,52	-10,48	75,34	-4,96	-11,29	<b>2,85</b>
<b>MSB<sub>2a</sub></b>	78,82	-2,89	-9,31	77,09	-4,66	-7,06	<b>3,35</b>
<b>MSB<sub>2p</sub></b>	76,28	-2,49	-10,80	74,67	-4,97	-8,97	<b>3,48</b>
<b>MSA<sub>1e</sub></b>	77,62	-2,54	-9,49	74,12	-4,61	-5,63	<b>5,61</b>
<b>MSA<sub>1p</sub></b>	74,56	-2,65	-11,20	73,13	-5,19	-11,37	<b>2,92</b>
<b>MSA<sub>2e</sub></b>	77,62	-2,54	-9,49	74,08	-5,07	-11,40	<b>4,75</b>
<b>MSA<sub>2p</sub></b>	74,61	-2,12	-13,06	72,72	-5,32	-14,05	<b>3,85</b>
<b>MB<sub>1e</sub></b>	79,42	-2,48	-6,51	78,20	-3,68	-6,72	<b>1,72</b>
<b>MB<sub>1a</sub></b>	79,07	-2,47	-6,83	77,72	-3,64	-2,73	<b>4,47</b>
<b>MB<sub>1p</sub></b>	79,30	-2,44	-5,85	77,61	-3,61	-6,34	<b>2,11</b>
<b>MB<sub>2e</sub></b>	80,26	-2,29	-6,98	79,33	-3,75	-8,58	<b>2,35</b>
<b>MB<sub>2a</sub></b>	83,92	-2,43	-4,70	82,97	-3,01	-2,92	<b>2,09</b>
<b>MB<sub>2p</sub></b>	79,67	-2,1	-7,32	78,53	-3,74	-6,35	<b>2,22</b>
<b>MA<sub>1e</sub></b>	77,33	-2,56	-7,49	75,19	-4,06	-7,4	<b>2,61</b>
<b>MA<sub>1p</sub></b>	75,68	-2,07	-9,10	73,84	-4,10	-8,66	<b>2,78</b>
<b>MA<sub>2e</sub></b>	81,96	-2,26	-5,66	79,81	-3,46	-2,79	<b>3,78</b>
<b>MA<sub>2p</sub></b>	79,10	-2,24	-8,58	77,55	-4,14	-8,28	<b>2,48</b>
<b>SA<sub>1</sub></b>	30,59	15,36	-38,24	26,99	-1,66	-27,91	<b>20,23</b>
<b>SA<sub>2</sub></b>	35,5	7,73	-21,46	40,34	-0,35	-17,33	<b>86,57</b>
<b>SB<sub>1</sub></b>	42,47	10,18	-35,58	39,82	-4,08	-29,83	<b>15,61</b>
<b>SB<sub>2</sub></b>	26,01	11,41	-22,84	22,41	-1,76	-24,25	<b>10,39</b>


