



Variedades e estilos na obra atribuída a Frei Carlos

Novas perspetivas

Sara Sofia Galhano Valadas

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

ORIENTADORES: *António Estevão Candeias*
José António Paulo Mirão
Joaquim Oliveira Caetano

ÉVORA, Novembro de 2015



Título: Variedades e estilos na obra atribuída a Frei Carlos – novas perspetivas

Resumo

Este trabalho de investigação centra-se no contributo dos exames de superfície e nas análises micro-analíticas no estudo de vinte e uma pinturas atribuídas à oficina de Frei Carlos, um dos grandes Mestres Luso-Flamengos ativos em território Nacional durante a primeira metade do século XVI.

A "Pintura Luso-Flamenga" é uma expressão comumente usada na história da pintura Portuguesa do primeiro terço do século XVI e no seu sentido mais básico designa o trabalho de mestres flamengos que se instalaram em Portugal durante o reinado de D. Manuel I (1495- 1521) contribuindo decisivamente para o processo de renovação da pintura Portuguesa na época. O estudo integrado combina a pesquisa histórica em fontes documentais com exames de superfície e de caracterização material das obras de arte. O estudo material das pinturas foi realizado através de microscopia ótica, microscopia de infravermelhos com transformada de Fourier, espectroscopia de micro-Raman, microscopia eletrónica de varrimento acoplada com espectrometria de energia dispersiva de raios X, micro- difração de raios-X, cromatografia líquida de alta eficiência e pirólise acoplada à cromatografia gasosa /espectrometria de massa.

Esta investigação envolveu técnicas complementares de análise de superfície e de ponto no estudo técnico e material das preparações, imprimatura, desenho subjacente, camadas pictóricas e sucessões estratigráficas, dando a conhecer os materiais utilizados na execução técnica das pinturas e evidenciando especificidades técnicas da produção artística. Este estudo pretende inclusivamente evidenciar alguns detalhes técnicos do artista que possivelmente estão relacionados com a herança das práticas Flamengas.

O conhecimento de algumas particularidades da técnica deste Mestre também permitiu estabelecer comparações com duas pinturas que haviam sido atribuídas, com algumas reservas, a esta oficina de pintura Luso-Flamenga. Mais recentemente, como resultado de um estudo colaborativo, foi realizada uma ampla campanha de reflectografia infravermelhos, introduzindo novos dados acerca da execução técnica do desenho subjacente, o que contribuiu para diferenciar, nestas duas pinturas, outra "mão", atribuída então a um seguidor de Frei Carlos. Esta investigação introduz um novo e profundo conhecimento sobre a Oficina de Frei Carlos, permitindo estabelecer comparações com a obra do seu seguidor e com uma pintura também atribuída a esta oficina e que incorpora o Museu da National Gallery (NG5594), evidenciando os materiais utilizados na técnica de produção artística e especificidades técnicas aliadas aos processos criativos/ construtivos que permitem estabelecer os pontos de contacto e de diferenciação entre estas obras.

Title: Varieties and styles in the works attributed to Frei Carlos - new perspectives

Abstract

This investigation is focused on the contributions of surface exams and micro-analytical research in the study of twenty one paintings attributed to Frei Carlos workshop, one of the most important Portuguese-Flemish painters active in our country during the first half of sixteen Century.

"Portuguese-Flemish Painting" is a common expression used in the history of Portuguese painting of the first third of the sixteenth century and in its most basic meaning designates the work of Flemish masters who settled in Portugal during the reign of King Manuel I (1495-1521) contributing decisively to the process of renewal of Portuguese painting at the time.

The integrated approach combines historical research on documental sources with surface examination and material characterization of the paintings by using state-of-art analytical techniques. Microanalysis was carried out by optical microscopy, micro-Fourier-transform infrared-spectroscopy, micro-Raman spectroscopy, scanning electron microscopy coupled with energy dispersive X-ray spectrometry, micro-X-ray diffraction analysis, high performance liquid chromatography and Pyrolysis gas chromatography mass spectrometry.

This complementary surface and analytical research was involved in the technical and material characterization of grounds, underdrawings, primings, paint layers and its multi-layered build-up, providing access to the painter's materials used in the technical execution of the paintings and details of the technique of artistic production. This study also intends to expose some usual details of the artist's technique which are possibly related to the Master's Flemish influence.

The knowledge of some particularities of the Master's technique also allowed a new comparison with two paintings that had been attributed with some reserves to this Portuguese-Flemish workshop. More recently, as a result of a collaborative study, an extensive infrared reflectography campaign was made, giving new data concerning underdrawings technical execution and contributing to differentiate, in these two paintings, another "hand", attributed to a follower of Frei Carlos.

Complementary analytical research also added a new and deep insight into Frei Carlos workshop, his follower and a panel that still attributed to Frei Carlos workshop that integrates the National Gallery's Museum (NG5594), evidencing the materials used in technical production, their models and sources of artistic inspiration, techniques and pictorial construction procedures that could specifically relate or distinguish between them.

Agradecimentos

Este espaço é dedicado àqueles que, de várias formas, deram a sua contribuição para que esta dissertação fosse realizada. A todos eles deixo aqui o meu sincero agradecimento.

Ao meu orientador Professor António Candeias, a quem devoto a mais sincera e efusiva admiração, que sempre demonstrou acreditar no meu potencial, pela confiança, dedicação, competência e orientação prestada durante este trabalho de investigação. Aos meus co-orientadores Joaquim Oliveira Caetano e José Mirão, que confiaram e acreditaram no meu trabalho e contribuíram decisivamente com questões pertinentes, necessárias ao meu desenvolvimento profissional.

À Universidade de Évora por me ter aceite para esta etapa da formação académica, ao Laboratório HERCULES e aos departamentos de química, de geociências e ao CHAIA, pertencentes a esta Universidade, por me terem acolhido nas suas instalações. À Fundação para a ciência e Tecnologia, agradeço a bolsa de doutoramento com a referência SFRH / BD / 66068 / 2009, financiada pelo POPH - QREN - Tipologia 4.1 - Formação Avançada, participado pelo Fundo Social Europeu e por fundos nacionais do MEC, sem a qual não teria tido a oportunidade de me dedicar a esta investigação.

Aos laboratórios nacionais e museus que viabilizaram o desenvolvimento desta investigação científica:

- Ao Laboratório HERCULES e a toda a equipa científica, não só pelo acesso aos equipamentos e aos inúmeros apoios técnicos, mas sobretudo pelas amizades que fiz ou reforcei, presto especial agradecimento ao Sérgio Martins (o “picassinho”), à Ana Manhita, ao Luís Dias, à Lúcia Tobias, ao Nuno Carriço, à Vanda Amaral, à Milene Gil, à Inês Cardoso, à Alexandra Ferreira, ao Pedro Barrulas, à Sónia Costa e à Professora Cristina Dias.

- Aos técnicos dos laboratórios de Geociências da Universidade de Évora Jorge Velez e Sandra Velez pelo incentivo desde os tempos da Licenciatura,

- Ao Museu de Évora, ao Doutor António Camões Gouveia e o Doutor António Alegria pela confiança ao me viabilizaram livre acesso às obras para estudo técnico e material e aos técnicos e investigadores deste Museu, o Sr. Lourenço, o Sr. Vítor, a Teresa Vaqueiro, a D. Palmira, a Ângela e a Maria Oliveira;

- Gostaria de expressar um agradecimento muitíssimo especial à Eng^a Isabel Ribeiro, pela “passagem de testemunho”, pelo carinho e pela amizade, que muito contribuíram para o meu crescimento pessoal e profissional. Da mesma forma, agradeço a todos os investigadores e técnicos do Laboratório José de Figueiredo que, durante os meus tempos neste Laboratório, me acolheram carinhosamente e aguçaram o meu interesse pelos estudos do Património: Ana Mesquita e Carmo, Lília Esteves, Maria José Oliveira, Leonor Loureiro, José Carlos Frade, Ana Cardoso, Helena Vargas, Luís Piorro, Raúl Leite, Ana Magalhães, Mercês Lorena e Ana Fryxell. Reforço também o meu especial agradecimento à Dr^a Lília Esteves pela confiança e pela continuidade no apoio científico já nestes tempos mais difíceis, pelas análises aos suportes de madeira e pelas extensas conversas acerca dos contornos dos estudos dendrocronológicos.

E de uma forma geral, pela confiança ao viabilizarem a colaboração científica e acesso aos equipamentos durante esta investigação. Também à Ana Cardoso, pela amizade e carinho e pela sua disponibilidade imediata a dar-me apoio nas inúmeras análises μ -FTIR.

- Ao Museu Nacional de Arte Antiga, em particular ao historiador de Arte José Alberto Seabra pelo acesso às obras e pelo incentivo e às conservadoras-restauradoras deste Museu, Susana Campos e Teresa Moura.

- À National Gallery (Londres) por acolher a minha proposta de projeto (projeto MystiCa - ARCHLAB), em particular à Marika Spring e à Rachel Billinge por me apoiarem neste projeto e por confiarem em mim e no meu trabalho de investigação, e sobretudo pela oportunidade e pela forma carinhosa como me acolheram nos seus laboratórios.

- Ao Professor Peter Vandenabeele da Universidade de Ghent, pela colaboração científica neste e noutros projetos de investigação.

Aos amigos, queridos amigos e colegas, que tiveram um papel fulcral no meu desenvolvimento pessoal e pelo apoio moral durante esta investigação a eles dirijo os meus sinceros agradecimentos: Sofia Chá, Vanessa Pimenta, Ana Capucho e Vanda Brito. E a todos aqueles que carinhosamente acompanharam o meu percurso, contribuindo de forma muito positiva no âmbito pessoal e profissional... Madalena Vaz Freire, Nuno Carvalho, Geada, Manuel Ribeiro e Helena & Pedro.

À Helena Melo, com quem muito aprendi e que muito admiro pelos seus conhecimentos na matéria, pela capacidade metodológica excepcional, pelo carinho e amizade e sobretudo pelos valores éticos e morais exemplares!

Um agradecimento muitíssimo especial... que nem sei exprimir por palavras... à minha querida amiga Rita Vaz Freire, por tudo... pela transmissão de conhecimentos, pelo carinho, pela amizade, pelo apoio incondicional nestes tempos árduos e de contornos solitários. Sem ela isto teria sido ainda mais difícil. Ritinha, isto é também por ti!!!!

Por fim, o meu maior agradecimento é dirigido a meus pais, Joaquim e Engrácia Valadas, ao meu irmão, André valadas, e à memória dos meus avós, por terem sido o contínuo apoio em todos estes anos, ensinando-me, principalmente, a importância da construção e coerência dos valores éticos e morais e guiando-me nos complexos caminhos com que me deparei.

E à família Silva, e em especial ao meu querido marido José Silva, por todo o apoio, carinho e dedicação prestados de forma incondicional... e por me aturarem nos momentos mais difíceis! E à minha razão de ser e de viver... a minha filha Sofia, que apesar de ser ainda muito pequenina e ainda não conseguir compreender os caminhos difíceis desta etapa académica (ainda bem!!), preencheu os meus dias de esperança e de alegria com o seu sorriso genuíno e os seus abraços intermináveis...

Na esperança de honrar os variadíssimos contributos profissionais e pessoais, e sobretudo pela amizade, dedicação e confiança,

A todos dedico este trabalho

A todos o meu **Muito Obrigado!**

Lista de Abreviaturas

M.O. (**O**ptical **m**icroscopy) = Microscopia ótica

μ -XRD (**μ -X-Ray** Diffraction) = Micro-difracção de raios X

μ -FTIR (**μ -Fourier Transform InfraRed** Spectroscopy) = Espectroscopia de Infravermelho por transformada de Fourier

μ -Raman (**μ -Raman** spectroscopy) = espectroscopia de micro-Raman

SEM-EDS (**S**acnning **E**lectron **M**icroscopy coupled with **E**nergie **D**ispersive **X-Ray** **S**pectroscopy)
= Microscopia eletrónica de varrimento acoplada com espectroscopia de raios X por dispersão de energia

BSE (**B**ackscattering **e**lectron) = eletrões retrodifundidos

SE (**s**ecundary **e**lectron) = eletrões secundários

WDXRF (**W**avelength **D**ispersive **X-Ray** **F**luorescence) = Fluorescência de raios X por dispersão de comprimento de onda

EDXRF (**E**nergy **D**ispersive **X-Ray** **F**luorescence) = Fluorescência de raios X por dispersão de energia

LJF - Laboratório José de Figueiredo

MNAA - Museu Nacional de Arte Antiga

ME - Museu de Évora

HERCULES - **H**erança **C**ultural, **E**studos e **S**alvaguarda

CF - créditos fotográficos

CHAIA - Centro de História de Arte e Investigação Artística

Índice geral

Resumo	i
Abstract	ii
Agradecimentos	iii
Lista de abreviaturas	vii
Índice geral	ix
Índice de Figuras	xiii
Índice de tabelas	xxix

Parte 1: Sobre os estudos da obra atribuída à oficina de Frei Carlos

Capítulo I – Introdução	1
-------------------------	---

1. Introdução

1.1 Enquadramento e objetivos.....	3
1.2 Metodologia de investigação.....	6
1.3 Estrutura da tese.....	10
1.4 Referências bibliográficas.....	11

Capítulo II – A oficina de Frei Carlos: enquadramentos e contributos	13
--	----

2. A oficina de Frei Carlos: enquadramentos e contributos

2.1 Frei Carlos: traços biográficos e obras atribuídas.....	15
2.2 Dos estudos anteriores à problemática atual.....	24
2.2.1 João Couto <i>in</i> “A pintura Flamenga em Évora no século XVI - Variedades e estilos na obra atribuída a Frei Carlos”.....	24
2.2.2 Contributos / expectativas das novas metodologias e técnicas de exame e de microanálise aplicadas ao estudo de pintura de cavalete.....	30
2.2.3 Problemática atual e alguns meios de resolução.....	40
2.3 Referências bibliográficas.....	54

Parte 2 – Estudo material da obra atribuída à Oficina de Frei Carlos

Capítulo III – Parte experimental 61

3. Parte experimental

3.1 Métodos e técnicas de exame e análise.....	63
3.1.1 Exames de área.....	63
3.1.2 Exames de ponto.....	67
3.3 Referências bibliográficas.....	76

Capítulo IV – Resultados e discussão 77

4. Suportes.....	77
4.1 Análise dos suportes.....	79
4.1.1 Natureza, estrutura e sua integridade.....	80
Natureza.....	80
Dimensões gerais e parcelares.....	81
Meios de união.....	91
4.1.2 Estudo dendrocronológico.....	106
4.2 Considerações finais sobre os suportes.....	112
4.3 Referências bibliográficas.....	114
5. Preparações.....	117
5.1 Análise dos estratos preparatórios.....	117
5.1.1 Materiais e técnicas.....	121
Preparações à base de carbonato de cálcio.....	125
Preparações à base de sulfato de cálcio.....	130
Meios aglutinantes.....	140
5.2. Considerações finais sobre as preparações.....	146
5.3 Referências bibliográficas.....	153

6. O desenho subjacente	157
6.1 Análise do desenho subjacente	159
6.1.1 – Estilo e técnica.....	160
6.1.1.1 – <i>Pentimenti</i>	177
6.1.1.2 – O desenho subjacente na obra atribuída ao seguidor de Frei Carlos.....	181
6.1.2 - Caracterização material do desenho subjacente.....	187
6.1.3 – Otimização dos exames de superfície.....	202
6.2– Considerações finais sobre o estudo do desenho subjacente.....	209
6.3 – Referências bibliográficas.....	213
7. Isolamento e imprimadura	219
7.1 Análise do isolamento e da imprimadura.....	221
7.1.1 Isolamento e imprimadura: deteção e caracterização.....	222
7.1.2 A imprimadura: extensão da sua aplicação	230
7.2 Considerações finais sobre o isolamento e imprimadura.....	244
7.3 Referências bibliográficas.....	251
8. A paleta cromática e a sua utilização na obra atribuída à oficina de Frei Carlos	253
8.1 Estudo da paleta cromática e da sua utilização	255
Branco.....	257
Amarelos e laranjas.....	261
Vermelhos.....	265
Carnações.....	280
Azuis.....	282
Verdes.....	295
Roxos e castanhos.....	313
Pretos.....	318
8.1.1 Os aglutinantes.....	321
8.2 Considerações finais sobre a paleta cromática e a sua utilização na obra atribuída à oficina de Frei Carlos.....	323
8.3 Referências bibliográficas.....	326

9. Sobre a atribuição de algumas obras à oficina de Frei Carlos	333
9.1 Oficina de Frei Carlos VS seguidor de Frei Carlos.....	335
9.1.1 Comparações: estudo técnico e material.....	336
9.2 Oficina de Frei Carlos VS <i>Casamento Místico de Santa Catarina</i> da National Gallery de Londres	350
9.2.1 Comparações: estudo técnico e material.....	351
9.3 Considerações finais sobre o estudo comparativo.....	371
9.4 Referências bibliográficas.....	374

Capítulo V – Conclusão 377

10. Conclusão

10.1 Conclusões gerais.....	379
10.2 Perspetivas futuras.....	383

Capítulo VI – Apêndices385

Artigos publicados no âmbito desta investigação

Índice de Figuras

Figura 1-1 – Metodologias de investigação aplicadas ao estudo da obra atribuída à oficina de Frei Carlos.....	8
Figura 2-1 - <i>Corpus</i> em análise - obras atribuídas à oficina de Frei Carlos, provenientes de Santa Maria do Espinheiro: a) <i>Anunciação</i> (datada 1523), b) <i>Aparição de Cristo à Virgem</i> (datada 1529), c) <i>Bom Pastor</i>	47
Figura 2-2 - <i>Corpus</i> em análise - obras atribuídas à oficina de Frei Carlos, provenientes de Santa Maria do Espinheiro: a) <i>Assunção da Virgem</i> , b) <i>Ascensão de Cristo</i> , c) <i>Ressurreição de Cristo</i>	48
Figura 2-3 - <i>Corpus</i> em análise - obras atribuídas à oficina de Frei Carlos, provenientes de Santa Maria do Espinheiro: a) <i>Natividade</i> , b) <i>Lamentação</i> , c) <i>Verónica</i>	49
Figura 2-4 - <i>Corpus</i> em análise - obras atribuídas à oficina de Frei Carlos, provenientes de Santa Maria do Espinheiro (?): a) <i>Três Santas</i> , b) <i>Casamento místico de Santa Catarina</i> , c) <i>São Brás</i> , d) <i>Profissão de Santa Paula e Santa Eustóquia</i> , e) <i>São Cristóvão</i>	50
Figura 2-5 - <i>Corpus</i> em análise - obras atribuídas à oficina de Frei Carlos: a) <i>Santo António e o Menino</i> , b) <i>São Francisco recebendo os Estigmas</i> , c) <i>Tríptico do Calvário</i>	51
Figura 2-6 - <i>Corpus</i> em análise - obras atribuídas à oficina de Frei Carlos: a) <i>Virgem dos figos com Cristo Abençoado</i> no verso, b) <i>Ecce Homo</i>	52
Figura 2-7 - <i>Corpus</i> em análise - obras atribuídas à oficina de Frei Carlos e a um seguidor: a) <i>Casamento Místico de Santa Catarina</i> , b) <i>São Vicente e S. Sebastião</i> , c) <i>Virgem com o Menino e um anjo</i>	53
Figura 4-1 – <i>Virgem com o Menino e um anjo</i> (102 X 98 cm): a) Fotografia geral à Luz normal e b) imagem do verso do painel obtida através de fotografia à luz rasante, onde são visíveis marcas de ferramentas de aparelhar a madeira (1) e um acabamento em chanfro para emolduramento do painel (2).....	85
Figura 4-2 – <i>S. Vicente e S. Sebastião</i> (107 x 103 cm): a) Fotografia geral à Luz visível, b) imagem do verso do painel obtida através de fotografia à luz visível e c) pormenor do acabamento em chanfro (marcas de instrumento) na proximidade da marca a fogo da academia de Belas Artes (atual MNAA) com o nº de inventário da pintura.....	86

Figura 4-3 - Marcas no suporte do painel representando a <i>Natividade</i> (150 x 118 cm): a) e b) fotografias de pormenor à luz visível, c) fotografia (a preto e branco) do verso do painel com localização das marcas e d) fotografia à luz visível do painel (frente).....	88
Figura 4-4 - Marcas no suporte do painel representando a <i>Assunção da Virgem</i> (163 x 121 cm): a) fotografia à luz visível do painel (frente), b) e c) fotografias (a preto e branco) do verso do painel, à luz visível e à luz rasante, respetivamente e d) fotografias de pormenor à luz visível da marca de ensamblador (?)......	89
Figura 4-5 - Marca no suporte do painel representando a <i>Aparição de Cristo à Virgem</i> (150 x 119 cm): a) e fotografia (a preto e branco) do verso do painel, b) fotografia de pormenor à luz visível da marca de ensamblador (?) (a goiva?) e c) fotografia à luz visível do painel (frente).....	90
Figura 4-6 – Exames de área do painel representando o <i>Ecce Homo</i> : a) Fotografia geral da peça à luz normal, b) fotografia à luz normal do verso, c) fotografia à luz rasante, d) radiografia de raios X e e) fotografia à luz Ultravioleta que indica a localização de zonas intervencionadas.....	95
Figura 4-7 - Localização dos elementos de ensamblagem (originais) nas representações de <i>S. Francisco recebendo os Estigmas</i> (176 X 75 cm) e de <i>Santo António e o Menino</i> (176 x 73 cm): a) e c) fotografias gerais dos painéis à Luz visível e b) e d) radiografias de raios X com localização das cavilhas (a vermelho).....	96
Figura 4-8 - Localização dos elementos de ensamblagem (originais) nos painéis representando a <i>Assunção da Virgem</i> (163 x 121 cm) e a <i>Ascensão de Cristo</i> (154 x 121 cm): a) e e) radiografias de raios X com localização das cavilhas (a vermelho), b) imagem de pormenor de uma cavilha, obtido por radiografia de raios X, c) e d) fotografias gerais dos painéis (luz visível).....	97
Figura 4-9 - Localização dos elementos de ensamblagem (originais) nos painéis representando o <i>S. Sebastião e S. Vicente</i> (107 x 103 cm) e a <i>Virgem com o Menino e um anjo</i> (102 X 98 cm): a) e c) fotografias gerais dos painéis (luz visível), b) e d) radiografias de raios X com localização das taleiras com travamento e taleiras simples (a verde).....	98
Figura 4-10 - Análise do suporte do painel representando o <i>S. Cristóvão</i> : a) RX com a localização dos elementos de ensamblagem originais (taleiras, a verde) e não originais (“caudas de andorinha”, a amarelo), b) e c) fotografias gerais dos painéis à luz visível do verso e da frente do painel.....	100

Figura 4-11 - Análise do suporte pertencente à <i>Profissão de Santa Paula</i> : a) RX com a localização dos elementos de ensablagem originais (cavilhas, a vermelho) e não originais (“caudas de andorinha”, a amarelo), b) e c) fotografias gerais dos painéis à luz visível do verso e da frente do painel.....	101
Figura 4-12 - Análise do suporte do painel representando o <i>Bom Pastor</i> (88 x 64 cm): a) Fotografia geral à luz visível e b) pormenor obtido através de fotografia à luz rasante, c) fotografia à luz rasante do verso do painel e d) respetiva imagem de pormenor, e) RX com a localização dos elementos de ensablagem originais (cavilhas, a vermelho) e f) imagem radiográfica de pormenor.....	102
Figura 4-13 - <i>S. Brás</i> (71 x 48,5): a) Fotografia geral à luz visível, b) RX com localização da taleira no terço inferior da junta (a verde), c) Fotografia de pormenor da zona inferior do painel sem moldura, revelando a extensão da área pintada (à face do suporte).....	105
Figura 4-14 - <i>S. Vicente</i> (162,6 x 53 cm): a) Fotografia geral à luz visível, b) Fotografia à luz Ultravioleta.....	105
Figura 4-15 - Análise dendrocronológica: sobreposição gráfica das curvas de crescimentos anuais (largura dos anéis x ano) correspondentes à tábuca I das predelas representando uma, as Três Santas e a outra, o Casamento Místico de Santa Catarina.....	111
Figura 5-1 – Presença de vestígios de suporte numa amostra da representação da <i>Natividade</i> : a) local de amostragem (amostra #N14) e corte estratigráfico observado em b) microscópio ótico e c) microscópio eletrónico de varrimento (imagem em BSE).....	121
Figura 5-2 - Preparação de carbonato de cálcio (exemplo <i>Três Santas</i>) - a) local de amostragem; b) corte estratigráfico; SEM-EDS: c) pormenor da preparação em BSE, d) mapa combinado eds e e) espectro eds.....	126
Figura 5-3 - Espectro FTIR da amostra #TS19 (verde sombra) na zona da preparação: Calcite, Aragonite, Óleo e Proteína.....	126
Figura 5-4 – Presença de cocólitos (microfósseis) em preparações à base de calcite: a) microscopia ótica de uma amostra pertencente ao <i>Casamento Místico de Santa Catarina</i> e respetiva análise SEM em modo BSE em b) e c) revelando a presença de um microfóssil, b) corte estratigráfico; SEM-EDS: c) pormenor da preparação em BSE, d) mapa combinado eds e e) espectro eds.....	127

Figura 5-5 – <i>S. Francisco recebendo os Estigmas</i> : a) Mapeamento das intervenções (a vermelho zonas de lacuna detetadas através de RX, a azul áreas de intervenção e a roxo zonas de lacuna intervencionadas), b), c), d) e e) locais de amostragem e imagens em SEM em modo BSE com informações relativas aos resultados de M.O., μ -FTIR e SEM-EDS.....	129
Figura 5-6 - Preparação de gesso (exemplo <i>Aparecimento de Cristo à Virgem</i>) – a) espectro FTIR revelando uma composição em gesso, anidrite, calcite, silicatos, proteína; b) local de amostragem; c) detalhe com dino-lite (25X); d) corte estratigráfico; SEM-EDS: e) pormenor da preparação em BSE, e f) g) h) i) e j) mapas elementares composicionais.....	132
Figura 5-7 – Análise pontual eds (SEM-EDS) de alguns minerais presentes nos estratos preparatórios à base de gesso nomeadamente a dolomite, o ocre e a celestite.....	134
Figura 5-8 – Análise do estrato preparatório na obra representando a <i>Virgem dos Figos com Cristo Abençoado no Verso (#VF2)</i> : análise estratigráfica (M.O.) revelando duas aplicações de preparação e análise SEM onde a imagem BSE permite verificar a tipologia gesso <i>sotile</i> sobre gesso <i>grosso</i>	136
Figura 5-9 – Presença de gesso e anidrite (em mistura) no estrato preparatório de uma amostra pertencente ao painel do <i>Triptico do Calvário (# TC18)</i> : a) corte estratigráfico da amostra correspondente, b) imagem do corte estratigráfico obtida através de SEM (imagem em BSE) e c) espectro μ -FTIR de um fragmento de preparação pertencente à amostra #TC18 revelando a presença de ambas as fases de hidratação do sulfato de cálcio.....	138
Figura 5-10- <i>Ecce Homo</i> : evidências na predominância de gesso (amostra #EC5) observadas através de a) M.O. e SEM (imagem BSE) e c) μ -FTIR; <i>Ascensão de Cristo</i> : evidências na predominância de anidrite (amostra #ASC1) observadas através de b) M.O. e SEM (imagem BSE) e d) μ -FTIR.....	139
Figura 5-11 – Pirograma obtido na análise do estrato preparatório de uma amostra pertencente ao painel com a representação da <i>Aparição de Cristo à Virgem</i> (datada 1529) (#AC15), revelando a presença do óleo de papoila.....	142
Figura 5-12 – Pirograma obtido na análise do estrato preparatório de uma amostra pertencente ao painel representando o <i>Santo António e o Menino (#SA1)</i> , revelando a presença de um óleo secativo - o óleo de papoila.....	142
Figura 5-13 – Pirograma obtido na análise do estrato preparatório de uma amostra pertencente ao painel da <i>Anunciação</i> (datada 1523) (#AN2), revelando a presença de um óleo secativo,	

designadamente o óleo de papoila.....	143
Figura 5-14 – Pirograma obtido na análise do estrato pictórico de tonalidade azul de uma amostra pertencente ao painel da <i>Anunciação</i> (datada 1523) (#AN2), revelando a presença de um óleo secativo, designadamente o óleo de noz.....	143
Figura 5-15 – Pirograma obtido na análise do estrato preparatório de uma amostra pertencente ao painel de <i>S. Vicente e Sebastião</i> (#SV2), revelando a presença do óleo de linho	144
Figura 5-16 – Pirograma obtido na análise do estrato preparatório de uma amostra pertencente ao painel da <i>Virgem com o Menino e um anjo</i> (#VM1), revelando a presença do óleo de linho.....	144
Figura 6-1: Reflectograma de pormenor do rosto de um anjo na representação da <i>Verónica</i> (28 x 132 cm, inv. MNAA 51 pint).....	161
Figura 6-2 – Reflectogramas da <i>Profissão de Santa Paula</i> : a) e b) reflectogramas de pormenor e c) reflectograma de pormenor obtido com a lente macro (89 x 63 cm, inv. MNAA 85pint).	162
Figura 6-3 – Reflectograma de pormenor da representação da <i>Lamentação</i> (172 x 180, inv. MNAA 74pint).....	163
Figura 6-4 – Reflectogramas de pormenor revelando o desenho subjacente na região dos olhos das figuras, nas representações de: a) <i>Lamentação</i> , b) <i>Ecce Homo</i> e c) <i>Santo António e o Menino</i>	164
Figura 6-5 – Reflectogramas de pormenor obtidos nas representações de Cristo em: a) <i>Tríptico do Calvário</i> e b) <i>Ecce Homo</i>	165
Figura 6-6 – Reflectogramas obtidos no painel da <i>Lamentação</i> exemplificativos da existência de desenho preparatório de carácter ondulante em: a) pés de Cristo e b) coroa de espinhos.....	166
Figura 6-7 – Reflectogramas de pormenor das representações de a) <i>Verónica</i> e b) <i>Ecce Homo</i> , onde é possível observar o reforço do desenho a pincel e ainda em b) desenho de contorno ondulante.....	167
Figura 6-8 – Pormenor dos Pés do <i>Bom Pastor</i> em a) fotografia à luz normal e b) reflectografia de infravermelhos ilustrando a situação de preenchimento de zona sombra a pincel e marcação de sombreado com pequenos traços curvos e paralelos.....	168

- Figura 6-9** – Análise de desenho inciso na representação de *Santo António e o Menino*: **a)** fotografia à luz normal, **b)** radiografia de raios X (as setas indicam as linhas de incisão) e **c)** imagem obtida através de reflectografia de infravermelhos com indicação das marcas de incisão correspondentes ao exame radiográfico (em 1) e o desenho subjacente executado em meio líquido (possivelmente a pincel).....171
- Figura 6-10** – Detecção de desenho inciso, de contorno, para a marcação/ localização da figura principal e do cordeiro, na representação do *Bom Pastor*: **a)** radiografia de raios-X com indicação dos locais onde foi detetado desenho inciso, **b)** fotografia à luz normal.....172
- Figura 6- 11** – Reflectogramas de infravermelho ilustrando áreas de estresido nos brocados dos anjos nas representações: **a)** *Verónica* e **b)** *Ascensão de Cristo*.....173
- Figura 6-12** – Reflectograma de um anjo representado no painel da *Verónica* ilustrando: 1) estresido, 2) área de reserva, 3) desenho de contorno – reforço a pincel, 4) desenho de contorno ondulante.....175
- Figura 6-13** – Reflectografias de infravermelho: **a)** pormenor do painel representando o *S. Cristóvão*, **b)** e **c)** pormenores de mãos das figuras principais em obras atribuídas ao Mestre da Lourinhã, *S. Jerónimo* (MNAA, inv. 1152pint) e *S. João no deserto* (Santa Casa da Misericórdia da Lourinhã), respetivamente.....177
- Figura 6-14** – Alterações de composição observadas nas representações da *Natividade* e da *Lamentação* através da análise combinada dos seguintes exames de área: fotografia à luz normal **a)** e **d)**, respetivamente; reflectografia de infravermelhos de pormenor **b)** e **e)**, respetivamente; e radiografia de raios-X **c)** e **f)**, respetivamente.....179
- Figura 6-15** - Revelação de um escudo eclesiástico na *Profissão de Santa Paula*. Região do escudo em: **a)** fotografia à luz normal, **b)** R.I. e **c)** radiografia de raios-X.....180
- Figura 6-16** – Reflectograma de pormenor do brocado de *S. Vicente* na representação de *S. Sebastião e S. Vicente*, revelando a transposição do estresido para além dos limites do motivo (as setas indicam algumas das zonas de transposição).....183
- Figura 6-17** – Análise comparativa do desenho subjacente (vestes de Figuras): **a)** pormenor de R.I. obtido na representação da *Virgem com o Menino e um anjo* e correspondente pormenor obtido através de Fotografia à luz normal, obra atribuída a um seguidor de Frei Carlos; **b)** pormenor de R.I. obtido na representação da *Lamentação* e correspondente pormenor obtido

através de Fotografia à luz normal, onde se conseguem perceber algumas das características do desenho atribuídas ao Mestre Frei Carlos.....	184
Figura 6-18 - Reflectogramas de pormenor evidenciando as diferenças técnicas do desenho subjacente nas representações: <i>a)</i> do <i>Ecce Homo</i> , obra atribuída à Mão do Mestre-Pintor Frei Carlos e <i>b)</i> <i>Virgem com o Menino e um anjo</i> , atribuída a um seguidor de Frei Carlos.....	185
Figura 6-19 – Imagens de pormenor da <i>Virgem dos Figos</i> em: <i>a)</i> Fotografia à luz normal (as setas indicam as áreas de desenho visíveis à vista desarmada), <i>b)</i> reflectografia de infravermelhos.....	188
Figura 6-20 – Análise do desenho subjacente através de microscopia ótica: cortes estratigráficos representativos das situações <i>c)</i> e <i>d)</i>	189
Figura 6-21 – Esquema reacional da formação da tinta ferrogálica (Maitland 2009).....	192
Figura 6-22 – Caracterização material do desenho subjacente (amostra recolhida do painel da <i>Verónica</i>): local de amostragem <i>a)</i> e respetivo corte estratigráfico <i>b)</i> ; análise SEM-EDS revelando o local da análise pontual eds (imagem em modo BSE) <i>c)</i> e o respetivo espectro eds <i>d)</i>	193
Figura 6-23 Análise de uma micro-amostra contendo desenho subjacente, pertencente ao painel da <i>Virgem dos Figos</i> (#VF7): <i>a)</i> local de amostragem; <i>b)</i> corte estratigráfico; SEM-EDS: <i>c)</i> mapas elementares combinados <i>d)</i> e <i>e)</i> mapas elementares composicionais, <i>f)</i> imagem em BSE com indicação do local de análise eds, <i>g)</i> análise pontual eds efetuada na região do desenho subjacente.....	195
Figura 6-24 – Espectro FTIR obtido na análise de um estrato de desenho preparatório (#AN5_One Note).....	196
Figura 6-25 – Análise química de uma amostra contendo desenho subjacente (<i>Assunção da Virgem</i> , #AV18) através de: <i>a)</i> microscopia ótica, com a marcação das zonas de análise eds, <i>b)</i> imagem em BSE com a indicação da zona de análise eds (<i>line scan</i>), <i>c)</i> mapa elementar composicional revelando um enriquecimento em Fe na região do desenho subjacente e <i>d)</i> análise eds em modo <i>line scan</i>	198
Figura 6-26 – Espectro Raman obtido na análise de um estrato de desenho preparatório painel representando o <i>Bom Pastor</i> , amostra recolhida na região da franja do dossel, #BP10).....	200

Figura 6-27 – Análise química elementar do desenho subjacente na representação da <i>Ascensão de Cristo</i> (desenho pouco visível na R.I.): a) imagem de pormenor da veste do anjo obtido através de R.I. e corresponde localização na fotografia à luz normal, b) corte estratigráfico da amostra #ASC10 e respetivo local de amostragem, c) imagem obtida em modo BSE através de análise SEM e d) respetivo mapa composicional elementar (Ca, Fe, C, Pb).....	201
Figura 6-28 – Análise do desenho subjacente na representação da <i>Anunciação</i> (datada 1523): a) fotografia à luz normal, b) fotografia de infravermelhos com filtro <i>low-pass</i> acoplado permitindo a incidência de radiação I.V. entre os 780 e 1100 nm e c) reflectografia de infravermelhos (c.d.o. compreendido entre 850 e 100 nm).....	205
Figura 6-29 – Análise do desenho subjacente na representação da <i>Virgem dos Figs</i> : a) fotografia à luz normal, b) reflectografia de infravermelhos (850- 1700 nm) e fotografia de infravermelhos acoplada com: c) filtro <i>low-pass</i> X-Nite 1000, d) filtro <i>pass-band</i> X-Nite BPR58, e) filtro <i>low-pass</i> X-Nite 780 e f) filtro <i>pass-band</i> X-Nite BPB58.....	206
Figura 6-30 – Inscrições detetadas representação da <i>Assunção da Virgem</i> onde a), b), d) e e) correspondem às inscrições reveladas através de Fotografia de I.V. (c.d.o. entre 780 e 1100 nm) e c) corresponde à fotografia à luz normal com indicação da localização das inscrições (algarismos numéricos entre 1 a 4).....	208
Figura 7-1- Análise da amostra VM5 através de a) microscopia ótica à luz normal; análise SEM-EDS: b) imagem em BSE e c) mapa elementar combinado; d) microscopia ótica à luz Ultravioleta.....	225
Figura 7-2- Análise da amostra #AC2 pertencente à <i>Aparição de Cristo à Virgem</i> : a) local de amostragem; b) corte estratigráfico; c) e d) imagens do corte estratigráfico em modo BSE, com medição da espessura das camadas; e) mapa elementar composicional e f) espectro eds de uma partícula de Pb (partícula de cor branca).....	227
Figura 7-3- Análise da amostra #AV19 pertencente à <i>Assunção da Virgem</i> : a) local de amostragem; b) corte estratigráfico; análise SEM-EDS revelando c) imagem de pormenor do corte estratigráfico em modo BSE e d) mapa elementar composicional.....	228
Figura 7-4- Análise da imprimadura da amostra #VF7 pertencente à <i>Virgem dos Figs</i> : a) corte estratigráfico; espectroscopia de infravermelho através de b) μ -Raman e c) μ -FTIR.....	229
Figura 7-5- Pormenor do exame radiográfico correspondente ao <i>Casamento Místico de Santa Catarina</i> – as setas indicam áreas de aplicação da imprimadura e os pontos de amostragem	

permitem relacionar os dados obtidos através de M.O. com a proximidade a áreas onde se verifica a aplicação deste estrato (consultar tabela 7-II).....232

Figura 7-6- *Ecce Homo*: **a)** pormenor em radiografia de raios-X revelando as áreas de aplicação de imprimitura (indicado pelas setas) e **b)** correspondente pormenor obtido através de fotografia à luz normal.....234

Figura 7-7- *Ecce Homo*: **a)** pormenor em radiografia de raios X revelando as áreas de aplicação de *imprimitura* (indicado pelas setas); **b)** e **c)** pormenores obtidos através de macro-fotografia à luz normal (ampliação 35X) revelando estrias resultantes da aplicação deste estrato.....235

Figura 7-8- Análise *in-situ* EDXRF de a) fundo verde e **b)** azul sombra do Manto da figura (*Ecce Homo*); identificação das zonas de análise não-destrutiva EDXRF e locais de amostragem em **c)**; M.O e análise SEM-EDS de uma amostra da cana sobre o fundo verde (# EC9) em **d)**, **e)**, **f)** e **g)** e sobre o azul sombra do manto (#EC6) em **h)**, **i)** e **j)**, revelando a presença de uma camada à base de branco de chumbo aplicada sobre a preparação.....236

Figura 7-9- Análise da extensão da aplicação de imprimadura na representação da *Aparição de Cristo à Virgem*: **a)** Fotografia à luz normal de pormenor onde se detetam áreas de aplicação da imprimitura, indicadas por setas; **b)** M.O. de uma amostra recolhida na proximidade das pinceladas características da aplicação de imprimitura e respetiva análise SEM-EDS permitiu identificar este estrato na estratigrafia da pintura: **c)** imagem geral do corte estratigráfico em modo BSE e **d)** mapa elementar composicional (Ca, Fe, Si, C e Pb).....238

Figura 7-10- *Aparição de Cristo à Virgem*: pormenor em radiografia de raios X revelando as áreas de aplicação de imprimitura.....239

Figura 7-11 – Fotografia à luz normal do painel representando a *Virgem com o Menino e um anjo*, atribuída a um seguidor de Frei Carlos, com indicação de alguns locais de amostragem para relação com a extensão da aplicação de imprimitura. A área demarcada a amarelo representa o pormenor correspondente em radiografia de raios X ilustrado na figura 7-12.....241

Figura 7-12- *Virgem com o Menino e um Anjo*: pormenor em radiografia de raios-X revelando as áreas de aplicação de imprimitura.....242

Figura 7-13- *Verónica*: Fotografia geral à luz normal, em **a)**, com indicação do local de amostragem referente ao corte estratográfico apresentado em **b)** e com a localização dos

pormenores ilustrados em reflectografia de infravermelhos, em c) e em radiografia de raios X, em d).....	243
Figura 8-1 - Análise μ -FTIR de um fragmento de uma amostra de cor branca, recolhida do painel representando a <i>Natividade</i> , numa região do panejamento do Menino (#N4).....	259
Figura 8-2 - imagens de pormenor (dino light, ampliação 25X) de decorações de vestes e de brocados dos mantos das figuras: a) <i>Verónica</i> (veste, anjo), b) <i>Virgem dos Figos</i> (manto, Virgem), c) <i>Bom Pastor</i> (manto) e d) <i>Aparição de Cristo à Virgem</i> (manto, Virgem).....	261
Figura 8-3 -Análise de uma micro-amostra pertencente ao painel representando o <i>Casamento místico de Santa Catarina</i> , recolhida num ponto de luz da coroa de Santa Catarina: microscopia ótica, SEM-EDS e μ -Raman.....	262
Figura 8-4 - Detecção de protuberâncias numa amostra do pertencente ao painel central do <i>Tríptico do Calvário</i> (decoração da veste de Maria Madalena): a) local de amostragem, b) e c) corte estratigráfico através de luz visível e sob radiação U.V., respetivamente, d) e e) análise SEM-EDS.....	263
Figura 8-5 - Imagens de pormenor de motivos/ áreas de tonalidade vermelha (dino light, ampliação 25X) do painel representando a <i>Aparição de Cristo à Virgem</i> (datada 1529): a) brocado do manto de Cristo, b) decoração da Cruz Processional, c) decoração do toucado de uma Santa d) boca de uma Santa (cena de exterior).....	265
Figura 8-6 - Análise EDXRF de áreas de tonalidade vermelha no painel representando o <i>Ecce Homo</i> : a) fotografia à luz visível, b) e c) fotografias de pormenor (dino-light, 35X), d) espectro EDXRF obtido na análise de uma gota de sangue, e) representação gráfica da abundância relativa (contagens normalizadas) de mercúrio (vermelhão) em diversas áreas da pintura de tonalidade vermelha.....	267
Figura 8-7 - Análise de uma micro-amostra, pertencente ao painel com a representação da <i>Ressurreição de Cristo</i> , correspondente ao vermelho do manto de Cristo (zona de sombra, #RC6): a) M.O.; b) e c) SEM-EDS, imagem BSE de um pormenor do corte estratigráfico e mapas elementares composicionais, respetivamente e d) e e) espectros EDS.....	268
Figura 8-8 - Espectro Raman obtido na análise de um dos estratos de pintura onde são visíveis partículas de cor vermelha intensa (<i>Natividade</i> , vermelho do manto de S. José, #N15): vermelhão (242 cm^{-1} , 273 cm^{-1} , 330 cm^{-1}).....	268