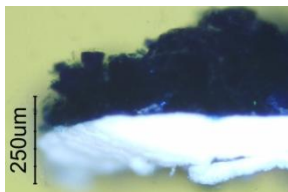
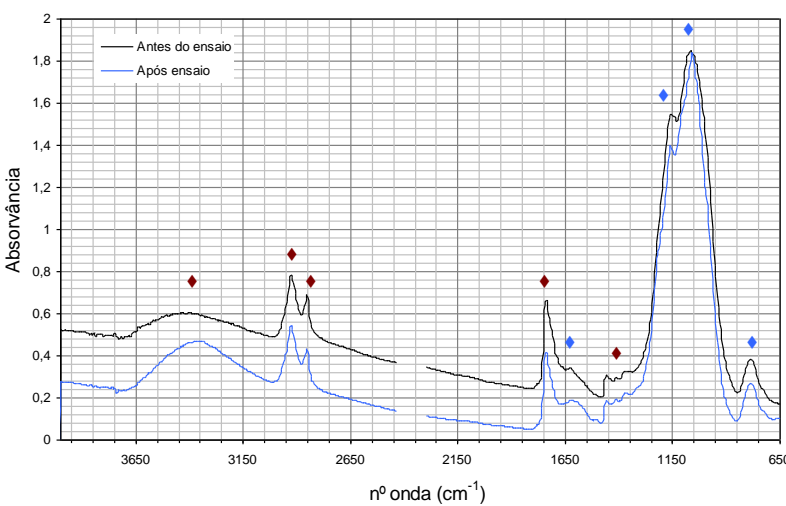
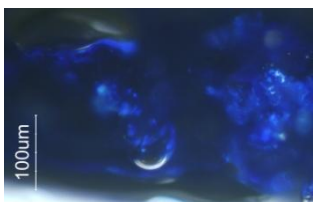
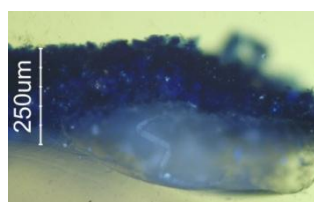
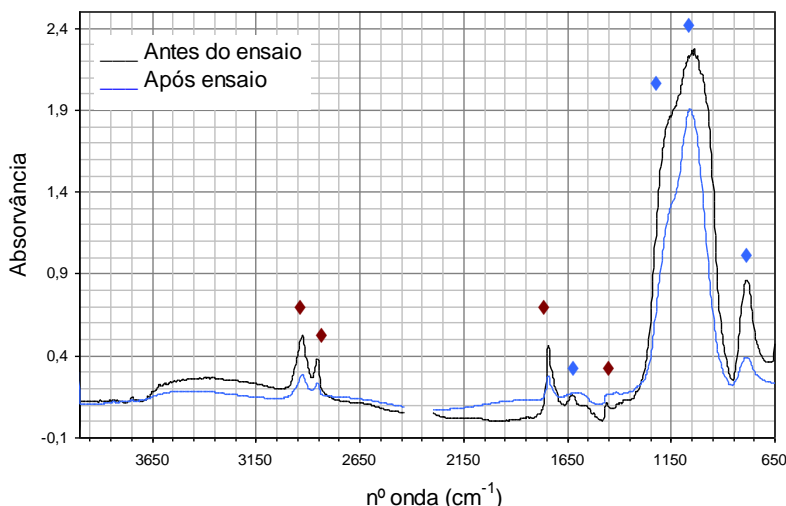
<sup>1</sup> O resultado elevado nesta amostra deveu-se ao facto de uma das medições ter sido efectuada sobre apenas uma zona amarela, derivada do aglutinante.

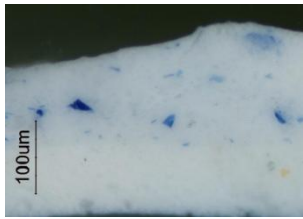
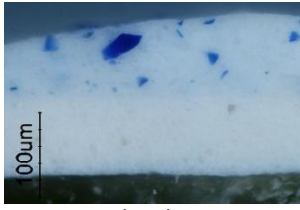
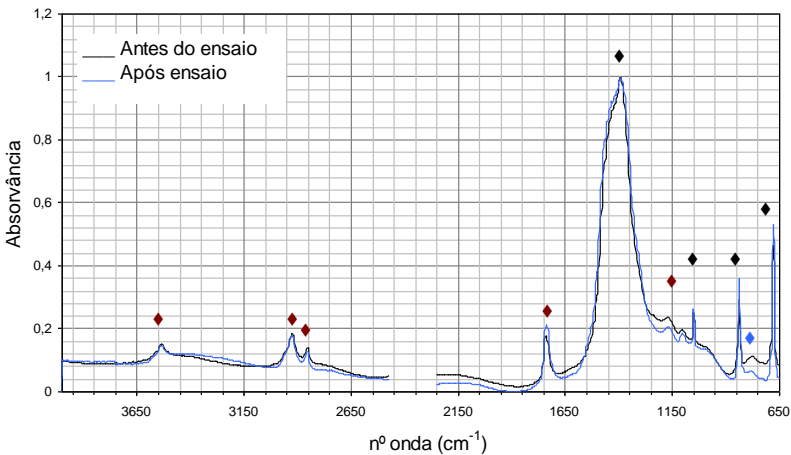


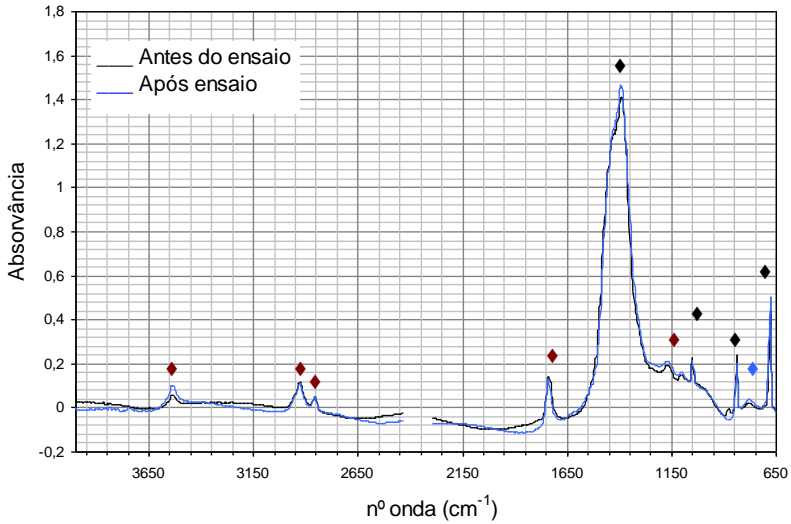
## ANEXO 7 – Estratigrafia e análise $\mu$ -FTIR nas amostras reconstruídas

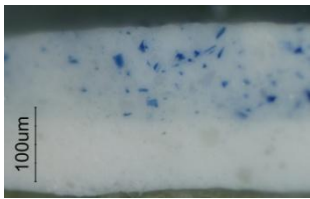
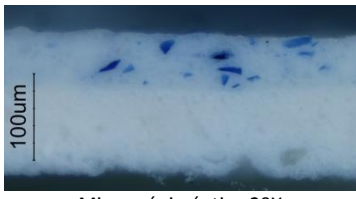
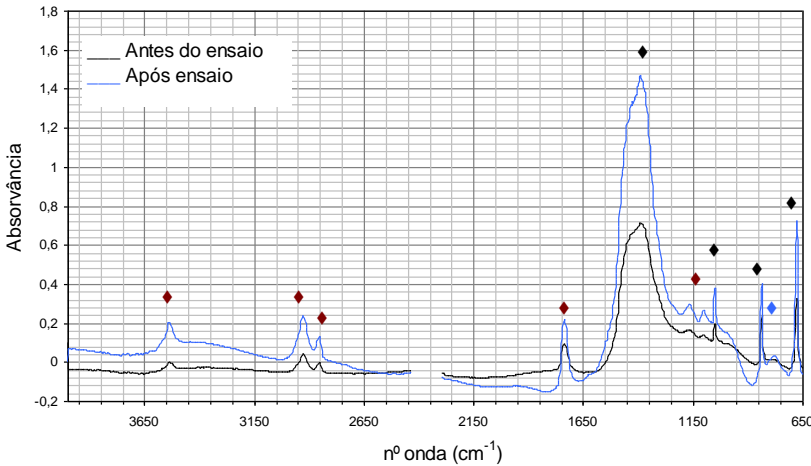
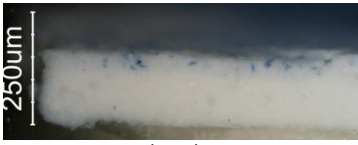
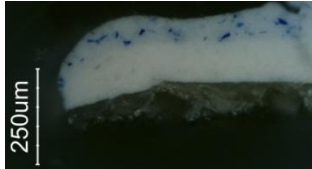
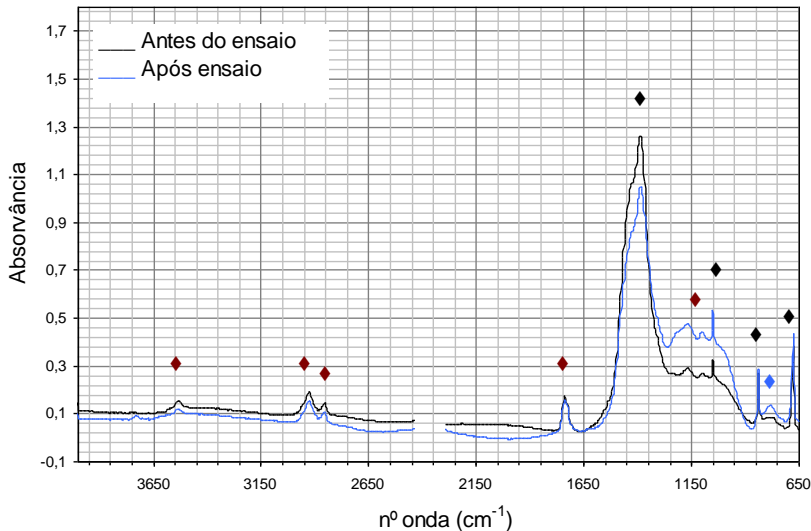
Nos quadros abaixo, apresentam-se os resultados obtidos por microscopia óptica e por  $\mu$ -FTIR, nas amostras do pigmento sintetizado; SA<sub>1p</sub> e SA<sub>2p</sub> (azul de esmalte aglutinado em óleo de linho e de noz, respectivamente); MA<sub>1p</sub> e MA<sub>2p</sub> ( azul de esmalte e moagem de branco de chumbo com óleo de linho e de noz, respectivamente); e MSA<sub>1p</sub> E MSA<sub>2p</sub> (moagem simultânea do azul de esmalte e branco de chumbo aglutinados em óleo de linho e de noz, respectivamente).