Figura 8-9 - S. <i>Cristóvão</i> : a) Mapeamento das intervenções (a vermelho zonas de lacuna detetadas através de RX, a azul áreas de intervenção e a roxo zonas de lacuna intervencionadas) e indicação do local de amostragem, b) observação ao microscópio ótico da secção transversal de uma amostra recolhida na zona do manto (#SC9, zona de luz), c) respetiva imagem em SEM, em modo BSE e d) SEM-EDS - mapas elementares composicionais.....	279
Figura 8-10 - Imagens de pormenor (dino light, ampliação 25X) - carnações: a) e b) olhos e boca da Virgem no painel representando a <i>Aparição de Cristo à Virgem</i> , respetivamente, c) <i>Virgem dos Figos</i> (dedos de um anjo), c) <i>Bom Pastor</i> (dedos dos pés).....	280
Figura 8-11 - Análise química do pequeno formato representando o <i>Ecce Homo</i> : a) EDXRF, b) fotografia do painel à luz visível com indicação dos locais de análise, c) corte estratigráfico obtido de uma amostra recolhida em zona próxima da rebarba, no manto azul, d) pormenor do corte estratigráfico em modo BSE (SEM), e) SEM-EDS – mapas elementares composicionais e f) espectro eds de uma partícula de cor azul.....	283
Figura 8-12 - espectro FTIR resultante da análise de um micro-fragmento correspondente ao estrato de cor azul do manto do <i>Ecce Homo</i> (# EC7) revelando uma composição em azurite, branco de chumbo e óleo.....	284
Figura 8-13 - espectro Raman resultante da análise, em corte estratigráfico, de uma partícula azul no estrato de cor verde, correspondente à cor de fundo do painel representando o <i>Ecce Homo</i> (# EC9), confirmando a presença da azurite.....	284
Figura 8-14 - Análise μ -FTIR de um fragmento do estrato de cor azul do manto da Virgem (análise efetuada numa região de cor branca), na representação do <i>Casamento Místico de Santa Catarina</i> , revelando a presença de dolomite (3023 cm^{-1} , 2626 cm^{-1} , 883 cm^{-1} e 729 cm^{-1}) branco de chumbo (cerussite), óleo e carboxilatos metálicos.....	289
Figura 8-15 - Análise μ -FTIR de um fragmento do estrato de cor azul do manto da Virgem (análise efetuada numa região de cor azul), na representação do <i>Casamento Místico de Santa Catarina</i> , revelando a presença de azurite, branco de chumbo (vestígios), óleo e carboxilatos metálicos.....	289
Figura 8-16 - Análise de um corte estratigráfico referente ao azul do manto da Santa (recolhida em zona da decoração) na representação da <i>Aparição de Cristo à Virgem</i> (datada 1529): a) local de amostragem; b) imagem de pormenor (25X, dino lite) da decoração da veste da Santa; c) e d) corte estratigráfico e pormenor da zona de análise através de SEM-EDS, respetivamente; e) - i)	

análises SEM-EDS - pormenor do corte estratigráfico em modo BSE em **e**), mapa elementar composicional em **f**), mapas elementares em **g**) e espectros EDS revelando diferentes composições elementares nos pigmentos azuis dos dois estratos de pintura, em **h**) e **i**).....292

Figura 8-17 - Análise de uma amostra recolhida no azul do manto da veste do anjo na representação da *Virgem dos Figos* (#VF12): **a**) local de amostragem, **b**) corte estratigráfico, **c**) espectro μ -FTIR do estrato azul superior revelando a presença de branco de chumbo, óleo e possivelmente de azul Ultramarino e **d**) análise SEM-EDS revelando a imagem do corte estratigráfico em modo BSE e os mapas elementares EDS.....293

Figura 8-18 - Análise μ -raman de um fragmento do estrato de cor azul do manto da Virgem (análise efetuada numa região de cor azul), na representação da *Virgem dos Figos* (#VF8), confirmando a presença de lazurite.....293

Figura 8-19 - **a**) Fotografia à luz normal do *Bom Pastor* com indicação dos locais de amostragem e respetivas imagens dos cortes estratigráficos obtidas através de análise por microscopia ótica em **b**) #BP8 e **c**) #BP26.....296

Figura 8-20 - Análise de uma amostra contendo o mineral brocantite, pertencente ao painel do *Bom Pastor* (#BP8) através de microscopia ótica **a**) e SEM-EDS: imagem em modo BSE **b**), mapas elementares composicionais (Cu e Pb) **c**) e espectro EDS de uma partícula verde **d**).....299

Figura 8-21 – Espectro FTIR da amostra (#BP8) revelando a presença do mineral brocantite.....299

Figura 8-22 - Análise μ -Raman de uma amostra contendo brocantite, pertencente à peça com a representação do *Casamento Místico de Santa Catarina* (#CM19), revelando a presença de bandas comuns ao mineral brocantite.....300

Figura 8-23 – Difractograma obtido na análise de uma camada de cor verde revelando a presença dos picos característicos da brocantite (b) (pigmento verde) em mistura com a hidrocerussite (h) (pigmento branco).....300

Figura 8-24 – Identificação do verdigris/ resinato de cobre no painel representando o *S. Brás* (#SB9, verde escuro da veste de S. Brás): **a**) Fotografia de pormenor da zona de amostragem, **b**) espectro μ -FTIR, **c**) corte estratigráfico, **d**) imagem BSE (SEM-EDS) com localização da análise pontual eds (SB9_P1), **e**) mapa elementar composicional revelando a presença de cobre no estrato de cor verde e **f**) análise pontual eds (SB9_P1).....307

Figura 8-25 – Fotografia à luz normal (geral) dos painéis representando a) <i>Ecce Homo</i> (40 x 31 cm), b) <i>Cristo Abençoado</i> (verso da <i>Virgem dos figos</i>) (43 x 32 cm) e c) <i>Verónica</i> (28 x 132 cm).....	309
Figura 8-26 - Análise dos verdes do fundo nas representações do <i>Ecce Homo</i> , da <i>Verónica</i> e de <i>Cristo Abençoado</i> : a1- a3) imagens de pormenor à luz normal com indicação dos locais de amostragem, b1- b3) respetivo cortes estratigráficos, c1- c3) Imagens dos cortes estratigráficos em SEM (modo BSE), d1 – d3) SEM-EDS – mapas elementares composicionais e e) espectro eds revelando a presença de partículas amorfas de sílica.....	310
Figura 8-27 - Difractograma obtido na análise de um estrato pictórico de cor verde (#CA7), correspondente ao verde do fundo do painel representando o <i>Cristo Abençoado</i> (verso do painel com a representação da <i>Virgem dos figos</i>), revelando a presença de azurite (a), gesso (g), ilite (i), quartzo (q) e hematite (h).....	311
Figura 8-28 - Análise de uma micro-amostra recolhida do painel representando o <i>S. Brás</i> : a) local de amostragem; b) M.O.; c) e d) SEM-EDS, imagem em modo BSE e análise pontual eds, respetivamente.....	319
Figura 8-29 – Pirograma obtido na análise de um estrato de cor vermelha/ rosa correspondente à carnação da <i>Virgem</i> no painel representando a <i>Anunciação</i> (datada 1523) (#AN5), revelando a presença de um óleo secativo, designadamente o óleo de papoila.....	322
Figura 9-1 - Fotografia geral à luz visível do painel representando o <i>S. Vicente</i> e <i>S. Sebastião</i> em a) e pormenor da cabeça de <i>S. Vicente</i> e de <i>S. Sebastião</i> obtidos através de radiografia de raios X em b) e c) , respetivamente.....	338
Figura 9-2 - Análise comparativa entre os painéis representando a <i>Virgem com o Menino</i> e um <i>anjo</i> , atribuída a um seguidor de Frei Carlos e a <i>Aparição de Cristo à Virgem</i> (datada 1529), atribuída à oficina de Frei Carlos: pormenor da cabeça da <i>Virgem</i> nas respetivas representações, através de fotografia à luz visível e radiografia de raios X, respetivamente.....	339
Figura 9-3 - Análise de uma área de tonalidade verde na representação da <i>Virgem com o Menino</i> e um <i>anjo</i> : a) e b) local de amostragem da amostra #VM2 e c) corte estratigráfico da respectiva amostra.....	341
Figura 9-4 - Análise de uma área de tonalidade verde na representação da <i>Virgem com o Menino</i> e um <i>anjo</i> : a) espectro FTIR obtido na análise de um fragmento da camada pictórica de tonalidade verde da amostra VM2, b) pormenor do corte estratigráfico da amostra #VM2, análise	

SEM-EDS revelando em c) imagem do corte estratigráfico em modo BSE e d) mapa elementar composicional.....	342
Figura 9-5 - Pirograma obtido na análise da camada pictórica de tonalidade da amostra VM10, recolhida numa zona de carnação (mistura pictórica: branco de chumbo e vermelhão), tendo sido detetado o de óleo de linho como aglutinante deste estrato.....	349
Figura 9-6 - Pirograma obtido na análise da camada pictórica de tonalidade da amostra VM1, recolhida na zona do céu (mistura pictórica: branco de chumbo e azurite), tendo sido detetado o de óleo de noz como aglutinante deste estrato.....	349
Figura 9-7 - Casamento Místico de Santa Catarina (33 X 26 cm), pintura a óleo sobre tábuas, inv. NG5594, National Gallery (Londres).....	351
Figura 9-8 - Fotografia de documentação do Processo de restauro do painel representando o Casamento Místico de Santa Catarina (inv. NG5594, National Gallery, Londres), com imagem do verso do painel antes da intervenção da década de 1980.....	352
Figura 9-9 - Reflectografia de infravermelhos do painel representando o <i>Casamento Místico de Santa Catarina</i> , da National Gallery: a) imagem geral, b) pormenor do estresido na paisagem e c) pormenor do estresido no drapeado do Manto da Virgem.....	354
Figura 9-10 - Análise comparativa entre o painel representando o <i>Casamento Místico de Santa Catarina</i> da National Gallery de Londres e algumas obras pertencentes à coleção de pintura quinhentista do MNAA: pormenores das mãos das Figuras principais nas respetivas representações.....	358
Figura 9-11 - Análise comparativa entre o painel representando o <i>Casamento Místico de Santa Catarina</i> da National Gallery de Londres e Londres e do painel representando a <i>Virgem dos figos</i> (com <i>Cristo Abençoado</i> no verso) pertencente à coleção de pintura do MNAA. Macrofotografias revelando pormenores do rosto do Menino em ambas as representações e fotografia de pormenor do painel pertencente à coleção do MNAA.....	359
Figura 9-12 - Análise comparativa entre os painéis representando o <i>Casamento Místico de Santa Catarina</i> , da National Gallery de Londres e da coleção de pintura do MNAA: pormenor da coroa de Santa Inês nas respetivas representações, através de macrofotografia e fotografia de pormenor, respetivamente.....	360
Figura 9-13 - Análise comparativa entre os painéis representando o <i>Casamento Místico de Santa Catarina</i> da National Gallery de Londres, e a <i>Aparição de Cristo à Virgem</i> da coleção de	

pintura do MNAA: pormenores do resplendor do Menino e do resplendor de Cristo nas respetivas representações (macrofotografia e fotografia de pormenor). É ainda ilustrado um corte estratigráfico (e respetiva análise estratigráfica) correspondente ao resplendor de Cristo do painel datado de 1529 (oficina de Frei Carlos).....361

Figura 9-14 - Análise comparativa entre os painéis representando o *Casamento Místico de Santa Catarina*, da National Gallery de Londres e da coleção de pintura do MNAA: pormenor do manto azul e do cabelo da Virgem nas respetivas representações, através de macrofotografia e fotografia de pormenor, respetivamente.....362

Figura 9-15 - Análise comparativa entre o painel representando o *Casamento Místico de Santa Catarina* da National Gallery de Londres e do painel representando a *Virgem dos figos* (com *Cristo Abençoado* no verso) pertencente à coleção de pintura do MNAA: pormenores da vegetação em ambas as representações, através de macrofotografia e fotografia de pormenor, respetivamente.....363

Figura 9-16 - Análise do painel representando o *Casamento Místico de Santa Catarina*, da National Gallery de Londres: **a)** locais de amostragem, **b)** imagem de pormenor obtida através da lupa estereoscópica da NG ilustrando uma zona de lacuna cromática onde é visível a camada de imprimitura, **c)** corte estratigráfico da amostra S2 recolhida em zona de vegetação, sendo visível a presença de uma camada espessa de imprimitura subjacente à camada cromática de tonalidade verde azulada, **d)** e **e)** análise SEM-EDS revelando uma imagem em BSE de um pormenor do corte estratigráfico e respectivo espectro eds de uma partícula de ocre amarelo.....365

Figura 9-17 - Análise do painel representando o *Casamento Místico de Santa Catarina*, da National Gallery de Londres: **a)** locais de amostragem, **b)** corte estratigráfico da amostra S1 recolhida numa zona do céu, e **c)** descrição da análise estratigráfica (M.O.) e dos resultados obtidos através de SEM-EDS.....368

Índice de tabelas

Tabela 1-I – Contribuição dos vários investigadores para o presente estudo de carácter multidisciplinar.....	9
Tabela 2-I - o <i>corpus</i> em análise.....	46
Tabela 4-I – Descrição das características estruturais das peças: formato, número de tábuas e dimensões.....	82
Tabela 4-II – Descrição das características estruturais das peças e elementos de ensablagem.....	92-93
Tabela 4-III - Estudo dendrocronológico: datação das madeiras dos suportes.....	107
Tabela 5-I – Nº de amostras analisadas por técnica de microanálise.....	120
Tabela 5-II – Espessura dos estratos preparatórios obtida por microscopia ótica.....	124
Tabela 5- III- Composição das preparações à base de calcite.....	150
Tabela 5- IV - Composição das preparações à base de gesso.....	151-152
Tabela 6-I – Análise comparativa do desenho subjacente na obra atribuída ao Mestre de oficina e ao seu seguidor.....	186
Tabela 6-II- Resumo: o desenho subjacente na obra atribuída à oficina de Frei Carlos e ao seu seguidor.....	210-212
Tabela 7-I – Análise estratigráfica: localização das camadas de isolamento (?) (ou de acumulação de material orgânico) e de imprimadura na estratigrafia da pintura.....	224
Tabela 7-II – Análise da extensão da aplicação de imprimadura na representação do <i>Casamento Místico de Santa Catarina</i> : Locais de amostragem, estratigrafia e caracterização da <i>imprimitura</i>	231
Tabela 7-III – Análise da extensão da aplicação de <i>imprimitura</i> : aplicação direta das camadas de cor sobre o estrato preparatório.....	241
Tabela 7-IV - Análise da extensão da aplicação de <i>imprimitura</i>	247-250

Tabela 8-I – Exemplos da utilização do branco de chumbo em obras atribuídas à oficina de Frei Carlos: motivos de cor branca.....	260
Tabela 8-II – Exemplos da utilização de pigmentos amarelos em obras atribuídas à oficina de Frei Carlos: amarelo de estanho e chumbo (tipo I) e ocre amarelo.....	264
Tabela 8-III - Análise química elementar e molecular de lacas vermelhas presentes em estratos de pintura.....	271-275
Tabela 8-IV - Análise comparativa de materiais e técnica de construção pictórica do vermelho do manto de figuras principais nas representações da <i>Natividade</i> e da <i>Ressurreição de Cristo</i> ...	277
Tabela 8-V – Exemplos de carnações em obras atribuídas à oficina de Frei Carlos.....	281
Tabela 8-VI - Análise comparativa de materiais e técnica de construção pictórica do manto azul da Virgem nas representações do <i>Casamento Místico de Santa Catarina</i> e da <i>Anunciação</i>	287
Tabela 8-VII - Análise comparativa, através de SEM-EDS, do pigmento azul empregado no manto azul da Virgem nas representações do <i>Casamento Místico de Santa Catarina</i> e da <i>Anunciação</i>	288
Tabela 8-VIII – Exemplos de soluções técnicas diferenciadas relativas a áreas de cor azul em obras atribuídas à oficina de Frei Carlos.....	294
Tabela 8- IX - Utilização de brocantite e de verdigris em obras atribuídas à oficina de Frei Carlos e ao seu seguidor.....	303
Tabela 8-X – Exemplos da utilização de brocantite em obras atribuídas à oficina de Frei Carlos.....	304
Tabela 8-XI – Exemplos da utilização de verdigris/ resinato de cobre em obras atribuídas à oficina de Frei Carlos.....	308
Tabela 8-XII - Análise comparativa de técnica de construção pictórica da veste/ manto das Santas de tonalidades na gama dos roxos, na representação do <i>Casamento Místico de Santa Catarina</i>	314
Tabela 8-XIII - Análise comparativa de técnica de construção pictórica de vestes/ mantos dos Santos de tonalidades na gama dos castanhos.....	315
Tabela 8-XIV – Algumas variações técnicas nos tons castanhos (manto/ veste das figuras principais) presentes em obras atribuídas à oficina de Frei Carlos.....	317

Tabela 8-XV – Exemplos de cortes estratigráficos obtidos na análise de áreas de cor negra presentes em obras atribuídas à oficina de Frei Carlos.....	320
Tabela 9-I - Análise estratigráfica da amostra #VM2 (painel representando a <i>Virgem com o Menino e um anjo</i>).....	341
Tabela 9-II - Análise comparativa: os verdes na obra atribuída à oficina de Frei Carlos e ao seu seguidor.....	344
Tabela 9-III - Análise comparativa: detalhes/ pontos de luz em motivos de tonalidade amarela na obra atribuída à oficina de Frei Carlos e ao seu seguidor.....	345
Tabela 9-IV - Análise comparativa: azuis dos mantos/ vestes de figuras principais (em 1º plano) na obra atribuída ao seguidor de Frei Carlos.....	346
Tabela 9-V - análise comparativa: azul do manto/ veste da Virgem na obra atribuída à oficina de Frei Carlos e ao seu seguidor.....	347

Parte 1:

Sobre os estudos da obra atribuída à oficina de Frei Carlos

Capítulo I: Introdução

1. Introdução

1.1 Enquadramento e objetivos.....	3
1.2 Metodologia de investigação.....	6
1.3 Estrutura da tese.....	10
1.4 Referências bibliográficas.....	11

1. Introdução

1.1 Enquadramento e objetivos

No início do século XVI, os estilos e técnicas de pintura em voga em Portugal foram fortemente influenciados pelos novos movimentos artísticos provenientes da Flandres, veiculados através das intensas relações comerciais que se estabeleceram entre os dois países. Os materiais eram essencialmente importados de Bruges e Antuérpia, enquanto mestres portugueses e flamengos alternavam-se entre os dois países introduzindo em Portugal o estilo e técnica flamenga (Santos 1971).

Frei Carlos, um dos mais importantes pintores luso-flamengos, professou no Convento hieronimita de Nossa Senhora do Espinheiro, em Évora, no dia 12 de abril de 1517 (Couto 1943; Carvalho 2006). Este monge-pintor “terá dirigido a execução de uma importante encomenda do rei D. Manuel I para dotar com novos retábulos a capela-mor e as colaterais da Igreja do Espinheiro, devendo integrar-se nessa empreitada os dois painéis datados que se expõem no Museu Nacional de Arte Antiga – *Anunciação*, de 1523, e *Aparecimento de Cristo à Virgem*, de 1529 -, os quais, além de um bom número de outras pinturas, provêm deste Convento” (Carvalho 1997).

Frei Carlos e a sua Oficina de pintura neste convento produziram quase em exclusivo para casas da mesma Ordem, essencialmente no sul do país, constituindo o Mosteiro de Santa Marinha da Costa uma relevante exceção (Carvalho 2004).

Este trabalho de investigação integra o estudo material e de técnica da obra atribuída à Oficina de Frei Carlos e tem como referência o trabalho pioneiro publicado por João Couto em 1943 intitulado “A Pintura Flamenga em Évora no século XVI – Variedades e estilos na obra atribuída a Frei Carlos”. João Couto baseou-se em exames de área, nomeadamente fotografias à luz normal, rasante, ultravioleta e infravermelho e radiografias para justificar as atribuições. Este autor concluiu que as diferenças técnicas e estilísticas não mostram a evolução de apenas um artista, admitindo parcerias/colaborações na oficina do Mestre Frei Carlos. (Couto 1943)

Através da análise de resultados provenientes de documentação histórica e fotografias de infravermelho, Seabra Carvalho identificou dois tipos de desenho preparatório na obra atribuída à oficina de Frei Carlos, individualizando um outro mestre que trabalharia a seu lado e que provisoriamente designou *Mestre da Lamentação do Espinheiro* (Carvalho 1988-1993, 1998, 2006).

Mais recentemente, e como resultado de um projeto de colaboração multidisciplinar intitulado “ONFINARTS – sobre a importância da pintura flamenga na produção artística nacional no século XVI”¹ e com base nas análises das reflectografias de infravermelho realizadas no âmbito desta investigação, o referido autor distinguiu a “mão” de um outro pintor na obra atribuída a esta Oficina de pintura, devendo esta tratar-se da autoria de um seguidor, o qual terá colaborado nas representações secundárias do *Triptico do Calvário* e já de forma individualizada nos painéis representando o *S. Vicente e S. Sebastião* e a *Virgem com o Menino e um anjo*. (Carvalho 2013) Ambos os autores salientam a importância de uma análise científica por métodos químicos (Couto 1943) e físicos na resolução de questões relacionadas com atribuição e “conhecimento das formas de laboração e de organização interna desta oficina de pintura” (Carvalho 1988-1993).

Estes métodos de análise de superfície e caracterização material, são particularmente relevantes considerando a escassa informação documental existente sobre os Primitivos Flamengos e os Mestres Luso-Flamengos, à qual é ainda de acrescentar a ausência sistemática de peças assinadas ou datadas, levando a que a definição do *corpus* destes Mestres assente sobretudo em questões estilísticas.

Através da aplicação de novas metodologias e técnicas de exame e análise, este estudo pretende dar continuidade ao trabalho desenvolvido pelos referidos autores, procurando dessa forma contribuir para o conhecimento dos materiais e técnicas utilizadas nesta oficina de pintura e a sua relação os centros de produção artísticos em Portugal e na Flandres.

Este trabalho, realizado no âmbito da química aplicada ao estudo de obras de arte, envolveu naturalmente uma equipa multidisciplinar, cujas metodologias de investigação e contributo rumam, em simultâneo, em direção às questões fundamentais relacionadas com esta oficina de pintura, nomeadamente:

- Em que é que se traduz, a nível dos materiais e das técnicas de produção artística, as “variedades e estilos na obra atribuída a Frei Carlos” que têm caracterizado estilisticamente a obra deste Mestre-Pintor?
- Serão estas “variedades e estilos” o resultado de uma evolução técnica relacionada com a adaptação/ introdução a materiais e práticas de produção nacional?
- O que é que se manteve de Flamengo na atividade deste Mestre, enquanto trabalhando em Portugal, e o que nela se deve ao modo português de pintar?

¹ Projeto ONFINARTS - PTDC/EAT-HAT/115692/2009) financiado através do programa QREN-POPH-tipologia 4.1. e coparticipado pelo fundo social europeu (FSE) e o fundo nacional MCTES

- Poderemos distinguir, no imo desta oficina de pintura, processos colaborativos e/ou de parceria?

Por outro lado, dada a atribuição dos dois painéis provenientes Mosteiro de São Vicente de Fora a um seguidor de Frei Carlos (Carvalho 2013), representando um, o *S. Vicente e S. Sebastião* e o outro, a *Virgem com Menino e um anjo*, quais as divergências/pontos de contacto entre os processos técnicos e materiais na produção artística destas duas obras e o acervo atribuído à Oficina de Frei Carlos?

No decurso desta investigação foi ainda possível desenvolver um Projeto em colaboração com o departamento científico da National Gallery (Londres), intitulado *MystiCa*², e que consistiu no estudo material e técnico de uma das peças pertencentes à coleção de pintura quinhentista deste Museu, nomeadamente o painel representando o *Casamento Místico de Santa Catarina* (inv. NG5594), cuja atribuição tem sido dada, com algumas reservas, a Frei Carlos e à sua oficina de pintura.

Atendendo à oportunidade de colaboração científica internacional através deste projecto, retomaram-se algumas questões relacionadas com este painel Londrino:

- Quais os pontos de contacto/ divergência entre este painel e a obra atribuída à oficina de Frei Carlos?
- E, de acordo com as respostas à questão anterior, poderemos continuar a incluir este painel na produção artística desta oficina Eborense?

Atendendo às diversas questões supracitadas, coloca-se ainda uma última questão, a qual constitui tema central e “fio condutor” na investigação que aqui se apresenta:

- Qual o contributo das novas técnicas de microanálise de elevada sensibilidade na investigação e/ou resolução destas questões?

² Projeto desenvolvido no âmbito do projeto CHARISMA – Cultural Heritage Advanced Research Infrastructures, através da plataforma ARCHLAB (Programa de acesso transnacional a infraestruturas de investigação existentes). Este projeto contou com a colaboração das investigadoras Marika Spring e Rachel Billinge, que realizaram o estudo material e técnico do painel representando o *Casamento Místico de Santa Catarina*, pertencente à coleção do Museu da National Gallery (Londres).

1.2 Metodologia de investigação

O estudo da obra atribuída à oficina de Frei Carlos, sendo desenvolvido na área do Património (área da pintura), envolve naturalmente investigações multidisciplinares, que visam a agregação de resultados provenientes de diversas áreas das ciências exatas (ex. química, física, geologia e biologia), com a História de Arte e a Conservação e Restauro. Desta interação resultam várias perspectivas, questões e respostas, as quais conduzem frequentemente a adaptações nas metodologias de investigação e/ou da instrumentação técnica de análise, com o objetivo de se aprofundar o conhecimento da obra atribuída a um Mestre e/ou à sua oficina de pintura.

O conhecimento das técnicas de produção artística aliadas a um Mestre-pintor e/ou à sua oficina de pintura poderá dar um precioso contributo na resolução de questões relacionadas com autenticidade e/ou atribuição.

Esta investigação procura assim, aliar o conhecimento existente de fontes documentais históricas com o com os resultados de um vasto e abrangente conjunto de metodologias e técnicas de exame e análise.

A fase inicial desta investigação centrou-se na contextualização histórico-artística da obra atribuída a esta Oficina e na identificação das questões fulcrais relacionadas com as técnicas de produção artística, as quais, inclusivamente, têm inserido estilisticamente a obra deste Mestre-pintor no conjunto dos Grandes Mestres Luso-Flamengos.

Numa primeira abordagem para o estudo material e de técnica da obra atribuída a Frei Carlos consideraram-se as seguintes referências, de acordo com a contextualização histórico-artística e documentação existente:

1º - Documento da Profissão de Fé (de 12 de Abril de 1517), que atesta que viveu no convento do Espinheiro um Mestre-pintor chamado Carlos, de *Lysboa framengo* (Couto 1955);

2º- Obras datadas: *Anunciação* (datada 1523) e *Aparecimento de Cristo à Virgem* (datada 1529), ambas provenientes do Espinheiro. Estas obras constituem uma referência na procura de materiais e processos técnicos associados, os quais poderão contribuir para o entendimento do processo evolutivo do Mestre e/ou da sua oficina de pintura;

3º- Obras Provenientes do Espinheiro – e a sua relação com as obras datadas, de proveniência comum;

4º- Os pequenos formatos – maior probabilidade de se encontrar em exclusivo a “mão” do Mestre na elaboração dos pequenos painéis (tendo em conta a relação com a Proveniência), pois sabe-se que eram frequentes as colaborações ou com outros Mestres ou em trabalho oficial sobretudo na produção dos grandes painéis.

Em peças de outras proveniências (que não o Espinheiro), predelas e Trípticos, o estudo material teve sempre como referência as alíneas descritas anteriormente. Já as peças cujas proveniências são desconhecidas ou cuja atribuição tem sido considerada “duvidosa” ou não consensual entre os vários autores, o estudo material consiste numa abordagem comparativa com os materiais e práticas de execução pictórica de obras consideradas de “referência” (ex. obras datadas).

Assim, tendo em consideração os objetivos definidos em 1.1, as referências documentais existentes e a contextualização histórico-artística, o estudo de caracterização material consistiu fundamentalmente nas seguintes abordagens (ver Figura 1-1):

- Exames de área ou de superfície das pinturas através de fotografia à luz normal (fotografias gerais frente e verso, fotografias de pormenor e microfotografias com ampliações até 35X), fotografia à luz rasante (da frente e sempre que possível, do verso), fotografia de fluorescência de UV, radiografia de raios X, reflectografia de infravermelho e fotografia de infravermelho (numa fase final da investigação). Estas técnicas de examinação, ao fornecerem informação de carácter complementar, possibilitam obter informações sobre a integridade e estado de conservação das peças e sobre as técnicas de criação artística.

- Exames de ponto, envolvendo técnicas de análise complementar *in-situ* (EDXRF), técnicas microscópicas (M.O. e SEM) e de microanálise (μ -FTIR, SEM-EDS, μ -Raman, PY-GC-MS e HPLC), viabilizam a deteção dos materiais utilizados e a sua relação com as práticas de produção artística. Foi ainda possível a análise através de exame dendrocronológico, o qual fornece informação complementar sobre os suportes (datação e identificação das madeiras, deteção de tábuas comuns, informação complementar sobre a integridade dos painéis, etc).

Nestes processos de examinação, os diálogos interdisciplinares têm um papel extremamente relevante, cujo contributo de cada área de especialização poderá complementar informações, direccionar caminhos de investigação, indiciar respostas ou até mesmo pode fazer chegar a novas conclusões. Na figura 1-1, são sistematizadas as várias metodologias de exame e análise utilizadas nesta investigação. Estes procedimentos de análise são aplicados de forma complementar ao caso de estudo, interagindo de forma dinâmica na procura de respostas que visem a amplificação do conhecimento sobre as várias etapas da criação artística.

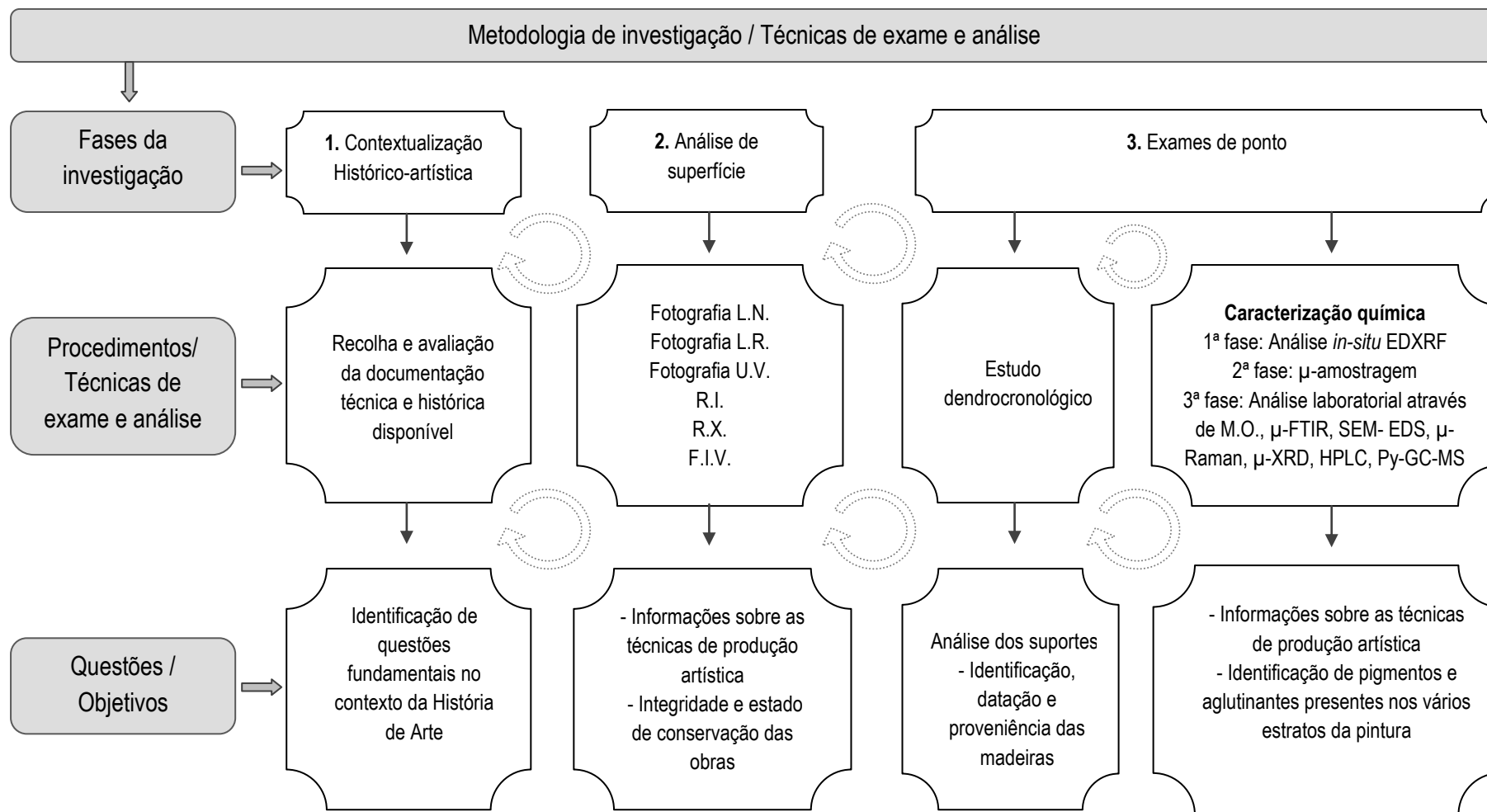


Figura 1-1 – Metodologias de investigação aplicadas ao estudo da obra atribuída à oficina de Frei Carlos.

Durante esta investigação, e tal como já foi referido anteriormente, foi possível contar com o apoio de uma equipa multidisciplinar, cujo contributo da área de investigação foi fulcral para o desenvolvimento deste trabalho. A tabela 1-I menciona os investigadores que colaboraram neste trabalho e que, de diversas formas, **prestaram valiosos contributos com os seus conhecimentos e experiências profissionais para o progresso desta investigação científica.**

Tabela 1-I – Contribuição dos vários investigadores para o presente estudo de carácter multidisciplinar.

<i>Investigador</i>	<i>Área de formação</i>	<i>Instituição</i>	<i>Tipo de colaboração</i>
<i>António Candeias</i> <i>José Mirão</i>	Química Geologia	Laboratório HERCULES	Orientação/ apoio na integração de resultados
<i>Joaquim Caetano</i>	História de arte	MNAA	
<i>José Alberto Seabra</i>	História de arte	MNAA	Contextualização Histórico- artística
<i>Cristina Dias</i> <i>Ana Manhita</i> <i>Sérgio Martins</i>	Química	Laboratório HERCULES	Análises e tratamento de dados - HPLC / Py-GC-MS
<i>Ana Claro</i>	Química	DGPC- IJF	Análises - HPLC-DAD
<i>Denis Rodrigues</i>	Química	DGPC-IJF/ Laboratório HERCULES	Análises - Py-GC-MS
<i>Maria José Oliveira</i>	Física	DGPC- IJF	Análises - μ -XRD
<i>Lília Esteves</i> <i>Alexandra Lauw</i>	Biologia Engenharia florestal	DGPC- IJF CEF-ISA-UTL	Exame dendrocronológico e identificação das espécies da madeira
<i>Rita Vaz Freire</i>	Conservação e Restauro	Universidade de Évora/ CHAIA/ Laboratório HERCULES	
<i>Luís Dias</i>	Bioquímica	Laboratório HERCULES	Análises- SEM-EDS (parcial)
<i>Ana Cardoso</i>	Engenharia de Materiais	Laboratório HERCULES	Análises - μ -FTIR (parcial)
<i>Sónia Costa</i>	Fotografia	Laboratório HERCULES	Realização de exames de área ³
<i>Luís Piorro</i>	Fotografia	DGPC- IJF	
<i>Peter Vandenabeele</i>	Química	Universidade de Ghent	μ -Raman (apoio técnico- pedagógico)
<i>Marika Spring</i> <i>Rachel Billinge</i>	Química Conservação e Restauro	National Gallery (Londres)	Projeto MystiCa ³ / integração de resultados

³ **Créditos Fotográficos:** CF¹ - Rita Vaz Freire e Sara Valadas; CF² - Sónia Costa; CF³ - Sónia Costa e Sara Valadas; CF⁴ - Luís Piorro; CF⁵ - National Gallery (Londres).

1.3 Estrutura da tese

A primeira parte desta dissertação é composta por dois capítulos: a introdução define as linhas orientadoras deste trabalho de investigação e o segundo capítulo enquadra a obra atribuída à oficina de Frei Carlos sob o ponto de vista histórico-artístico (traços biográficos e *corpus* artístico) e dos estudos científicos (desde os estudos anteriores até à problemática atual).

A 2ª parte é dedicada ao estudo material da obra atribuída à oficina de Frei Carlos, o que inclui uma primeira parte dirigida aos métodos e técnicas de análise utilizados para o efeito (capítulo III).

A discussão de resultados é exposta em várias secções (suportes, preparações, desenho subjacente, imprimadura e camadas cromáticas), cuja ordem pela qual se apresentam refletem a estrutura típica das pinturas em análise. Dentro de cada temática é, em primeiro lugar, exposta a informação sobre metodologia de investigação e técnicas de exame e análise aplicadas a questões fulcrais no entendimento dos processos de produção artística.

A última secção encontra-se dividida em duas partes, ambas centradas para uma análise comparativa nomeadamente entre a obra atribuída a Frei Carlos e:

- um seu seguidor (dois painéis provenientes de S. Vicente de Fora, que até à bem pouco tempo se encontravam atribuídos à oficina de Frei Carlos)
- um painel pertencente ao espólio da National Gallery de Londres dado ao acervo de Frei Carlos (Projeto MystiCa).

Os diversos resultados obtidos no estudo material e técnico são aqui expostos de forma a mostrar a complementaridade entre os vários exames, metodologias de investigação e a interligação entre os dados provenientes de diversas áreas do conhecimento – e o contributo que estes proporcionam no entendimento “dos processos das formas de laboração e de organização interna desta oficina de pintura” (Carvalho 1988-1993).

Referências bibliográficas

- Carvalho, J. A. S. (1988-1993). Pintura luso-flamenga em Évora no início do século XVI. O Mestre da Lamentação da Oficina do Espinheiro. *in A Cidade de Évora*. Évora, Câmara Municipal de Évora: 75-104.
- Carvalho, J. A. S. (1997). Frei Carlos. *in Francisco Henriques. Um Pintor em Évora no tempo de D. Manuel I* Lisboa e Évora.
- Carvalho, J. A. S. (1998). "Frei Carlos e o outro. Proposições sobre a pintura da Oficina do Espinheiro." *Do Mundo Antigo aos Novos Mundos. Humanismo, Classicismo e notícias dos Descobrimentos em Évora 1516-1624*.
- Carvalho, J. A. S. (2004). Dois Pintores luso-flamengos. *in Cores, Figura e Luz. Pintura Portuguesa do séc XVI na colecção do Museu Nacional de Soares dos Reis* Porto: 16-27.
- Carvalho, J. A. S. (2006). Frei Carlos pintor no Convento. *in Convento do Espinheiro, Memória e Património*: 190-231.
- Carvalho, J. A. S. (2013). O S. Vicente de Frei Carlos - estudo comparativo. *in Frei Carlos da América - Investigação e Crítica* Lisboa, DGPC: 40-55.
- Couto, J. (1943). A pintura flamenga em Évora no século XVI. Variedade de estilos e de técnicas na obra atribuída a Frei Carlos. *in Cidade de Évora*. Évora, Câmara Municipal de Évora.
- Couto, J. (1955). A oficina de Frei Carlos. *in Nova Colecção de Arte Portuguesa* Lisboa. IV.
- Santos, A. V. (1971). Pintura Luso-Flamenga. *Dicionário de Pintura Universal, Pintura Portuguesa*. E. Cor. Lisboa. III.

Capítulo II – A oficina de Frei Carlos:
enquadramentos e contributos

Capítulo II: A oficina de Frei Carlos: enquadramentos e contributos.....13

2. A oficina de Frei Carlos: enquadramentos e contributos

2.1 Frei Carlos: traços biográficos e obras atribuídas.....15

2.2 Dos estudos anteriores à problemática atual.....24

 2.2.1 João Couto in “A pintura Flamenga em Évora no século XVI - Variedades e estilos na obra atribuída a Frei Carlos”.....24

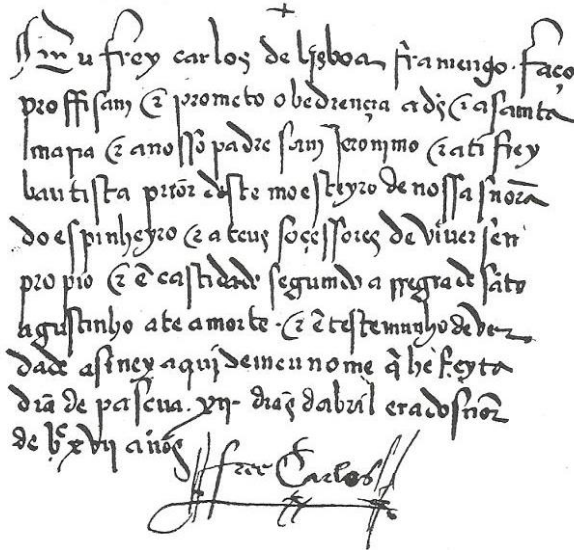
 2.2.2 Contributos / expectativas das novas metodologias e técnicas de exame e de microanálise aplicadas ao estudo de pintura de cavalete.....30

 2.2.3 Problemática atual e alguns meios de resolução.....40

2.3 Referências bibliográficas.....54

2. A oficina de Frei Carlos: enquadramentos e contributos

2.1 Frei Carlos: traços biográficos e obras atribuídas



Eu frey carlos de lisboa flamengo. fago
proffissam e prometo obediencia a d[eu] e a[s] santa
mapa e a n[osso] padre say jeronymo e a ti frey
baptista prior deste mosteyro de nossa senora
do espinheyro e a teus soccessores de viver sem
proprio e de castidade segund a regra de s[an]to
agustinho ate a morte. e de testemugho de ver
dade assey aqui de meu nome a he feyta
dia de pascoa. xxv dias d'abril era do s[en]hor
de b[e]n[e]d[i]c[t]o anno

Profissão de Frei Carlos no Convento do Espinheiro

Documento autógrafa da profissão de Fé de Frei Carlos no Convento do Espinheiro, extratado por Ramalho Ortigão (Couto 1955).

Da escassa biografia documental existente acerca de Frei Carlos apenas constam o livro de Profissões de Fé do Convento de Santa Maria do Espinheiro (Évora) e breves referências a Frei Carlos, em dois manuscritos da mesma procedência e alguns textos mais tardios, redigidos por cronistas (Pamplona 1987)

No primeiro, que assumia até há bem pouco tempo um facto biógrafo isolado¹, constam a data de entrada de Frei Carlos para este convento Hieronimita, a 12 de Abril de 1517, a sua assinatura e, segundo Reis Santos e Alberto Seabra a prova da

sua nacionalidade Flamenga que estará bem descrita pelo próprio Frei Carlos, que diz ser "... de Lisboa framengo..." (Couto 1955; Carvalho 2006).

Não existindo, no entanto, nenhuma referência à sua condição de artista, esta relação seria apenas divulgada por cronistas hieronimitas que através de uma nota (mas já com letra do século XVIII), numa cópia do documento quinhentista alusivo à Profissão de Fé, da mesma procedência, revelam que: "Este Religioso foi aquelle pintor famoso chamado Carlos que pintou os quadros do altar mór, altares do cruzeiro, Ressurreição e Xpo morto, e os quadros antigos do altar da Costa, parte dos quês estão agora na sancristia, os do Matto e outras muitas pinturas de laminas que há nesta casa do Espinheiro." (Couto 1955; Pamplona 1987; Carvalho 2013a)

Este monge-Pintor terá produzido obras para diversos mosteiros da ordem dos Jerónimos, no entanto, de entre as obras atribuídas a Frei Carlos, aquelas que provém do Mosteiro de Santa Maria do Espinheiro representam a maioria da sua produção artística (ver a tabela 2-1 e as Figuras no final da secção 2.2 - o *corpus* em análise).

¹Recentemente o historiador de arte José Alberto Seabra terá tido acesso a um documento alusivo ao falecimento de Frei Carlos (ver a descrição na página 18).

A sua atividade artística está seguramente identificada nos anos que compreendem as duas obras datadas que lhe são atribuídas, designadamente entre 1523 e 1529. Trata-se de dois painéis de grandes dimensões, um representando a *Anunciação*, datada de 1523 e o outro, a *Aparição de Cristo à Virgem*, datada de 1529 (Figura 2-1 a) e b), respetivamente), ambas provenientes deste Mosteiro Eborense.

Fazem ainda parte deste núcleo Eborense o *Bom Pastor* (Figura 2-1 c)); a *Assunção da Virgem*, a *Ascensão de Cristo* e a *Ressurreição de Cristo* (Figura 2-2); a *Natividade*, a *Verónica* e a *Lamentação*² (Figura 2-3). (Freire 1922; Figueiredo 1924; Santos 1940; Couto 1943; Espanca 1947; Couto 1955; Carvalho 1988-1993; Carvalho 2013a)

Um excerto do texto do cronista João Baptista de Castro e que data do ano 1741, dado a conhecer ao público por intermédio dos investigadores da história de arte (Carvalho 2006), inventaria o património artístico do Convento do Espinheiro, atestando a procedência de algumas das obras dadas a Frei Carlos: "(...) na capela-mor "primitiva" havia "uma pintura de Carlos"; a capela de Santa Eustóquia, renovada em 1719, "tinha antigamente pinturas de Carlos"; na sacristia da igreja havia "um altar com painel da Anunciação, de Carlos", que era "dos melhores"; no refeitório conventual, "entre as duas janelas grandes que ficam sobre a mesa travessa", estava "uma pintura de Carlos com as imagens de Nossa Senhora do Espinheiro, nosso Santo Padre S. Jerónimo e Santo Agostinho"; numa sala "por baixo do ante-coro" achava-se "um quadro da Ascensão pintado por Carlos"; e por fim, na chamada Casa dos Ferros, a peça digna de maior encómio: "junto da grande janela de grandes ferros tem um Altar de pedra e uma pintura do Nascimento feita por Carlos, que na estimação dos doutos nesta arte excede as pinturas de Apeles, Ticiano e Rafael e de todos os romanos modernos."(Carvalho 2006).

Algumas destas obras, por questões de afinidades no tema, traduzem uma parte do espólio dado a Frei Carlos, com proveniência no Mosteiro hieronimita onde terá professado em 1517. No entanto, adicionando às alterações estruturais que as capelas do Espinheiro sofreram ao longo dos séculos, os efeitos da extinção das ordens religiosas³ (Pereira 1947; Espanca 1957; Borges

² No painel representando a *Lamentação*, o historiador de arte José Alberto Seabra identificou um outro Mestre que terá colaborado com Frei Carlos na execução do mesmo e coloca a hipótese, por afinidades no tema, de se tratar do painel do "...Xpo morto..." de que nos dá notícia a nota setecentista na cópia de um manuscrito de Profissões no Espinheiro. [Carvalho, J. A. S. (1988-1993). Pintura luso-flamenga em Évora no início do século XVI. O Mestre da Lamentação da Oficina do Espinheiro. A Cidade de Évora. Évora, Câmara Municipal de Évora: 75-104]

³ Um dos efeitos da extinção das ordens religiosas, em 1834, é que terá originado grande parte da descontextualização do Património Artístico móvel (estando também associado atos desde o vandalismo, ausência ou insuficiência de elementos de inventariação, até aos procedimentos de armazenamento das obras), o que terá contribuído para questões da historiografia relacionadas com autenticidade/ atribuição/ percursos artísticos. Note-se ainda que, a ausência de obras datadas nesta época (era incomum no período quinhentista os Mestres assinarem as obras) dita os "debates" relacionados com a autoria das mesmas.

2003), torna-se difícil fazer corresponder "...o acervo retabular atribuído a Frei Carlos com a distribuição original de cada uma dessas pinturas pelos altares, quinhentistas, do mosteiro." (Carvalho 2006).

Ainda a propósito da obra proveniente do Espinheiro, dada a Frei Carlos, João Couto faz menção a um manuscrito existente na Biblioteca Pública de Viseu, revelado por Garcia Teixeira e publicado por Adriano de Gusmão: "Nele se descrevem as munificências de D. Manuel no Mosteiro do Espinheiro, cuja *Senhora* era da sua muito especial devoção. Assim, oferecera a essa imagem e à de seu *filho Santíssimo* duas coroas de precioso valor do primeiro ouro que recebeu da Índia, as quais, depois de 1559, foram desfeitas, revertendo o seu preço em obras no templo. (...) Mandou também o mesmo Rey fazer seu retábulo à Capella Mor, e colaterais, com pinturas do insigne Fr. Carlos, Monge professo deste Mosteyro..."(Couto 1955)

Esse documento revela não só a importância do Mosteiro do Espinheiro para o Rei D. Manuel I, devoto de nossa Senhora do Espinheiro (Atanásio 1984), como também atesta o valor artístico do professo Frei Carlos.

Já com alguma incerteza⁴, os painéis representando o *S. Brás*, o *S. Cristóvão*, a *Profissão de Santa Paula* e de Santa Eustáquia, e duas predelas representando uma, o *Casamento Místico de Santa Catarina* e a outra, as *Três Santas* (Figura 2-4), poderão ter sido também produto do seu isolamento conventual, onde terá professado.(Freire 1922; Figueiredo 1924; Santos 1940; Couto 1943; Couto 1955; Carvalho 1988-1993; Carvalho 2013a)

Já a referência aos "...quadros antigos do altar da Costa..." (Couto 1955; Carvalho 2013a) "... remete para o mais bem documentado núcleo de pinturas de Frei Carlos fora do Espinheiro." (Carvalho 2013a). Data de 1528 a passagem do Mosteiro de Santa Marinha da Costa (Guimarães) da ordem dos Agostinhos para os Jerónimos, sendo que, os seus primeiros administradores hieronimitas provêm do Mosteiro de Santa Maria do Espinheiro. Esta data insere-se no período da atividade artística de Frei Carlos no Espinheiro, o qual terá produzido, em paralelo, para outros conventos da mesma ordem, o que parece ter incluído, naturalmente, o Mosteiro de Santa Marinha da Costa após passagem para ordem dos Jerónimos. (Carvalho 2013a)

Uma referência documental (embora já setecentista) atesta a autoria e temática das obras que se encontravam no Mosteiro vimaranense: "Está ornado de primorosos quadros em os quatro ângulos, dous dos quais foram da Sanchristia velha, hum do descimento da Cruz, do Senhor, e outro em que estão pintados S. Martinho, S. Vicente e S. Sebastião obra do nosso famoso Frey

⁴ Esta parece ser uma das consequências diretas da extinção das ordens religiosas, em 1834, que terá originado a dispersão dos bens artísticos e mobiliários.

Carlos, feita no anno de 1534, como consta do Quadro do Descimento (...)”(Carvalho 1996; Carvalho 2013a).

Esta referência dá-nos conta da existência de um painel, também dado a Frei Carlos, representando o *S. Martinho, S. Vicente e Sebastião*, e que está perfeitamente identificado, encontrando-se atualmente exposto no Museu Alberto Sampaio (Guimarães). (Carvalho 1996)

Este documento revela ainda a existência de um painel com o tema da Descida da Cruz, o qual terá ainda chegado às mãos do pintor August Roquemont, segundo indicações do conde Raczynski, e consta que estava assinado e datado 1535 (Santos 1940). No entanto, esta obra insere-se no agrupamento de obras perdidas dadas ao acervo artístico de Frei Carlos, do qual constam ainda (Santos 1940):

- *A Virgem do Espinheiro* que, segundo documentação setecentista do cronista João Baptista de Castro, se encontrava no refeitório conventual do Espinheiro;
- *S. Jerónimo e Santo Agostinho*;
- *A Virgem, o Menino, Santa Madalena e S. Jerónimo, vestido de cardeal*;
- Um *Retrato de frei João de Chaves*, pertencente ao Mosteiro de Santa Marinha da Costa;
- Um *Retrato de D. Duarte*, filho natural de D. João III, pintado no convento de Santa Marinha da Costa, entre 1521 e 1543, e enviado pelo Infante a sua mãe, D. Isabel Moniz, aia da rainha D. Leonor.

Fazem também parte do espólio dado a Frei Carlos dois painéis provenientes do Convento dos Lóios (S. Bento de Xabregas?), um representando o *Santo António e o Menino* e outro o *São Francisco recebendo os Estigmas* (Figura 2-5), os quais se encontram expostos no Museu Nacional de Arte Antiga. Já da Quinta da Palmeira (que era administrada pelo Mosteiro de Belém, também pertencente à ordem dos Jerónimos) é-lhe atribuído o *Tríptico do Calvário* (Couto 1955) (Figura 2-5), da antiga coleção Ernesto Vilhena e que o Estado Português terá adquirido para o mesmo museu em 1990 (Bastos 2013).

Também expostos no Museu Nacional de Arte Antiga, e integrando a obra atribuída a Frei Carlos, encontram-se a *Virgem dos Figos com Cristo Abençoado* no verso (Proveniente do Mosteiro de Santa Maria de Belém⁵) e um *Ecce Homo* (proveniência desconhecida) (Figura 2-6).

⁵ Acerca da origem primeira dos dois painéis provenientes do Mosteiro de Santa Maria de Belém, um representando a *Virgem dos Figos* tendo no verso *Cristo Abençoado* e o outro, a *Virgem do Leite* (pertencente ao espólio do MNAA), José Alberto Seabra esclarece: “As duas pinturinhas do Museu de Lisboa são provenientes do Mosteiro de Santa Maria de Belém, mas sabe-se que têm a sua origem no” Convento do Espinheiro, de onde foram levadas por Frei António de Campos, monge eborense que se transferiu para a casa de Belém sendo aí eleito prior em 1690.” [Carvalho, J. A. S. (2006). *Frei Carlos pintor no Convento. Convento do Espinheiro, Memória e Património*. SPPTH: 216]

Este último, recente aquisição do referido museu (em 2006), pertencia à coleção O'Neill. (Carvalho 2006; Bastos 2013)

Duas obras, uma representando *S. Vicente e S. Sebastião* e a outra, a *Virgem com o Menino e um anjo* (Figura 2-7), provenientes do Paço arquiépiscopal de S. Vicente de Fora e que tinham sido dadas, embora com algumas reservas, ao acervo de Frei Carlos (Couto 1943), são hoje consideradas obra de um seu seguidor (Carvalho 1996, 2013b).

Já fora do território Nacional, Luciano Freire atribui a Frei Carlos um painel que se encontra na National Gallery (Londres) e que pertenceu à coleção «Sir» Herbert Cook, representado o *Casamento Místico de Santa Catarina* (Figura 2-7). (Figueiredo 1924)

Já mais recentemente, José Alberto Seabra dá-nos ainda notícia de uma pintura, uma representação de *S. Vicente* (pertencente ao Metropolitan Museum of Art, em Nova Iorque), e “embora não tenha analisado diretamente a obra...”(Carvalho 2004), parece-lhe incontestável a sua atribuição. Numa nota na referida publicação, intitulada “Frei Carlos da América” menciona, de forma emblemática, como obteve acesso à imagem do referido painel: “... É que o meu conhecimento da obra vem, afinal, de uma simples e quase errática navegação pela internet... Seria demasiada presunção classificar como inédita uma imagem hoje facilmente acessível, em segundos, a milhões de seres humanos.”(Carvalho 2004). Estas observações são confirmadas pelo mesmo autor quando este painel entra nas galerias do Museu Nacional de Arte Antiga, já no final de 2012, sendo a atribuição reforçada e divulgada através de exposição e catálogo de título homólogo àquela publicação que nos deu notícia do referido painel. (Carvalho 2004, 2013b)

São ainda atribuídos a Frei Carlos dois painéis com o tema da *Virgem do Leite*, um pertencente à coleção do Museu Nacional de Arte Antiga (proveniente do Mosteiro de Santa Maria de Belém) e o outro encontra-se exposto no Museu Nacional Soares dos Reis, não existindo qualquer referência à sua origem (coleção particular).

Também os painéis representando o *S. Jerónimo* (Museu do Caramulo - Fundação Abel e João de Lacerda, proveniência desconhecida) e a *Adoração dos Reis Magos* (exposto no Museu da Guarda, proveniente da Igreja de Açor) estão atribuídos a Frei Carlos.(Bastos 2013)

Dado o acervo atribuído a Frei Carlos e, adicionando à sua escassa biografia documental⁶ o período compreendido entre as duas obras datadas, até quando este Monge-Pintor terá exercido a sua atividade artística?

José de Figueiredo dá-nos notícia de ter consultado um manuscrito do Século XVI, pertencente ao sr. conde de Arrochela, onde terá verificado que, em 1553 Frei Carlos já teria falecido, encontrando-se enterrado no Mosteiro (Figueiredo 1924). No entanto, tal afirmação viria a ser contestada por Luiz Reis Santos, cujos argumentos assentam na deteção de uma emenda dos algarismos das datas, "... não merecendo, por isso, inteira confiança." (Santos 1940).

Mais recentemente, José Alberto Seabra deu notícia da descoberta de um documento (Carvalho 2013a), anterior àquele que se encontrava na posse do Sr. Conde, e que viria em auxílio das dúvidas de Luiz Reis Santos quanto à veracidade do manuscrito divulgado por José de Figueiredo. José Alberto Seabra divulga então que, "...corria o ano de 1540 (o documento não indica mês nem dia), que relata: «Item. Acordaram hos padres todos juntos em capitulo que ho fato todo e dinheiro que ficou de *freycalrros* e assy as partes de Antonio de frorença que ficaram de frey afonso- ho castellano as quais o padre frey agostynho sendo prior emprestou ao padre frey Gaspar de Lisboa todo venha pera esta casa por que tem a casa delle neçesydade». Como afirma Manuel Branco, que descobriu o documento, «não se conhecendo qualquer outro Carlos que tenha professado no Espinheiro ate estes anos e não sendo o nome nada vulgar entre nós (...) e sendo norma da Ordem que os bens que se encontravam na cela dos monges no momento da sua morte revertiam para o mosteiro que os consumia em missas por alma do falecido (sendo vendidos aos outros frades), é lícito pôr a hipótese de este ser o Frei Carlos, pintor».» (Carvalho 2013a) Este autor, conclui assim que Frei Carlos deverá ter falecido no ano de 1540.

Quanto à sua personalidade artística, Luiz Reis Santos, conclui que "... Frei Carlos é um «arcaizante» diretamente inspirado pelas tradições da pintura flamenga do séc. XV." (Santos 1940) e que este Mestre-Pintor "(...) reflecte, a um tempo, no estilo e no processo, as tendências das escolas setentrionais, de Bruges e de Antuérpia, o carácter e a doçura do temperamento português." (...) Estranho ao influxo das escolas italianas, e por isso sem quaisquer afinidades nesse ponto com um Jan Gossart ou um Van Orley, Frei Carlos, também contemporâneo destes pintores, inspira-se de tal modo na arte de Hans Memling e de Gérard David, de Albert Bouts e de Quentin Metsys, que o espírito e a factura dos seus painéis parece procederem directamente

⁶ Documento autógrafa da Profissão de Fé - 12 de Abril de 1517.

dos artistas de Bruges e de Antuérpia. Por outro lado a herança dos miniaturistas do Norte, que aliás se fêz sentir igualmente nas primeiras fases daqueles dois «italianizantes», revela-se através de toda a obra conhecida de Frei Carlos e particularmente nas tábuas de menores dimensões, como por exemplo no *Casamento Místico de Santa Catarina*, da colecção Cook.” (Santos 1940).

Também a famosa frase da Rainha da Bélgica ao deparar-se com a obra de Frei Carlos, aquando de uma visita ao Museu das Janelas Verdes: «...é um Memling mais humano...», “tem muito de justo” segundo José de Figueiredo (Figueiredo 1924).

A sua arte aspira notoriamente influências da pintura flamenga do século XV (Freire 1922; Figueiredo 1924; Santos 1940; Couto 1943; Smith 1968; Serrão 1992; Caetano 2011; Carvalho 2013a), ao que tudo indica, atestadas pelo documento autógrafo da Profissão de Fé, onde o próprio Frei Carlos se proclama “... de Lisboa framengo...”(Couto 1955).

Mas então, qual o percurso histórico-artístico de Frei Carlos que, segundo José Alberto Seabra, “...antes de ser monge, já era pintor...”(Carvalho 2006)?

Analisemos, em primeiro lugar e, muito brevemente, o contexto nacional do apogeu da Pintura Luso-Flamenga embora, com algumas reservas, dado que “Não é fácil abordar a pintura quinhentista portuguesa, pelo conhecimento dos seus autores, de tal forma é exígua a informação biográfica que possuímos...”(Caetano 1998).

Ainda nos finais do século XV, a pintura Portuguesa terá recebido uma forte influência Flamenga, marcada pela importação de obras Flamengas para Portugal (de que o retábulo da Sé de Évora constitui um dos mais edificadores exemplos) e marcada quer pela aprendizagem de pintores Portugueses na Flandres, quer de pintores Flamengos que por cá se radicaram, alimentando o gosto pela pintura Flamenga. (Caetano 2011)

Um dos episódios ainda iniciais e, possivelmente, impulsionadores pelo “gosto Flamengo”, estará relacionado com a vinda a Portugal, em 1428, de um dos maiores Mestres Flamengos de todos os tempos, Jan van Eyck (Rodrigues 1995), o qual terá tido a missão de executar o retrato de D. Isabel, filha do Rei D. João I. Também ainda antes de 1500, o bispo D. Afonso de Portugal terá encomendado para a Sé de Évora o enorme retábulo Flamengo da *Vida Virgem*. Já nos inícios do Séc. XVI, o nome Eduardo, o *Português*, inscrito na corporação de S. Lucas de Antuérpia (1508), dá-nos conta da nacionalidade deste mestre, discípulo de Metsys (1504), sendo-lhe atribuídos cerca de 25 obras em território nacional, “...divididas entre a colaboração com Metsys, réplicas do mestre e obras originais, nenhuma porém documentada, e sem muito entre si além da percepção da influência do grande pintor de Antuérpia.” (Caetano 2011).

Estes breves testemunhos aqui apresentados constituem exemplo figurativo da ascendência de uma corrente estética Flamenga, que terá tido o seu auge na primeira metade do século XVI com a vinda de Mestres Flamengos para Portugal ditando os fundamentos, da designada Pintura Luso-Flamenga.

Francisco Henriques, pintor régio de D. Manuel e figura central neste movimento artístico, estaria, entre 1508 e 1512, a executar o retábulo flamengo para o Convento de S. Francisco (Évora). (Caetano 2011) Também lhe é atribuído o retábulo do altar-mor da Sé de Viseu, "...devendo esta ter sido a primeira grande empreitada de Henriques e da sua oficina em Portugal, o que tem uma real importância no contexto da influência da pintura flamenga sobre a portuguesa que marca o período de D. Manuel." (Caetano 1998)

Num contexto nacional marcado pelo "gosto flamengo" e intensificado pelas relações diplomáticas e trocas comerciais entre Portugal e a Flandres, Francisco Henriques, referenciado como "... o melhor oficial de pintura que naquele tempo havia..." (Caetano 1998), terá regressado à Flandres em 1512 - "...levando consigo na Nau Santa Cruz, onze quintais de pimenta, que o rei lhe mandou dar da Casa da Índia, talvez para trocar por materiais de pintura necessários à sua actividade."(Caetano 1998) E "(...) Neste contexto Francisco Henriques surge com uma importância excepcional na pintura portuguesa do início do século XVI, como o exemplo, melhor documentado e mais claro, do processo de flamenguisação da pintura portuguesa, um processo que teve obviamente várias vias, quer pela aprendizagem de pintores portugueses na Flandres, de que estão documentados os casos de um Simão Portugalois e de um Eduardo português, discípulos de Metsys, quer pela importação massiva de pintura flamenga para o nosso país, de que o retábulo de Évora, o de Metsys para a Madre de Deus, o político de Celas e dezenas e dezenas de trípticos e painéis ainda existentes são prova, quer ainda pela influência da gravura, e, claro, pela presença de muitos mestres flamengos entre nós, não só pintores, como entalhadores, escultores e de quase todas as artes." (Caetano 1998).

Segundo a historiografia, uníssona nesta hipótese, é aqui que entra o "episódio" de Frei Carlos (e no mesmo rol, possivelmente também o Mestre da Lourinhã) - Francisco Henriques poderia ter sido perfeitamente o intermediário responsável pela vinda de Frei Carlos para Portugal, aquando do seu regresso à Flandres em 1512. (Caetano 1998)

A presença de Frei Carlos em território Luso é-nos dada através do documento autógrafo da Profissão de Fé (Mosteiro de Santa Maria do Espinheiro, Évora), indicando a data do seu isolamento conventual a 12 de Abril de 1517 (embora este processo fosse ainda antecedido por um ano de canónico noviciado), e onde consta que Frei Carlos era "... de Lisboa framengo...". Este documento dá-nos ainda uma outra indicação, a existência de uma procedência

intermediária, designadamente a cidade de Lisboa, curiosamente o mesmo local onde Francisco Henriques⁷ terá exercido a sua atividade artística.

Possivelmente ainda neste contexto, são sugeridos possíveis contactos entre os três grandes mestres Luso-Flamengos, Francisco Henriques, Frei Carlos e o Mestre da Lourinhã⁸. (Santos 1943; Pamplona 1987; Pereira, 1997, 2001; Batoréo, 2004; Carvalho 1998, 2011)

No entanto, mesmo não sendo conhecidos os contornos da atividade artística de Frei Carlos desde os Países Baixos (Flandres) até ao seu isolamento Conventual em território Nacional, este Mestre-Pintor parece ter tido, pelo menos neste último destino conhecido, dois fatores a seu favor: o da personalidade artística marcadamente flamenga numa época em que predominava o “gosto” Flamengo e a proteção e edificação⁹, sob mecenato do rei D Manuel, dos conventos hieronimitas, num dos quais este terá Professorado.

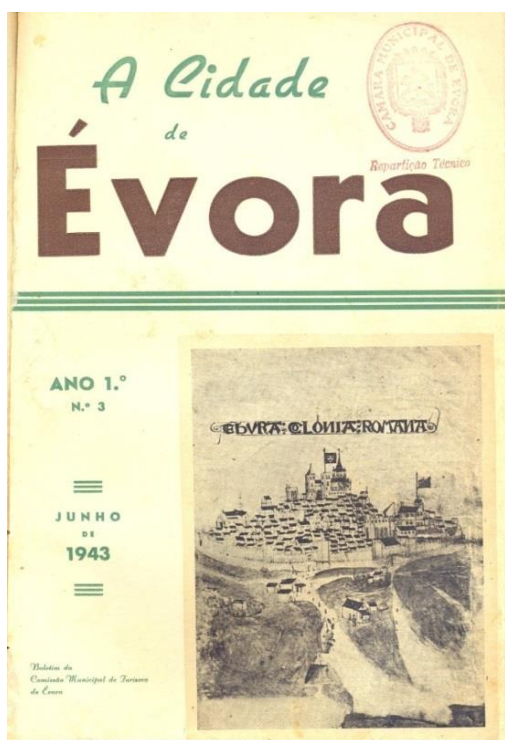
⁷ Note-se que também que este Mestre Luso-Flamengo era também cunhado de Jorge Afonso, este último também pintor régio e examinador de todas as obras de pintura do reino. Estas e outras ligações familiares e laborais terão originado diversas colaborações artísticas, que se propagaram ao longo de mais uma geração de artistas (como p.e. as associações de Gregório Lopes, Cristóvão de Figueiredo e Garcia Fernandes) o que revela “... como entre os artistas mais próximos da corte de Manuel se criou uma oligarquia mesteiral que repartia entre si encomendas e benesses régias e como, alguns dos melhores artistas vindos de fora do país, foram por ela assimilados. Mas mostra também, o que tem a máxima importância no contexto artístico português dos primeiros decénios do século XVI, como entre os principais pintores se estabeleceram ligações de parceria, de aprendizagem e de um contacto continuado que acabaram por tecer uma teia de múltiplas influências, circulação de oficiais e aprendizes, colaborações em obras diversas e, no fundo, homogeneizar soluções formais e técnicas, dando há pintura nacional um carácter fortemente unitário, com o qual a crítica ainda hoje tem dificuldade em lidar, sucedendo-se as interrogações acerca da atribuição de muitos conjuntos e obras fundamentais da nossa pintura da época.” [Caetano, J. O. (1998). O melhor oficial de pintura que naquele tempo havia. O Tempo De Vasco Da Gama. Difel. Lisboa, CNCDP-Expo 98: 333 –345].

⁸ José Alberto Seabra, com base na análise do desenho subjacente, identifica no painel do *S. Jerónimo no Deserto*, atribuído ao Mestre da Lourinhã, um desenho subjacente com características similares àquelas apresentadas no painel de S. Francisco recebendo os Estigmas (atribuído à oficina de Frei Carlos), indicando que o painel com a representação de S. Jerónimo “... merece aprofundamento crítico e investigativo, inclusive na perspectiva de se indicarem eventuais contactos entre estes dois mestres Luso-Flamengos.” [Carvalho, J. A. S. (2011). Dois Mestres Luso-Flamengos: Mestre da Lourinhã e Frei Carlos. Primitivos Portugueses 1450-1550 – O Século de Nuno Gonçalves. MNAA and IMC. Lisboa: 156-173].

⁹ Os monges de S. Jerónimo receberam muitas atenções por parte do Rei D. Manuel (tendo continuado pelo menos até ao reinado seguinte, de D. João III) e, neste contexto, consta que o que o Rei pede ao Papa a construção de “doze conventos, o que é concedido por Breve de Alexandre VI, de 13 de Setembro de 1501...” [Atanásio, M. M. (1984). Questões em aberto. A arte do manuelino: mecenas, influências, espaço. Lisboa, Editorial presença. 19: 139-141]. Embora este pedido não tenha sido completamente concretizado, as ampliações e doações dos mosteiros já existentes sob mecenato do Rei, tecem o teor da proteção Real à Ordem de S. Jerónimo.

2.2 Dos estudos anteriores à problemática atual

2.2.1 João Couto in “A pintura Flamenga em Évora no século XVI - Variedades e estilos na obra atribuída a Frei Carlos”



João Couto deu-nos a conhecer uma nova perspetiva sobre a obra atribuída a Frei Carlos, através de uma icónica publicação na revista “A cidade de Évora”, cujo título *A pintura Flamenga em Évora no século XVI - Variedades e estilos na obra atribuída a Frei Carlos* (Couto 1943), traduz essa visão inovadora.

João Couto refere-se ao tema que iri expor como um “caso muito particular, um caso de investigação” contando para isso com uma equipa, sua parceira no Museu das Janelas Verdes, que incluía o pintor e restaurador Abel de Moura, a físico-química e radiologista que dirigia o laboratório (discípula do Dr. Manuel Valadares) Olívia Trigo de Sousa e o

fotógrafo do Museu Mário Novais.

O trabalho de investigação desenvolvido pela equipa do Laboratório das Janelas Verdes pretende esclarecer acerca dos “processos empregados pelo pintor na execução das suas obras e a qualidade das matérias nelas empregadas” através da obtenção de fotografias directas de pormenor, fotografias à luz razante, microfotografias, macrofotografias, radiografias, exame ou fotografias dos quadros iluminados pelos raios ultra-violetas e infra-vermelhos.” (Couto 1943)

Este autor baseia-se assim na execução de diversos exames de área para justificar as atribuições citando que este trabalho de investigação irá possibilitar assim o conhecimento “âcêrca do processo e da matéria empregada pelo pintor.” (Couto 1943) E considera ainda que **“se as divergências que se verificam são acentuadas, podemos supor que na execução das obras houve colaboração de vários.”** (Couto 1943)

Este autor, coloca três questões fundamentais consideradas como o ponto de partida nas suas investigações:

1. Trata-se da rápida evolução de um mestre?
2. Será resultado da obra de um mestre com os seus colaboradores?
3. Trata-se da obra de vários Mestres, ou de um Mestre e seus Oficiais, trabalhando numa ou em diferentes oficinas, mas animados por uma ideia comum?

João Couto identifica a obra como sendo resultado mais provável da 3ª hipótese acima citada, justificando que o espaço de tempo entre obras datadas é mínimo (1523-1529) e por outro lado “certos painéis apresentam-se tão uniformes na factura que ali mal se pode admitir trabalho de colaboração”, pelo que não lhe parecem aceitar respostas afirmativas às duas primeiras perguntas. No entanto, o autor considera que tais relações fazem parte do domínio da crítica da arte, campo no qual o autor pretende excluir o propósito da sua comunicação dando ênfase, por outro lado, ao trabalho de investigação conduzido no Laboratório das Janelas Verdes.

Da revisão bibliográfica dos vários autores que falam sobre Frei Carlos, nomeadamente Taborda, Raczynsky, K. Justi, Emílio Bertaux, José de Figueiredo, Luciano Freire, Vergílio Correia, Maria José de Mendonça, Luís Reis Santos, João Couto salienta alguns traços biográficos deste monge-pintor e características estilísticas da sua obra, equiparável à técnica dos mais ilustres pintores da escola de Bruges.

Apresenta também uma lista de pinturas dada a Frei Carlos “sem grandes divergências e discussões”(Couto 1943):

- *O Bom Pastor, a Anunciação* (datada 1523), *a Ascensão de Cristo, a Assunção da Virgem, a Aparição de Cristo à Virgem* (datada 1529), *a Ressurreição, a Natividade e a Verónica*, provenientes do Mosteiro de Santa Maria do Espinheiro (Évora) (Figuras 2-1, 2-2 e 2-3);
- *S. Francisco recebendo os Estigmas e Santo António e o Menino*, provenientes do Convento dos Loios (Évora) (Figura 2-5);
- *S. Vicente, S. Martinho e S. Sebastião*, proveniente de Santa Marinha da Costa (Guimarães);
- *A Virgem dos Figos com Cristo Abençoado no verso e a Virgem do Leite*, provenientes do Mosteiro de Belém (Lisboa) (Figura 2-6);
- *S. Sebastião e S. Vicente e a Virgem com o Menino e um anjo*, proveniente de S. Vicente de Fora (Figura 2-7);

- A *Virgem com o Menino* (MNSR), *S. Jerónimo* (MNSR), *S. Cristóvão*, *S. Brás*, *Profissão de Santa Paula*, *Casamento Místico de Santa Catarina* (coleção Cook), duas predelas uma representando o *Casamento Místico de Santa Catarina* e a outra as *Três Santas*, de proveniências desconhecidas (Figuras 2-4 e 2-7).

Do agrupamento das obras supracitas, provenientes de vários locais, atribuídas ao pincel do mesmo artista, João Couto salienta que “É indiscutível que todos êles se aproximam por certo ar de família que lhes dá uma aparente unidade, e é a base tentadora para uma comum atribuição. Entretanto em tôda esta vasta galeria de painéis notam-se caracteres que os afastam, e difícil é ter a pretensão de dizer **se se trata de obras de pintores diversos, ou de maneiras diferentes na obra do mesmo pintor.**” (Couto 1943)

Este autor justifica ainda a possibilidade de colaboração de vários artistas com base na estrutura de aprendizagem e exercício do ofício de um pintor de início do século XVI, em que pintar obedecia a certas regras resultantes de uma aprendizagem, a qual tinham de seguir meticulosamente. Posto isto, compreende-se que a utilização de técnicas diversas reflete a obediência de estilos ou processos diferentes de aprendizagem e que implica a existência de colaborações de vários artistas numa mesma obra.

Com base nos exames de área efetuados pela sua equipa do Museu das Janelas Verdes, João Couto verifica a existência de vários núcleos de pintura com características diversas (Couto 1943):

1º núcleo¹⁰:

“...constituído por aquelas obras, tratadas tecnicamente, por processos próprios dos pintores flamengos,...” (Couto 1943)

Aparecimento de Cristo à Virgem (datada 1529, Espinheiro)

Bom Pastor ou S. João Baptista (Espinheiro)

Virgem do Leite

Virgem com o menino e dois anjos (tem no reverso *Cristo Abençoado*) (Mosteiro de Belém)

Virgem com o menino (MNSR)

¹⁰ A este agrupamento, João Couto acrescenta posteriormente, o *Tríptico do Calvário*, “cujos caracteres são aproximados daqueles que deixámos descritos” [Couto, J. (1955). *A oficina de Frei Carlos*. Nova Coleção de Arte Portuguesa. Artis. Lisboa. IV].

2º núcleo:

“No 2º núcleo o ar de família repete-se, embora haja diferenças acentuadas no estilo, na matéria e no processo de trabalho.” (Couto 1943)

“...embora as tintas estejam ainda dissolvidas num aglutinante à base de têmpera...”

Assunção da Virgem

Ascensão de Cristo

Entre o 1º e o 2º núcleo:

“Suponho que esta pintura podia resultar da colaboração de um Mestre com émulos ou discípulos.” (Couto 1943)

Ressurreição

3º núcleo:

“dois quadros muito belos do agrupamento dado a Frei Carlos” (Couto 1943) (1º núcleo?)

“Estas pinturas de sóbrio tratamento e mais monocromas aproximam-se, no que diz respeito à qualidade da matéria, mas não no estilo, das pinturas do grupo inicial e afastam-se da Ressurreição.” (Couto 1943)

“Ao contrário, porém, daquele primeiro grupo o tratamento é diverso, a matéria é menos homogénia e as pinceladas são bem visíveis.” (Couto 1943)

“O processo deste pintor tem carácter próprio em comparação com o das outras obras.” (Couto 1943)

S. Francisco Recebendo os Estigmas

Santo António e o Menino

4º núcleo:

S. Vicente, S. Martinho e S. Sebastião

Anunciação

E conclui, estabelecendo a hipótese: “...- **existência de vários pintores, portadores de vários processos de trabalhar, na Oficina do Convento do Espinheiro, que segundo parece era também centro exportador de pinturas para outros conventos da Ordem.**” (Couto 1943)

Este trabalho desenvolvido por João Couto e pela sua equipa das Janelas Verdes, inovador sob o ponto de vista da aplicação de técnicas de examinação de natureza física como meio de resposta a questões levantadas no âmbito da historiografia, traça, a par de outros trabalhos desenvolvidos no período de 1890-1965 (Candeias and Carvalho 2013), as origens do atual Laboratório José de Figueiredo (DGPC-LJF).

A este propósito, João Couto justifica os trabalhos desenvolvidos neste âmbito, referindo que “nada impedia que se procurasse trazer para a sua solução, ou quando muito para o seu esclarecimento, uma série dados de ordem objectiva que no nosso Laboratório eram fáceis de obter, e que viriam em auxílio dos meios visuais ou de pura dedução até agora utilizados.” (Couto 1943)

Assim, numa época em que se introduzia em Portugal uma nova vertente das ciências exatas, a par do que acontecia na Europa e noutras partes do mundo, é de destacar o recurso do exame radiográfico para o estudo das obras de arte¹¹ (Hours- Miedan 1957).

Novos dados viriam a ser introduzidos, já na década de 90, pelo historiador de arte José Alberto Seabra, o qual elabora uma revisão crítica autoral fundamentada pelo confronto de resultados provenientes de documentação histórica e fotografias de infravermelho, individualizando um outro mestre que trabalharia a seu lado e que provisoriamente designou *Mestre da Lamentação do Espinheiro* (Carvalho 1988-1993, 1998, 2006).

Mais recentemente, e como resultado de um projeto de colaboração multidisciplinar¹² intitulado “ONFINARTS – sobre a importância da pintura flamenga na produção artística nacional no século XVI”¹³ foi possível a cobertura total de cerca de 160 pinturas quinhentistas pertencentes ao acervo do Museu Nacional de Arte Antiga e do Museu de Évora por meio de exame reflectográfico (câmara Osíris). Alguns destes resultados viriam a ser divulgados no catálogo intitulado “Primitivos Portugueses 1450-1550 - o Século de Nuno Gonçalves” (Caetano 2011; Candeias 2011; Carvalho 2011), assinalando a exposição comemorativa do centenário da primeira apresentação ao público dos *Painéis de S. Vicente*, contudo, refletem o início de um longo percurso de análises interpretativas e comparativas.

¹¹ Note-se que os raios-X foram apenas descobertos em 1895 pelo físico alemão Roentgen e que apenas em 1914 seriam realizados os primeiros ensaios em pinturas de cavalete (na universidade de Munique), tendo-se generalizado o seu uso já nas décadas de 20-30, nomeadamente em grandes museus a nível mundial (p.e museu do Louvre, em 1926). [Hours- Miedan, M. (1957). *A la recherche de l'invisible. A la découverte de la peinture par les méthodes physiques*. Paris, Arts et métiers graphiques: 46-88]

¹² Laboratório HERCULES (Évora), Museu Nacional de Arte Antiga, Museu de Évora, DGPC-Laboratório José de Figueiredo, Univerisdade de Ghent (Bélgica. colaboração com o Professor Peter Vandenabeele)

¹³ Projeto ONFINARTS - PTDC/EAT-HAT/115692/2009) financiado através do programa QREN-POPH-tipologia 4.1. e co-participado pelo fundo social europeu (FSE) e o fundo nacional MCTES

Neste sentido, José Alberto Seabra, um dos autores que mais se tem ocupado sobre a obra de Frei Carlos, introduziria, mais tarde, um “fator- chave” sobre esta temática. Apresentando e comparando as reflectografias obtidas na análise da obra atribuída à oficina de Frei Carlos, este autor, viria, através desta colaboração científica, a discriminar um seguidor de Frei Carlos (Carvalho 2013b), identificando-o nos dois painéis provenientes de S. Vicente de Fora, designadamente os painéis representando um, o *S. Vicente e S. Sebastião* e o outro, a *Virgem com o Menino e um anjo*, justificando também a sua participação, ainda que sumária e secundária, no *Tríptico do Calvário*.

As investigações científicas sobre a obra de Frei Carlos culminam assim com as análises efetuadas primeiro por João Couto, que nos deu a conhecer uma nova perspetiva sobre a obra atribuída a Frei Carlos com base em exames físicos (Couto 1943), e mais tarde por José Alberto Seabra e Joaquim Oliveira Caetano (Carvalho 1988-1993, 1998, 2006; Caetano 2011; Carvalho 2011, 2013b), que se debruçaram sobre as características do desenho subjacente.

No entanto, ficou até agora, por explorar as características materiais da obra atribuída à Oficina de Frei Carlos sendo que, os investigadores que mais se ocuparam sobre a obra de Frei Carlos salientam a importância de complementar essas análises com exames químicos. A este respeito João Couto refere que “Só o exame químico dos materiais usados pelo pintor, quer dos pigmentos, quer das emulsões, nos podia fazer chegar a resultados concludentes”(Couto 1943). Neste sentido, e a par do desenvolvimento exponencial de novas metodologias e técnicas de exame e análise, espera-se que uma análise científica por métodos químicos (Couto 1943) e físicos possa contribuir significativamente para o “conhecimento das formas de laboração e de organização interna desta oficina de pintura” (Carvalho 1988-1993).

2.2.2 Contributos / expectativas das novas metodologias e técnicas de exame e de microanálise aplicadas ao estudo de pintura de cavalete

Em paralelo com o crescente interesse pelo estudo e salvaguarda do Património Artístico, e em particular, pelo conhecimento dos materiais que integram as obras de arte e das técnicas de produção artística, desenvolveram-se técnicas de análise altamente sofisticadas e que se enquadram em dois tipos de exames de análise: **exames de área e exames de ponto**.

A primeira categoria agrupa os métodos de natureza física, de análise não-destrutiva, e que consistem no uso de diversos tipos de radiação eletromagnética da qual resultam diversos tipos de imagem de um mesmo objeto artístico. É nesta categoria que se inserem as investigações documentadas até agora sobre a obra atribuída à oficina de Frei Carlos, constituindo exemplo a fotografia à luz visível, rasante, ultravioleta e infravermelha, a reflectografia de infravermelho e a radiografia de raio-X.

No âmbito deste agrupamento, é de salientar os avanços da ciência que, a par da implementação de uma nova Era digital, tem permitido o desenvolvimento de sistemas digitais com aplicações direcionadas para o estudo das obras de arte. Em paralelo, a transição gradual de equipamentos analógicos para sistemas digitais introduz diversas vantagens, geralmente associadas a uma maior sensibilidade instrumental e capacidade de resolução aliados a uma maior rapidez não só na aquisição da imagem como também na revelação da mesma.

Em Portugal, esta transição é marcada desde a edificação de uma unidade integrada de conservação e restauro em 1940, pioneira a nível internacional - Museu das Janelas Verdes, passando por diversas renovações desta unidade ao nível de infraestruturas e de gestão de recursos¹⁴, até à mais recente parceria desta unidade, atualmente Laboratório José de Figueiredo (DGPC-LJF), com o Laboratório Hercules (Universidade de Évora). Mediante protocolos, parcerias e projetos de investigação, estas unidades e outros centros de investigação/ infraestruturas académicas (p.e. Universidade Nova de Lisboa, LNEC) têm

¹⁴ Em 1965, esta unidade integrada deu origem ao Instituto José de Figueiredo (IJF). Mais tarde, nomeadamente em 2000, o IJF terá ganho mais autonomia em termos de actividade e gestão, o que proporcionou a renovação da sua infra-estrutura analítica, traduzida pela aquisição de equipamentos de alta tecnologia para a realização de exames de área (ex. câmaras fotográficas de alta resolução e de uma câmara multi-espectral) e de ponto (ex. espectrómetro de fluorescência de raios X, cromatógrafo gasoso e cromatógrafo líquido). [Candeias, A. and G. Carvalho (2013). Considerações sobre o estudo de Pintura. A experiência do Laboratório José de Figueiredo. As preparações na Pintura Portuguesa Séculos XV e XVI. F. d. L. d. U. d. Lisboa. Museu Nacional de Arte Antiga, Lisboa, Portugal, PPP Séculos XV & XVI: 16-20.]

colocado ao dispor de entidades estatais e académicas os recursos existentes para estudos do Património artístico.

Um destes exemplos remonta à criação do Laboratório Hercules (em 2009) que, ao adquirir instrumentação de alta tecnologia, como é exemplo o equipamento de reflectografia de infravermelhos (Osiris), propulsionou novas investigações aliadas ao estudo do desenho subjacente da pintura quinhentista nacional/ Luso-Flamenga/ Flamenga¹⁵.

Este novo sistema de reflectografia de infravermelhos (câmara Osiris) tem permitido uma nova abordagem ao estudo da pintura de cavalete, substituindo naturalmente, mediante as parcerias científicas anteriormente mencionadas, a câmara de vídeo com tubo *vidicon* adquirida pelo Laboratório José de Figueiredo (no início deste século) e que terá marcado numerosas investigações científicas desta instituição de referência nacional e internacional (Ribeiro and Santa Maria 1999; Mesquita e Carmo and Mendonca 2001; Henriques, Sousa et al. 2004; Mesquita e Carmo and Sousa 2006; Lorena, Mendes et al. 2008/2009).