Os traçados apresentados nos espectros de  $\mu$ -FTIR, correspondem à amostra com envelhecimento natural representado a preto, com exposição a 80%HR representado a azul e ao pigmento imerso, representado a lilás.



Amostra SA <sub>1p</sub>		Observações
Corte Estratigráfico	<p>Envelhecimento natural</p>  <p>Microscópio óptico 20X</p>	<p>Exposição a 80% de HR</p>  <p>Microscópio óptico 20X</p>
	<p>Espectro de <math>\mu</math>-FTIR</p> 	
Amostra SA <sub>2p</sub>		Observações
Corte Estratigráfico	<p>Envelhecimento natural</p>  <p>Microscópio óptico 20X</p>	<p>Exposição a 80% de HR</p>  <p>Microscópio óptico 20X</p>
	<p>Espectro de <math>\mu</math>-FTIR</p> 	

Amostra MA <sub>1p</sub>		Observações
Corte Estratigráfico	Envelhecimento natural  Microscópio óptico 20X	<p>OH<sub>dist</sub>: 3540 cm<sup>-1</sup>            CH<sub>dist</sub>: 2940,2860 cm<sup>-1</sup>            C=O<sub>dist</sub>: 1740 cm<sup>-1</sup>            C-O<sub>dist</sub>: 1190,1110 cm<sup>-1</sup>            C-O<sub>dist</sub> Pb: 1400 cm<sup>-1</sup>            Si-O-Si<sub>dist sim</sub>: 795 cm<sup>-1</sup>            CO<sub>3</sub><sup>2-</sup><sub>dist sim</sub>: 1050 cm<sup>-1</sup>            CO<sub>3</sub><sup>2-</sup><sub>dist fora plano</sub>: 841 cm<sup>-1</sup>            CO<sub>3</sub><sup>2-</sup><sub>dist no plano</sub>: 679 cm<sup>-1</sup></p>
	Exposição a 80% de HR  Microscópio óptico 20X	
Espectro de µ-FTIR		<p>♦ Absorções correspondentes ao óleo. [1,4,6,51]            ♦ Absorções correspondentes ao azul de esmalte. [11,19,20,49,52]            ♦ Absorções correspondentes ao branco de chumbo. [6,51]</p>
Amostra MA <sub>2p</sub>		Observações
Corte Estratigráfico	Envelhecimento natural  Microscópio óptico 20X	<p>OH<sub>dist</sub>: 3540 cm<sup>-1</sup>            CH<sub>dist</sub>: 2940,2860 cm<sup>-1</sup>            C=O<sub>dist</sub>: 1740 cm<sup>-1</sup>            C-O<sub>dist</sub>: 1170,1110 cm<sup>-1</sup>            C-O<sub>dist</sub> Pb: 1400 cm<sup>-1</sup>            Si-O-Si<sub>dist sim</sub>: 802 cm<sup>-1</sup>            CO<sub>3</sub><sup>2-</sup><sub>dist sim</sub>: 1050 cm<sup>-1</sup>            CO<sub>3</sub><sup>2-</sup><sub>dist fora plano</sub>: 841 cm<sup>-1</sup>            CO<sub>3</sub><sup>2-</sup><sub>dist no plano</sub>: 679 cm<sup>-1</sup></p>
	Exposição a 80% de HR  Microscópio óptico 20X	
Espectro de µ-FTIR		<p>♦ Absorções correspondentes ao óleo. [1,4,6,51]            ♦ Absorções correspondentes ao azul de esmalte. [11,19,20,49,52]            ♦ Absorções correspondentes ao branco de chumbo. [6,51]</p>