Contudo, nos primeiros tempos da reflectografia de infravermelhos era utilizada uma câmara de vídeo com tubo *vidicon* (Van Asperen de Boer 1970) em que um material alvo fotosensível transformava os sinais electromagnéticos colectados pela lente numa imagem eléctrica que era então reproduzida num monitor de televisão, sendo essa imagem posteriormente fotografada e reproduzida em suporte de papel. Este processo proporcionava a cobertura de pequenas áreas da pintura (aproximadamente 25 - 50 mm²) pelo que a sua cobertura total significava a aquisição de centenas/milhares de reflectogramas que teriam posteriormente de ser rigorosamente agrupados e assemblados. Tal processo revelava-se contudo moroso e, como tal, também limitativo na quantidade de informação gerada, dificultando o uso generalizado desta técnica de examinação.

¹⁵ Alguns dos projetos em curso ou de término recente, desenvolvidos mediante parcerias científicas entre o Laboratório HERCULES e instituições estatais (p.e. MNAA, LJF) e académicas (p.e. Universidade Católica Portuguesa):

- Projeto ONFINARTS - PTDC/EAT-HAT/115692/2009) financiado através do programa QREN-POPH-tipologia 4.1. e coparticipado pelo fundo social europeu (FSE) e o fundo nacional MCTES
- Lorena, M. (2012). Pintura Flamenga em Portugal - Os retábulos de Metsys, Morisson e Ancede; estudo técnico e material. Évora, Universidade de Évora. Tese de Doutoramento em História de Arte.
- Joaquim Caetano (2013). Jorge Afonso: uma interrogação essencial na pintura primitiva portuguesa. Évora, Universidade de Évora. Tese de Doutoramento em História de Arte;
- José Mendes (2013). A obra de Nuno Gonçalves - Estudo técnico. Porto, Universidade Católica Portuguesa-Faculdade de letras. Tese de Doutoramento em Conservação e Restauro.
- Barbara Maia (em curso). Vasco Fernandes: do Mito à Realidade Material. Estudo técnico e conservativo das camadas pictóricas. Porto, Universidade Católica Portuguesa. Tese de Doutoramento em Conservação e Restauro;
- Rita Vaz Freire (em curso). Francisco de Campos - Matéria e Arte, Évora, Universidade de Évora. Tese de Doutoramento em História de Arte.

A mais recente introdução de detectores de infravermelhos de alta resolução, baseados em matrizes bidimensionais de sensores (FPA - “*focal plane arrays*”) colocados no plano focal de um sistema de imagem veio alterar esta situação (van der Weerd, Heeren et al. 2001; Faries 2005). Por outro lado, o aprimoramento dos sistemas de detecção (sensores compostos por materiais semicondutores, como InGaAs no caso do equipamento Osiris, e que são sensíveis à radiação infravermelha) permite a captação de áreas muito superiores àquelas permitidas pelas câmaras de vídeo com tubo *vidicon*. Tal evolução, significou vantagens ao nível do tempo necessário para fazer a cobertura reflectográfica total de uma pintura e melhorias na definição e resolução das imagens. O equipamento Osiris, que é baseado nestes sistemas, possibilita assim a aquisição de imagens de elevada resolução (1:1), com dimensões de 3600 cm² ou a aquisição completa de uma pintura com dimensões superiores em resoluções ligeiramente inferiores. (Candeias 2011) Por outro lado, contrariamente ao sistema convencional que exigia um processo intermediário de fotografar e revelar as imagens obtidas na câmara em suporte de papel, no novo sistema FPA (câmara Osiris) os mosaicos são revelados e assemblados também via digital.

Também na área da radiografia se verificaram avanços tecnológicos significativos. O desenvolvimento de sistemas com maior portabilidade (ampolas de raios X de menores dimensões e peso e um digitalizador portátil), viria a viabilizar extensas campanhas radiográficas *in-situ*, permitindo um uso mais generalizado associado a um diagnóstico mais completo das obras de arte, constituindo exemplo o estudo técnico e material do Retábulo da Sé do Funchal¹⁶. O digitalizador permite fazer a revelação das películas radiográficas (cobrindo áreas de 45x45 cm²) em formato digital. Este processo de revelação e reutilização, embora signifique um compasso de espera de cerca de 30 minutos para a revelação de um total de 5 películas radiográficas, significa uma enorme economia nos recursos financeiros disponíveis.

No entanto, ainda nos primórdios da radiografia de raios-X as películas radiográficas teriam de ser invariavelmente reveladas via analógica, o que acarretava custos acrescidos pela utilização das películas radiográficas. A primeira aplicação desta técnica de ao estudo de obras de arte em Portugal, deve-se à iniciativa, já no início da década de 20¹⁷, do conservador e pintor do Museu das Janelas Verdes (actual Laboratório José de Figueiredo) Carlos Bonvalot, e mais tarde pelos médicos radiologistas Roberto de Carvalho e Pedro Vitorino. No entanto, um uso

¹⁶ Projeto ONFINARTS - PTDC/EAT-HAT/115692/2009) financiado através do programa QREN-POPH-tipologia 4.1. e coparticipado pelo fundo social europeu (FSE) e o fundo nacional MCTES

¹⁷ Note-se que a primeira radiografia de uma pintura consta de 1896 e os primeiros grandes Museus europeus (Museu do Louvre e National Gallery) viriam a adquirir equipamento especializado também nas décadas de 20 e 30, o que coloca o Museu das Janelas numa posição pioneira também ao nível internacional, tal como referido anteriormente. [Cruz, A. J. (1994). Do certo ao incerto: o estudo laboratorial e os materiais do políptico de S. Vicente. Nuno Gonçalves: Novos Documentos. Estudo da Pintura Portuguesa do século XV: 41-45]

sistematizado desta técnica para o exame de obras de arte ficaria marcado pela aquisição, pelo museu das janelas verdes, de equipamento de radiografia de raios-X (em 1936), sendo os *painéis de S. Vicente* atribuídos a Nuno Gonçalves um dos primeiros testemunhos desta aplicação (Cruz 1994; Cabral 1995; Cruz 1995).

Este método, viria assim a revolucionar o estudo das obras de arte, constituindo exemplo integrante o estudo pioneiro de João Couto sobre a obra atribuída a Frei Carlos (Couto 1943).

Os exemplos aqui mencionados revelam algumas das fases de evolução dos métodos de exame e análise onde a portabilidade, sensibilidade e capacidade de resolução dos sistemas instrumentais¹⁸ são fatores determinantes para fazer ao face ao crescente interesse pelos estudos e salvaguarda do Património artístico.

Os exames de área, constituindo a primeira abordagem científica no estudo de uma obra de arte representam, um completo e complexo guia informativo aliado à forma como o objeto é exposto à radiação eletromagnética gerada pelos diferentes sistemas instrumentais de análise existentes. Um uso complementar das técnicas de análise anteriormente descritas tem viabilizado p.e.:

- o diagnóstico do estado de conservação das obras de arte (p.e. combinando fotografia à luz normal, U.V. e radiografia de raios-X),
- deteção do desenho subjacente (fotografia de infravermelhos, reflectografia de infravermelhos),
- informações acerca da estrutura interna dos objetos (p.e. pintura sobre madeira, revelando a estrutura do suporte e modos de ensablagem das tábuas, utilizando radiografia de raios X),
- o estudo técnico da obra e material da obra (desde o confronto p.e. da fotografia à luz normal e rasante, até à deteção do desenho subjacente, e à resposta dos materiais aos raios X revelando a extensão e forma de aplicação de alguns pigmentos).

De salientar também, neste processo de análise e interpretação (e em qualquer abordagem de exame de obras de arte!), a importância do confronto direto ou indireto com o objeto ou com a sua imagem à luz visível, respetivamente.

¹⁸ Note-se também, nestas duas últimas décadas, o que impacto que as tecnologias 3D têm tido neste contexto, inclusivamente com aplicações em museologia e na área da Conservação e Restauro (p.e. museus virtuais)

Os **exames de ponto** utilizam essencialmente métodos/fenómenos químicos e físicos que visam a caracterização material da obra possibilitando o conhecimento dos materiais que eram utilizados pelos artistas (p.e. pigmentos e aglutinantes) e em muitos casos a proveniência dos mesmos.

A história dos pigmentos e a cronologia da sua utilização habitual (Feller, Baer et al. 1986; Gettens, Fitzhugh et al. 1993; Riederer, Schweppe et al. 1997; Winter, Fitzhugh et al. 2007), proporciona uma das vias de abordagem ao estudo das obras de arte. Embora muitos pigmentos sejam utilizados desde a Antiguidade, muitos outros há que só o foram durante um certo período de tempo mais ou menos bem definido. A identificação de pigmentos nestas circunstâncias numa pintura a respeito da qual se pretende apurar a data em que foi executada, sobretudo quando é grande o intervalo de tempo correspondente à incerteza, é por vezes suficiente para esclarecer alguns problemas de autenticidade/ atribuição.

No entanto, esta via - a de identificação dos materiais, representa apenas uma ínfima parte no estudo da obra atribuída a um artista e/ou a uma oficina de pintura. Neste sentido, o próprio estudo material representa apenas uma parcela nesta via de abordagem, onde um estudo interdisciplinar envolvendo diversas áreas de investigação (p.e. química, física, biologia, história de arte, conservação e restauro,...) é crucial na procura de especificidades técnicas/ materiais aliadas a determinado artista e/ou oficina e, procurando simultaneamente definir características estilísticas e técnicas que caracterizam a sua personalidade artística.

A este propósito, Carlos Bonvalot faz, talvez, uma das melhores definições de estilo e técnica de pintura, já alguma vez documentadas: "D'entre os vários aspetos porque pode ser encarada uma obra em pintura, há dois que podem classificar-se de valiosos para a sua identificação: os elementos de ordem artística e os conhecimentos de oficina.

A parte propriamente artística, particularmente delicada, é constituída pelo arranjo multiforme de linhas e côres, disposta diferentemente por cada artista, por uma necessidade creadora e subjectiva formando o estilo do Mestre.

Por técnica da pintura entende-se não só os meios materiais de que o artista dispõe, mas também um pouco, a maneira como este se serve d'eles - quer seja por influência da oficina, quer seja por temperamento do artista. Duma maneira geral, compreende os elementos que podem ser estudados e revelados por meios científicos."

Assim, se compreende também o fundamento da aplicabilidade das ciências exactas no estudo de pintura, em particular, sendo que, sobretudo a partir dos anos 20, assiste-se a uma exponencial evolução nos métodos instrumentais de análise face ao crescente interesse pelo estudo e salvaguarda do Património.

O desenvolvimento destes métodos de examinação, a par de uma maior frequência de aplicabilidade ao estudo de obras de arte, teve também um profundo impacto nas áreas das ciências humanas e, se ainda na década de 80, segundo dizia Carlos Bonvalot “Passados cinquenta anos desde as primeiras aplicações de análises laboratoriais ao exame dos “Primitivos Portugueses” constata-se que os resultados obtidos e as potencialidades destes processos pouco sensibilizaram os historiadores de Arte nacional.”, hoje, mesmo verificando-se ainda alguma resistência, não resta qualquer dúvida sobre as potencialidades dos métodos científicos na examinação de obras de arte.

A 1ª via de abordagem ao estudo de uma obra de arte deverá incidir, tanto quanto possível, na primeira categoria, possibilitando, tal como descrito anteriormente, significativas informações relativas ao estado de conservação das obras e algumas indicações relativas à técnica de execução e à extensão de alguns materiais pictóricos utilizados para o efeito.

A 2ª via de análise, é direcionada para os exames de ponto, sendo a forma como é processada depende das interrogações subjacentes à prática da mesma e dos métodos instrumentais disponíveis para o efeito.

Os exames de ponto podem ser realizados através de **análise *in-situ***, ou seja, o equipamento (que é portátil) efetua análise pontual, não-destrutiva, em vários locais da peça de arte, sendo que, atualmente também já se encontram disponíveis sistemas que permitem efetuar análise elementar de toda a superfície da pintura através de mapeamentos elementares combinados. São exemplos a espectrometria de fluorescência de raios X, colorimetria e a micro-difracção de raios X.

A espectroscopia de fluorescência de raios X (XRF) é uma das técnicas mais recorrentes no estudo de materiais de interesse artístico-cultural, sendo que a sua utilização relaciona-se essencialmente com três fatores:

- É uma técnica de análise não-destrutiva, possibilitando a análise de objetos únicos e de grande valor histórico-artístico;
- Adequa-se à instrumentação portátil, possibilitando a análise *in-situ* de obras de difícil locomoção, por serem frágeis ou de grandes dimensões
- É uma técnica de análise elementar, que permite uma primeira análise química dos materiais que compõem os objetos artísticos.

No entanto, esta técnica exigia, inicialmente, que fosse recolhida uma quantidade significativa de amostra, sendo esta posteriormente homogeneizada e reduzida a uma geometria padrão. Com o desenvolvimento de sistema confocal eliminou-se a necessidade de amostragem e embora não se tenha resolvido o problema da “não-portabilidade” do sistema, possibilitou

inúmeras aplicações na área de Património (Stolow, Hanlan et al. 1969; Claes, Van Grieken et al. 1997; Gil, Carvalho et al. 2007; Gil, Carvalho et al. 2008b).

Estes procedimentos, embora possíveis de compatibilidade com a ausência de amostragem, são incompatíveis com as geometrias irregulares dos objetos de arqueologia e arte e com o facto de estes objetos serem muitas vezes impossíveis de transportar até ao laboratório (devido às suas dimensões, fragilidade, estado de conservação, etc).

Estes problemas foram resolvidos com o desenvolvimento de equipamentos portáteis, nomeadamente através do espectrómetro de fluorescência de raios X por dispersão de energia (EDXRF). No entanto, a portabilidade do sistema não foi imediata, foi antes o resultado de uma evolução tecnológica e o pleno aproveitamento das potencialidades do FRX como método não destrutivo foi alcançado quando detetores a semicondutores entraram em uso comum. Em função da sua estrutura compacta foi possível construir sistemas portáteis para realizar análises *in-situ* e, assim, o emprego da fluorescência X pôde ser estendido à análise de qualquer tipo de objeto, independentemente das suas dimensões, viabilizando diversas aplicações a estudos materiais de obras de arte (Moioli and Seccaroni 2000; Neelmeijer, Brissaud et al. 2000; Cesareo, Castellano et al. 2004; Karydas 2007; Gianoncelli, Castaing et al. 2008; Gil, Carvalho et al. 2008a; Križnar, Muñoz et al. 2008; Grieten and Casadio 2010; Manso, Valadas et al. 2010; Pessanha, Carvalho et al. 2010; Pessanha, Madeira et al. 2014).

Apesar desta técnica de análise se poder adequar à instrumentação portátil para análise não-destrutiva *in-situ* e de possibilitar a análise multielementar num curto espaço de tempo, existem limitações que estão inerentes a este método de exame e análise, nomeadamente:

- Não-deteção de elementos de número atómico inferior ao fósforo ($Z < 15$);
- É uma técnica elementar que possibilita a deteção de elementos químicos mas não de compostos ou moléculas dos quais fazem parte;
- Devido à atenuação que os raios X sofrem ao atravessar os materiais em estudo, a informação é limitada às camadas mais superficiais do objeto (até várias dezenas de micron). Assim, é necessário considerar o efeito de matriz, ou seja, a intensidade da radiação fluorescente emitida por cada elemento é determinada não só pela sua concentração mas também pela atenuação que a matriz exerce sobre esse elemento químico;
- O limite de deteção está dependente das características do espectrómetro nomeadamente do detector (eficiência, resolução energética, etc), do espectro de energias e da intensidade da radiação gerada pelo tubo de raios X (ânodo, potencial de excitação, intensidade de corrente, etc). (García 2008)

As variantes da técnica de EDXRF mais utilizadas no estudo de bens culturais, incluem a Fluorescência de raios X por reflexão total (TXRF) (Claes, Van Grieken et al. 1997), possuindo vantagens como quantidades diminutas de amostras (da ordem de 5µl) e menores valores de limites de detecção em relação à EDXRF convencional; e a microfluorescência de raios X (µ-XRF) (Trentelman, Bouchard et al. 2010), sendo a única a fornecer informações sobre a distribuição elementar na amostra.

É de destacar a particular eficácia do espectrómetro de fluorescência de raios X para efetuar uma rápida e eficiente seleção preliminar dos materiais utilizados pelos artistas. No entanto, para um conhecimento das técnicas de produção artísticas este tipo de análise, elementar no seu fundamento, oferece significativos obstáculos e como tal, as informações geradas deverão ser confrontadas e complementadas com recurso a outras técnicas de análise.

Este complemento é geralmente efetuado com recurso a **equipamentos que incorporam os laboratórios das áreas científicas** como p.e. microscopia eletrónica de varrimento acoplada com espectro de energia dispersiva de raios X (SEM-EDS), micro-difracção de raios X µ-XRD, micro-espectroscopia de infra-vermelho com transformada de Fourier (µ-FTIR), micro-Raman (µ-Raman), cromatografia gasosa (p.e. Py-GC-MS), cromatografia líquida de elevada performance (HPLC). Neste caso, ou são as obras de arte que “viajam” até aos laboratórios¹⁹, ou, na maioria dos casos, são recolhidas amostras (geralmente com áreas inferiores a 1 mm²) para o estudo material da obra. (Gómez González 1994; Clarke and Eberhardt 2002; Stuart 2007; Egido and Calderón 2008; Pinna, Galeotti et al. 2009)

Os métodos micro-invasivos, relacionados com a recolha de micro-amostras, representam um tema sensível nos estudos ligados ao Património, compreendendo-se que terá de existir um compromisso sério relacionado com a preservação dos objetos em estudo. Para que este processo, embora micro-invasivo mas ainda assim invasivo, justifique a intrusão, é necessário, tanto o quanto possível, um confronto prévio dos vários exames de área, excluído o mais possível intervenções e garantindo, o mais possível, que os micro-fragmentos de pintura sejam representativos ao ponto de permitirem o conhecimento da paleta do artista e a forma como esta era utilizada, viabilizando o conhecimento da técnica de pintura.

Neste ponto há que salientar o pioneiro e icónico trabalho desenvolvido por Plesters e Gettens na década de 50 (Plesters 1956) que viria a revolucionar o estudo das obras de arte. Trata-se da introdução de uma metodologia micro-invasiva - onde micro-amostras são recolhidas de diversas

¹⁹ Apenas em alguns casos é possível realizar uma análise não-invasiva e não-destrutiva, como p.e. µ-Raman e SEM-EDS, sendo que o último poderá oferecer limitações relacionadas com as dimensões do objecto que terá de ser inserido na câmara do respectivo equipamento.

áreas representativas da pintura²⁰ - e montadas numa resina de forma a expor a secção transversal da amostra. Desta forma, é exposta a estratigrafia da respetiva área da pintura, revelando os vários estratos que a compõem (estratigrafia), os grãos dos pigmentos e/ou lacas e/ou glaciais que delas fazem parte, sendo ainda possível, por observação ao M.O. tomar nota da espessura destes estratos, das dimensões dos grãos de pigmentos, da sua cor, granulometria e morfologia e identificar as misturas pictóricas presentes em cada um dos estratos de pintura. Esta publicação deu-nos também a conhecer aquele, que viria a caracterizar os primórdios das análises químicas laboratoriais, a análise microquímica. Este método, ainda utilizado nos dias de hoje (embora de forma menos recorrente), consiste essencialmente em três etapas, todas elas envolvendo observações à lupa binocular e/ou ao microscópio ótico:

- 1º - Separação mecânica de um fragmento do estrato de pintura a analisar;
- 2º - Adição de um reagente apropriado, seletivo para identificação de determinado pigmento ou cátion (daí também a corrente designação deste método como marcha de catiões);
- 3º - Observação da reação química produzida pela adição do reagente ao fragmento de pintura contendo as espécies químicas a identificar.

Os avanços da ciência, aliados à evolução das técnicas instrumentais de microanálise, sobretudo ao nível de *setup* analítico, viriam a introduzir novas abordagens ao estudo das obras de arte, possibilitando efectuar análises multi-elementares, estruturais e análises qualitativas e semi-quantitativas/ quantitativas com limites de deteção na ordem dos ppm. Também a portabilidade dos instrumentos analíticos para análise elementar/ multi-elementar e estrutural *in-situ*, até aos avanços mais recentes na área de imagiologia (até 3D), tem permitido uma abordagem cada vez mais não-invasiva ao estudo do nosso Património artístico.

Actualmente, verifica-se também um crescente acesso a instrumentação analítica sofisticada para informações mais específicas - como p.e. ICP-MS (análise de isótopos), através de parcerias / colaborações com centros de investigação cujas infraestruturas analíticas são direccionadas para o estudo de obras de arte, ou através de plataformas de acesso a tempo de utilização de infraestruturas, como p.e. os sincrotrões (p.e. *Soleil*, ANKA synchrotron), ou a projetos europeus de acesso transnacional a museus e/ou centros de investigação com acesso a instrumentação científica e dotados de grande historial no que toca ao conhecimento das obras de arte (p.e. plataforma ARCHLAB - CHARISMA).

Embora alguns métodos, em geral, pareçam ser mais apropriados do que outros para a identificação dos pigmentos, não há um único método para a identificação e caracterização

²⁰ embora tenha sido estendida a sua aplicação a outras áreas como a escultura, tapeçarias, etc

destes materiais sendo importante a utilização de diversas técnicas que possam fornecer informação complementar. Conforme o caso, de acordo com os objetivos, os recursos e a informação pretendida, deverão ser pesadas as vantagens e as limitações dos diferentes métodos disponíveis, de forma a se poder fazer a escolha mais adequada em cada situação.

A exponencial evolução tecnológica no que toca ao aprimoramento / especialização de técnicas de instrumentação direcionadas para o estudo do Património artístico, e que gera, ao mesmo ritmo, conteúdos científicos que daí advêm, torna também árdua a constante tarefa da atualização de conhecimentos e de instrumentação capaz de fazer face às exigências do “mercado”. Se isto já se fez sentir no passado, ainda mais acentuado é nos dias de hoje, o que nos leva a encarar humildemente os progressos científicos e as consequências naturais da evolução das técnicas a eles associadas e, tal como me transmitiu sabiamente a então responsável pelo laboratório científico do Laboratório José de Figueiredo, Eng^a Isabel Ribeiro, trata-se de fazer o melhor que sabemos e conseguimos no contexto em que estamos, no entanto, sem a garantia que sejamos rapidamente ultrapassados por “novas abordagens científicas”.

Mas não significa isto assumir positivamente a natural evolução da investigação científica?

É neste contexto que são aqui apresentados e discutidos os resultados obtidos no estudo da obra atribuída à oficina de Frei Carlos, resultado também de colaborações interdisciplinares entre o Laboratório HERCULES, o Laboratório José de Figueiredo, o Museu Nacional de Arte Antiga e o Museu de Évora, permitindo acessos diversos não só ao nível dos equipamentos disponíveis, mas sobretudo, e fator determinante, ao nível da transmissão/herança de conhecimentos. E é na confluência destes fatores que se procura dar resposta a questões/ problemáticas aliadas a esta oficina de pintura.

2.2.3 Problemática atual e alguns meios de resolução

São escassas as fontes documentais conhecidas relativas a Frei Carlos e à sua obra, fazendo apenas parte integrante o documento autógrafo da Profissão de Fé (12 de Abril de 1517); algumas referências cronistas setecentistas que relacionam Frei Carlos com as pinturas produzidas no Espinheiro e noutros conventos da mesma ordem hieronimita (atestando a sua personalidade artística enquanto monge professo); e uma referência documental alusiva à data do falecimento do referido pintor (1540), revelada recentemente pelo historiador de Arte José Alberto Seabra (Carvalho 2013a).

Algumas referências setecentistas indicam a localizações de alguns painéis dados à autoria de Frei Carlos por capelas ou dependências do Mosteiro de Santa Maria do Espinheiro, no entanto, dadas as alterações estruturais que estas capelas sofreram ao longo dos séculos torna-se difícil, atualmente, estabelecer tais correspondências. Por outro lado, os referidos documentos dão-nos conta de algumas obras atribuídas à mão deste monge-Pintor cujas temáticas não encontraram atualmente correspondência física, integrando assim o conjunto de “obras perdidas”.

Este terá sido um dos efeitos mais diretos da extinção das ordens religiosas, em 1834 - o da **dispersão dos bens artísticos conventuais** - o que terá tido repercussões na identificação das proveniências de grande número painéis quinhentistas que integram hoje o acervo museológico nacional.

Túlio Espanca, numa nota publicada no livro intitulado “O Património artístico do concelho de Évora” (Espanca 1957), dá-nos indicação que em 1836, o inventariante do Governo, Dr. António Nunes de Carvalho, inventariou 77 painéis provenientes do Mosteiro de Santa Maria do Espinheiro (31 em tábua e 46 em tela). Já numa publicação anterior sobre o Mosteiro de Nossa Senhora do Espinheiro, o mesmo autor descreve as consequências da extinção das ordens religiosas sobre o Património artístico (descendo p.e. atos de vandalismo e roubo), incluindo os escassos esforços aliados à inventariação e armazenamento das obras de arte (Espanca 1947).

Aliados à descontextualização retabular de grande número de painéis quinhentistas produzidos no período manuelino-joanino (e de que o acervo dado a Frei Carlos constitui exemplo), ao anonimato destas obras (note-se que era muito raro, nesta época, os artistas assinarem as obras) e às escassas fontes documentais, surgem algumas das questões fundamentais no âmbito da história de arte relacionadas com autoria, possíveis colaborações entre Mestres e suas relações com os grandes centros de produção artística nacional e internacional. Os avanços na área da história de arte têm aliado às fontes documentais, características de ordem estilística e técnica, no entanto, nas últimas décadas, os avanços da ciência nesta área têm

introduzido novos dados técnicos e materiais, contribuindo com algumas revisões críticas autorais, como constitui exemplo a recente atribuição dos dois painéis provenientes de S. Vicente de Fora a um seguidor de Frei Carlos, tal como referido anteriormente.

Uma outra problemática associada à obra atribuída à oficina de Frei Carlos diz respeito à **heterogeneidade da obra** a si atribuída, em parte resultante do estado de conservação dos painéis - o que tem levantado alguns problemas na análise estilística e técnica dos mesmos - e, por outro lado, pelas características estilísticas e técnicas aliadas à produção em contexto oficial/ possíveis colaborações e pelas características heterogêneas da obra transmitidas pela análise do desenho subjacente.

No que diz respeito ao **estado de conservação das obras**, Luciano Freire dá-nos a conhecer, através de relatório técnico que viria a ser divulgado já em época posterior na revista portuguesa *Conservar Património* (Freire 2007), o estado de conservação de alguns painéis atribuídos a Frei Carlos e os tratamentos de restauro efetuados, muitos dos quais envolveram a remoção dos repintes antigos. A título de exemplo, sobre a intervenção efetuada no painel representando o *Bom Pastor*, Luciano Freire refere que este painel “Achava-se imensamente prejudicado, este formosíssimo quadro, com os vernizes em camadas irregulares que lhe tinham aplicado, - Uma selvageria! - e que amarelecera desigualmente. O mal retocado do pavimento completava o péssimo efeito de conjunto. Tudo se remediou da maneira mais satisfatória a meu ver”. (Freire 2007) No entanto, no referido relatório, são frequentes críticas mais intensas acerca do estado de conservação de outras obras da mesma autoria, como é o caso do painel da *Ressurreição de Cristo* que, segundo este autor, o seu estado era “desolador”, e “Além de velado por uma rançosa camada de óleos ordinários, tinha a tinta a deslocar-se em muitos pontos, tendo mesmo já caído em muitos outros, de relativa importância, sem que isso preocupasse a quem cumpria mais diretamente velar pela conservação dessa relíquia artística...” (Freire 2007).

Temos ainda um outro exemplo elucidativo da influência do estado de conservação de alguns painéis na análise dos mesmos. Trata-se da publicação de João Couto na revista *Ocidente* (Couto 1963) em que este, a propósito das conclusões obtidas na análise das duas obras datadas (Couto 1943), designadamente a *Anunciação*, datada de 1523 e a *Aparição de Cristo à Virgem*, datada de 1529, redige uma secção direcionada para as “afirmações para corrigir” (Couto 1963), indicando que não considerou a “...maldade dos repintadores que conspurcaram a pintura, alterando-lhe o carácter.”(Couto 1963). Esta perceção, decorrente do acompanhamento de uma intervenção que estava a decorrer no Museu das Janelas Verdes, pelo então chefe da oficina de restauro, Abel de Moura, permitiu a João Couto concluir que o painel da *Anunciação*

“... foi pintado na mais pura técnica flamenga...” e, afinal, não dista tecnicamente do painel representando a *Aparição de Cristo à Virgem*.

Assim, as informações relativas ao estado de conservação de alguns painéis atribuídos à oficina de Frei Carlos evidenciam a extensão dos desgastes e dos repintes (alguns destes remediados por Conservadores-Restauradores) e o cuidado adicional com que se deverá efetuar qualquer análise de ordem estilística, técnica e/ou material.

Por outro lado, o estudo desenvolvido por João Couto na década de 40 sobre a obra de Frei Carlos, introduzindo novos dados com base em exames de natureza física (como p.e. radiografias de raios X), identifica “**variedades e estilos na obra atribuída a Frei Carlos**”.

Já mais recentemente, os historiadores de arte José Alberto Seabra e Joaquim Oliveira Caetano (Carvalho 1988-1993; Caetano 2011; Carvalho 2011), através da análise do desenho subjacente (tendo como base a fotografia de infravermelhos convencional), adicionam características heterogéneas à obra atribuída a esta oficina de pintura, individualizando **duas tipologias de desenho subjacente**. O desenho, cuja nomenclatura se designou tipo I é caracterizado por apresentar um traço “fino, pouco marcado, e quase só definido por contornos” (Caetano 2011) ao qual correspondem a *Virgem com o menino e anjos*, o *Aparecimento de Cristo à Virgem* (datado 1529) e o *Bom Pastor*. O outro tipo de desenho, Tipo II, é “«abundante e expressivo», com cuidados de pré-modelação, com as sombras definidas por traços, frequentemente curvos que se cruzam em espinha ou em reticulado” e ao qual correspondem o *Ecce Homo* e a *Lamentação* (Caetano 2011).

Estes dados correspondiam então aos inícios desta investigação científica, marcando o ponto de partida para o estudo material e técnico da obra atribuída à oficina de Frei Carlos. E neste sentido o “desafio” consiste em conseguir desenvolver uma metodologia de análise, recorrendo a técnicas de examinação avançadas que possibilitem a deteção e a caracterização química do desenho subjacente, visando a resolução desta problemática.

Por outro lado, **não tendo sido ainda sido efetuada qualquer investigação científica direcionada para a caracterização material da obra atribuída à oficina de Frei Carlos**, tal contributo vem de encontro à **necessidade de conhecerem os materiais utilizados pelo artista e a forma como estes são utilizados na expressão artística**.

Dispondo atualmente de diversos **meios analíticos e técnicos complementares** (p.e. reflectografia de infravermelhos, microscópio ótico de campo escuro, μ -Raman, μ -FTIR, SEM-EDS, μ -XRD e técnicas cromatográficas direcionadas para a análise de aglutinantes e lacas), procura-se aprofundar os conhecimentos acerca da obra atribuída à oficina de Frei Carlos (ver as Figuras no final deste capítulo, ilustrativas do *corpus* em análise), denotando **possíveis**

influências das práticas Flamengas e/ou possíveis adaptações ao contexto nacional, aliadas à sua personalidade/percurso artístico.

Neste sentido assume especial importância o conhecimento dessas práticas de pintura, visando **comparações ao nível dos materiais utilizados e das técnicas de produção artística**.

São vários os tratados de pintura (Cennini 1933; Theophile 1961; Ventura 1982; Vasari 2005; Afonso, Cruz et al. 2013) que assumem aqui um papel preponderante, transmitindo informações relevantes sobre as técnicas e os materiais utilizados em pintura, escultura, e iluminura, dando muitas vezes indicações claras de “como fazer”, “como preparar”, bem como os materiais recomendados para o efeito. São também várias as publicações que, compilando e interpretando informações mais pontuais existentes nos tratados de pintura, revelam os “segredos dos grandes mestres” (Abendschein 1909; Bontcé 1975; Merrifield 1999; Eastlake 2001).

No entanto, alguns dos tratados são generalistas no que diz respeito às práticas e materiais utilizados em pintura, outros, dos mais bem documentados, ou traduzem maioritariamente as práticas de pintura Italiana ou distam vários séculos do término da atividade exercida pelos artistas.

Por outro lado, combinando algumas das informações presentes nos tratados, manuscritos, contractos e compilações editadas mais já mais tardiamente, com investigações de carácter analítico, é-nos também dada a conhecer a cronologia da utilização dos pigmentos ao longo da história²¹ e as suas propriedades químicas e físicas.

Adicionalmente, na procura de especificidades técnicas e materiais individualizadores de uma escola de pintura, de um artista ou de uma oficina de pintura, os exames físicos e químicos desempenham também um papel preponderante, tendo sido particularmente significativos p.e. para a compreensão das **práticas de pintura Flamenga (Séc. XIV-XVI)**, onde as fontes documentais são escassas. E neste sentido, são alguns manuscritos alusivos às regras das guildas (ex. regras das guildas de Tounai e de Saint Luke) que mais têm contribuído para o conhecimento dos processos laborais nos *ateliers* de pintura (p.e. os estatutos dos artistas relacionados com as funções a desempenhar no *atelier*). Dentro das diminutas fontes técnicas documentais conhecidas sobre as práticas de pintura do Norte da Europa, saliente-se ainda o Manuscrito de Estrasburgo (Borradaile 1966) e a obra *Schilder-Boeck* de Karel van Mander. (Billinge, Campbell et al. 1997; Campbell 1998) Também algumas gravuras e pinturas ilustram os trabalhos em *ateliers*, sendo alguns dos exemplos mais conhecidos as várias representações

²¹ sendo que após revolução industrial, alguns destes foram substituídos por materiais menos nocivos. Esta transição tem permitido aos cientistas travar algumas das falsificações de obras de arte onde, p.e. a presença de materiais industrializados denuncia a execução da obra numa época posterior.

quinhentistas de *S. Lucas pintando a Virgem* (como p.e. o painel atribuído a Niklaus Manuel Deutsch, c. 1515 ou o painel dado à autoria de um seguidor de Quinten Massys, c. 1525. (Billinge, Campbell et al. 1997)

Um conhecimento mais aprofundado acerca das práticas de pintura do Norte da Europa nos Séc. XIV-XVI tem sido delineado através de estudos científicos multidisciplinares, merecendo destaque:

- as publicações pioneiras de Paul Coremans no boletim do IRPA (Coremans, Gettens et al. 1952; Coremans 1954) e muitas outras que lhe sucederam, também publicadas por este centro de referência internacional no que toca aos estudos sobre os grandes Mestres Flamengos;
- os estudos desenvolvidos pela National Gallery e que têm vindo a ser divulgados à várias décadas no Technical Bulletin e nos catálogos deste Museu;
- e a nível Nacional, os trabalhos desenvolvidos pelo atual Instituto José de Figueiredo que, desenvolvendo múltiplas parcerias com museus e centros de investigação, têm introduzido novas abordagens acerca da pintura quinhentista pertencente ao espólio nacional (o que inclui p.e. pintura Flamenga importada dos grandes centros de produção artística do Norte da Europa, obras produzidas por pintores régios no período manuelino-joanino, ...) e têm contribuído decisivamente para a preservação e valorização do nosso património artístico e cultural.

Já no que diz respeito ao possível “aportuguesamento” resultante da inserção de Frei Carlos em **contexto nacional**, coloca-se um antigo problema da historiografia: Existe uma escola Portuguesa de pintura?

Esta questão, alvo corrente de discussão entre os mais entendidos na matéria, terá tido, no entanto, o seu culminar com a dissertação apresentada por Joaquim Oliveira Caetano sobre a Oficina de Jorge Afonso. Aqui são apresentadas as provas das fortes influências Flamengas e Italianas nas produções de cariz nacional dos séculos XV e XVI. (Caetano 2013)

Também estudos desenvolvidos no IMC e mais recentemente uma série de projetos de doutoramento/ Pós-doutoramento desenvolvidos já na última década, têm contribuído e virão a contribuir com novos dados. No entanto, esta dimensão exponencial de resultados parece também apontar, de uma forma geral, a influências das práticas Flamengas e/ou Italianas (Calvo and Aguiar 2011), embora frequentemente aliadas a soluções técnicas mais simplificadas.

A grande dificuldade prende-se sobretudo em fazer associar a essas influências estilísticas os processos técnicos de determinada escola ou oficina de pintura Flamenga ou Italiana, os quais apresentam também significativas variações evolutivas. Constituem referência, no âmbito da

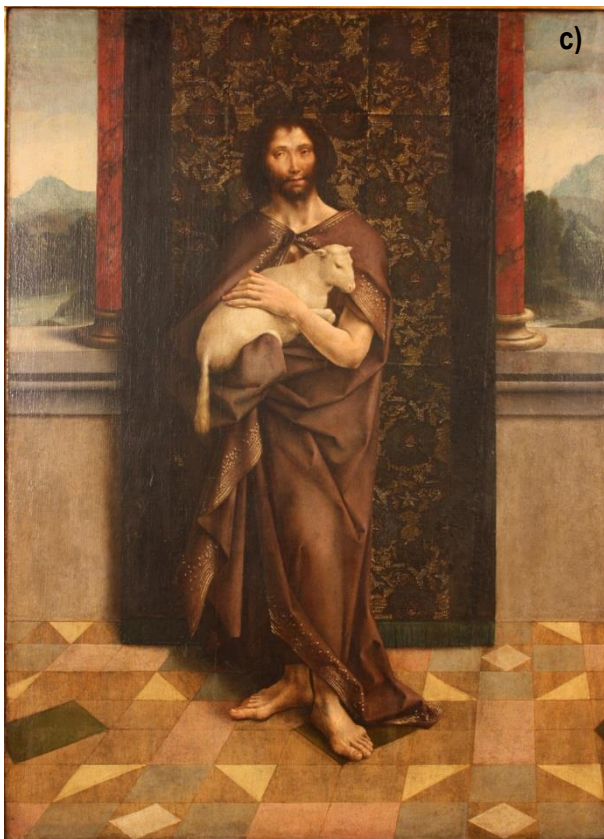
pintura Flamenga, situações desde os processos de experimentação associados à transição da técnica a têmpera para a pintura a óleo (Séc. XIV - XV) até à adoção de soluções técnicas mais diretas, mais simplificadas, e que portanto significavam uma substancial redução do tempo destinado à execução de uma obra (possibilitando uma maior produtividade artística) para dar resposta a um mercado cada vez mais exigente, impulsionado pelo “gosto” Flamengo.

Um confronto dos dados obtidos via análise de superfície e análise laboratorial aliado a uma contextualização da obra atribuída à oficina de Frei Carlos à luz das práticas Flamengas/ isolamento conventual deste Mestre-Pintor já em território Nacional (Mosteiro de Santa Maria do Espinheiro), reflete o âmbito desta investigação.

Já as respostas às questões aliadas às práticas desta Oficina de pintura, no imo destes confrontos, seguem uma corrente complexa de contributos multidisciplinares, determinantes para a resolução de questões relacionadas com autenticidade/ atribuição ou, pelo contrário, poderão introduzir novas questões e com elas, novos caminhos a percorrer.

Frei Carlos e seu seguidor: *corpus* em análiseTabela 2-I - o *corpus* em análise.

Título da obra	Nº inventário	Datação	Proveniência	Referências bibliográficas	Figura
<i>Anunciação</i>	MNAA 677 pint	Datada 1523	Mosteiro de Santa Maria do Espinheiro	(Couto 1943; Carvalho 2013d)	2-1 a)
<i>Aparição de Cristo à Virgem</i>	MNAA 2 pint	Datada 1529	Mosteiro de Santa Maria do Espinheiro	(Figueiredo 1924; Carvalho 2013d)	2-1 b)
<i>Bom Pastor</i>	MNAA 1pint	c.1520-1525	Mosteiro de Santa Maria do Espinheiro	(Caetano 2011)	2-1 c)
<i>Assunção da Virgem</i>	MNAA 82pint	c.1520-1530	Mosteiro de Santa Maria do Espinheiro	(Carvalho 2011, 2013d)	2-2 a)
<i>Ascensão de Cristo</i>	MNAA 83pint	1ª metade do Século XVI	Mosteiro de Santa Maria do Espinheiro	(Carvalho 2013d)	2-2 b)
<i>Ressurreição</i>	MNAA 73pint	c.1520-1530	Mosteiro de Santa Maria do Espinheiro	(Carvalho 2011, 2013d)	2-2 c)
<i>Natividade</i>	ME1525	c.1520-1525	Mosteiro de Santa Maria do Espinheiro	(Caetano 2011)	2-3 a)
<i>Lamentação</i>	MNAA 74pint	c.1530	Mosteiro de Santa Maria do Espinheiro	(Caetano 2011)	2-3 b)
<i>Verónica</i>	MNAA 51pint	1ª metade do Século XVI	Mosteiro de Santa Maria do Espinheiro	(Carvalho 2013d)	2-3 c)
<i>Três Santas</i>	MNAA 174pint	1ª metade do Século XVI	Mosteiro de Santa Maria do Espinheiro?	(Carvalho 2013d)	2-4 a)
<i>Casamento Místico de Santa Catarina</i>	MNAA 54pint	1ª metade do Século XVI	Mosteiro de Santa Maria do Espinheiro?	(Carvalho 2013d)	2-4 b)
<i>S. Brás</i>	ME1523	c.1520- 1530	Mosteiro de Santa Maria do Espinheiro?	(Carvalho 2013c)	2-4 c)
<i>Profissão de Santa Paula</i>	MNAA 85pint	1ª metade do Século XVI	Mosteiro de Santa Maria do Espinheiro?	(Carvalho 2013d)	2-4 d)
<i>S. Cristóvão</i>	ME1524	1ª metade do Século XVI	Mosteiro de Santa Maria do Espinheiro?	(Carvalho 2013d)	2-4 e)
<i>Santo António e o Menino</i>	MNAA 64pint	c.1520- 1530	Convento dos Lóios (São Bento de Xabregas?)	(Carvalho 2011; Carvalho 2013c)	2-5 a)
<i>S. Francisco recebendo os estigmas</i>	MNAA 276pint	c.1520- 1530	Convento dos Lóios (São Bento de Xabregas?)	(Carvalho 2011)	2-5 b)
<i>Tríptico do Calvário</i>	MNAA 2173pint	c.1520-1530	Quinta da Palmeira, Seixal	(Carvalho 2013c)	2-5 c)
<i>Virgem dos Figos com Cristo Abençoado (verso)</i>	MNAA 1179pint	c. 1525	Mosteiro de Santa Maria de Belém	(Caetano 2011)	2-6 a)
<i>Ecce Homo</i>	MNAA 2184pint	c.1530	Proveniências desconhecidas	(Caetano 2011)	2-6 b)
<i>Casamento místico de Santa Catarina</i>	NG5594	1ª metade do Século XVI	Proveniências desconhecidas	(Santos 1940; Couto 1943; Carvalho 1998)	2-7 a)
<i>S. Vicente e Sebastião (seguidor de Frei Carlos)</i>	MNAA 100pint	c.1530- 1540?	Mosteiro de São Vicente de Fora (Lisboa)	(Carvalho 2013c)	2-7 b)
<i>Virgem com o menino e um anjo (seguidor de Frei Carlos)</i>	MNAA 58pint	c.1530- 1540?	Mosteiro de São Vicente de Fora (Lisboa)	(Carvalho 2013d)	2-7 c)



a) Anúnciação
Oficina de Frei Carlos
Datada 1523
Madeira de carvalho, 197,5 x 198 cm
Proveniência: Mosteiro de Santa Maria do Espinheiro, Évora
Nº inventário: MNAA 677pint

b) Aparição de Cristo à Virgem
Oficina de Frei Carlos
Datada 1529
Madeira de carvalho, 173 x 129,5 cm
Proveniência: Mosteiro de Santa Maria do Espinheiro, Évora
Nº inventário: MNAA 2pint

c) Bom Pastor
Oficina de Frei Carlos
Madeira de carvalho, 90 x 65 cm
Proveniência: Mosteiro de Santa Maria do Espinheiro, Évora
Nº inventário: MNAA 1pint

Figura 2-1 - *Corpus* em análise - obras atribuídas à oficina de Frei Carlos, provenientes de Santa Maria do Espinheiro: **a)** *Anúnciação* (datada 1523), **b)** *Aparição de Cristo à Virgem* (datada 1529), **c)** *Bom Pastor*.



a) Assunção da Virgem
Oficina de Frei Carlos
Madeira de carvalho, 163 x 121,5 cm
Proveniência: Mosteiro de Santa Maria do Espinheiro, Évora
Nº inventário: MNAA 82pint



b) Ascensão de Cristo
Oficina de Frei Carlos
Madeira de carvalho, 155 x 121 cm
Proveniência: Mosteiro de Santa Maria do Espinheiro, Évora
Nº inventário: MNAA 83pint

c) Ressurreição de Cristo
Oficina de Frei Carlos
Madeira de carvalho, 164 x 179 cm
Proveniência: Mosteiro de Santa Maria do Espinheiro, Évora
Nº inventário: MNAA 73pint

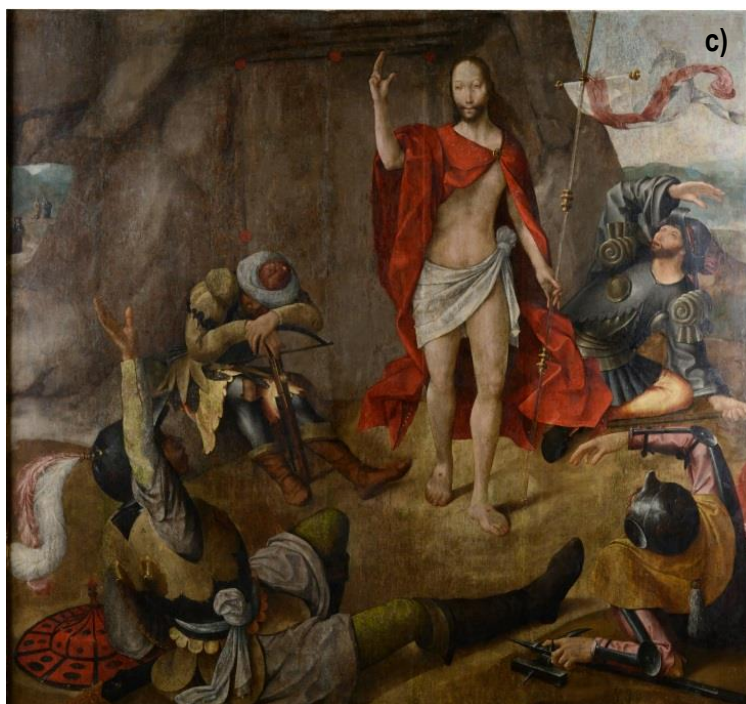


Figura 2-2 - Corpus em análise - obras atribuídas à oficina de Frei Carlos, provenientes de Santa Maria do Espinheiro: a) Assunção da Virgem, b) Ascensão de Cristo, c) Ressurreição de Cristo.



a) *Natividade*

Oficina de Frei Carlos
Madeira de carvalho,
150 x 117 cm
Proveniência: Mosteiro de Santa
Maria do Espinheiro, Évora
Nº inventário: ME 1525

b) *Lamentação*

Oficina de Frei Carlos
Madeira de carvalho,
171 x 180 cm
Proveniência: Mosteiro de Santa
Maria do Espinheiro, Évora
Nº inventário: MNAA 74pint

c) *Verónica*

Oficina de Frei Carlos
Madeira de carvalho,
28 x 132 cm
Proveniência: Mosteiro de Santa
Maria do Espinheiro, Évora
Nº inventário: MNAA 51pint

Figura 2-3 - *Corpus* em análise - obras atribuídas à oficina de Frei Carlos, provenientes de Santa Maria do Espinheiro: **a) *Natividade***, **b) *Lamentação***, **c) *Verónica***.



a) Três Santas
Oficina de Frei Carlos
Madeira de carvalho,
38 x 66 cm
Proveniência: Mosteiro de Santa Maria
do Espinheiro (?), Évora
Nº inventário: MNA 174pint



b) Casamento Místico de Santa Catarina
Oficina de Frei Carlos
Madeira de carvalho,
38 x 67 cm
Proveniência: Mosteiro de Santa Maria
do Espinheiro (?), Évora
Nº inventário: MNA 54pint



c) São Brás
Oficina de Frei Carlos
Madeira de carvalho,
71 x 48 cm
Proveniência: Mosteiro de
Santa Maria do Espinheiro (?),
Évora
Nº inventário: ME 1523



d) Profissão de Santa Paula e de Santa Eustóquia
Oficina de Frei Carlos
Madeira de carvalho,
89 x 74 cm
Proveniência: Mosteiro de Santa
Maria do Espinheiro (?), Évora
Nº inventário: MNA 85pint



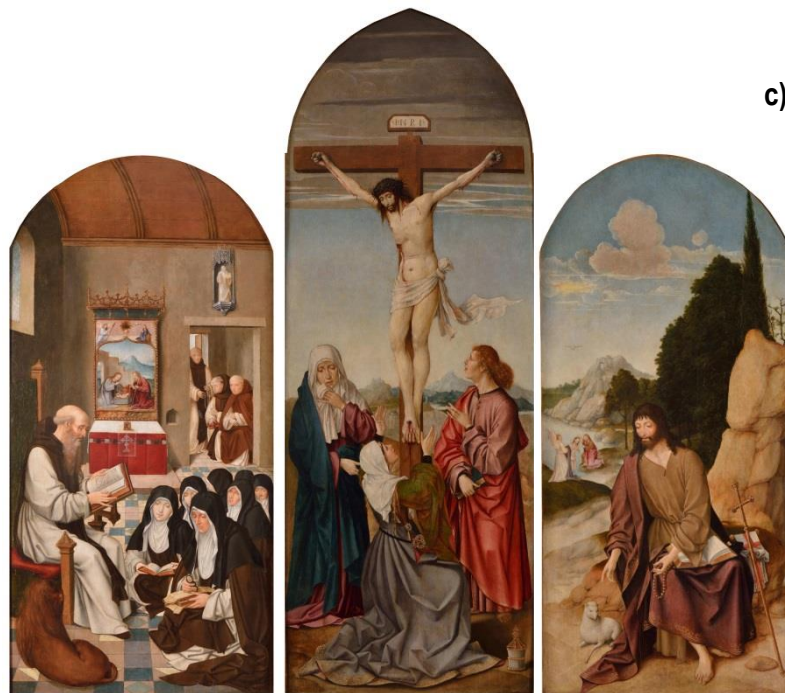
e) São Cristóvão
Oficina de Frei Carlos
Madeira de carvalho,
71 x 49 cm
Proveniência: Mosteiro de
Santa Maria do Espinheiro (?),
Évora
Nº inventário: ME 1524

Figura 2-4 - *Corpus* em análise - obras atribuídas à oficina de Frei Carlos, provenientes de Santa Maria do Espinheiro (?): **a)** *Três Santas*, **b)** *Casamento místico de Santa Catarina*, **c)** *São Brás*, **d)** *Profissão de Santa Paula e de Santa Eustóquia*, **e)** *São Cristóvão*.



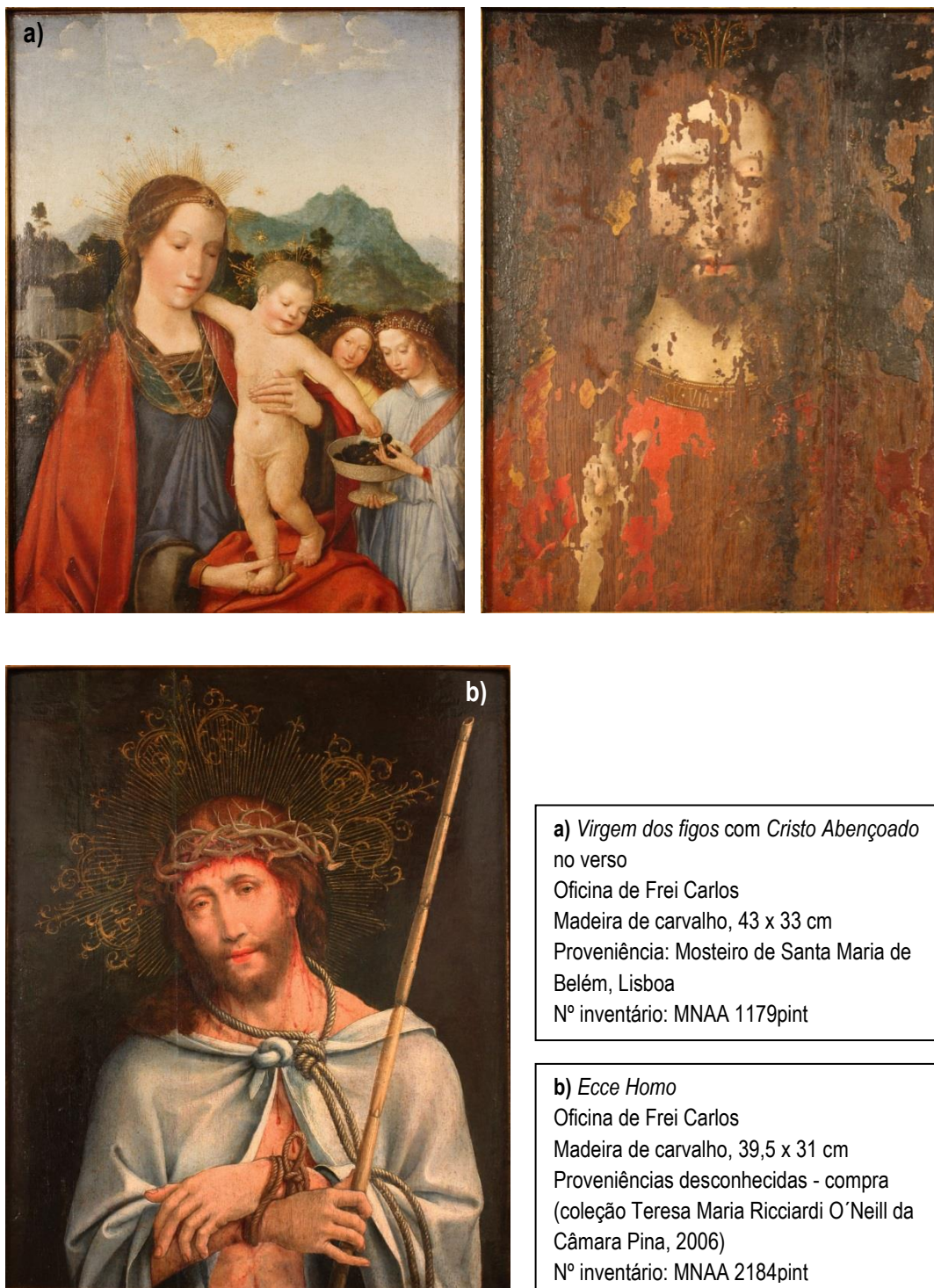
a) Santo António e o Menino
Oficina de Frei Carlos
Madeira de carvalho, 173,5 x 74 cm
Proveniência: Convento dos Lóios
(São Bento de Xabregas?), Lisboa
Nº inventário: MNA 64pint

b) São Francisco recebendo os Estigmas
Oficina de Frei Carlos
Madeira de carvalho, 117,5 x 77,6 cm
Proveniência Convento dos Lóios (São Bento de Xabregas?), Lisboa
Nº inventário: MNA 276pint



c) Tríptico do Calvário
Painel da esquerda: São Jerónimo entregando a Regra a Santa Paula e Santa Eustáquia
Painel Central: Calvário
Painel da direita: São João Batista no deserto
Oficina de Frei Carlos
Madeira de carvalho, 164 x 220 cm
Proveniência: Quinta da Palmeira, Seixal
Nº inventário: MNA 2173pint

Figura 2-5 - Corpus em análise - obras atribuídas à oficina de Frei Carlos: a) Santo António e o Menino, b) São Francisco recebendo os Estigmas, c) Tríptico do Calvário.



a) *Virgem dos figos com Cristo Abençoado*
no verso
Oficina de Frei Carlos
Madeira de carvalho, 43 x 33 cm
Proveniência: Mosteiro de Santa Maria de
Belém, Lisboa
Nº inventário: MNAA 1179pint

b) *Ecce Homo*
Oficina de Frei Carlos
Madeira de carvalho, 39,5 x 31 cm
Proveniências desconhecidas - compra
(coleção Teresa Maria Ricciardi O'Neill da
Câmara Pina, 2006)
Nº inventário: MNAA 2184pint

Figura 2-6 - *Corpus* em análise - obras atribuídas à oficina de Frei Carlos: **a)** *Virgem dos figos com Cristo Abençoado* no verso, **b)** *Ecce Homo*.



c) Casamento Místico de Santa Catarina
Oficina de Frei Carlos
Madeira de carvalho, 33 x 25.7 cm
Proveniências desconhecidas - compra
(coleção «Sir» Herbert Cook, 1945)
Nº inventário: NG5594 (National Gallery,



b) São Vicente e S. Sebastião
Segui dor de Frei Carlos
Madeira de castanho, 107 x 103 cm
Proveniência: Mosteiro de S. Vicente de
Fora, Lisboa
Nº inventário: MNAA 100pint



b) Virgem com o Menino e um anjo
Segui dor de Frei Carlos
Madeira de castanho, 102 x 98 cm
Proveniência: Mosteiro de S. Vicente de
Fora, Lisboa
Nº inventário: MNAA 58pint

Figura 2-7 - Corpus em análise - obras atribuídas à oficina de Frei Carlos e a um seguidor: a) Casamento Místico de Santa Catarina, b) São Vicente e S. Sebastião, c) Virgem com o Menino e um anjo.

2.3 Referências Bibliográficas

- Abendschein, A. (1909). *The Secret of the Old Masters*. New York, D. Appleton and company.
- Afonso, L. U., A. J. Cruz, et al. (2013). O livro de como se fazem as cores or a medieval Portuguese text on the colours for illumination: a review. *in Craft Treatises and Handbooks. The Dissemination of Technical Knowledge in the Middle Ages*. Turnhout, Brepols Publishers: 93-105
- Atanásio, M. M. (1984). Questões em aberto. *in A arte do manuelino: mecenas, influências, espaço* Lisboa, Editorial presença. 19: 139-141.
- Batoréo, M. (2004). *Pintura Portuguesa do Renascimento. O Mestre da Lourinhã*, Lisboa, UL/ Faculdade de Letras e Caleidoscópio.
- Bastos, C. (2013). Uma pintura Portuguesa em Nova Iorque. *in Frei Carlos da América - Investigação e Crítica* Lisboa, DGPC: 57-67.
- Billinge, R., L. Campbell, et al. (1997). Methods and Materials of Northern European Painting in the National Gallery, 1400–1550. *in National Gallery Technical Bulletin*. London, National Gallery Publications 18: 6-55.
- Bontcé, J. (1975). *Técnicas y secretos de la pintura*. Barcelona, Las ediciones de arte.
- Borges, A. G. d. M. (2003). Dispersão da arte Sacra Eborensis no Pós-República. *in Eborensia*. Évora, Instituto Superior de Teologia de Évora. XVI: 151-162.
- Borradaile, V. a. R. (1966). *The Strasbourg Manuscript - A Medieval Painter's handbook* London, Alec Tiranti Lda.
- Cabral, J. M. P. (1995). Exame científico de pinturas de cavalete. *in Colóquio/Ciências : Revista de Cultura Científica* Lisboa: 60-83.
- Caetano, J. O. (1998). O melhor oficial de pintura que naquele tempo havia. *in O Tempo De Vasco Da Gama* Lisboa, CNCDP-Expo 98: 333 –345.
- Caetano, J. O. (2011). *Mestres Luso-Flamengos em Évora – A pintura e o desenho*. *in Primitivos Portugueses 1450-1550 – O Século de Nuno Gonçalves*: 276-293.
- Caetano, J. O. (2013). *Jorge Afonso: uma interrogação essencial na pintura primitiva portuguesa*. História de Arte. Évora, Universidade de Évora. Tese de Doutoramento.
- Calvo, A. and M. C. M. L. P. L. Aguiar (2011). The research project: “Materials and painting techniques of painters from the north of Portugal”. Preprints of the ICOM-CC 16th Triennial Conference J. Bridgland. Lisbon, ICOM CC.
- Campbell, L. (1998). *The fifteenth century Netherlandish paintings*. National Gallery Catalogues. N. Gallery. London, National Gallery company.
- Candeias, A. and G. Carvalho (2013). *Considerações sobre o estudo de Pintura. A experiência do Laboratório José de Figueiredo. As preparações na Pintura Portuguesa Séculos XV e XVI*. F. d. L. d. U. d. Lisboa. Museu Nacional de Arte Antiga, Lisboa, Portugal, PPP Séculos XV & XVI: 16-20.

- Candeias, A., Piorro, L., Valadas, S., Dias, C. and Mirão, J. (2011). Não há de encoberto que não venha a ser descoberto, nem de oculto que não venha a ser revelado. Considerações sobre a técnica de reflectografia de infravermelhos. *in Primitivos Portugueses 1450-1550 – O Século de Nuno Gonçalves* Lisboa: 294-298.
- Carvalho, J. A. S. (1988-1993). Pintura luso-flamenga em Évora no início do século XVI. O Mestre da Lamentação da Oficina do Espinheiro. *in A Cidade de Évora*. Évora, Câmara Municipal de Évora: 75-104.
- Carvalho, J. A. S. (1996). S. Martinho, S. Vicente e S. Sebastião. *in A colecção de pintura do Museu de Alberto Sampaio - Séculos XV-XVIII* Lisboa, Instituto Português de Museus: 38-39.
- Carvalho, J. A. S. (1998). Frei Carlos e o outro. Proposições sobre a pintura da Oficina do Espinheiro. Do Mundo Antigo aos Novos Mundos. Humanismo, Classicismo e notícias dos Descobrimientos em Évora 1516-1624. Lisboa, Comissão Nacional para as Comemorações dos Descobrimientos Portugueses.
- Carvalho, J. A. S. (2004). Cores, figura e luz. Pintura Portuguesa do século XVI na colecção do Museu Nacional de Soares dos Reis (cat. exp.). Lisboa, IPM - Museu Nacional de Soares dos Reis: 16-27.
- Carvalho, J. A. S. (2006). Frei Carlos pintor no Convento. *in Convento do Espinheiro, Memória e Património*: 190-231.
- Carvalho, J. A. S. (2011). Dois Mestres Luso-Flamengos: Mestre da Lourinhã e Frei Carlos. *in Primitivos Portugueses 1450-1550 – O Século de Nuno Gonçalves* Lisboa: 156-173.
- Carvalho, J. A. S. (2013a). Frei Carlos. Traços de biografia e um catálogo sumário. *in Frei Carlos da América - Investigação e Crítica* Lisboa, DGPC: 17-25.
- Carvalho, J. A. S. (2013b). O S. Vicente de Frei Carlos - estudo comparativo. *in Frei Carlos da América - Investigação e Crítica* Lisboa, DGPC: 40-55.
- Carvalho, J. A. S. (2013c). Obras expostas. *in Frei Carlos da América - Investigação e Crítica* Lisboa, DGPC: 10-15.
- Carvalho, J. A. S. (2013d). Pinturas atribuídas a Frei Carlos e seus seguidores. *in Frei Carlos da América - Investigação e Crítica* Lisboa, DGPC: 27-38.
- Cennini, C. d. A., Ed. (1933). *The Craftsman's Handbook. The Italian 'Il Libro dell' Arte'* New York, Dover Publications.
- Cesareo, R., A. Castellano, et al. (2004). Portable equipment for energy dispersive X-ray fluorescence analysis of Giotto's frescoes in the Chapel of the Scrovegni. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms* **213**: 703-706.
- Claes, M., R. Van Grieken, et al. (1997). Comparison of Grazing Emission XRF with Total Reflection XRF and Other X-Ray Emission Techniques. *X-Ray Spectrometry* **26**(4): 153-158.
- Clarke, A. R. and C. Eberhardt (2002). *Microscopy techniques for materials science*, Woodhead Publishing Limited

- Coremans, P. (1954). La technique des «Primitifs flamands» Etude scientifique des matériaux, de la structure et de la technique picturale [I]. *Studies in Conservation* 1(4): 145-161.
- Coremans, P., R. Gettens, et al. (1952). La technique des «Primitifs flamands». *Studies in conservation* 1(1): 1-29.
- Couto, J. (1943). A pintura flamenga em Évora no século XVI. Variedade de estilos e de técnicas na obra atribuída a Frei Carlos. in *Cidade de Évora*. Évora, Câmara Municipal de Évora.
- Couto, J. (1955). A oficina de Frei Carlos. in *Nova Coleção de Arte Portuguesa* Lisboa. IV.
- Couto, J. (1963). Artes Plásticas. in *Ocidente: revista portuguesa mensal*. LXIV: 224-225.
- Cruz, A. J. (1994). Do certo ao incerto: o estudo laboratorial e os materiais do políptico de S. Vicente. in *Nuno Gonçalves: Novos Documentos. Estudo da Pintura Portuguesa do século XV*: 41-45.
- Cruz, A. J. (1995). Imagens perdidas, imagens achadas: pinturas reveladas pelos raios X no Instituto José de Figueiredo. in *Actas do Simpósio Comemorativo do Centenário da Descoberta dos Raios X*.
- Eastlake, C. L. (2001). *Methods and Materials of Painting of the Great Schools and Masters*. Mineola, New York, Dover Publications. two volumes bound as one.
- Egido, M. d. and T. Calderón (2008). *La ciencia y el arte: ciencias experimentales y conservación del Patrimonio Histórico*. Madrid, Ministerio de Cultura
- Espanca, T. (1947). Notas sobre pintores em Évora nos Séculos XVI e XVII. in *A Cidade de Évora*. Évora, Câmara Municipal de Évora. V: 126-127.
- Espanca, T. (1957). Convento de Nossa Senhora do Espinheiro. in *Património artístico do Concelho de Évora - Arrolamento das Freguesias rurais* Évora, Câmara Municipal de Évora: 82.
- Faries, M. (2005). Analytical Capabilities of Infrared Reflectography: An Art Historian's Perspective.' *Scientific Examination of Art: Modern Techniques in Conservation and Analysis*: 87-104.
- Feller, R. L., N. S. Baer, et al. (1986). *Artists' pigments: a handbook of their history and characteristics*. Washington, National Gallery of Art, Oxford University Press. 1.
- Figueiredo, J. d. (1924). Pintura Primitiva Portuguesa - Frey Carlos. in *Lusitania* Lisboa. 1: 39-43.
- Freire, L. (1922). Frey Carlos. in *Terra Portuguesa*. Lisboa: 161-165.
- Freire, L. (2007). Elementos para o relatório acerca do tratamento da pintura antiga em Portugal segundo notas tomadas no período da execução desses trabalhos. in *Conservar património*. 5: 9-65.
- García, C. R. (2008). Fluorescencia de rayos X mediante equipo portátil aplicada al estudio y conservación del patrimonio cultural. *La ciencia y el arte: ciencias experimentales y conservación del Patrimonio Histórico*, Ministerio de Cultura: 140-150.
- Gettens, R. J., E. W. Fitzhugh, et al. (1993). *Artists' pigments: a handbook of their history and characteristics*. , National Gallery of Art, Oxford University Press. 2.

- Gianoncelli, A., J. Castaing, et al. (2008). A portable instrument for in situ determination of the chemical and phase compositions of cultural heritage objects. *X-Ray Spectrometry* **37**(4): 418-423.
- Gil, M., M. L. Carvalho, et al. (2007). Yellow and red ochre pigments from southern Portugal: elemental composition and characterization by WDXRF and XRD. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment* **580**(1): 728-731.
- Gil, M., M. L. Carvalho, et al. (2008a). Pigment characterization and state of conservation of an 18th century fresco in the Convent of S. António dos Capuchos (Estremoz). *X-Ray Spectrometry* **37**(4): 328-337.
- Gil, M., M. L. Carvalho, et al. (2008b). Limewashing paintings in Alentejo urban heritage: pigment characterization and differentiation by WDXRF and XRD. *Applied Physics A* **90**(1): 49-54.
- Gómez González, M. L. (1994). Examen científico aplicado a la conservación de obras de arte. *Ministerio de Cultura, Dirección General de Bellas Artes y Archivos, Instituto de Conservación y Restauración de Bienes Culturales*: 81-114.
- Grieten, E. and F. Casadio (2010). X-ray fluorescence portable systems for the rapid assessment of photographic techniques in notable art collections: the Alfred Stieglitz Collection. *X-Ray Spectrometry* **39**(3): 221-229.
- Henriques, F., P. M. A. Sousa, et al. (2004). Técnicas de execu o - o desenho. in *Pintura da Charola de Tomar* Lisboa, Instituto Portugu s de Conserva o e Restaura o: 38-42.
- Hours- Miedan, M. (1957). A la recherche de l'invisible. in *A la découverte de la peinture par les méthodes physiques* Paris, Arts et métiers graphiques: 46-88.
- Karydas, A. G. (2007). Application of a Portable XRF Spectrometer for the Non-Invasive analysis of Museum Metal Artefacts. *Annali di chimica* **97**(7): 419-432.
- Kri nar, A., M. V. Mu oz, et al. (2008). Non-destructive XRF analysis of pigments in a 15th century panel painting. 9th International Conference on NDT of Art. Jerusalem (Israel).
- Lorena, M., J. Mendes, et al. (2008/2009). Caracteriza o material do Retábulo de  vora - suporte e técnica. in *Cadernos de Conserva o e Restaura o*. Lisboa, Instituto dos Museus e da Conserva o: 35-84.
- Manso, M., S. Valadas, et al. (2010). Characterization of Japanese color sticks by energy dispersive X-ray fluorescence, X-ray diffraction and Fourier transform infrared analysis. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* **65**(4): 321-327.
- Merrifield, M. M. P. (1999). Medieval and renaissance treatises on the arts of painting: Original texts with English translations, Dover Publications Inc.
- Mesquita e Carmo, A. and P. M. A. Sousa (2006). La Résurrection de Lazare attribuée   Jorge Afonso.  tude du dessin sous-jacent original et non original Le dessin sous-jacent et la technologie dans la peinture. Colloque XV, La peinture ancienne et ses procédés: copies, répliques, pastiches. H. Verougstraete, J. Couvert, R. Schoute and A. Dubois. Bruges, Belgium, Peeters Publishers. **15**: 242-248.

Mesquita e Carmo, A. M. and M. M. Mendonca (2001). L'influence de la longueur d'onde dans la détection du dessin sous-jacent. Le dessin Sous-jacent et la technologie dans la peinture. colloque XIII, La peinture et le laboratoire. Pocédés. Méthodologie. Applications. , Bruges, 15, 16, 17 septembre 1999 R. Van Scoute and H. Verougstraete. Bruges, Belgium, PEETERS: 191-200.

Moioli, P. and C. Seccaroni (2000). Analysis of art objects using a portable X-ray fluorescence spectrometer. *X-Ray Spectrometry* **29**(1): 48-52.

Neelmeijer, C., I. Brissaud, et al. (2000). Paintings - a challenge for XRF and PIXE analysis. *X-Ray Spectrometry* **29**(1): 101-110.

Pamplona, F. d. (1987). Frei Carlos. Dicionário de pintores e escultores portugueses ou que trabalharam em Portugal. R. E. Santo. Lisboa, Barcelos, Livraria Civilizações Editora

I: 186-189.

Pereira, F. A. B., Falcão, J. A. (1997). Francisco Henriques. Percurso biográfico e caracterização da obra, in *Francisco Henriques. Um pintor em Évora no tempo de D. Manuel I.*, Catálogo da exposição, Lisboa, CNCDP.

Pereira, F. A. B. (2001). *Imagens e Histórias de Devoção. Espaço, tempo e narrativa na pintura portuguesa do Renascimento*, Dissertação de Doutoramento em Ciências da Arte apresentada à Faculdade de Belas-Artes da Universidade de Lisboa.

Pereira, G. (1947). O Mosteiro de Nossa Senhora do Espinheiro. in *Estudos Eborenses* Évora. 1: 15-27.

Pessanha, S., M. L. Carvalho, et al. (2010). Characterization of two pairs of 16th century Nanbam folding screens by Raman, EDXRF and FTIR spectroscopies. *Journal of Raman Spectroscopy* **41**(11): 1510-1516.

Pessanha, S., T. I. Madeira, et al. (2014). Comparison of gold leaf thickness in Namban folding screens using X-ray fluorescence. *Applied Physics A* **116**(3): 1053-1058.

Pinna, D., M. Galeotti, et al. (2009). Scientific examination for the investigation of paintings: a handbook for conservator-restorers, Centro Di.

Plesters, J. (1956). Cross-sections and chemical analysis of paint samples. *Studies in conservation* **2**(3): 110-157.

Ribeiro, I. and U. Santa Maria (1999). Apresentação do Menino no Templo e Retábulo de Valverde - Évora, estudo técnico-científico. in *Estudo da pintura Portuguesa - Oficina de Gregório Lopes* Lisboa: 219-223.

Riederer, J., H. Schweppe, et al. (1997). Artists' pigments: a handbook of their history and characteristics., National Gallery of Art, Oxford University Press. 3.

Rodrigues, D. (1995). A Pintura do Período Manuelino. in *História da Arte Portuguesa* Lisboa, Círculo de Leitores. II: 199-214.

Santos, L. R. (1940). Frei Carlos. Grande enciclopédia Portuguesa e Brasileira. s. d. Editorial Enciclopédia. Lisboa, Bertrand (irmãos), Lda. separata do volume V: 6-15.

- Santos, L. R. (1943). Obras primas de um pintor ignorado na Misericórdia da Lourinhã. *in Estudos de Pintura Antiga* Lisboa: 189-262.
- Serrão, V. (1992). Frei Carlos. *in No tempo das feitorias: a arte portuguesa na época dos descobrimentos* Lisboa, Instituto Português de Museus, Secretaria de Estado de Cultura. II: 92-98.
- Smith, R. C. (1968). *The Art of Portugal 1500-1800*. New York, Meredith Press.
- Stolow, N., J. F. Hanlan, et al. (1969). Element distribution in crosssections of paintings studied by the X-ray macroprobe. *Studies in Conservation* **14**(4): 139-151.
- Stuart, B. H. (2007). *Analytical techniques in materials conservation*, John Wiley & Sons.
- Theophile (1961). *Theophilus, De Diversis Artibus-Theophilus. The Various Arts*. Edinburgh and London, Thomas Nelson & Sons Ltd. and Oxford University Press.
- Trentelman, K., M. Bouchard, et al. (2010). The examination of works of art using in situ XRF line and area scans. *X-Ray Spectrometry* **39**(3): 159-166.
- Van Asperen de Boer, J. (1970). *Infrared reflectography: a contribution to the examination of earlier European paintings*, Universiteit van Amsterdam.
- van der Weerd, J., R. M. A. Heeren, et al. (2001). A European 640 x 486 PtSi camera for infrared reflectography. *Le dessin Sous-jacent et la technologie dans la peinture. Colloque XIII, La Peinture et le Laboratoire. Procédés. Méthodologie. Applications*. R. Van Schoute and H. Verougstraete. Leuven, Bélgica: 231-243.
- Vasari, G. (2005). *Las vidas de los más excelentes arquitectos, pintores y escultores italianos desde Cimabue a nuestros tiempos*.
- Ventura, L. (1982). *Arte da Pintura, Symmetria e Perspectiva composta por Filipe Nunes*. Porto.
- Winter, J., E. W. Fitzhugh, et al. (2007). *Artists' pigments: a handbook of their history and characteristics*, National Gallery of Art, Oxford University Press. 4.

Parte 2

Estudo material da obra atribuída à Oficina de Frei Carlos

3. Parte experimental

3. 1 Métodos e técnicas de exame e análise.....	63
3.1.1 Exames de área.....	63
3.1.2 Exames de ponto.....	67
3.3 Referências bibliográficas.....	76

3. Parte experimental

3.1 Métodos e técnicas de exame e análise

3.1.1 Exames de área

O estudo material e de técnica da obra atribuída a Frei Carlos envolveu numa primeira fase a observação das peças à vista desarmada e a recolha de informação através de exames de área, nomeadamente: fotografia à luz visível (inclusive macrofotografias e microfotografias) e à luz rasante (frente e verso dos painéis), fotografia à luz ultravioleta, radiografia de raios X e reflectografia de infravermelhos (Candeias 2011). Foram ainda efetuados, em algumas obras atribuídas a esta oficina de pintura, exames complementares através de fotografia de infravermelho para análise do desenho subjacente.

Fotografia à luz visível

O estudo de uma obra de arte inicia invariavelmente com a observação do objeto à vista desarmada e com a recolha informação aliada ao seu estado de conservação, detalhes de natureza material e técnica. Esta observação corresponde à imagem mais próxima do pincel do artista, sendo o principal testemunho do seu valor técnico-artístico. Assim, o seu registo fotográfico à luz normal é também parte integrante desse testemunho e constituiu elemento central tanto em investigações de carácter técnico-estilístico ou historiográfico como no âmbito de investigações na área das ciências exatas ou na realização de campanhas de conservação e restauro.

As fotografias à luz normal foram realizadas através de uma câmara digital Nikon D3100 de elevada resolução equipada com um sensor CMOS (formato DX, 14.2 megapixels) e com lentes AF-S DX zoom-Nikkor 18-55mm f/3.5 – 5.6G ED II. Para a iluminação do objeto foram utilizadas duas lâmpadas de tungsténio (temperatura de cor de 3200° Kelvins), dispostas de forma a garantir uma iluminação uniforme do mesmo.

As macrofotografias, realizados com lentes Nikon AF-S DX Micro Nikkor 40mm f/2.8, permitem a captação de pormenores com elevada resolução que possibilitam evidenciar especificidades técnicas e/ou cromáticas das obras em análise. Alguns pormenores foram também obtidos em

ampliações de 20X, 25X e 35X com um microscópio digital portátil dino-lite (Dino-lite Premier AD3713TB).

Fotografia à luz rasante

Informações complementares acerca da técnica de execução pictórica poderão ser revelados através deste exame de superfície. Embora a instrumentação necessária para a realização deste exame seja comum à da fotografia à luz visível, o *setup* instrumental é disposto de forma a que um feixe luminoso rasante evidencie variações de relevo na superfície pictórica sendo para isso necessário posicionar o projetor num ângulo compreendido entre 5° e 30° em relação ao plano da pintura. Estas variações estão geralmente aliadas a orientações de pinceladas, sobreposições das camadas cromáticas, sulcos, empastamentos ou mudanças de ritmo na aplicação das tintas, as quais poderão ser características de uma determinada “mão”, permitindo assim caracterizar a grafia pictural do artista. Esta técnica de exame e análise poderá também fornecer informação complementar acerca da integridade e estado de conservação das peças e, inclusive, prestar um precioso contributo na análise dos suportes (p.e. identificação do nº de elementos, marcas de instrumentos, elementos de ensamblagem).

Fotografia à luz Ultravioleta

Para a realização de fotografias à luz Ultravioleta das pinturas em análise foi utilizada como fonte emissora de radiação ultravioleta duas lâmpadas de vapor de mercúrio (lâmpadas de wood: OSRAM - SUPRATEC) e a aquisição da imagem foi efetuada por meio de uma câmara fotográfica de elevada resolução equipada com filtro UV (filtro B+W 486 IR/UV cut filter). A geometria de iluminação é idêntica à que é utilizada na fotografia à luz normal, isto é, os projetores (neste caso munidos de lâmpadas de wood) deverão estar colocados de forma equidistante do objeto e fazendo um ângulo de aproximadamente 45° em relação à superfície da pintura. As imagens obtidas são o resultado do grau de fluorescência que alguns materiais apresentam, verificando-se p.e. que para os vernizes e óleos presentes nas camadas mais superficiais das pinturas, a intensidade de fluorescência é função do seu grau de envelhecimento. Este fenómeno proporciona assim informações complementares sobre o estado de conservação das peças, possibilitando p.e. a deteção de zonas de intervenção, visto os

materiais mais recentes apresentarem normalmente menor fluorescência comparativamente com os mais antigos. Este exame pode também indicar a presença de alguns materiais, pois alguns pigmentos apresentam uma fluorescência característica (p.e. a garança apresenta uma fluorescência característica de tonalidade vermelha).

Reflectografia de infravermelhos

A técnica de reflectografia de infravermelhos tem sido uma ferramenta importantíssima de análise e diagnóstico *in-situ* de obras de arte permitindo, sob algumas condições, revelar o desenho subjacente, deixando assim a descoberto uma parte do processo criativo do artista.

A imagem produzida através deste exame, designada reflectograma, traduz a diferente resposta dos materiais à radiação infravermelha próxima, permitindo não só a análise do desenho subjacente (feito a carvão) mas também informações sobre o estado de conservação das peças e poderá inclusivamente indicar a presença de determinados materiais (p.e. a azurite tem um elevado poder de cobertura da radiação infravermelha e uma área escura na R.I. correspondente a uma tonalidade cromática azul poderá indicar a presença deste pigmento).

Nesta investigação foi possível realizar este exame utilizando um equipamento digital, portátil, de elevada tecnologia, designado Osiris (adquirido pelo Laboratório HERCULES em 2010¹), equipado com um detector de infravermelhos de alta resolução baseado em matrizes bidimensionais de sensores e com detector de InGaAs, permitindo obter imagens de elevada resolução (4096 x 4096 pixéis) em resposta à radiação compreendida entre os 900 e os 1700 nm. A câmara possui um filtro interno (Schott RG850) que bloqueia a radiação de comprimento de onda inferior a 850 nm. A câmara foi concebida para ser utilizada com lâmpadas de tungsténio-halogéneo, tendo sido utilizadas para esta investigação duas destas lâmpadas (OSRAM 64575 Halogen lamp 1000W-230v, temperatura de cor: 3400 k), dispostas num ângulo de iluminação com o objeto entre 30 e 60°.

A cobertura reflectográfica total de cada pintura em análise foi efetuada em áreas de 45 – 50 cm, sendo os pormenores obtidos em áreas de 30 cm ou através de lente macro (Osiris – Macro Illumination System, 35-65 mm Macro lens).

¹ E que também possibilitou a captura de mais de 160 pinturas figurativas na exposição *Primitivos Portugueses 1450-1550. O Século de Nuno Gonçalves*. (período de 11 de Novembro de 2010 a 27 de Fevereiro de 2011), no âmbito do projeto ONFINARTS.

Radiografia de raios X

Esta técnica de análise tem sido extensamente aplicada ao estudo de obras de arte por revelar a estrutura interna dos objetos, permitindo tirar conclusões acerca dos processos construtivos dos mesmos e por fornecer informação complementar sobre a sua integridade e estado de conservação (revelando, p.e., galerias de insetos xilófagos, zonas de lacuna, retoques e preenchimentos). Este exame tem sido inclusivamente uma ferramenta complementar ao estudo das camadas de pintura, podendo p.e. revelar alterações de composição e especificidades da técnica de construção pictórica. Isto porque alguns pigmentos, como o branco de chumbo, contém elementos de elevado peso atómico os quais, ao absorverem os raios X aparecem em tonalidades claras na radiografia. Assim, poderá ser possível, de acordo com as características cromáticas da superfície pictórica (cor, sobreposição de motivos, etc.) tirar conclusões acerca da extensão de utilização de alguns pigmentos e a sua relação com a prática de produção artística (p.e. forma como são aplicados os pontos de luz à base de pigmento branco de chumbo, nas zonas de carnação; direção de pinceladas, sobreposição de motivos, etc.).

Para o exame radiográfico foi utilizada uma ampola de emissão contínua Y.Smart 160E 0.4/1.5 da marca Yxlon equipada com um scanner digital CR35 (scanner SCANNA Dürr NDT CR 35sec) para a revelação das películas radiográficas. As películas radiográficas (de fósforo) apresentam dimensões de 35 x 43 cm, permitindo uma cobertura radiográfica de áreas de cerca de 30 X 40 cm, considerando a necessidade de uma margem de sobreposição que viabilize a ensablagem das várias imagens obtidas na cobertura radiográfica de cada pintura (software: ScanView CR, DÜRR NDT EOD-Tec). Para o exame radiográfico das pinturas em análise foi mantida uma distância de 3 metros entre a pintura e a ampola, sendo a emissão de raios X efetuada com amperagem de 23 Kv, voltagem de 5,0 mA, e tempo de exposição entre 45 a 60 segundos.

Fotografia de infravermelhos

Tal como a reflectografia de infravermelho, a fotografia de infravermelhos convencionais, tira partido da radiação infravermelha para a análise de superfície da obra sob estas condições espectrais. Da mesma forma, a sua aplicação ao estudo de pintura passa pela análise do desenho subjacente, o qual é parte integrante da criação da obra. Contudo, esta técnica apresenta uma limitação espectral compreendida entre os 750 nm aos 1100 nm, levando a que

obtenham informações diferentes e por vezes complementares às imagens obtidas através de R.I.

Na aquisição de documentação fotográfica através de fotografia de infravermelhos de pinturas atribuídas à Oficina de Frei Carlos, foi utilizado o mesmo equipamento referido em fotografia de luz visível. No entanto, devido à natureza diferente de registo no infravermelho próximo, foi necessariamente efetuar alguns ajustes. Assim, a câmara fotográfica digital Nikon D3100 (lentes AF-S DX Micro Nikkor 40mm f/2.8G) foi convertida para um sistema de infravermelhos através da remoção do filtro *low-pass* que é colocado perto do sensor de câmara. Sem este elemento da câmara, o sensor torna-se sensível a uma parte do espectro infravermelho próximo.

Este sistema foi também acoplado com filtros *low-pass* de infravermelhos X-Nite 780, 850 e 1000 nm que bloqueiam 50% da luz infravermelha do filtro utilizado e permitem a passagem da luz infravermelha até ao limite de deteção da câmara. Foram também utilizados filtros infravermelhos da série *pass-band* nomeadamente: X-Nite BPB58 (660-750 nm), X-Nite BPG58 (710-850 nm) e X-Nite BPR58 (835-935 nm) que permitem a sensibilização do detector apenas nas gamas espectrais indicadas.

Tal como nos outros tipos de exame fotográfico, os arquivos Nefs criados foram editadas no software Nikon ViewNX2, onde sofreram alguns ajustes nos níveis, contraste e nitidez. No final do processo, os arquivos foram convertidos para arquivos TIFF.

3.1.2 Exames de ponto

A análise de ponto centra-se sobretudo na caracterização química, visando o conhecimento dos materiais que eram utilizados pelo(s) artista(s) e a forma como estes são aplicados (p.e. em misturas pictóricas, sobreposição de estratos, etc), o que constitui uma informação complementar na compreensão das práticas de produção artística. Contudo, é fulcral a integração das informações obtidas na análise de superfície quer para a deteção de áreas intervencionadas (que são, neste caso, áreas a evitar) quer para direcionar a análise pontual no sentido do estudo material e de técnica tendo em vista a resolução das questões fundamentais relacionadas com esta oficina de pintura. Nesta investigação foram utilizados os seguintes exames de ponto: *in-situ* EDXRF, Microscopia ótica de campo escuro em luz refletida, Microscopia ótica com luz Ultravioleta; μ -FTIR, μ -Raman, SEM-EDS, μ -XRD, Py-GC-MS e HPLC-PDA.