Amostra MSA <sub>1p</sub>		Observações	
Corte Estratigráfico	<p>Envelhecimento natural</p>  <p>Microscópio óptico 20X</p>	<p>Exposição a 80% de HR</p>  <p>Microscópio óptico 20X</p>	<p>OH<sub>dist</sub>: 3540 cm<sup>-1</sup>            CH<sub>dist</sub>: 2930,2860 cm<sup>-1</sup>            C=O<sub>dist</sub>: 1740 cm<sup>-1</sup>            C-O<sub>dist</sub>: 1180,1110 cm<sup>-1</sup>            C-O<sub>dist</sub> Pb: 1400 cm<sup>-1</sup>            Si-O-Si<sub>dist sim</sub>: 802 cm<sup>-1</sup>            CO<sub>3</sub><sup>2-</sup><sub>dist sim</sub>: 1050 cm<sup>-1</sup>            CO<sub>3</sub><sup>2-</sup><sub>dist fora plano</sub>: 837 cm<sup>-1</sup>            CO<sub>3</sub><sup>2-</sup><sub>dist no plano</sub>: 679 cm<sup>-1</sup></p>
	Espectro de µ-FTIR		
Amostra MSA <sub>2p</sub>		Observações	
Corte Estratigráfico	<p>Envelhecimento natural</p>  <p>Microscópio óptico 20X</p>	<p>Exposição a 80% de HR</p>  <p>Microscópio óptico 20X</p>	<p>OH<sub>dist</sub>: 3540 cm<sup>-1</sup>            CH<sub>dist</sub>: 2940,2860 cm<sup>-1</sup>            C=O<sub>dist</sub>: 1740 cm<sup>-1</sup>            C-O<sub>dist</sub>: 1170,1110 cm<sup>-1</sup>            C-O<sub>dist</sub> Pb: 1450 cm<sup>-1</sup>            Si-O-Si<sub>dist sim</sub>: 798 cm<sup>-1</sup>            CO<sub>3</sub><sup>2-</sup><sub>dist sim</sub>: 1050 cm<sup>-1</sup>            CO<sub>3</sub><sup>2-</sup><sub>dist fora plano</sub>: 841 cm<sup>-1</sup>            CO<sub>3</sub><sup>2-</sup><sub>dist no plano</sub>: 679 cm<sup>-1</sup></p>
	Espectro de µ-FTIR		

## ANEXO 8 – Resultados de análises não destrutivas por $\mu$ -XRF na pintura *Libertação de S. Pedro do Cárcere* de Diogo de Torres



X Áreas analisadas por  $\mu$ -XRF na pintura *Libertação de S. Pedro do Cárcere* de Diogo de Torres antes da intervenção de conservação e restauro.

Quadro 1 – Resultados obtidos nas respectivas amostras

AMOSTRA	ÁREA/COR	PICO FORTE	PICO MÉDIO	PICO FRACO
X1	Carnação	Pb	Hg	Cu Fe Ca
X2	Fundo cinzento	Pb	Fe	Ca Cu
X3	Barba branca	Pb	Hg Cu	Fe Ca
X4	Veste verde	Cu	Pb	Fe Ca
X5	Veste cinza azulado	Pb	Fe	Cu Co Ca
X6	Livro preto	Pb Fe	Mn	Cu Ca
X7	Livro vermelho	Pb	Hg	Cu Fe Ca
X8	Asa azul	Cu	Pb	Fe Ca
X9	Céu amarelo	Pb	Ca	Cu Fe
X10	Veste anjo rosa	Pb		Fe Cu Ca
X11	Palma verde	Cu Pb	Ca	Fe
X12	Veste anjo azul	Cu	Pb	Fe Ca
X13	Carnação anjo	Pb		Hg Fe Mn Ca
X14	Lábios vermelho	Pb	Hg	Fe Ca Cu Mn