EDXRF

A EDXRF foi utilizada para análise dos materiais pictóricos que compõem a obra. Foi utilizada sobretudo na análise material de peças cuja amostragem foi fortemente limitada pela combinação de diversos fatores, essencialmente museológicos (p.e. peças em destaque na exposição dos Primitivos Flamengos) e de conservação (peças de reduzidas dimensões em bom estado de conservação ou peças que apresentavam intervenções de conservação e restauro recentes). Esta técnica de exame *in-situ*, ao fornecer informações sobre a composição elementar dos materiais presentes nos vários estratos das pinturas, apoia o processo de selecção de áreas representativas para a micro-amostragem, viabilizando assim informação complementar no estudo técnico-material comparativo entre as diversas obras da Oficina do Espinheiro.

No âmbito desta investigação foi utilizado um sistema EDXRF, composto por:

- Fonte de raios X da Amptek, modelo Mini-X. Este sistema de reduzidas dimensões contém o tubo de raios X, a fonte de alimentação, o sistema electrónico de controlo e comunicação USB ao computador.
- Detector da Amptek, modelo X-123SDD (Silicon driff detector).

A fonte de raios X e o detector, ao apresentarem dimensões reduzidas, garantem a portabilidade do sistema e ambos são montados sobre um suporte articulado com ângulo suficiente para se poder otimizar a geometria de análise (neste caso a fonte e o detector têm um ângulo entre si de 45°).

Amostragem

Para o estudo de caracterização material e de técnica da obra atribuída à Oficina de Frei Carlos foi necessário estabelecer um plano de amostragem que viabilizasse a selecção de áreas representativas que viabilizassem quer a identificação da paleta do artista quer informações sobre a técnica de produção artística. Tendo em consideração estado de conservação das obras em análise e as várias intervenções de conservação e restauro de que foram alvo, encontrando-se algumas destas documentadas (Freire 2007), a planificação de amostragem e o processo físico de recolha das amostras assentou sobretudo na seguinte abordagem:

1. Realização de mapeamentos das intervenções de forma a evitar a recolha de amostras em áreas intervencionadas: tendo em conta as lacunas da camada cromática (algumas visíveis à vista desarmada, outras apenas diagnosticadas através de exame

radiográfico) e as zonas de intervenção ao nível dos vernizes e camadas cromáticas (com base nas fotografias à luz Ultravioleta);

2. Seleção de zonas representativas para o conhecimento dos materiais utilizados pelo artista na elaboração criativa e das práticas de produção artística, tendo em consideração as questões fundamentais relacionadas com esta oficina de pintura, cujos objetivos se encontram definidos no capítulo introdutório (capítulo I-1.1 – enquadramento e objetivos)

Das vinte e uma pinturas em análise (a que correspondem 24 painéis no total, considerando os painéis individuais presentes nas representações do *Tríptico do Calvário* e da *Virgem dos Figs com Cristo Abençoado* no verso) foram recolhidas micro-amostras com auxílio de um estilete e/ou bisturi (geralmente são recolhidos fragmentos de dimensão inferior a 1mm²), em zonas de lacuna cromática e/ou bordos das peças e/ou zonas de *craquelé* profundo (entre 5 a 20 amostras por painel).

Preparação das amostras e microscopia ótica

As técnicas laboratoriais que incidem a análise em fragmentos representativos da pintura envolvem necessariamente um conjunto de operações físicas de preparação das amostras que garantam a portabilidade e manuseamento das mesmas.

Numa etapa ainda preliminar, as amostras são observadas à lupa binocular (), uma ferramenta de diagnóstico estratigráfico que viabiliza a seleção do fragmento mais representativo da amostra. O fragmento selecionado é então inserido num molde apropriado (Leica), e fixo na base do mesmo em plano vertical através de uma pequena gota de cola, sendo cada molde individual posteriormente preenchido com resina epóxida. Após secagem (cerca de 24 horas), a resina é desenhada e os cortes estratigráficos, assim obtidos, são ainda desgastados/ polidos utilizando panos de desgaste de granulometria cada vez mais fina (máquina de desgaste/polimento: rotopol, Struers) até se obter a secção transversal da amostra bem visível e regular em toda a sua extensão.

Os cortes estratigráficos são então observados ao microscópio ótico e é efetuada a análise estratigráfica onde, características estruturais (p.e. sequências estratigráficas), morfológicas, granulométricas, e características gerais dos vários estratos da pintura (cor e espessura) e misturas pictóricas, são devidamente anotadas e constituem a base de qualquer exame de ponto a efetuar. Por outro lado, a análise da secção transversal de uma amostra de pintura, embora

por si só seja apenas um microfragmento num “universo” que é a obra de arte, ao ser devidamente enquadrada numa análise de conjunto da obra, poderá contribuir significativamente para a compreensão dos processos de elaboração artísticos envolvidos.

A observação dos cortes estratigráficos e a análise estratigráfica foram efetuadas através de um microscópio petrográfico de luz refletida da Leica DM2500, modificado para observação dos cortes estratigráficos em campo escuro. Numa fase conclusiva da investigação foi ainda possível obter imagens dos cortes estratigráficos de algumas obras com iluminação ultravioleta (composta por um filtro de excitação: BP 340-380; espelho dicromático: 400 e filtro de supressão de Lp425, tamanho K). O registo fotográfico com luz visível e luz ultravioleta foi efetuado com uma câmara fotográfica digital Leica DFC 290HD, com ampliações de 100, 200 e 500X.

Esta técnica apresenta adicionalmente as vantagens de auxiliar na localização de pigmentos de natureza orgânica (p.e. existência de lacas em mistura pictórica e em forma de glaciais) e poderá inclusive dar um precioso contributo na localização e discriminação de vernizes e produtos de intervenção, aplicados em época posterior, cujo grau de fluorescência é resultado do envelhecimento dos materiais aplicados.

μ -FTIR

De cada um dos painéis, foram selecionados vários estratos de pintura, com vista à identificação de pigmentos bem como de minerais a estes associados e dos compostos orgânicos que os aglutinam. Este exame de ponto foi também direcionado para a caracterização química dos vários estratos da pintura atendendo às funções individuais de cada estrato e às suas características cromáticas e, por vezes, composicionais (quando resultados prévios apontam para a necessidade de se complementar a caracterização com esta técnica espectroscópica). Foi utilizado um espectrómetro IV Nexus® 670 FTIR, acoplado a um microscópio Nicolet Continuum e a um detector DMCT, ambos da Thermo Nicolet. Cada um dos estratos pictóricos e preparatórios foi separado com o auxílio de um bisturi e de um estilete sob lupa binocular e cada um dos fragmentos foi submetido a compressão entre duas células de diamante para a referida análise espectroscópica. A área analisada foi de 100x100 μm^2 . Os espectros foram obtidos no intervalo entre 4000 e 600 cm^{-1} , com 256 ciclos cada um e com uma resolução de 4 cm^{-1} . Este equipamento utiliza o software OMNIC para controlo do sistema e aquisição espectral tendo sido inclusivamente possível a interpretação de resultados através da consulta de base de dados

disponível no referido software e da base de dados desenvolvida no Laboratório José de Figueiredo (LJF-DGPC).

μ -Raman

Para a análise/ confirmação da presença de alguns pigmentos foi necessário complementar a investigação analítica através desta técnica de análise química estrutural.

A análise foi efetuada por duas vias:

- maioritariamente em corte estratigráfico, através da montagem deste sobre uma placa de plástico rígido (com o formato de uma lâmina de vidro) usando plasticina como interface e uma prensa mecânica para regularização do plano superficial do corte. Este sistema possibilita a eliminação das irregularidades angulares dos cortes estratigráficos (como consequência da montagem dos mesmos em moldes) originando espectros com menos fluorescência;
- em micro-fragmentos, através da dissecação manual dos mesmos para análise dos estratos individuais, seguindo-se uma ligeira compressão do fragmento entre duas lâminas de vidro. Este sistema contribuiu para a eliminação da fluorescência resultante da interferência da resina epóxi, resultante da uniformização da superfície da amostra a analisar.

Nesta investigação foi utilizado um espectrofotómetro confocal micro-Raman da Horiba Xplora, equipado com uma câmara Olympus BX41, um detector CCD e dois lasers que emitem radiação monocromática na região do infravermelho: 638 nm (He-Ne) e 785 (laser de diodo). De forma a garantir a análise não-destrutiva, as condições experimentais resultaram da combinação dos filtros de densidade neutra (entre 1 a 10%, no máximo) e as objetivas de 50 e de 100X, resultando numa energia de incidência na amostra de aproximadamente 1mW.

SEM-EDS

A observação ao M.O. das micro-amostras montadas em corte estratigráfico proporciona, geralmente, a distinção dos diversos estratos de pintura os quais se encontram desta forma exposta para subsequente caracterização química. As imagens dos cortes estratigráficos são obtidas através de análise SEM, em modo de eletrões retrofundidos (BSE). O coeficiente BSE (η) aumenta monocromaticamente com o número atómico da espécie, o que permite obter imagens com informação acerca da morfologia e distribuição das partículas de acordo com o peso atómico dos elementos constituintes.

Já a análise EDS possibilita informações acerca da composição química elementar dessas partículas, tendo sido utilizado sobretudo a análise pontual EDS, line-scan (varrimento linear) ou mapas elementares combinados, sendo que o último tem ainda a vantagem de proporcionar informações acerca da distribuição dos diferentes elementos químicos, em particular, nos grãos dos pigmentos e, em geral, na amostra.

Os cortes estratigráficos foram examinados num microscópio eletrónico Hitachi S3700N com um detector de raios X por dispersão de energia Bruker XFlash 5010 SDD acoplado. As análises foram realizadas sem recurso à metalização, em baixo vácuo (pressão variável: 30-40Pa), com uma corrente de 20 kV.

μ -XRD

A confirmação das fases mineralógicas presentes nas misturas pictóricas foi efetuada com recurso à micro-difracção de raios X. No decurso desta investigação, e como resultado da colaboração entre os dois laboratórios anteriormente referidos, foram utilizados os difractómetros de ambas as infraestruturas.

Numa fase inicial, foi possível contar com o apoio da investigadora Maria José Oliveira do Laboratório José de Figueiredo.

Numa fase posterior, e como resultado da aquisição de um micro-difractómetro pelo Laboratório Hercules (2013), foi possível aprofundar o estudo material através da caracterização mineralógica de pigmentos e minerais a eles associados, contribuindo para o estudo de proveniências dos materiais. Para este exame foi utilizado um difractómetro BRUKER AXS, modelo D8 Discover com ampola de Cu-K α acoplado a um detector unidimensional de energia dispersiva da BRUKER LynxEye. Os difractogramas foram obtidos em intervalos de 5–60° 2 θ , com 0.05° de passo em 4 segundos. A identificação dos minerais foi efetuada com recurso ao software EVA, utilizando a base de dados PDF-2 da Internacional Centre for diffraction data.

HPLC-PDA

Na análise das lacas presentes nas obras atribuídas à Oficina do Espinheiro, foi possível contar com a colaboração da investigadora Ana Claro, como resultado da parceria entre o Laboratório HERCULES (Universidade de Évora) e o Laboratório José de Figueiredo (LJF-DGPC). Foram analisados 41 estratos pictóricos dos vários painéis em análise, correspondentes a *glacis* e camadas pictóricas, cujos resultados prévios obtidos por M.O. e/ou SEM-EDS apontam para a presença de lacas vermelhas, castanhas ou amarelas.

As amostras foram analisadas no cromatógrafo do Laboratório José de Figueiredo Alliance 795 acoplado a um detetor PDA 996, ambos da waters. Para o manuseamento das condições experimentais e tratamento dos dados foi utilizado o software *Millenium*, da waters.

Os estratos pictóricos para análise foram separados com recurso a um bisturi e um estilete sob observação à lupa binocular, resultando em amostras de massa inferior a 200 µg.

O método de extração das lacas consistiu na metodologia publicada por Wouters et al. (Wouters, Grzywacz et al. 2011). Cada uma das amostras foi colocada num microtubo de centrífuga, tendo sido posteriormente adicionados 200 µL de uma solução de MeOH/ acetona /H₂O/HF (30:30:40:1, v/v/v/v). A extração ocorre sob agitação mecânica, durante 4 horas, à temperatura ambiente. Seguidamente, o solvente de extração é completamente removido por liofilização, e as amostras são reconstituídas em 50 µL de MeOH/H₂O (1:1, v/v). Em seguida, efetua-se centrifugação a 8000 rpm durante 10 minutos, e o sobrenadante é utilizado para injeção no sistema de HPLC.

A coluna analítica utilizada foi uma Zorbax Eclipse XDB C18 de fase reversa (Narrow-Bore, tamanho de partícula 3.5 µm, 150 mm×2.1 mm). Utilizou-se uma temperatura na coluna de 30 °C e uma temperatura no tabuleiro de amostras de 24 °C.

A separação cromatográfica ocorreu a um fluxo de 0.2 mL.min⁻¹, com a injeção de 20 µL de amostra. A fase móvel era constituída por uma solução aquosa de 0.1% de CH₂O₂ (v/v) (solvente A) e C₂H₃N (solvente B), com o seguinte programa de eluição: 0-63% de solvente B dos 0-14 minutos e 63-90% de solvente B dos 14-25 minutos; 90% de solvente B dos 25-30 minutos. O detetor de PDA foi programado para recolher dados entre os 200-800 nm.

Py-GC-MS

A técnica cromatográfica Py-GC-MS foi aplicada em fase conclusiva desta investigação possibilitando o estudo dos aglutinantes utilizados nos estratos preparatórios e pictóricos em peças com características materiais e artísticas distintas. Estes exames contaram com o apoio de investigadores do Laboratório José de Figueiredo (LJF-DGPC), o químico Denis Rodrigues, e do Laboratório Hercules, designadamente dos químicos Sérgio Martins e Ana Manhita.

Foram analisadas um total de 14 amostras em cada um dos estratos individuais, tendo sido selecionadas para o efeito as duas peças que se encontram datadas - *Anunciação*, datada 1523 e o *Aparecimento de Cristo à Virgem*, datada 1529. Acrescentem-se duas obras que constituem um par, o *S. Francisco recebendo os Estigmas* e o *Santo António e o Menino*, onde recentemente, e com base na análise do desenho subjacente, foram sinalizadas suspeitas de possíveis colaborações com um outro Mestre Luso-Flamengo, o Mestre da Lourinhã (Carvalho 2011). Adicionalmente, foram incluídas duas peças cuja atribuição a esta oficina Eborense tem apresentado carácter duvidoso, nomeadamente os painéis representando o *S. Vicente e S. Sebastião* e a *Virgem com o Menino e um anjo* (Couto 1943), até recentemente se ter avançado uma nova proposta autoral, a de um seguidor de Frei Carlos (Carvalho 2013).

A caracterização por Py-GC-MS foi feita por Hidrólise e Metilação Termicamente assistidas através de pirólise seguida de cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massa (THM-GC/MS), utilizando um pirolisador de filamento de platina CDS Pyroprobe 2000™, um cromatógrafo gasoso Agilent 6890N™ equipado com uma coluna HP-5ms™ da Agilent Technologies® e um espectrómetro de massa de impacto electrónico com detector do tipo quadrupólo Agilent 5975N™. As condições de análise foram de split de 8:1, pirólise a 600°C durante 10 segundos, com interface Py-GC a 250°C, com gás de arraste Hélio (99% pureza sem hidrocarbonetos) e com razões de massa carga (m/z) entre 45 e 550. Em todas as análises foi efetuada a técnica de derivatização, utilizando-se para tal 1,0 µL de TMAH (hidróxido de tetrametilamónio Aldrich 25% m/m em metanol). A interface entre o cromatógrafo e o espectrómetro de massa, a fonte do espectrómetro e o analisador de massa do tipo quadrupólo foram mantidos a 280 °C, 230 °C e 150 °C, respetivamente. O espectrómetro de massa foi colocado a funcionar em condições de impacto eletrónico (EI) com uma energia de ionização de 70 eV.

Nesta análise cromatográfica foi utilizado o seguinte programa de temperaturas:

1º - Temperatura inicial a 40 °C com isotérmica durante 5 minutos;

2º - Aquecimento a 10 °C/min até aos 290 °C, com isotérmicas de 2 minutos a 190, 220, 230 e 240 °C;

3º - Após atingir a temperatura final de 290 °C volta a ficar em isotérmica durante 2 minutos, de modo a permitir uma maior separação de possíveis fragmentos tipicamente associados a óleos ou ceras.

Os resultados obtidos nesta investigação foram sistematizados/ ordenados no programa One Note (Microsoft Office), tendo sido gerada uma secção por cada pintura que inclui diversos marcadores para registo dos diversos exames de área e de ponto. De acordo com os resultados obtidos foram ainda geradas subcategorias (p.e. no caso dos exames de ponto foi criada uma ficha por cada amostra de pintura, contendo informação relativa ao local de amostragem, corte estratigráfico e análises químicas efetuadas).

3.3 Referências bibliográficas

Candeias, A., Piorro, L., Valadas, S., Dias, C. and Mirão, J. (2011). Não há de encoberto que não venha a ser descoberto, nem de oculto que não venha a ser revelado. Considerações sobre a técnica de reflectografia de infravermelhos. *in Primitivos Portugueses 1450-1550 – O Século de Nuno Gonçalves* Lisboa: 294-298.

Carvalho, J. A. S. (2011). Dois Mestres Luso-Flamengos: Mestre da Lourinhã e Frei Carlos. *in Primitivos Portugueses 1450-1550 – O Século de Nuno Gonçalves* Lisboa: 156-173.

Carvalho, J. A. S. (2013). O S. Vicente de Frei Carlos - estudo comparativo. *in Frei Carlos da América - Investigação e Crítica* Lisboa, DGPC: 40-55.

Couto, J. (1943). A pintura flamenga em Évora no século XVI. Variedade de estilos e de técnicas na obra atribuída a Frei Carlos. *in Cidade de Évora*. Évora, Câmara Municipal de Évora.

Freire, L. (2007). Elementos para um relatório acerca do tratamento da pintura antiga em Portugal. *Conservar Património* 5: 9-65.

Wouters, J., C. M. Grzywacz, et al. (2011). A Comparative Investigation of Hydrolysis Methods to Analyze Natural Organic Dyes by HPLC-PDA-Nine Methods, Twelve Biological Sources, Ten Dye Classes, Dyed Yarns, Pigments and Paints. *Studies in Conservation* 56(3): 231-249.

Capítulo IV – Resultados e discussão

4. Suportes

- 5. Preparações
- 6. O desenho subjacente
- 7. Isolamento e imprímatura
- 8. A paleta cromática e a sua utilização na obra atribuída à oficina de Frei Carlos
- 9. Sobre a atribuição de algumas obras à oficina de Frei Carlos

Capítulo IV: Suportes

4. Suportes

4.1 Análise dos suportes.....	79
4.1.1 Natureza, estrutura e sua integridade.....	80
Natureza.....	80
Dimensões gerais e parcelares.....	81
Meios de união	91
4.1.2 Estudo dendrocronológico.....	106
4.2 Considerações finais sobre os suportes.....	112
4.3 Referências bibliográficas.....	114

4. Suportes

4.1 Análise dos suportes

Esta secção, que trata sobre o estudo dos suportes da obra atribuída à oficina de Frei Carlos, centra-se na investigação de questões fundamentais aliadas às práticas desta oficina de pintura eborense, nomeadamente:

- Qual a natureza dos suportes e que informação nos dá o estudo dendrocronológico acerca da datação das obras e da origem geográfica das madeiras dos painéis?
- Poderemos, através da análise da natureza, proveniência geográfica e estrutura dos suportes encontrar padrões que nos indiquem uma possível prática Oficinal ou, pelo contrário, serão as divergências de tal ordem que não seja possível associar a construção dos painéis às práticas de uma Oficina de pintura?

Para responder as estas procedeu-se à análise dos suportes das obras em estudo através de observações à vista desarmada e à sua documentação através de exames de área, nomeadamente: fotografias à luz visível, rasante e radiografia de raios X. Estes exames foram ainda complementados com a análise da superfície pictórica através de fotografias à luz visível e à luz ultravioleta. Foram ainda recolhidas amostras dos suportes dos painéis representando a *Virgem com o Menino e dois anjos* e do *Tríptico do Calvário* para observação à lupa binocular das respetivas secções transversais, com vista à identificação das madeiras das referidas pinturas. Este exame foi realizado pela bióloga Lília Esteves, investigadora que colaborou no projeto ONFINARTS e que também participou na campanha de exames dendrocronológicos em parceria com a bióloga Alexandra Loun¹.

Durante a realização destes exames foi ainda possível, na maioria das situações, proceder às medições gerais e parcelares dos painéis e, sempre que possível, o registo da ocorrência e localização de rebarbas, rebaixos, marcas de instrumentos e de outros elementos aliados ao percurso das obras e a intervenções de conservação e restauro².

A análise dos suportes reveste-se de especial importância não só pela procura de padrões que possam denotar uma possível prática oficial como também por proporcionar o complemento de informações essenciais para o estudo da obra atribuída a uma oficina de pintura.

¹ Estudo realizado no âmbito do Projeto PTDC/HIS-ARQ/117099/2010 – “Desenvolvimento de cronologias-padrão de anéis de crescimento das árvores em Portugal - um instrumento para a datação de achados arqueológicos e obras de arte”

² Exames realizados com o apoio da Conservadora-Restauradora Rita Vaz Freire

4.1.1 Natureza, estrutura e sua integridade

Natureza

A identificação da natureza dos suportes consistiu na observação direta dos mesmos, sendo que, no painel com a representação da *Virgem com o Menino e um anjo* e no *Tríptico do Calvário*, esta análise foi complementada pela observação da secção transversal de amostras da madeira à lupa binocular³. Através de estudo dendrocronológico⁴ foi possível concluir acerca da proveniência geográfica da maioria das madeiras dos suportes (temas que serão desenvolvidos na secção 4.1.2).

Este estudo permitiu distinguir duas espécies vegetais nos suportes das obras em estudo: o carvalho (*Quercus sp.*) e o castanho (*Castanea sativa* Mill).

A maioria das obras em análise apresenta suporte de madeira de carvalho oriunda da região do Báltico, constituindo exceção as representações da *Virgem com o menino e um anjo* e *S. Sebastião e S. Vicente*, obras recentemente atribuídas a um seguidor de Frei Carlos (Carvalho 2013), ambas com suporte de madeira de castanho.

De acordo com estudos desenvolvidos no LJF (Moura 1974; Delgado, Esteves et al. 2010), os castanheiros apresentam uma distribuição geográfica situada no norte e no centro do país, cuja disponibilidade local tem sido aliada às práticas de pintura de algumas oficinas portuguesas dos séculos XV e XVI, sendo a oficina de Viseu (Oficina de Vasco Fernandes) (Salgueiro 2011, 2012), o *Tríptico de Santa Clara* (Coimbra) e o painel da *Virgem com o Menino e doadores* da Igreja da Misericórdia de Coimbra (Moura 1974) alguns dos exemplos conhecidos pelo emprego desta espécie de madeira nos suportes de pintura.

Os estudos dendrocronológicos apontam, contudo, para uma predominância de painéis de madeira de carvalho, oriunda da região do Báltico, dentro do panorama nacional quinhentista (Marette 1961; Esteves and Klein 1999; Klein and Esteves 2001; Ribeiro, Esteves et al. 2008/2009), como resultado da importação dessa espécie de madeira, numa época em existiam intensas relações comerciais entre Portugal e a Flandres.

³ Exames realizados pela bióloga Lília Esteves (LJF)

⁴ Exames realizados pelas biólogas Lília Esteves (LJF) e Alexandra Lauwn (Instituto Superior de Agronomia - Centro de Estudos Florestais). Constituem exceção os painéis representando o *Aparecimento de Cristo à Virgem* (datada 1523), a *Anunciação* (datada 1523), a *Verónica*, a *Virgem do Leite* e a *Profissão de Santa Paula*, cujo estudo dendrocronológico resultou da colaboração entre a bióloga Lília Esteves, do LJF, com o Professor Peter Klein da Universidade de Hamburgo.

Apesar do carvalho integrar a flora nacional desde os tempos mais remotos, estes mantêm uma dimensão inferior àquela produzida nas grandes florestas do Báltico, no que resultariam tábuas de menores dimensões e, conseqüentemente, despertariam um menor interesse no meio artístico nacional (Moura 1974). A matéria-prima para a construção dos suportes era, assim, grandemente assegurada através das feitorias flamengas, que eram não só grandes centros de produção e inspiração artística com também importantes entrepostos comerciais de materiais para pintura.

Dimensões gerais e parcelares

Foram efetuadas as medições gerais dos painéis (altura x largura x espessura) e as medidas individuais de cada tábua foram obtidas no topo e na base da peça, tendo sido consideradas as leituras médias (tabela 4-I). Adicionalmente, houve situações em que as medições das tábuas foram realizadas apenas na zona de análise dendrocronológica (topo ou base da peça). No entanto, devido ao contexto museológico em que algumas peças se encontram inseridas e/ou ao estado de conservação das mesmas, nem sempre foi possível obter leituras precisas, como no caso do tríptico de Vilhena, em que devido à impossibilidade de remoção do emolduramento para estudo dendrocronológico apenas foi possível efetuar medições na frente dos painéis.

De acordo com as dimensões dos grandes e pequenos formatos (Carvalho 1998, 2004) atribuídos à oficina do Espinheiro definiram-se as seguintes categorias:

1. Painéis de grande formato (G) - pelo menos uma das medidas gerais é superior (ou igual) 150 cm;
2. Painéis de pequeno formato (P) - foram incluídas neste grupo as peças que apresentam ambas as medidas, altura e largura, inferiores (ou iguais) a 45 cm;
3. Painéis de médio formato (M) – apresentam medidas intermédias entre as obras de grande formato e de pequeno formato, isto é, pelo menos uma das medidas é superior a 45 cm sendo a outra inferior a 150 cm.

Tabela 4-I – Descrição das características estruturais das peças: formato, número de tábuas e dimensões.

Peça/ nº inventário		Formato/ Dimensão ⁵	Dimensões gerais médias A x L (cm)	Espessura (cm)	Nº tábuas	Orientação ⁶	Largura média das tábuas (cm)							
							I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
<i>Virgem do Leite</i>	MNAA 1180 pint	P / R	30 x 22	0,8	1	V	22,0							
<i>Ecce Homo</i>	MNAA 2184 pint	P / R	40 x 31	0,8	2	V	20,0	10,5						
<i>Virgem dos Figos /Cristo Abençoado</i>	MNAA 1179 pint	P / R	43 x 32	0,9	2	V	7,5	24,0						
<i>S. Brás</i>	ME 1523	M / R	71 x 48,5	0,9	2	V	22,8	25,7						
<i>S. Cristóvão</i>	ME 1524	M / R	71 x 48	1,3	3 ⁷	V	23,6	21,8	2,7					
<i>Profissão de Stª Paula</i>	MNAA 85 pint	M / R	89 x 63	1,0	4 ⁷	V	9,0	26,0	10,0	18,0 ⁸				
<i>Três Santas</i>	MNAA 174 pint	M / R	37 x 66	1,0	2	H	25,0	12,0						
<i>Casamento místico de Stª Catarina</i>	MNAA 54 pint	M / R	38 x 67	1,0	2	H	25,0	12,5						
<i>Bom Pastor</i>	MNAA 1 pint	M / R	88 x 64	1,5	3	V	23,0	27,0	14,0					
<i>Verónica</i>	MNAA 51 pint	M / R	28 x 132	0,9	1	H	28,0							
<i>S. Vicente e S. Sebastião</i>	MNAA 100 pint	M / Q	107 x 103	1,4	2	V	47,3	55,0						
<i>Virgem com o Menino e um anjo</i>	MNAA 58pint	M / Q	102 X 98	1,7	2	V	47,7	48,2						
<i>S. Francisco recebendo os estigmas</i>	MNAA 276pint ⁹	G / R	176 X 75	0,8	3	V	20,1	25,5	30,1					
<i>Stº António e o Menino</i>	MNAA 64pint ⁹	G / R	176 x 73	0,8	3	V	25,4	26,3	21,6					
<i>Natividade</i>	ME 1525	G / R	150 x 118	1,0	5	V	21,5	21,5	26,5	25,5	23,0			
<i>Aparição de Cristo à Virgem</i>	MNAA 2 pint	G / R	150 x 119	2,2	5	V	19,0	26,0	23,0	24,0	26,5			
<i>Assunção da Virgem</i>	MNAA 82 pint	G / R	163 x 121	1,0	5	V	26,0	28,4	29,2	28,4	8,8			
<i>Ascensão de Cristo</i>	MNAA 83 pint	G / R	154 x 121	0,8	5	V	29,6	25,9	27,4	25,5 ¹⁰	6,4			
<i>Ressurreição¹¹</i>	MNAA 73pint	G / R	164 x 179	1,7	8	V	22,6	25,7	26,1	22,7	23,3	25,7	28,3	20,0
<i>Anunciação</i>	MNAA 677 pint	G / Q	197,5 x 198	1,5	8	V	11,5	25,0	29,5	28,0	20,5 ¹²	28,0	27,0	25,0
<i>Lamentação</i>	MNAA 74 pint	G / R	172 x 180	n.a.	8	V	20,0	25,5	25,5	26,0	25,0	23,0	24,5	11,0
<i>Tríptico do Calvário¹³</i>	MNAA 2173pint	M / R	VE:129 x 62,9	1,3	3	V	24,0	23,3	15,5					
		G / R	PC:167,3 x 64,3	1,3	2	V				34,0	30,2			
		M / R	VD:128,3 x 62,9	1,3	3	V						15,1	23,3	24,0

⁵ Dimensão: (P) pequeno formato, (M) médio formato, (G) grande formato. Forma: R – retangular, Q – quadrangular.

⁶ Orientação: (V) vertical, (H) horizontal.

⁷ Considerar os valores indicados na tabela 5.1-II, onde estes valores são alterados (uma das juntas apresenta apenas elementos de intervenção - “caudas de andorinha”)

⁸ 15,9 cm da tábu original + 2,1 cm do acrescento (intervenção)

⁹ Medição das tábuas na região de análise dendrocronológica (topo ou base da peça)

¹⁰ + 4,4 cm de remendo com outra madeira

¹¹ Medições efetuadas na superfície pictórica (não foi possível o acesso ao verso da pintura) pelo que estes valores são apenas uma estimativa

¹² + 4,5 cm de outra tábu (embutido?), entre a tábu IV e a tábu V

¹³ Volante esquerdo (VE), painel central (PC), volante direito (VD)

A análise e confronto das dimensões dos painéis, do nº de elementos e da sua estrutura (tabela 4-1) permitiu verificar:

1. Uma predominância de painéis de médio e grande formato na obra em análise, sendo que apenas três dos painéis em estudo são considerados de pequeno formato¹⁴, nomeadamente a *Virgem do Leite*, o *Ecce Homo* e a *Virgem dos Figos com Cristo Abençoado no verso*;

2. Na maioria dos painéis, ou seja os de grande e médio formato, o número de tábuas varia entre 1 a 8, de largura compreendida entre os 20 e os 34 cm, com exceção dos painéis representando a *Virgem com o Menino e um anjo* e de *S. Sebastião* e *S. Vicente*, constituídos por dois elementos com cerca de 50 cm de largura cada (Figuras 4-1 e 4-2).

Por outro lado, embora a largura das pranchas do painel central do Tríptico do Calvário apresentem um pequeno desvio aos valores médios observados, não se distanciam dos valores encontrados na literatura para pintura a Flamenga coetânea, tendo sido registados valores de largura situados geralmente entre os 20 e 30 cm em suportes de madeira de carvalho oriunda da região do Báltico. (Campbell 1998; Wadum 1998; Lorena, Mendes et al. 2008/2009)

Os pequenos formatos são constituídos apenas por um ou dois elementos, cujas dimensões variam entre 11 e 25 cm.

3. Do conjunto em análise foi possível constatar a predominância do formato retangular, com a orientação do veio da madeira no sentido vertical, à exceção do painel da *Verónica*, do *Casamento Místico de Santa Catarina* e das *Três Santas* cujos elementos foram colocados com o veio da madeira no sentido horizontal;

4. Relativamente às dimensões individuais das tábuas verificou-se, em alguns casos, que uma das tábuas das extremidades apresenta largura significativamente inferior aos valores médios obtidos, como ocorre na *Lamentação*, *Ressurreição*, *Ascensão de Cristo* e *Assunção da Virgem*, *S. Cristóvão* e *Profissão de Santa Paula*. Para se averiguar a origem da discrepância verificada (para p.e. verificar se um redimensionamento dos painéis poderá ter estado na origem destas irregularidades) estes dados carecem de uma análise complementar através da observação da existência de marcas de instrumento de corte, rebaixos, rebarbas e análise da

¹⁴ Para além destas três pinturas fazem ainda parte do acervo de pequeno formato atribuído à Oficina de Frei Carlos os painéis representando a *Virgem do Leite*, 31,5x23,7 cm, (em depósito no Museu Nacional de Soares dos Reis, nº inv. 56) e *São Jerónimo no Deserto*, 32 x 26 cm, (Museu do Caramulo, inv. FAL 353). Embora o número de pequenos formatos não constitua a componente maioritária do acervo atribuído a Frei Carlos, revela uma das particularidades desta Oficina de pintura, a sua “ (...) orientação para pinturas de pequeno formato, raras na produção quinhentista portuguesa, (...)” [Carvalho, J. A. S. (2011). *Dois Mestres Luso-Flamengos: Mestre da Lourinhã e Frei Carlos. Primitivos Portugueses 1450-1550 – O Século de Nuno Gonçalves*. MNAA and IMC. Lisboa: 156-173]

regularidade e sequência de elementos de assemblagem (temas que serão abordados na próxima secção, 4.1.2).

No entanto, são nas representações da *Virgem com o Menino e um anjo* e de *S. Sebastião e S. Vicente* que se verificam as maiores discrepâncias, não só nas dimensões individuais das tábuas como também na estrutura e natureza do suporte (ver também secção 4.1.2). Estes painéis, constituídos por duas tábuas de grandes dimensões com, aproximadamente, 50 cm de largura cada, têm ainda em comum o facto de apresentarem chanfro para encaixe nas molduras e um acabamento da superfície com marcas similares das ferramentas de desbaste (Figuras 4-1 e 4-2), o que poderá indiciar um percurso e/ou origem comum, e diferente do restante conjunto.

5. Todos os painéis de pequeno formato apresentam uma espessura de 0,8- 0,9 cm, tendo o painel com a representação da *Virgem dos Figos com Cristo Abençoado*, a particularidade de ser pintado de ambos os lados, constituindo uma referência segura a este valor. Os painéis pertencentes a esta categoria de formatos apresentam também valores de espessura próximos dos valores encontrados em pequenos formatos (a pintura portátil) dos grandes mestres flamengos dos séculos XV e XVI¹⁵.

Nos grandes e médios formatos a espessura dos painéis varia entre 0,8 e 2,2 cm. Os valores minorantes encontrados nestes painéis ou se referem a medições efetuadas nas zonas de rebaixo ou indiciam que em dada altura os suportes terão sofrido um redimensionamento na sua espessura (desbaste/ aplainamento no suporte¹⁶), tendo sido esta uma prática de conservação e restauro utilizada no passado para p.e. a remoção de zonas danificadas resultantes dos ataques de insetos xilófagos, ou como resultado da sua descontextualização retabular.

¹⁵ Nas peças de pequenas dimensões atribuídas a Dirk Bouts e à sua Oficina de pintura foram encontrados valores de espessura do suporte na ordem dos 0,8 - 0,9 cm, nomeadamente nas representações da *Virgem com o menino* (NG2595 e NG708, "The Virgin and Child"); também Gérard David (ex.NG710,"An Augustinian Friar (?) Praying"), Van Eyck (ex. NG290, "Portrait of a Man"), Hans Memling (NG686, "The Virgin and Child with na Angel, Saint George and a Donor") e Rogier Van der Weyden (ex. NG1433, "Portrait of a Lady" e NG6265, "Pietà") parecem ter utilizado esta ordem de espessuras de suporte para os pequenos formatos [Campbell, L. (1998). The fifteenth century Netherlandish paintings. National Gallery Catalogues. N. Gallery. London, National Gallery company. Embora se verifique um aumento de espessura nos médios e grandes formatos, ainda não foi possível estabelecer uma relação minimamente mensurável. Apenas se sabe que, de acordo com os manuscritos sobre as regras de guildas (ex. regras das guildas de Tounai e de Saint Luke), existiam normas muito rígidas para a construção dos painéis e que incluíam não só pintores como também muitos membros dos vários ofícios relacionados com a produção de arte, como fabricantes de instrumentos e fabricantes de painéis. No entanto, as regras para a construção dos painéis e conseqüentemente as suas dimensões e formatos variavam não só de cidade para cidade como também de atelier para atelier. [Wadum, J. (1998). Historical overview of panel-making techniques in the northern countries. in *The Structural Conservation of Panel Paintings: Proceedings of a Symposium at the J. Paul Getty Museum, 24-28 April 1995*, Los Angeles, Getty Publications.

¹⁶ É o caso dos painéis representando a *Verónica*, a *Lamentação*, o *S. Brás*, o *S. Cristóvão* (que ainda apresenta vestígios das marcas de aparelhamento da madeira) e a *Profissão de Santa Paula*.



Figura 4-1 – *Virgem com o Menino e um anjo* (102 X 98 cm): **a)** Fotografia geral à Luz normal e **b)** imagem do verso do painel obtida através de fotografia à luz rasante, onde são visíveis marcas de ferramentas de aparelhar a madeira (1) e um acabamento em chanfro para emolduramento do painel (2). CF²

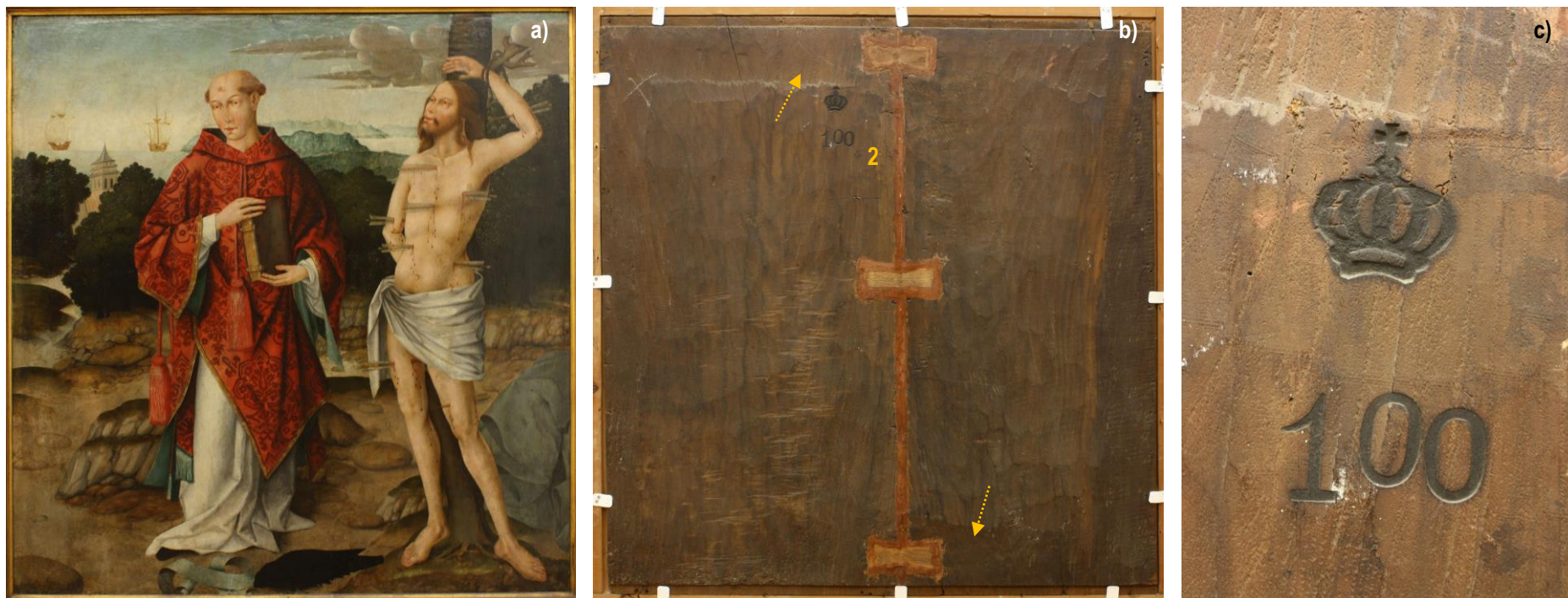


Figura 4-2 – S. Vicente e S. Sebastião (107 x 103 cm): **a)** Fotografia geral à Luz visível, **b)** imagem do verso do painel obtida através de fotografia à luz visível e **c)** pormenor do acabamento em chanfro (marcas de instrumento) na proximidade da marca a fogo da academia de Belas Artes (atual MNAA) com o nº de inventário da pintura. CF¹

Por outro lado, a presença de marcas de ensamblador, lenhador, ou de oficina/ atelier resultantes das ferramentas de marcenaria usadas no trabalho da madeira (Glatigny 2009), de linhas de incisão (frequentemente a goiva), ou até eventualmente de “timbres” (cujas marcas por vezes referem guildas das cidades ou de “carimbos pessoais”) (Vanaise, Lafontaine-Dosogne et al. 1970; Serck-Dewaide 1998; Wadum 1998), constituem prova¹⁷ de que os painéis apresentam a espessura original. É o caso dos dois painéis sobre madeira de castanho, nomeadamente o *S. Sebastião e S. Vicente* e a *Virgem com o Menino e um anjo*, que conservam as marcas das ferramentas de aparelhar a madeira, similares em ambas as obras (Figuras 4-1 e 4-2).

Também os painéis representando a *Natividade* e a *Assunção da Virgem* apresentam não só marcas de ferramentas usadas no trabalho da madeira como também várias linhas incisadas que se entrecruzam (Figuras 4-3 e 4-4), podendo estas últimas resultarem do processo de inspeção da qualidade da madeira, do produtor/explorador da madeira e portanto marcas ainda feitas nas florestas, ou da exportação da madeira (marcas comerciais) (Rief 2005; Melo 2012). Contudo, nestes dois painéis, não parecem existir manifestas correspondências com algumas das marcas ilustradas na literatura (Figuras 4-3 e 4-4) (Marijnissen and Sawko-Michalski 1960; Serck-Dewaide 1998; Serrano 1999; Lorena, Mendes et al. 2008/2009).

Já no painel representando o *Aparecimento de Cristo à Virgem* (Figura 4-5) foi detetada uma marca em forma de “A” ou “V”, a qual poderá corresponder a um registo codificado de determinada oficina ou ensamblador (Garcia, Esteves et al. 2004a). Esta marca tem ainda a particularidade de apresentar manifestas semelhanças àquela detetada no painel representando a *Entrada de Cristo em Jerusalém* (Charola do convento de Cristo, Tomar), cujo suporte é também de madeira de carvalho proveniente das florestas do Báltico (Garcia, Esteves et al. 2004a).

Assim, para estimativa da espessura dos suportes de médio e grande formato, às obras supracitadas, adicionam-se as representações do *Bom Pastor* e da *Ascensão de Cristo*, que apresentam evidentes marcas de ferramentas utilizadas na construção e aparelhamento dos suportes. Embora as espessuras encontradas variem entre os 0,8 e 2,2 cm, há que ter em consideração desvios máximos na ordem dos 0,5 cm como resultado das medições efetuadas na periferia dos rebaixos, onde a espessura do suporte é diminuída para encaixe na moldura. Apesar dos valores encontrados constituírem apenas uma estimativa, estes parecem inserir-se

¹⁷ Os painéis que apresentam alguma(s) desta(s) marca(s) apresentam um valor seguro de espessura, tal como a pintura ser pintada de ambos os lados.

dentro dos parâmetros obtidos em pintura flamenga do século XVI executada sobre madeira de carvalho do Báltico¹⁸, numa época em que se assiste à redução de espessura dos painéis, nomeadamente na transição do século XV para a 1ª metade do século XVI, devido a um mercado de importação cada vez mais exigente (uma menor espessura permitia que os painéis fossem mais fáceis de transportar).



Figura 4-3 - Marcas no suporte do painel representando a *Natividade* (150 x 118 cm): **a)** e **b)** fotografias de pormenor à luz visível, **c)** fotografia (a preto e branco) do verso do painel com localização das marcas e **d)** fotografia à luz visível do painel (frente). CF¹

¹⁸ Por exemplo, na Antuérpia, que seguia as regras de douragem de Saint Luke, eram recomendados valores de espessura dos painéis compreendidos entre os 8 e os 30 mm. [Wadum, J. (1998). Historical overview of panel-making techniques in the northern countries. in *The Structural Conservation of Panel Paintings: Proceedings of a Symposium at the J. Paul Getty Museum, 24–28 April 1995*, Los Angeles, Getty Publications.]

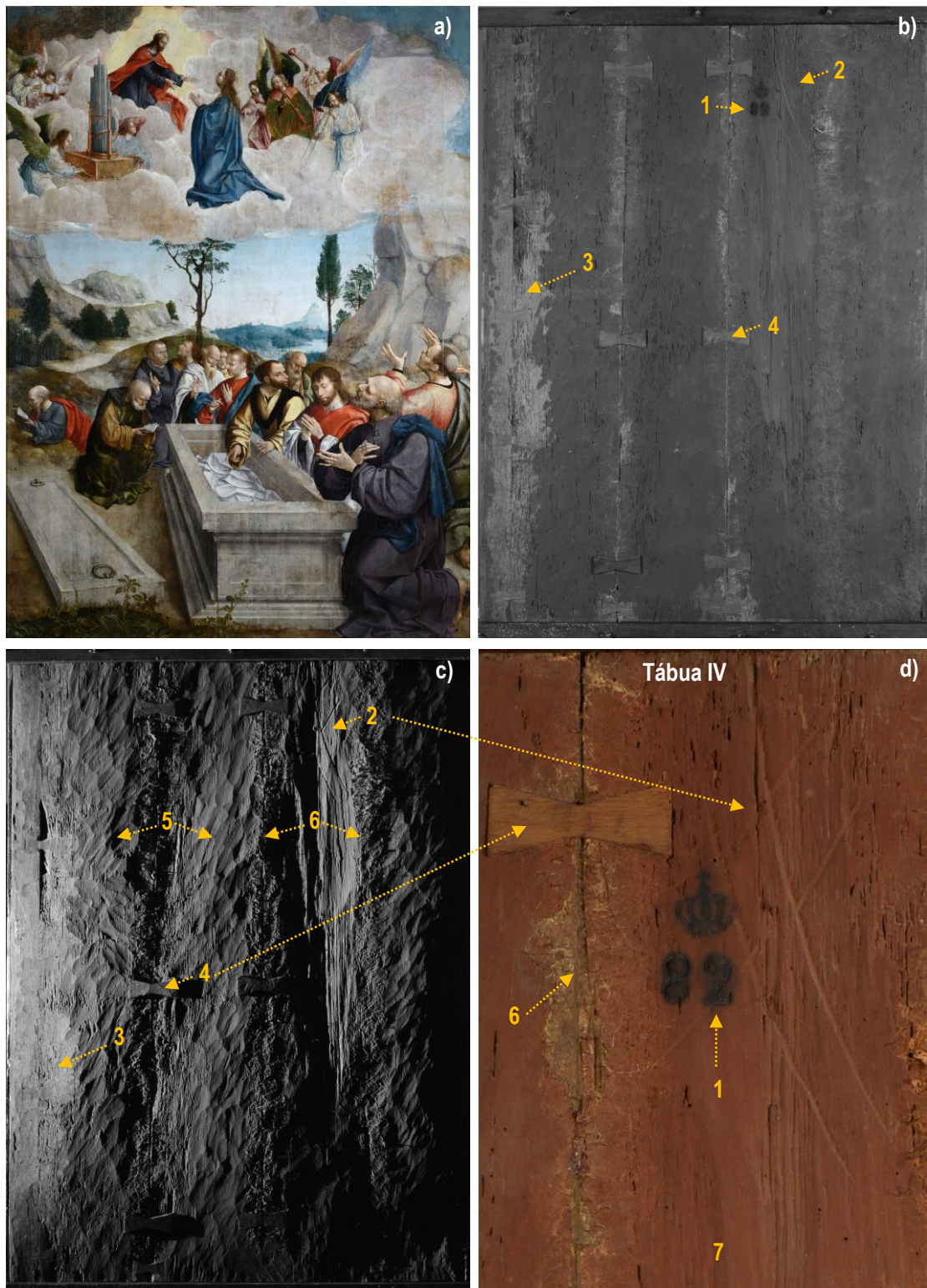


Figura 4-4 - Marcas no suporte do painel representando a *Assunção da Virgem* (163 x 121 cm): **a)** fotografia à luz visível do painel (frente), **b)** e **c)** fotografias (a preto e branco) do verso do painel, à luz visível e à luz rasante, respetivamente e **d)** fotografias de pormenor à luz visível da marca de ensamblador (?).CF²

Os números indicam: **1** - marca a fogo com o número de inventário da Academia Real de Belas Artes (atual MNA), **2** - possível marca de madeireiro, comerciante ou dono das terras, **3** - desbaste/aplainamento do suporte (intervenção), **4** - "caudas de andorinha" (intervenção), **5** - sulcos no suporte criados pelos instrumentos de aparelhamento da madeira, **6** - estopa para reforço das juntas do suporte (intervenção), **7** - camada vermelha de "óxido de ferro" para proteção do suporte, aplicada em toda a área do mesmo (intervenção).



Figura 4-5 - Marca no suporte do painel representando a *Aparição de Cristo à Virgem* (150 x 119 cm): **a)** e fotografia (a preto e branco) do verso do painel, **b)** fotografia de pormenor à luz visível da marca de ensamblador (?) (a goiva?) e **c)** fotografia à luz visível do painel (frente). CF¹

Meios de união

Através da análise das dimensões gerais e parcelares dos suportes, a maioria dos quais de madeira de carvalho, foi possível detetar diversos formatos nas obras atribuídas à oficina de Frei Carlos. Contudo foi possível observar alguma regularidade nas dimensões das tábuas que os constituem, indiciando uma possível prática regular na construção dos mesmos e possibilitando uma primeira relação com o *corpus* Oficial em estudo e com as práticas flamengas de construção de painéis. Assim, a presença de algumas das irregularidades referidas na secção anterior poderá estar relacionada com possíveis redimensionamentos das obras em causa. A extinção das ordens religiosas¹⁹ poderá ter tido algum contributo no entanto, não se pode excluir a hipótese das peças terem sido redimensionadas para incluírem um novo contexto, ou simplesmente terem sido redimensionadas de acordo com o seu estado de conservação.

A hipótese do redimensionamento de algumas obras deverá, contudo, ser sustentada através do confronto dos dados anteriormente expostos com a análise dos processos de construção dos painéis. Os elementos de ensamblagem dos painéis, a sua distribuição e a sua relação com as dimensões dos mesmos, a presença de marcas de instrumentos de aparelhamento da madeira, a presença/ausência de rebarbas e/ou rebaixos são algumas das informações que poderão contribuir para a resolução das várias questões em análise.

A análise dos meios de união das tábuas consistiu sobretudo na observação dos painéis (e do seu registo fotográfico) e no exame radiográfico dos mesmos. Esta análise possibilitou verificar a existência de diversos tipos de elementos de ensamblagem dos painéis, com junta viva com colagem, cavilhas, taleiras com travamento e taleiras simples (tabela 4- II). Foi também possível constatar que algumas das obras apresentam sistemas de ensamblagem mistos, aumentando a diversidade de meios de união utilizados nesta oficina de pintura.

¹⁹ Com a supressão das ordens religiosas (1834), que determinou o encerramento dos Mosteiros Nacionais Portugueses após a morte da última freira, grandes quantidades de bens culturais móveis, incluindo pinturas, foram roubadas e muitas ainda permanecem desaparecidas. Algumas destas obras deram entrada na Academia Real de Belas Artes (fundada em 1936), atual Museu Nacional de Arte Antiga (MNAA), como é o caso da maioria das obras atribuídas à Oficina de Frei Carlos, tema central desta investigação.

Tabela 4-II – Descrição das características estruturais das peças e elementos de ensablagem.

Peça/ nº inventário		Dimensão/ Formato ²⁰	Dimensões gerais médias a x l (cm)	Nº tábuas	Orientação ²¹	Tipo de junta	Elementos de ensablagem (originais)		
							Tipo de elementos	Nº elementos por junta	Localização/ distribuição
<i>Virgem do Leite</i>	MNAA 1180 pint	P / R	30 x 22	1	V	---	---	---	---
<i>Ecce Homo</i>	MNAA 2184 pint	P / R	40 x 31	2	V	Junta viva	Colagem	---	---
<i>Virgem dos Figos /Cristo Abençoado</i>	MNAA 1179 pint	P / R	43 x 32	2	V	Junta viva	Colagem	---	---
<i>S. Brás</i>	ME 1523	M / R	71 x 48,5	2	V	Junta viva	Taleira	1	Terço inferior da junta
<i>S. Cristóvão</i>	ME 1524	M / R	71 x 48	2 ²²	V	Junta viva	Taleira	2	2 taleiras entre a tábua I e a tábua II Entre as tábuas II e III a pintura apresenta apenas elementos de intervenção (caudas de andorinha)
<i>Profissão de Stª Paula</i>	MNAA 85 pint	M / R	89 x 63	3 ²¹	V	Junta viva	()Cavilha	2 a 3	2 cavilhas na 1ª junta e 3 cavilhas na 2ª junta A 3ª junta só tem elementos de intervenção
<i>Três Santas</i>	MNAA 174 pint	M / R	37 x 66	2	H	Junta viva	---	---	Colagem
<i>Casamento místico de Stª Catarina</i>	MNAA 54 pint	M / R	38 x 67	2	H	Junta viva	---	---	Colagem
<i>Bom Pastor</i>	MNAA 1 pint	M / R	88 x 64	3	V	Junta viva	Cavilha	3	3 cavilhas em cada junta
<i>Verónica</i>	MNAA 51 pint	M / R	28 x 132	1	H	---	---	---	---
<i>S. Vicente e S. Sebastião</i>	MNAA 100 pint	M / Q	107 x 103	2	V	Junta viva	Taleira com travamento Taleira simples	6	3 pares de taleiras com travamento e taleiras simples, dispostos de forma equidistante
<i>Virgem com o Menino e um anjo</i>	MNAA 58pint	M / Q	102 X 98	2	V	Junta viva	Taleira com travamento Taleira simples	6	1 par de taleira com travamento e taleira simples na região inferior do painel; 2 taleiras com travamento e duas taleiras simples dispostas alternadamente e de forma equidistante
<i>S. Francisco recebendo os estigmas</i>	MNAA 276pint	M / R	176 X 75	3	V	Junta viva	Cavilha	2	2 cavilhas por junta (o distanciamento entre os elementos de ensablagem sugere que a moldura serviria de travamento das tábuas)

²⁰ Dimensão: (P) pequeno formato, (M) médio formato, (G) grande formato. Forma: R – retangular, Q – quadrangular.

²¹ Orientação: (V) vertical, (H) horizontal.

²²Uma das juntas é unida apenas através de elementos de intervenção, nomeadamente “caudas de andorinha”, o que indica que a junta terá tido origem numa fratura do suporte e por este motivo foi subtraída uma tábua à contagem do nº de tábuas que constituem o painel.

Tabela 4-II - continuação

Peça/ nº inventário		Dimensão/ Formato ²³	Dimensões gerais médias a x l (cm)	Nº tábuas	Orientação	Tipo de junta	Elementos de ensablagem (originais)		
							Tipo de elementos	Nº elementos por junta	Localização/ distribuição
<i>S^o António e o Menino</i>	MNAA 64pint	G / R	176 x 73	3	V	Junta viva	Cavilha	2	2 cavilhas por junta (o distanciamento entre os elementos de ensablagem sugere que a moldura serviria de travamento das tábuas)
<i>Natividade</i>	ME 1525	G / R	150 x 118	5	V	Junta viva	Cavilha Taleira	3 a 6	3 a 4 cavilhas entre as tábuas I e II, II e III e IV e V, dispostos de forma equidistante; entre a tábua III e IV são detetados 3 pares de taleiras e cavilhas distribuídos de forma equidistante
<i>Aparição de Cristo à Virgem</i>	MNAA 2 pint	G / R	150 x 119	5	V	Junta viva	Cavilha	3 a 4	4 cavilhas em cada junta com exceção da primeira junta que tem 3 cavilhas
<i>Assunção da Virgem</i>	MNAA 82 pint	G / R	163 x 121	5	V	Junta viva	Cavilha	2 a 3	3 cavilhas em cada junta com exceção da última junta que tem duas cavilhas
<i>Ascensão de Cristo</i>	MNAA 83 pint	G / R	154 x 121	5	V	Junta viva	Cavilha	2 a 3	3 cavilhas em cada junta com exceção da última junta que tem duas cavilhas
<i>Ressurreição</i>	MNAA 73pint	G / R	164 x 179	8	V	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
<i>Anunciação</i>	MNAA 677 pint	G / Q	197,5 x 198	8	V	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
<i>Lamentação</i>	MNAA 74 pint	G / R	172 x 180	8	V	Junta viva	Cavilha Taleira	5	3 taleiras e duas cavilhas em cada junta dispostas alternadamente
<i>Tríptico do Calvário</i>	MNAA 2173pint	M / R	VE:129 x 62,9	3	V	Junta viva	Cavilhas	3	3 cavilhas em cada junta disposta de forma equidistante
		G / R	PC:167,3 x 64,3	2	V	Junta viva	Cavilhas	4	4 cavilhas dispostas de forma equidistante
		M / R	VD:128,3 x 62,9	3	V	Junta viva	Cavilhas	3	3 cavilhas em cada junta disposta de forma equidistante

²³ dimensão: (P) pequeno formato, (M) médio formato, (G) grande formato. Forma: R – rectangular, Q – quadrangular.

n.a. - Não analisado

Os dados referentes a estas análises, sistematizados na tabela 4-II, permitiram verificar que:

1. Os pequenos formatos são constituídos por uma ou duas tábuas, dispostas na vertical. Quando estes painéis são constituídos por duas tábuas verifica-se, através do exame radiográfico, a ausência de elementos de ensablagem ou malhetes, sugerindo a união das tábuas por um processo de colagem das mesmas através de junta viva (Wadum 1998) (ver exemplo da Figura 4-6, com a representação do *Ecce Homo*);

2. Os médios formatos dispostos horizontalmente apresentam o mesmo sistema dos pequenos formatos. Apesar da maioria dos médios formatos (verticais) e dos grandes formatos apresentarem o sistema de furo e cavilha, foram ainda detetados sistemas mistos, onde se verifica a utilização de cavilhas e/ou de taleiras em sistemas diferenciados. É o caso da *Natividade* e da *Lamentação*, em foram utilizados sistemas mistos compostos por cavilhas e taleiras. Nos médios formatos, apenas foram detetadas taleiras como meio de união das tábuas nos painéis representando o *S. Brás* e o *S. Cristóvão*.

Integrando esta análise com características dimensionais e estruturais das obras, foi possível estabelecer algumas aproximações entre estas, designadamente:

1. Os painéis representando *S. Francisco recebendo os Estigmas* e *Santo António e o Menino*, que constituem um par (Carvalho 2011), apresentam não só dimensões gerais e parcelares similares como também meios de ensablagem idênticos, onde o sistema furo e cavilha une as três tábuas dispostas verticalmente (duas cavilhas em cada junta) (Figura 4-7);

2. As pinturas com as representações da *Ascensão de Cristo* e da *Assunção da Virgem* apresentam semelhanças no que diz respeito ao formato das obras, dimensões gerais e parcelares, número de tábuas e sistema de ensablagem. Ambas as obras possuem o sistema de furo e cavilha, onde foram detetadas três cavilhas a unir cada uma das juntas, à exceção da última junta, que apresenta duas cavilhas distribuídas de forma equidistante (Figura 4-8);

3. As duas predelas, uma representando o *Casamento Místico de Santa Catarina* e a outra, as *Três Santas*, apresentam dimensões (gerais e parcelares), formato, orientação e sistemas de ensablagem similares;

4. Já foi anteriormente assinalado que as duas obras atribuídas recentemente a um seguidor de Frei Carlos (Carvalho 2013) apresentam algumas discrepâncias relativamente à restante obra em análise, designadamente no que diz respeito à natureza dos suportes (madeira de castanho) e dimensões gerais e parcelares. A similaridade entre estas duas obras relativamente às características atrás mencionadas é ainda acentuada pelo recurso a um

sistema de ensablagem similar (taleiras com travamento e taleiras simples) (Figura 4-9), o qual não parece integrar as práticas de ensablagem detetadas no restante *corpus* em análise.

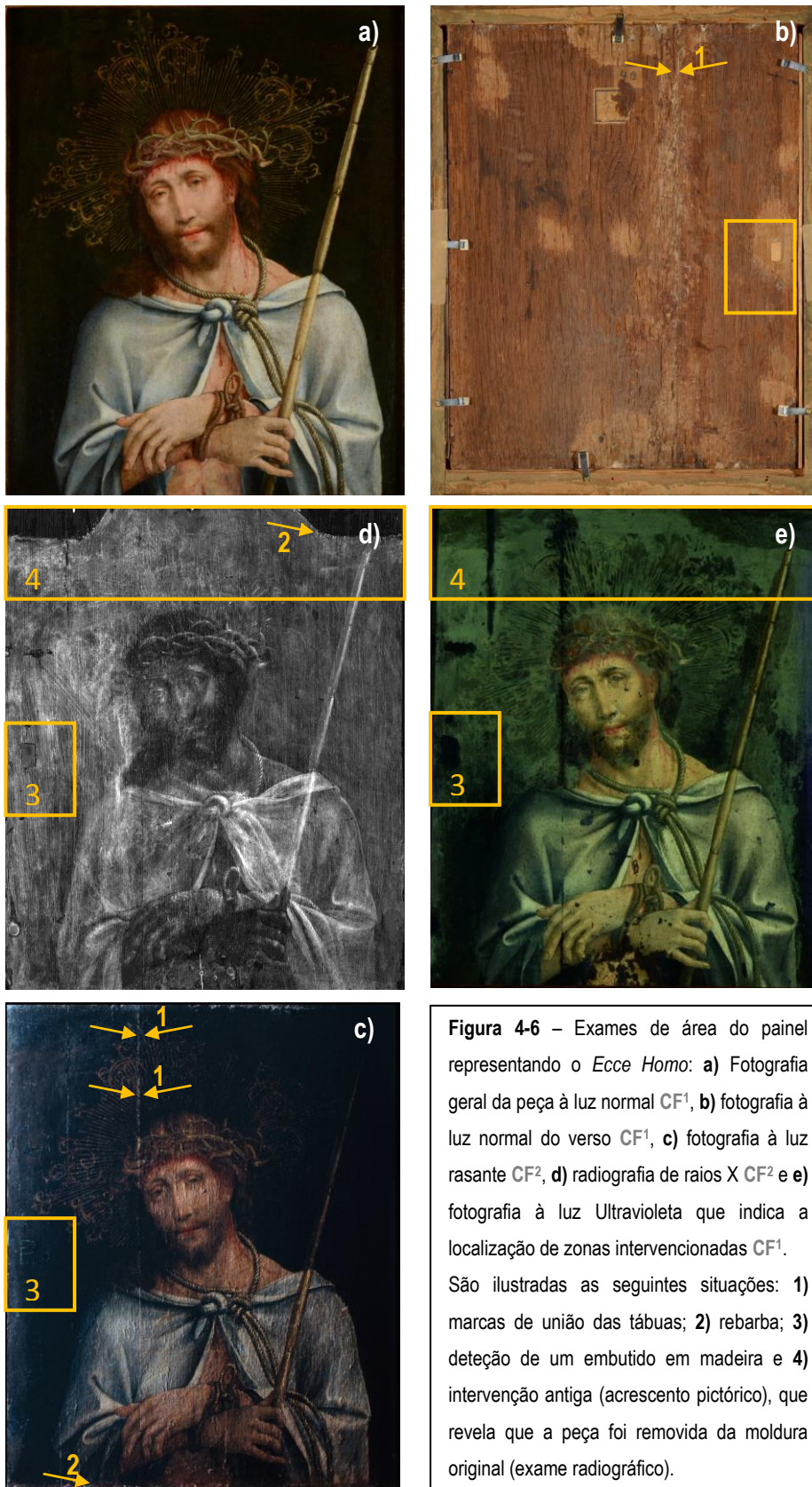


Figura 4-6 – Exames de área do painel representando o *Ecce Homo*: **a)** Fotografia geral da peça à luz normal **CF¹**, **b)** fotografia à luz normal do verso **CF¹**, **c)** fotografia à luz rasante **CF²**, **d)** radiografia de raios X **CF²** e **e)** fotografia à luz Ultravioleta que indica a localização de zonas intervencionadas **CF¹**. São ilustradas as seguintes situações: **1)** marcas de união das tábuas; **2)** rebarba; **3)** deteção de um embutido em madeira e **4)** intervenção antiga (acrescento pictórico), que revela que a peça foi removida da moldura original (exame radiográfico).

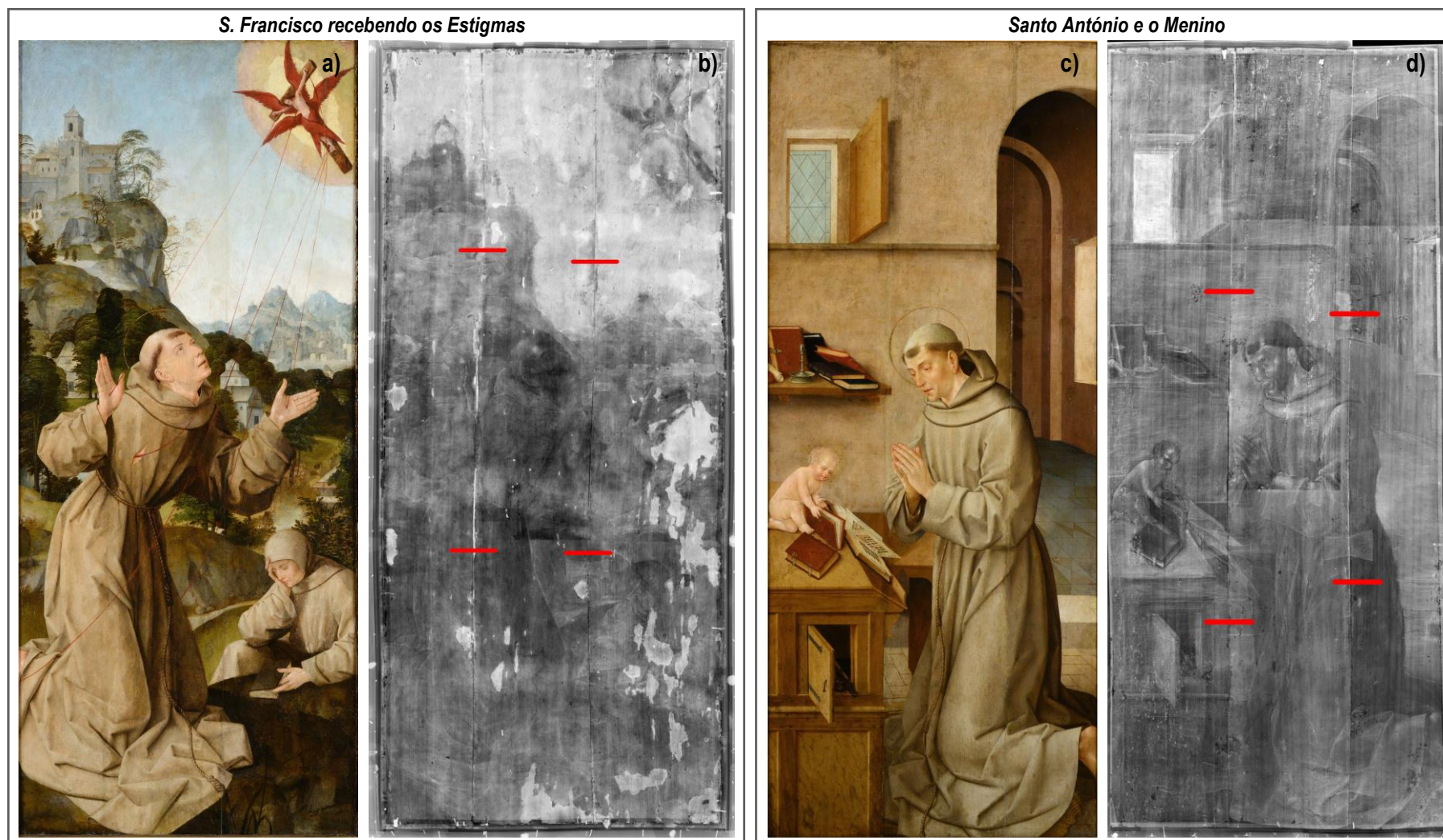


Figura 4-7- Localização dos elementos de ensamble (originais) nas representações de *S. Francisco recebendo os Estigmas* (176 X 75 cm) e de *Santo António e o Menino* (176 x 73 cm): **a)** e **c)** fotografias gerais dos painéis à Luz visível e **b)** e **d)** radiografias de raios X com localização das cavilhas (a vermelho). CF²



Figura 4-8 - Localização dos elementos de ensablagem (originais) nos painéis representando a *Assunção da Virgem* (163 x 121 cm) e a *Ascensão de Cristo* (154 x 121 cm): **a)** e **e)** radiografias de raios X com localização das cavilhas (a vermelho), **b)** imagem de pormenor de uma cavilha, obtido por radiografia de raios X, **c)** e **d)** fotografias gerais dos painéis (luz visível). CF²

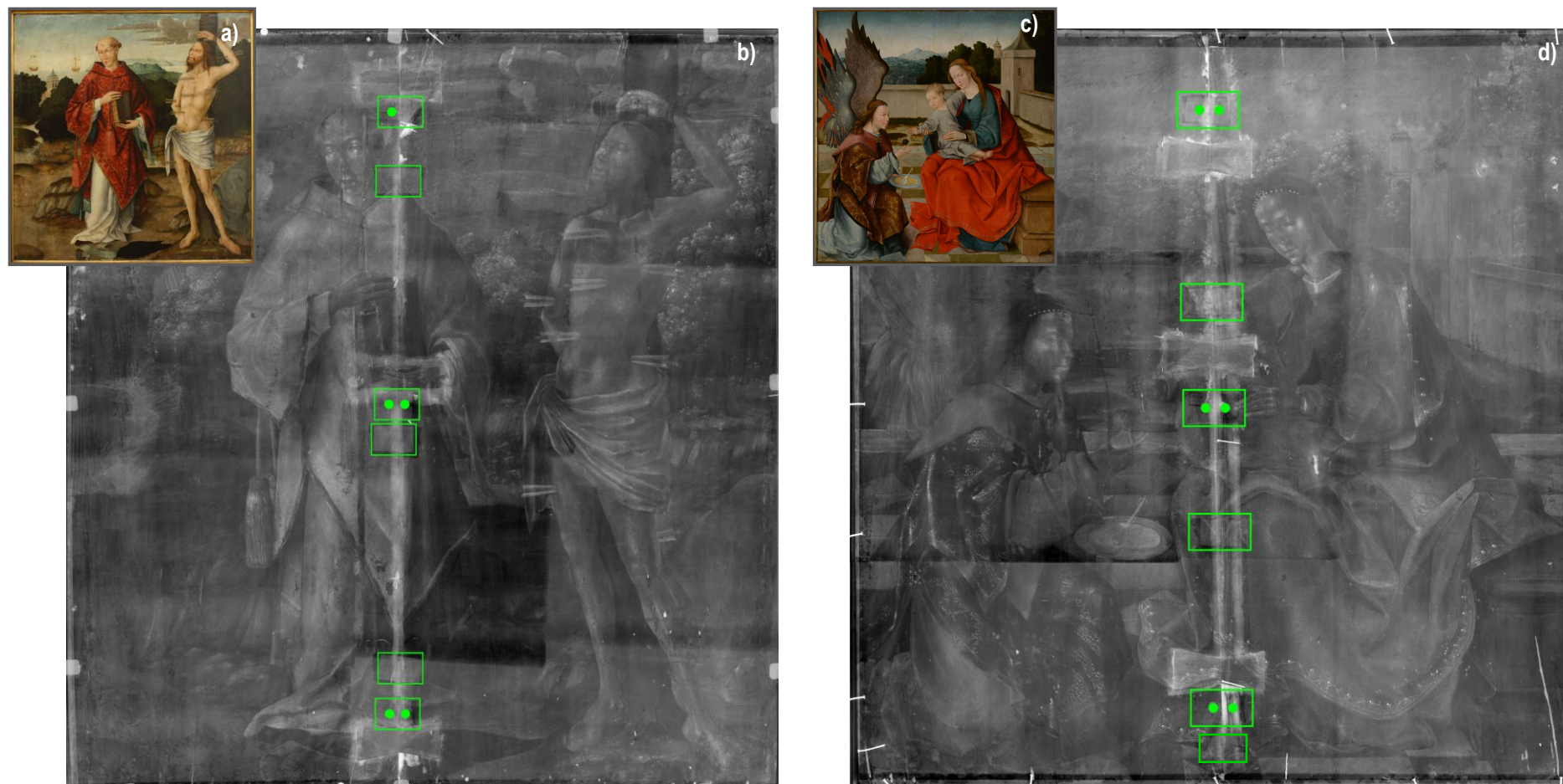


Figura 4-9 - Localização dos elementos de ensablagem (originais) nos painéis representando o *S. Sebastião e S. Vicente* (107 x 103 cm) e a *Virgem com o Menino e um anjo* (102 X 98 cm): **a)** e **c)** fotografias gerais dos painéis (luz visível) **CF¹**, **CF²**, **b)** e **d)** radiografias de raios X com localização das taleiras com travamento e taleiras simples (a verde) **CF²**.

Estes dados apontam, assim, para algumas variações nos sistemas de construção dos painéis, as quais poderão estar relacionadas com a própria “dimensão” do atelier de pintura que, inserido num panorama de “isolamento” Conventual, poderá integrar uma das práticas correntes na época em que os Mestres de oficina contratavam carpinteiros para fazer a assemblagem dos painéis, o que resultaria em diferentes encomendas/ empreitadas, embora algumas regularidades pareçam ser transversais à maioria das obras.

Assim, confrontando os meios de ensablagem praticados nos diversos formatos com as dimensões gerais e parcelares dos painéis e com os resultados das observações diretas das obras tomando como referência a presença/ ausência de rebaixos, rebarbas²⁴, rebordos²⁵, intervenções de conservação e restauro, foi possível estabelecer novas hipóteses acerca da estrutura e integridade dos painéis em análise, nomeadamente:

1. O exame radiográfico do painel representando o *S. Cristóvão* revelou a presença exclusiva, na 2ª junta, de elementos de união resultantes de anteriores restauros - “caudas de andorinha” (Figura 4-10). A ausência de elementos de ensablagem originais (neste caso, taleiras) e a diminuta largura da última tábuia (tábuia III, aproximadamente 3 cm), constituem um forte indício de que esta junta teve origem numa fratura do suporte.

Uma situação similar ocorre também no painel com a *Profissão de Santa Paula*, em que a última junta (entre a tábuia III e tábuia IV) apresenta exclusivamente elementos de união inseridos numa intervenção de conservação e restauro (“caudas de andorinha”) (Figura 4-11). A este respeito importa também referir o contributo do estudo dendrocronológico anteriormente realizado na resolução desta questão (ver secção 4.1.2). Ambas as situações supracitadas colmatam, assim, as discrepâncias/irregularidades verificadas anteriormente na largura individual destas tábuas.

2. Dos médios e grandes formatos em análise, apenas o painel representando o *Bom Pastor* apresenta rebarbas, respetivos rebordos e rebaixos em todas as extremidades do painel (Figura 4-12). O exame radiográfico inclusivamente permitiu detetar os meios de ensablagem originais, revelando a existência de 3 cavilhas em cada junta, dispostas de forma regular. O confronto destas informações permite assumir que este painel se encontra na sua dimensão original, não tendo sofrido qualquer redimensionamento ou amputação.

²⁴ Os painéis eram geralmente entregues pelos ensabladores já com o emolduramento, pelo que a tinta aplicada origina no bordo uma acumulação de material pictórico que confere uma pequena altura que delimita a parte pintada. [Caetano, J. O. (2007). Normas de Inventário. Artes Plásticas e Artes Decorativas. Pintura. Lisboa, IMC.]

²⁵ Pequeno bordo periférico do painel que não recebeu pintura como consequência deste ter sido pintado com o emolduramento. [Caetano, J. O. (2007). Normas de Inventário. Artes Plásticas e Artes Decorativas. Pintura. Lisboa, IMC.]

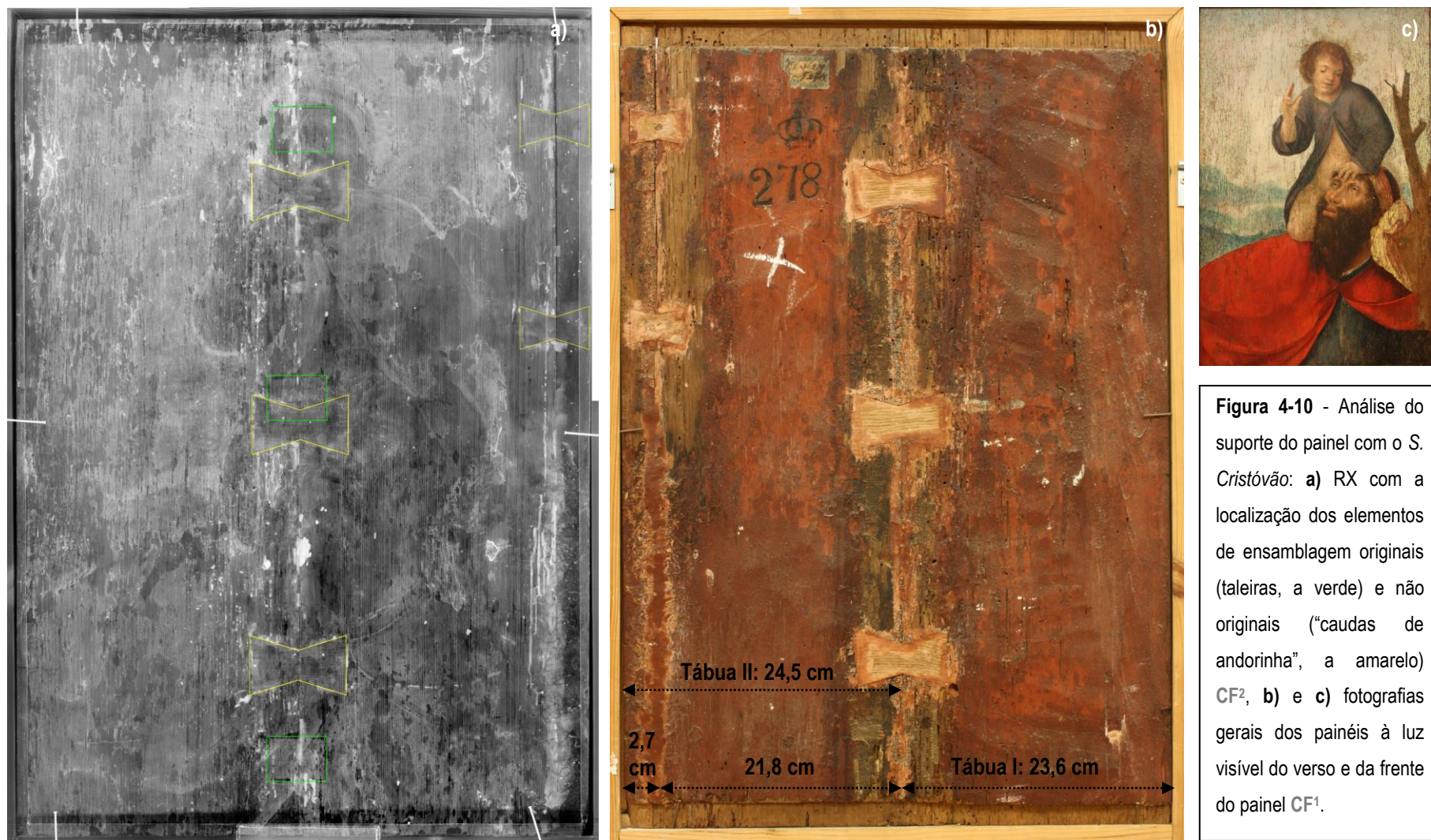


Figura 4-10 - Análise do suporte do painel com o S. Cristóvão: **a)** RX com a localização dos elementos de ensambagem originais (taleiras, a verde) e não originais (“caudas de andorinha”, a amarelo) **CF²**, **b)** e **c)** fotografias gerais dos painéis à luz visível do verso e da frente do painel **CF¹**.

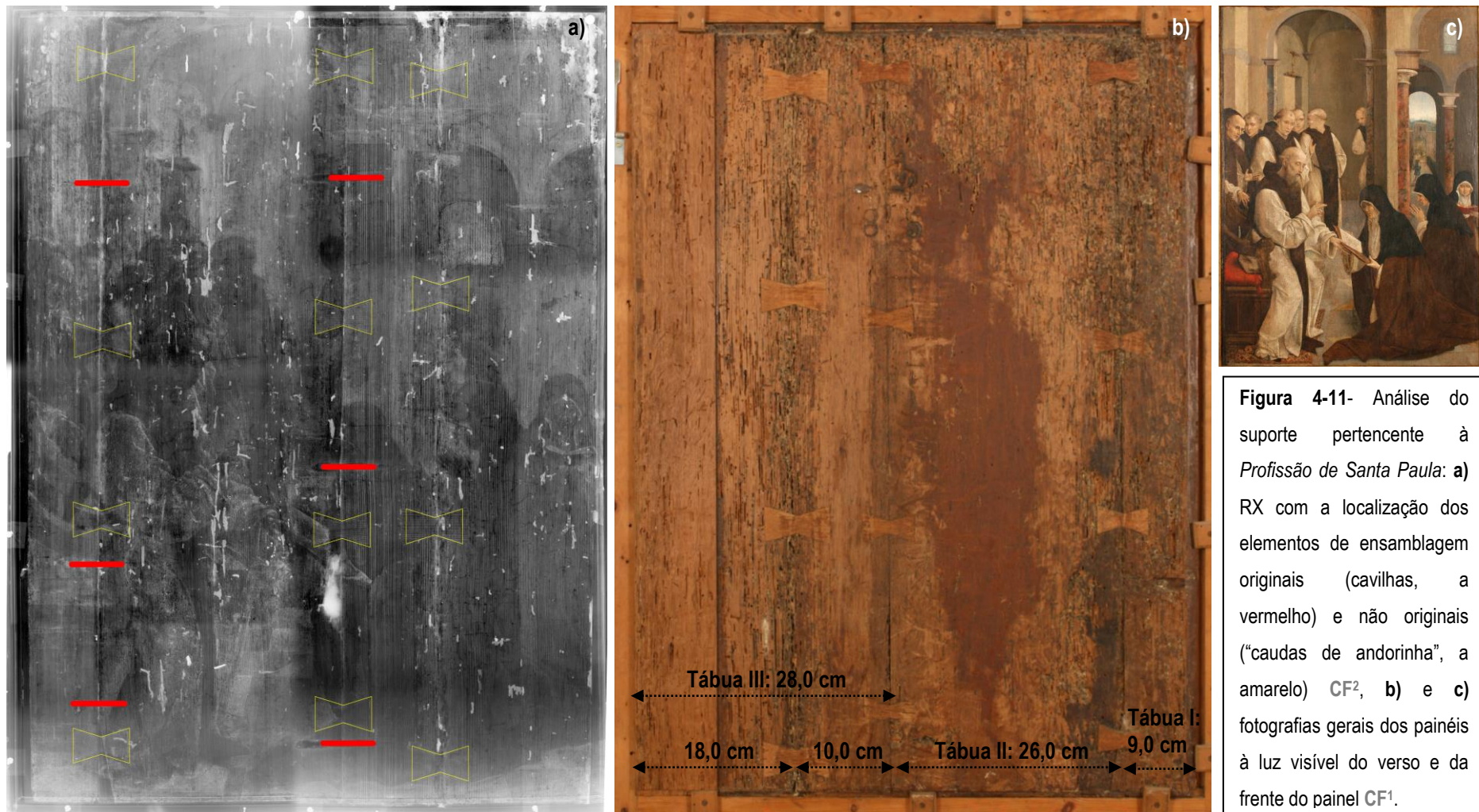


Figura 4-11- Análise do suporte pertencente à *Profissão de Santa Paula*: **a)** RX com a localização dos elementos de ensablagem originais (cavilhas, a vermelho) e não originais (“caudas de andorinha”, a amarelo) **CF²**, **b)** e **c)** fotografias gerais dos painéis à luz visível do verso e da frente do painel **CF¹**.



Figura 4-12 - Análise do suporte do painel representando o *Bom Pastor* (88 x 64 cm):

a) Fotografia geral à luz visível e b) pormenor obtido através de fotografia à luz rasante, c) fotografia à luz rasante do verso do painel e d) respetiva imagem de pormenor, e) RX com a localização dos elementos de ensablagem originais (cavilhas, a vermelho) e f) imagem radiográfica de pormenor. **CF²**

As setas indicam:

- 1- Rebarba
- 2 - Rebordo
- 3 - Rebaixo

3. O mesmo tipo de observações permitiu verificar que as obras de pequeno formato analisadas se apresentam atualmente na sua dimensão original, com exceção do painel representando o *Ecce Homo*, cujo exame radiográfico revelou a forma do emolduramento original, tal como ilustrado anteriormente na Figura 4-6.

4. Nos formatos médios, apenas nas representações *S. Brás* e o *S. Cristóvão* foram detetadas taleiras como meio de união das tábuas. Contudo, a distribuição dos elementos de ensablagem não é similar e, se no painel com o *S. Cristóvão* e o *Menino* os exames indiciam a presença de três taleiras distribuídas de forma equidistante na primeira junta, já na representação de *S. Brás* o exame radiográfico revelou a existência de apenas uma taleira, localizada no terço inferior da junta, que une as duas tábuas. A presença de sistemas de ensablagem utilizados nos grandes formatos, distribuídos de forma não regular (isto é, sem contributo para o equilíbrio do sistema lenhoso) poderá ser, inclusivamente, um indício que a peça não se encontra na dimensão original.

Adicionalmente, verifica-se que este painel, representando o *S. Brás*, não apresenta rebarbas nas zonas superior e inferior (Figura 4-13 c), ou seja, a pintura está à face do suporte no topo e em baixo, indiciando um redimensionamento da obra nestas extremidades. A peça apresenta zonas de acumulação de sujidade nos extremos laterais e, confrontando a radiografia de raios X com as fotografias à luz U.V., verifica-se que estas zonas se encontram muito intervencionadas, não sendo evidente a presença de rebarba original.

Por outro lado, verifica-se que o extremo lateral direito do suporte foi desbastado, apresentando um corte característico de um instrumento de corte (provavelmente uma serra) (intervenção)²⁶, resultando num redimensionamento do painel nesta extremidade, o que poderá justificar a incompleta representação do cardo de ferro ostentado pela figura de *S. Brás*.

Assim, ao se confrontarem os dados obtidos na análise do suporte com o enquadramento dos elementos pictóricos representados, verifica-se que a peça não deverá estar na sua dimensão original, podendo mesmo tratar-se "...de um fragmento de um painel de maiores dimensões em que São Brás poderia apresentar-se de corpo inteiro." (Carvalho 2013). Segundo este autor, esta hipótese deveria ser ainda aferida "...pelo exame da obra sem moldura, que permitisse constatar indícios de cortes no suporte original" (Carvalho 2013).

²⁶Observação efetuada com o auxílio do Sr. Lourenço, técnico marceneiro do Museu de Évora, aquando da remoção do emolduramento para estudo dendrocronológico. A observação de rebarbas, rebaixos e intervenções foi efetuada com o apoio da Conservadora- Restauradora Rita Vaz Freire.

Nesta publicação, Alberto Seabra estabelece ainda comparações técnicas e estilísticas que aproximam esta obra com o painel representando o *S. Vicente* (MET)(Carvalho 2013) (Figura 4-14).

A “iconografia (também um Santo diácono), a pose de representação, o tipo juvenil e a expressão da personagem...”, “... o desenho que configura o padrão decorativo da dalmática de São Brás - rigorosamente igual ao da dalmática de São Vicente...”, “a aplicação de fiadas de pérolas no paramento e a dupla circunferência aureolando ambos os diáconos...” (Carvalho 2013), são algumas das aproximações identificadas por este historiador de Arte.

Estes painéis apresentam ainda em comum o facto de apresentarem duas tábuas de madeira de Carvalho oriundas das florestas do Báltico, dispostas na vertical, e que em conjunto traduzem uma diferença na largura dos dois painéis inferior a 5 cm, embora ambos apresentem sinais de redimensionamentos laterais, possivelmente correspondentes ao que “falta” para que as figuras dos Santos se encontrem centradas na composição (Figuras 4-13 e 4-14). (Carvalho 2013)

Acrescente-se ainda que em ambos os painéis, constituídos por duas tábuas, os rostos dos Santos, ao apresentarem uma posição relativamente centralizada, são executados sobre a zona da junta (que eram consideradas zonas a evitar, sobretudo nas figuras principais)²⁷.

Dadas as semelhanças enunciadas, poderá ser o painel do *S. Brás* o “pendent” representando um outro Santo que Reis Santos menciona na carta dirigida a Theodore Rousseau Júnior, acerca do painel de *S. Vicente*?(Carvalho 2013)

Esta hipótese será ainda analisada na próxima secção (secção 4.1.2) sob o ponto de vista do estudo dendrocronológico. Contudo, seria ainda relevante para a resolução desta questão o exame radiográfico do painel do *S. Vicente*, que revelasse os meios de ensamblagem do mesmo, e a sobreposição dos gráficos obtidos no estudo dendrocronológico (correspondentes às tabuas individuais de cada painel), verificando se existem tábuas comuns nestas duas obras, isto é, tábuas provenientes da mesma árvore. Também o estudo material e técnico do painel de *S. Vicente* poderia a vir revelar pontos de contacto e/ou de divergência, que corroborassem ou refutassem esta hipótese.

²⁷ Uma situação similar foi apenas detetada no painel representando o *S. Cristóvão*.



Figura 4-13 - S. Brás (71 x 48,5):
a) Fotografia geral à luz visível **CF¹**, **b)** RX com localização da taleira no terço inferior da junta (a verde) **CF²**,
c) Fotografia de pormenor da zona inferior do painel sem moldura, revelando a extensão da área pintada (à face do suporte) **CF¹**.



Figura 4 -14 - S. Vicente (162,6 x 53 cm):
a) Fotografia geral à luz visível,
b) Fotografia à luz Ultravioleta **CF²**. As setas indicam a zona de junta (painel composto por duas tábuas). **CF²**

4.1.2 Estudo dendrocronológico

A natureza das madeiras dos suportes das obras em análise foi aferida através da observação direta do verso dos painéis (observando características morfológicas como a cor, largura e direção dos veios da madeira, presença de nós, etc), por vezes complementada com análise microscópica, tendo-se identificado duas espécies vegetais nos suportes das obras em estudo, nomeadamente o carvalho (*Quercus sp.*) e o castanho (*Castanea sativa* Mill). Desta última espécie lenhosa fazem apenas parte os dois painéis atribuídos a um seguidor de Frei Carlos (Carvalho 2013), designadamente os painéis representando a *Virgem com o Menino e um anjo* e o *S. Vicente e S. Sebastião*.

Já o estudo dendrocronológico²⁸ (Klein and Wazny 1991; Klein 1998; Klein and Esteves 2001) viabilizou conclusões acerca da proveniência geográfica da maioria das madeiras dos suportes, permitindo efetuar as datações das madeiras dos suportes através de correlações com as cronologias-padrão obtidas para a região do Báltico (Tabela 4-III), denunciando ser esta a sua proveniência, como resultado da importação destas madeiras através dos grandes centros de produção artística, como Bruges e Flandres (Vêliz 1998).

Em Portugal, mais de 80% das madeiras eram oriundas das Florestas do Báltico (Marette 1961). Os troncos eram transportados através do rio Vístula até aos portos comerciais onde se faziam então as trocas comerciais com vários países europeus, sensivelmente até à década de 1650-1660, período económico e político conturbado gerado pela guerra dos 30 anos e posteriormente pela segunda guerra nórdica, a qual ditou o cisão completa das rotas comerciais estabelecidas através do mar Báltico. (Klein and Wazny 1991; Fraiture 2009)

Por outro lado, também se assiste à utilização da matéria-prima local (sobretudo em Espanha e na Itália), assumindo em Portugal apenas uma pequena escala, sendo o exemplo mais conhecido o caso da Oficina de Viseu, que empregou sobretudo a madeira de castanho como suporte para pintura (Marette 1961).

²⁸ Exames realizados pelas biólogas Lília Esteves (LJF) e Alexandra Lauwn (Instituto Superior de Agronomia - Centro de Estudos Florestais). Constituem exceção os painéis representando o *Aparecimento de Cristo à Virgem* (datada 1523), a *Anunciação* (datada 1523), a *Verónica*, a *Virgem do Leite* e a *Profissão de Santa Paula*, cujo estudo dendrocronológico resultou da colaboração entre a bióloga Lília Esteves, do LJF, com o Professor Peter Klein da Universidade de Hamburgo.

Tabela 4-III - Estudo dendrocronológico: datação das madeiras dos suportes.

Peça/ nº inventário		Prancha/ Nº anéis medidos	Data mais recente da tábua	Data mínima para o início da pintura (+11)	Data média (+ 17)
<i>S. Cristóvão</i>	ME 1524	I - (a) II - 148 III - (b)	I - (a) II - 1447 III - (b)	1458	1464
<i>S. Francisco recebendo os estigmas</i>	MNAA 276pint	I - (a) II - 158 III - 141	I - (a) II - 1486²⁹ III - 1468	1497	1503
<i>Santo António e o Menino</i>	MNAA 64pint	I - 164 II - 144 III - 145	I - 1471 II - 1487³⁰ III - 1465	1498	1504
<i>Virgem do Leite</i>	MNAA 1180 pint	I - 208	I - 1487	1498	1504
<i>Verónica</i>	MNAA 51 pint	I - 198	I - 1492	1503	1509
<i>Natividade</i>	ME 1525	I - 178 II - 174 III - 156 IV - 167 V - 133	I - 1480 II - 1484 III - 1475 IV - (c) V - 1494	1505	1511
<i>Ascensão de Cristo</i>	MNAA 83 pint	I - 290 II - (a) III - (b) IV - 212 V - 62	I - 1494 II - (a) III - (b) IV - 1463 V - 1437	1505	1511
<i>Assunção da Virgem</i>	MNAA 82 pint	I - (a) II - 171 III - (a) IV - 100 V - 60	I - (a) II - 1500 III - (a) IV - 1467 V - 1503	1514	1520
<i>Aparição de Cristo à Virgem (datada 1529)</i>	MNAA 2pint	I - 121 II - 186 III - 131 IV - 147 V - 166	I - 1498 II - 1493 III - 1451 IV - não dat. V - 1481	1509	1515
<i>Anunciação (datada 1523)</i>	MNAA 677 pint	I - 45 II - 172 III - 153 IV - 238 V - 244 VI - 137 VII - 140 VIII - 160	I - não dat. II - 1484 III - 1490 IV - 1485 V - 1463 VI - 1489 VII - 1498 VIII - 1502	1513	1519
<i>Profissão de Santa Paula</i>	MNAA 85 pint	I - 83 II - 211 III - 62 IV - 62	I - não dat. II - 1498 III - 1503 IV - 1432	1514	1520
<i>São Brás</i>	ME 1523	I - 118 II - 153	I - 1506 II - 1490 ³¹	1517	1523

(a) Prancha muito danificada - anéis de crescimento não medidos (b) Prancha muito estreita (c) não datável com nenhuma das cronologias disponíveis na base de dados

²⁹ TVH da tábua II (data mais recente) superior a 7,5

³⁰ TVH da tábua II (data mais recente) superior a 7,7

³¹ Tábua II tem 44 anéis não medidos (1446+44 = 1490)

Através da análise da tabela 5.1- III, foi possível constatar que:

1. As peças datadas, nomeadamente os painéis representando a *Anunciação* (datada 1523) e a *Aparição de Cristo à Virgem* (datada 1523), apresentam desvios cronológicos relativamente aos resultados obtidos através de estudo dendrocronológico. Diversos estudos exibem significativas discrepâncias (Klein 1986; Almeida, Silveira et al. 2004; Garcia, Esteves et al. 2004b) e tal como acontece nestas duas obras, a datação obtida através de análise dendrocronológica frequentemente antecede a data de execução da obra³² (Dijkstra 2005).

O estudo dendrocronológico permite estabelecer aproximações à data de abate das árvores (*terminus post quem*) (Garcia, Esteves et al. 2004b), matéria-prima utilizada para os suportes de madeira, sendo que, a esta data, são somados o número de anéis de borne, tendo-se estimado um mínimo de 9 anéis de borne e um número médio de 15 anéis, embora em mais de 50% das madeiras de origem alemã e neerlandesa os valores estimados se encontrem entre os 13 e os 23 anéis de borne. (Klein 1998)

Ao número mínimo e médio de anéis de borne é somado um tempo médio de secagem das madeiras compreendido entre 2 a 5 anos (em que a natureza e espessura das madeiras e as condições climáticas são fatores determinantes) (Klein and Wazny 1991). Embora nestes exames tenham sido considerados os 2 anos mínimos de secagem, calcula-se que p.e., na maioria dos pintores flamengos do século XV, este período tenha ascendido aos 10-15 anos. No entanto, não existem referências ao período de tempo que estas madeiras poderiam permanecer nos entrepostos ou nos ateliers de pintura. (Garcia, Esteves et al. 2004b)

2. Através do exame radiográfico do painel representando a *Profissão da Santa Paula*, foi possível verificar a existência exclusiva de elementos de ensablagem não originais entre as tábuas III e IV, o que indica que deverá tratar-se de uma única tábua, a qual, em dada altura sofreu uma fratura. Anteriormente à análise que aqui se apresenta, foi efetuado o estudo dendrocronológico da madeira deste painel, tendo-se obtido datações individuais para as tábuas III e IV, conforme indicado na tabela 4-III. Uma recontagem³³ confirmou esta hipótese ao verificar uma possível continuação na sequência dos anéis entre as tábuas III e IV e apenas uma

³² À exceção de situações em que o estudo dendrocronológico tem permitido resolver questões relacionadas com autenticidade/ atribuição, apontando datas que transpõem o período de atividade de determinado Mestre ou Oficina de pintura. [Dijkstra, J. (2005). Technical Examination. Early Netherlandish - Paintings rediscovery, reception and research. B. Ridderbos, A. V. Buren and H. V. Veen. Amsterdam, Amsterdam University Press: 292-328]

³³ Efetuada com o apoio da bióloga Lília Esteves que, inclusivamente, efetuou o estudo dendrocronológico desta obra.

pequena diferença no número de anéis não contabilizados, mais precisamente 9 anéis³⁴, o que poderá corresponder aos “anéis destruídos” aquando da fratura da tábua.

3. No painel representando o *S. Brás*, a data mínima para o início da pintura é coincidente com a data da Profissão de Fé de Frei Carlos (em 1517), sendo a data média o ano de 1523, o que leva à sua inclusão no acervo atribuído ao núcleo do Espinheiro. Já no painel representando o *S. Vicente*, a data mínima para o início da pintura aponta um valor mais recuado (1503) embora a data média aponte também para o ano da Profissão de Fé, facto que leva à sua inserção no período da atividade artística deste Mestre-Pintor, designadamente entre 1517 e 1540, ao que corresponde o ano da Profissão religiosa de Frei Carlos e data em que este já teria sido sepultado, respetivamente. (Carvalho 2013)

4. O estudo dendrocronológico dos painéis representando o *S. Francisco recebendo os Estigmas* e o *Santo António e o Menino* revelou uma elevada correlação dos perfis gráficos obtidos nestas tábuas com as cronologias-padrão para a região do Báltico, o que se traduz em valores incomumente elevados de THV³⁵, acentuando não só o grau de certeza relativamente à proveniência geográfica das madeiras dos suportes como também à sua datação (ver tabela 4-III).

Tendo em consideração a datação mínima obtida para os suportes destes dois painéis (com valores elevados de THV), a atípica proveniência destas obras (Mosteiro dos Lóios, Xabregas?) e as suspeitas de possíveis colaborações com um outro Mestre Luso-Flamengo, nomeadamente o Mestre da Lourinhã (o qual também terá produzido para a ordem hieronimita) (Carvalho 2011), poderá este par constituir testemunho da atividade artística de Frei Carlos fora do panorama oficial do Espinheiro?

Contudo, esta questão deverá ainda ser confrontada com os resultados das análises químicas, no que concerne aos materiais e às técnicas de produção artística.

Do acervo selecionado para estudo dendrocronológico³⁶, apenas foi possível datar as madeiras de alguns dos painéis em estudo, conforme exposto na tabela anterior, existindo situações em que tal análise não foi possível.

³⁴ Contagem efetuada para verificar a possibilidade das tábuas III e IV constituírem originalmente a mesma tábua: 1503 (datação tábua III) - 62 (anéis contabilizados) = 1441; 1441 - 1432 (datação tábua IV) = 9 anéis.

³⁵ THV - (t-value) – valor absoluto obtido na correlação das curvas cronologias-Padrão vs valores experimentais referentes às tábuas em análise. Um valor superior a 3 indica que existe uma boa correspondência no perfil gráfico, sendo que os valores de THV obtidos (superiores a 7,5) nos indicam um elevado grau de certeza relativamente à datação da madeira dos suportes.

³⁶ Seleção efetuada de acordo com a contextualização museológica das obras e o seu estado de conservação.

É o caso do pequeno formato representando o *Ecce Homo*, em que uma das pranchas, a mais estreita, não apresenta anéis suficientes que viabilizem uma correlação segura (apresenta menos de 50 anéis de cerne, valor a partir do qual são efetuadas as datações das madeiras) e a outra não foi possível datar tendo em conta as onze cronologias-padrão da região do Báltico disponíveis na base de dados.

Já os dois painéis atribuídos ao seguidor de Frei Carlos, designadamente as pinturas representando o *S. Vicente e S. Sebastião* e a *Virgem com o Menino e um anjo*, por apresentarem suportes de madeira de castanho não foram submetidos a análise dendrocronológica (devido à inexistência de cronologias-padrão que possibilitem a datação de madeiras desta espécie).

Também nas duas predelas, uma representando o *Casamento Místico de Santa Catarina* e a outra as *Três Santas*, não foi possível a datação das madeiras dos respetivos suportes. Embora a tábua mais larga de ambos os painéis (tábua I) apresente cerca de 70 anéis, o que é já considerado um valor fiável para datação, estes anéis são mais largos em comparação com as madeiras datadas através das cronologias padrão para a região do Báltico, não tendo sido possível estabelecer correlações. No entanto, tal situação, não determina a exclusão da hipótese destas madeiras serem oriundas desta região, pois já foram detetadas outras madeiras provenientes da região do Báltico também com anéis mais largos³⁷. Da mesma forma, também não se pode excluir a hipótese de uma proveniência nacional, em que o clima mediterrâneo poderá ter contribuído para um aumento significativo na largura dos anéis (a árvore no inverno não cresce e em climas muito frios os anéis são mais estreitos³⁸).

Apesar de não ter sido possível a datação das madeiras dos suportes destas duas predelas foi possível verificar que duas tábuas (uma de cada predela) são da mesma árvore, sendo que o gráfico ilustrado na Figura 4-15 revela um perfil similar nas curvas de crescimentos anuais destas tábuas³⁹. Esta informação parece, assim, reforçar a tipologia de predela, sugerindo uma aproximação cronológica de conjunto, provavelmente executada numa mesma empreitada de trabalho.

³⁷ Informação obtida através de comunicação pessoal com a bióloga Lília Esteves.

³⁸ O carvalho, com anéis muito largos poderia p.e. ser oriundo de Portugal, em que o clima é mais ameno e os anéis, em comparação, são mais largos.

³⁹ Dados obtidos no âmbito do projeto PTDC/HIS-ARQ/117099/2010 - Desenvolvimento de cronologias-padrão de anéis de crescimento das árvores em Portugal - um instrumento para a datação de achados arqueológicos e obras de arte. Para esta análise foi utilizado o software TSAP Win Scientific 4.64 (Rinntech).



Figura 4-15 - Análise dendrocronológica: sobreposição gráfica das curvas de crescimentos anuais (largura dos anéis x ano) correspondentes à tábua I das predelas representando uma, as *Três Santas* e a outra, o *Casamento Místico de Santa Catarina*.

4.2 Considerações finais sobre os suportes

Através da análise dos suportes das vinte e uma peças em estudo, foi possível estabelecer algumas aproximações e/ou detetar exceções entre algumas destas obras, no que diz respeito à natureza dos suportes, dimensões e sistemas de ensablagem.

Embora a análise dos suportes tenha envolvido diversas etapas de forma individual, como p.e. a medição da largura das tábuas, nº de elementos, deteção de rebarbas e rebaixos, identificação das madeiras e datação das mesmas, apenas através do confronto dos vários dados obtidos foi possível estabelecer novas hipóteses acerca das práticas oficinais de pintura.

Verificou-se que a maioria dos suportes é de madeira de carvalho oriunda da região do Báltico, pelo que assistimos aqui a um panorama de importação de “bordos da Flandres”, constituindo exceção os dois painéis provenientes de S. Vicente de Fora atribuídos recentemente a um seguidor de Frei Carlos (Carvalho 2013) que apresentam suporte de madeira de castanho.

Do acervo em análise verifica-se uma predominância de painéis de médio e grande formato, sendo também predominante o formato retangular e a orientação do veio da madeira no sentido vertical.

O sistema furo e cavilha é também o predominante na oficina do Espinheiro, sendo que nos painéis de pequeno formato ou médio formato horizontal constituídos por duas tábuas verificou-se que estas são unidas através de colagem. Apesar da maioria dos painéis apresentar suportes com características que vão de encontro ao que era usual na Flandres, apresentando, inclusivamente alguma regularidade (largura das tábuas, espessuras e meios de união), foram ainda detetados sistemas mistos, onde se verifica a utilização de cavilhas e/ou de taleiras em sistemas diferenciados. Nos grandes formatos, a utilização das taleiras poderá estar associada a um sistema de reforço adicional e/ou refletir possíveis práticas oficinais de contratação de ensambladores.

Já no caso da representação de S. Brás, o sistema de ensablagem utilizado (utilização de uma taleira como sistema único de ensablagem de um painel de médio formato e sem contributo para o equilíbrio das forças físicas que atuam no mesmo), aliado à inexistência de rebarbas e rebaixos nas zonas superior e inferior e à presença de marcas de desbaste no extremo lateral direito do suporte constitui um forte indício do mesmo ter sofrido redimensionamento. Assim, considerando a hipótese da figura de S. Brás se poder representar de corpo inteiro e dadas as

proximidades estilísticas e conceptuais com o painel representando o *S. Vicente*, poderão estes painéis constituir um par?

Mais evidentes são as características apresentadas por alguns painéis, cujo grau de semelhança leva a considerar a hipótese de se tratar de um conjunto/ par. É o caso dos painéis:

- representando *S. Francisco recebendo os Estigmas* e *Santo António e o Menino*, que constituem um par (Carvalho 2011). Estes painéis apresentam não só dimensões gerais e parcelares similares como também meios de ensablagem idênticos;

- com as representações da *Ascensão de Cristo* e da *Assunção da Virgem*, idênticos em formato, dimensões gerais e parcelares, número de tábuas e sistema de ensablagem;

- representando o *Casamento Místico de Santa Catarina* e as *Três Santas*, que constituem duas predelas, idênticas em formato, dimensões, orientação e sistemas de ensablagem. Têm ainda em comum o facto de apresentarem uma tábua comum;

- provenientes de *S. Vicente de Fora*, um representado *S. Vicente e S. Sebastião* e o outro a *Virgem com o Menino e um anjo* (atribuídos a um seguidor de Frei Carlos). Estes dois painéis, cujos suportes são de madeira de castanho, apresentam ainda grandes similaridades no que toca às suas dimensões, estrutura e integridade, apresentando inclusivamente um sistema de ensablagem (taleiras com travamento e taleiras simples) que não parece integrar as práticas de ensablagem detetadas no restante *corpus* em análise. Para além dos meios de união, as tábuas destes painéis apresentam dimensões muito díspares relativamente ao que restante conjunto em análise.

Tendo em consideração as similaridades/diferenças supracitadas, no que concerne às dimensões e estrutura dos suportes, poderemos assistir também a tais aproximações ao nível dos materiais empregados e das técnicas de execução pictórica?

4.3 Referência bibliográficas

Almeida, A., C. Silveira, et al. (2004). Estudo técnico e formal do políptico. *in Retábulo de Ferreira do Alentejo* Lisboa, Instituto Português de Conservação e Restauro.

Campbell, L. (1998). The fifteenth century Netherlandish paintings. National Gallery Catalogues. N. Gallery. London, National Gallery company.

Carvalho, J. A. S. (1998). Frei Carlos e o outro. Proposições sobre a pintura da Oficina do Espinheiro. Do Mundo Antigo aos Novos Mundos. Humanismo, Classicismo e notícias dos Descobrimentos em Évora 1516-1624. Lisboa, Comissão Nacional para as Comemorações dos Descobrimentos Portugueses.

Carvalho, J. A. S. (2004). Cores, figura e luz. Pintura Portuguesa do século XVI na colecção do Museu Nacional de Soares dos Reis (cat. exp.). Lisboa, IPM - Museu Nacional de Soares dos Reis: 16-27.

Carvalho, J. A. S. (2011). Dois Mestres Luso-Flamengos: Mestre da Lourinhã e Frei Carlos. *in Primitivos Portugueses 1450-1550 – O Século de Nuno Gonçalves* Lisboa: 156-173.

Carvalho, J. A. S. (2013). O S. Vicente de Frei Carlos - estudo comparativo. *in Frei Carlos da América - Investigação e Crítica* Lisboa, DGPC: 40-55.

Delgado, D., L. Esteves, et al. (2010). Os suportes do Tríptico de Santa Clara. *in Cadernos de Conservação e Restauro - O Tríptico de Santa Clara*, Instituto ds Museus e da Conservação: 20-30.

Dijkstra, J. (2005). Technical Examination. *in Early Netherlandish - Paintings rediscovery, reception and research* Amsterdam, Amsterdam University Press: 292-328.

Esteves, L. and P. Klein (1999). Estudo dendrocronológico de painéis de carvalho dos séculos XVI e XVII, como base para estabelecer uma cronologia para Portugal. Seminário Internacional: Estudo da pintura Portuguesa. Oficina de Gregório Lopes. I. J. d. Figueiredo. Lisboa: 179-190.

Fraiture, P. (2009). Contribution of dendrochronology to understanding of wood procurement sources for panel paintings in the former Southern Netherlands from 1450 AD to 1650 AD. *Dendrochronologia* 27(2): 95-111.

Garcia, M., L. Esteves, et al. (2004a). O Suporte, as molduras e os sistemas de fixação. *in Pintura da Charola de Tomar* Lisboa, Instituto Português de Conservação e Restauro: 32-37.

Garcia, M., L. Esteves, et al. (2004b). Quando e por quem foram pintados os quadros grandes da Charola? *in Pintura da Charola de Tomar* Lisboa, Instituto Português de Conservação e Restauro: 62-66.

Glatigny, J.-A. (2009). Annex: Markings on wood. *in Scientific Examination for the Investigation of Paintings: A Handbook for Conservator-Restorers* Florence, Centro Di: 38-40.

Klein, P. (1986). Age determinations based on dendrochronology. *Scientific Examination of Easel Paintings*: 225-267.

Klein, P. (1998). Dendrochronological Analyses of Panel Paintings. in *The structural conservation of panel paintings: proceedings of a symposium at the J. Paul Getty Museum, 24-28 April 1995*, Los Angeles, The Getty Conservation Institute.

Klein, P. and L. Esteves (2001). Dendrochronological analyses in Portuguese panel paintings. Le dessin sous-jacent et la technologie dans la peinture - Coloque XIII. R. V. S. e. H. Verougstraete. Bruges, PEETERS: 213-220.

Klein, P. and T. Wazny (1991). Dendrochronological analyses of paintings of Gdansk painters of the 15th to the 17th century. *Dendrochronologia*(9): 181-191.

Lorena, M., J. Mendes, et al. (2008/2009). Caracterização material do Retábulo de Évora - suporte e técnica. in *Cadernos de Conservação e Restauro*. Lisboa, Instituto dos Museus e da Conservação: 35-84.

Marette, J. (1961). Connaissance des Primitifs par L'étude du Bois Paris. 77: 175.

Marijnissen, R. and M. Sawko-Michalski (1960). De twee gotische retabels van Geel. Een onderzoek van materiele feiten. *Bulletin de l'institut royal du patrimoine artistique* 3: 143-162.

Melo, H. P. d. (2012). O pintor Francisco João (Act. 1563-1595): materiais e técnicas na pintura de cavelete em Évora na segunda metade do século XVI. Universidade Católica Portuguesa Tese apresentada à Universidade Católica Portuguesa para obtenção do grau de Doutor em Conservação e Restauro de pintura

Moura, A. d. (1974). Trabalho de Síntese. in *Estudo da técnica da pintura portuguesa do século XV* Lisboa, Instituto José de Figueiredo: 13-28.

Ribeiro, I., L. Esteves, et al. (2008/2009). Estudo material do Retábulo de Évora in *Cadernos de Conservação e Restauro*. Lisboa, Instituto dos Museus e da Conservação: 85-98.

Rief, M. (2005). Engraved marks on Baltic Wainscot boards. Constructing wooden images : proceedings of the symposium on the organization of labour and working practices of late gothic carved altarpieces in the Low Countries, Brussels, . VUB. Brussels, Brussels University Press: 127-146.

Salgueiro, J. (2011). O Suporte dos Painéis da Sé de Lamego de Vasco Fernandes. Através da Pintura: Olhares sobre a Matéria, Estudos sobre Pintores no Norte de Portugal. Porto, Universidade Católica Portuguesa, Citar, Mtpnp: 41-57.

Salgueiro, J. (2012). A pintura quinhentista de Vasco Fernandes: estudo técnico e conservativo do suporte. Universidade Católica do Porto, Tese apresentada à UCP para a obtenção do grau de Doutor em Conservação de Pintura

Serck-Dewaide, M. (1998). Support and Polychromy of Altarpieces from Brussels, Mechlin, and Antwerp. in *Painted Wood: History and Conservation*, Williamsburg, Virginia, The Getty Conservation Institute.

Serrano, M. d. C. M. (1999). Sto. António Pregando aos peixes e S. Bernardo, estudo técnico-científico. in *Estudo da pintura Portuguesa - Oficina de Gregório Lopes* Lisboa: 211-217.

Vanaise, P., J. Lafontaine-Dosogne, et al. (1970). Jan II van Coninxlo. Het Veelluik van Vorst en de Benedictusluiken van Brussel/Le Polyptyque de Forest et les volets de Saint Benoit de Bruxelles. Kunsthistorische studie (Etude d'histoire de l'art). Etude iconographique. Etude technique. *Inst. Roy. Patrimoine Artistique, Bull 12*: 112-176.

Vêliz, Z. (1998). Wooden panels and their preparation for painting from the Middle Ages to the seventeenth century in Spain. *in The structural conservation of panel paintings: proceedings of a symposium at the J. Paul Getty Museum, 24-28 April 1995*, Los Angeles, Getty Conservation Institute.

Wadum, J. (1998). Historical overview of panel-making techniques in the northern countries. *in The Structural Conservation of Panel Paintings: Proceedings of a Symposium at the J. Paul Getty Museum, 24-28 April 1995*, Los Angeles, Getty Publications.

Capítulo IV – Resultados e discussão

4. Suportes

5. Preparações

6. O desenho subjacente

7. Isolamento e imprimadura

8. A paleta cromática e a sua utilização na obra atribuída à oficina de Frei Carlos

9. Sobre a atribuição de algumas obras à oficina de Frei Carlos

5. Preparações

5. 1 Análise dos estratos preparatórios.....	117
5.1.1 Materiais e técnicas.....	121
Preparações à base de carbonato de cálcio.....	125
Preparações à base de sulfato de cálcio.....	130
Meios aglutinantes.....	140
5.2. Considerações finais sobre as preparações.....	146
5. 3 Referências bibliográficas.....	153

5. Preparações

5.1 Análise dos estratos preparatórios

Neste capítulo irão ser apresentados os resultados do estudo material e técnico dos estratos preparatórios de vinte e uma peças atribuídas à oficina de Frei Carlos. O estudo dos estratos preparatórios baseou-se essencialmente na caracterização estrutural destes estratos e na identificação dos materiais inorgânicos e orgânicos que os compõem. Numa primeira fase desta investigação as secções transversais das amostras de pintura foram observadas ao microscópio ótico (MO), tendo-se procedido ao registo do número de camadas que compõem estas secções, a cor geral de cada camada, e em particular a cor dos grãos e espessura das camadas (análise estratigráfica). A caracterização química dos estratos preparatórios envolveu a identificação de compostos orgânicos e inorgânicos através da análise de grupos funcionais por μ -FTIR em modo de transmissão. Através da análise microestrutural e química elementar por SEM-EDS foi possível complementar os resultados das análises supracitadas, essencialmente nas componentes inorgânicas (contaminações da matéria-prima e/ou pigmentos adicionados). A discriminação dos tipos de aglutinantes utilizados na elaboração das preparações foi efetuada através de Py-GC-MS. De cada um dos painéis, foram analisadas pelo menos cinco amostras de preparação através da análise combinada de μ -FTIR e SEM-EDS, variando o número de análises em conformidade com os resultados obtidos na análise deste estrato, em particular, e na análise das amostras em geral, incluindo camadas de cor, desenho preparatório e imprimatura (Tabela 5-I).

O exame laboratorial dos estratos pertencentes às diversas obras em análise visa, através da caracterização química, a resposta a uma das questões fundamentais relacionadas com a funcionalidade dos mesmos:

- Qual é a composição química dos estratos preparatórios e a sua relação com as técnicas de produção artística? Isto é, qual é o contributo do estudo material para a compreensão dos processos de elaboração técnicos?

De acordo com os resultados já aqui apresentados sobre os suportes, levanta-se ainda uma outra questão:

- Poderemos assistir aqui, também, a divergências ao nível dos materiais e de técnica na obra atribuída ao seguidor de Frei Carlos?

No âmbito do estudo material das preparações foram recentemente publicados os resultados preliminares desta investigação (S. Valadas, A. Cardoso et al. 2013) (Consultar Apêndices).

Tabela 5-I – Nº de amostras analisadas por técnica de microanálise.

Nome da obra/ Nº inventário		Nº de amostras analisadas			
		M.O.	µ- FTIR (modo transmissão)	SEM-EDS	Py-GC-MS
<i>Aparição de Cristo à Virgem</i>	MNAA 2 pint	19	3	14	1
<i>Verónica</i>	MNAA 51pint	14	5	8	
<i>Profissão de Santa Paula</i>	MNAA 85pint	13	3	3	
<i>Anunciação</i>	MNAA 677 pint	23	7	10	2
<i>S. Francisco recebendo os estigmas</i>	MNAA 276pin	6	3	5	1
<i>Santo António e o Menino</i>	MNAA 64pint	12	3	8	2
<i>Assunção da Virgem</i>	MNAA 82 pint	21	8	9	
<i>Ascensão de Cristo</i>	MNAA 83 pint	18	6	9	
<i>Ecce Homo</i>	MNAA 2184 pint	5	3	2	
<i>S. Brás</i>	ME 1523	13	4	6	
<i>S. Cristóvão</i>	ME 1524	13	4	8	
<i>Natividade</i>	ME 1525	21	14	12	
<i>Casamento Místico de Santa Catarina</i>	MNAA 54 pint	20	4	16	
<i>Três Santas</i>	MNAA 174 pint	17	5	6	
<i>Lamentação</i>	MNAA 74 pint	22	5	11	
<i>Bom Pastor</i>	MNAA 1pint	16	4	9	
<i>Ressurreição</i>	MNAA 73pint	13	6	3	
<i>Virgem dos Figos com Cristo Abençoado</i>	MNAA 1179pint	17	4	8	
<i>Tríptico do Calvário</i>	MNAA 2173pint	18	10	9	
<i>Virgem com o menino e um anjo</i>	MNAA 58pint	12	3	7	2
<i>S. Sebastião e S. Vicente</i>	MNAA 100 pint	18	7	6	2

5.1.1 Materiais e técnicas

O estudo material dos estratos preparatórios iniciou-se com a observação dos cortes estratigráficos das várias amostras de pintura ao microscópio ótico (campo escuro). De uma forma geral, verificou-se que quase todas as amostras apresentavam uma camada de preparação ou vestígios deste material, com coloração entre o amarelo e o castanho translúcido, apresentando ocasionalmente grãos de tom vermelho, preto e castanho e que geralmente estão associados à incorporação de impurezas durante a formulação dos materiais empregados na preparação dos suportes. Apesar dos materiais mais abundantes nos estratos preparatórios nos Séc. XV e XVI – gesso e calcite – apresentarem cor branca, a incorporação de materiais orgânicos, sobretudo o óleo e, adicionalmente, o seu envelhecimento, tende a escurecer as regiões onde os aglutinantes se encontram mais concentrados (Erhardt 1994).

Para a caracterização estrutural dos estratos preparatórios foram considerados essencialmente as espessuras máximas obtidas em cada peça (Tabela 5-II) devido à maioritária ausência da madeira do suporte subjacente a esses estratos já que no processo de amostragem foram raras as situações em que se conseguiu obter vestígios desse material.

Por outro lado, nas raras situações em que se constatou a presença de suporte, nomeadamente na *Natividade*, na *Lamentação* e na *Virgem dos Figos*, as preparações não apresentam a espessura máxima verificada (ver Tabela 5-II). Um dos exemplos diz respeito à peça representando a *Natividade* em que, tendo sido possível obter duas amostras com vestígios de suporte (Figura 5-1), verificou-se uma significativa variabilidade de espessuras, compreendidas entre 27 e 137 μm , as quais apresentam ainda uma significativa discrepância em relação à espessura máxima obtida para a mesma peça, designadamente 172 μm (Tabela 5-II).

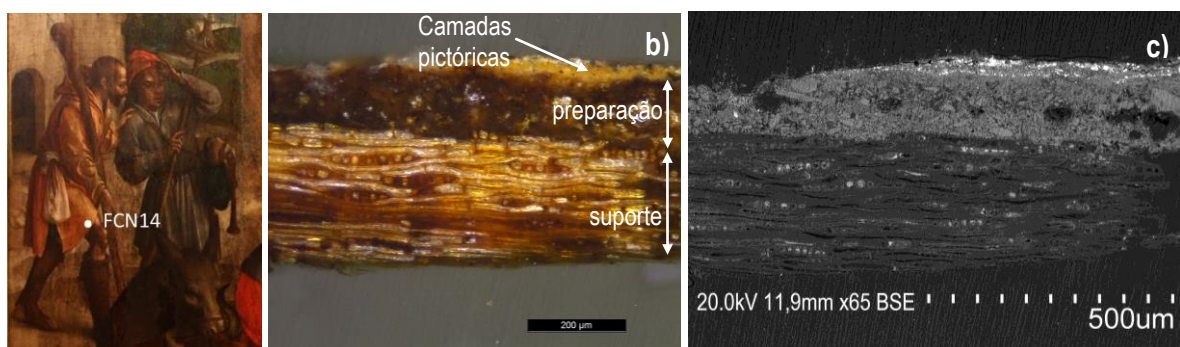


Figura 5-1 – Presença de vestígios de suporte numa amostra da representação da *Natividade*: **a)** local de amostragem (amostra #N14) e corte estratigráfico observado em **b)** microscópio ótico e **c)** microscópio eletrónico de varrimento (imagem em BSE).

Estas discrepâncias refletem a própria funcionalidade que este estrato desempenha na pintura, isto é, a preparação do suporte para a pintura, colmatando as irregularidades deste¹ através da aplicação de um estrato preparatório que simultaneamente promove a adesão dos estratos pictóricos a este. Por outro lado as variabilidades de espessura verificadas são também resultado do processo de amostragem aliado não só à consequência da incisão (do bisturi) durante este processo como também à localização da mesma.

A título de exemplo, considere-se o caso do processo de amostragem da *Virgem dos figos*, cujo contexto museológico, dimensões da obra e estado de conservação levaram a que se recolhesse a maioria das micro-amostras nos bordos da pintura (em interface com as áreas cobertas pelo emolduramento). Nestas situações e particular, verificou-se geralmente um aumento significativo de espessura do estrato preparatório, como consequência da recolha das respetivas amostras em zona de rebarba.

O aumento significativo de espessura deste estrato nas zonas de rebarba revela adicionalmente a sequência técnica de elaboração da pintura, isto é, a pintura foi preparada (ou seja, foi aplicado o estrato preparatório) após o emolduramento.

Tendo em consideração estas variações, pode-se assumir de uma forma geral que as preparações são pouco espessas (Coremans, Gettens et al. 1952; Coremans 1954; Martin 1992), apresentando uma espessura máxima variável, geralmente compreendida entre os 100 e os 250 μm , tendo sido o valor máximo encontrado, de 318 μm , correspondente a uma área de rebarba da pintura (tabela 5-II).

A utilização de preparações pouco espessas parece ser prática corrente na pintura Flamenga coetânea, possivelmente como consequência da utilização de painéis de excelente qualidade, no que se traduz pela prática de recurso a madeira de carvalho proveniente da região do Báltico, a qual era cuidadosamente preparada, num processo que envolvia várias etapas desde a selecção da madeira até ao processo de secagem, aplainamento e ensablagem (Wadum 1998). De acordo com os resultados obtidos na análise dos suportes (capítulo IV- 5), a oficina de Frei Carlos constitui um dos testemunhos nacionais da importação destes *bordos* da Flandres, prática corrente num período de intensas relações comerciais estabelecidas entre Portugal e Flandres.

¹ Acrescentem-se ainda as irregularidades associadas à técnica de aplicação dos estratos preparatórios sobre o suporte, os danos causados pelo tempo e as alterações resultantes de campanhas de conservação e restauro.

Apesar da análise estratigráfica ser o ponto de partida para o estudo material de pintura, dando informações essencialmente acerca da estrutura, características morfológicas e cor dos materiais que compõem as várias camadas de pintura, a caracterização química e morfológica desses materiais envolve a aplicação de técnicas complementares de microanálise. O estudo dos estratos preparatórios envolveu sobretudo a análise dos cortes estratigráficos por SEM-EDS que, através da aquisição das imagens dos mesmos em modo de eletrões retrodifundidos (BSE) possibilitou informações acerca da microestrutura destes estratos. Para a caracterização química recorreu-se essencialmente à análise química elementar pontual e de mapeamentos elementares por SEM-EDS com complemento da análise química estrutural através da identificação de grupos funcionais dos compostos constituintes dos estratos preparatórios por μ -FTIR (em modo de transmissão). Assim, como resultado da caracterização química das preparações aliadas às obras atribuídas à Oficina de Frei Carlos foram identificadas duas tipologias de estratos preparatórios (ver tabela tabela 5-II):

- (1) Preparações à base de carbonato de cálcio (calcite)
- (2) Preparações à base de sulfato de cálcio

A tabela 5-II sumaria ainda a natureza dos estratos preparatórios e das madeiras dos suportes, revelando a ausência de correlação entre a espessura dos estratos preparatórios e a sua natureza, e inclusivamente a natureza das madeiras dos suportes.

Por outro lado, nas duas obras atribuídas recentemente a um seguidor de Frei Carlos verifica-se que, tendo sido utilizado um suporte de natureza diferente daquela utilizada nos restantes painéis (madeira de castanho), as preparações, à base de calcite, são também pouco espessas, tal como parece ser prática corrente da oficina do Espinheiro.

Assim, estas situações parecem reforçar a hipótese da existência de uma prática consistente e meticulosa na preparação dos suportes para a pintura. No entanto, embora as características estruturais e composicionais gerais apontem neste sentido, a procura de especificidades técnicas / materiais aliadas a esta oficina de pintura carece de uma investigação científica mais aprofundada, baseada em técnicas complementares de micro-análise. Adicionalmente, os resultados assim obtidos deverão ser também analisados sob o ponto de vista do *corpus* oficial e das técnicas de produção artística nacionais e europeias, até à 1ª metade do Século XVI, tendo como referência as investigações pioneiras desenvolvidas na área (Coremans, Gettens et al. 1952; Martin 1992; Billinge, Campbell et al. 1997; Campbell 1998; Ridderbos, Buren et al. 2004; Gómez 2006).

Tabela 5-II – Espessura dos estratos preparatórios obtida através microscopia ótica.

Nome da obra/ Nº inventário		Espessura máxima (µm)	Espessura das amostras com suporte (µm)	Natureza da madeira	Natureza do estrato preparatório ²
<i>Aparecimento de Cristo à Virgem</i>	MNAA 2pint	192		Carvalho	Gesso
<i>A Verónica</i>	MNAA 51pint	187		Carvalho	Gesso
<i>Profissão de Santa Paula</i>	MNAA 85pint	183		Carvalho	Gesso
<i>Anunciação</i>	MNAA 677 pint	193		Carvalho	Calcite
<i>S. Francisco recebendo os estigmas</i>	MNAA 276pint	138		Carvalho	Calcite
<i>Santo António e o Menino</i>	MNAA 64pint	145		Carvalho	Calcite
<i>Assunção da Virgem</i>	MNAA 82pint	223		Carvalho	Gesso
<i>Ascensão de Cristo</i>	MNAA 83pint	166		Carvalho	Gesso
<i>Ecce Homo</i>	MNAA 2184pint	83		Carvalho	Gesso
<i>S. Brás</i>	ME1523	237		Carvalho	Gesso
<i>S. Cristóvão</i>	ME1524	257		Carvalho	Gesso
<i>Natividade</i>	ME1525	172	27 137	Carvalho	Gesso
<i>Casamento Místico de Santa Catarina</i>	MNAA 54pint	250		Carvalho	Calcite
<i>Três Santas</i>	MNAA 174pint	161		Carvalho	Calcite
<i>Lamentação</i>	MNAA 74pint	166	141	Carvalho	Gesso
<i>Bom Pastor</i>	MNAA 1pint	182		Carvalho	Gesso
<i>Ressurreição</i>	MNAA 73pint	112		Carvalho	Gesso
<i>Virgem dos Figos com Cristo Abençoado</i>	MNAA 1179pint	318	82	Carvalho	Gesso
<i>Triptico do Calvário</i>	MNAA 2173pint	92		Carvalho	Gesso
<i>Virgem com o menino e um anjo</i>	MNAA 58pint	90		Castanho	Calcite
<i>S. Sebastião e S. Vicente</i>	MNAA 100pint	164		Castanho	Calcite

² Componente inorgânica maioritária identificada

Preparações à base de carbonato de cálcio

A análise elementar por SEM-EDS combinada com micro-espectroscopia de infravermelho dos estratos preparatórios permitiu identificar a calcite (CaCO_3) como a componente maioritária dos estratos preparatórios de sete peças em análise, nomeadamente nas obras representando a *Anunciação* (datada 1523), o *Casamento Místico de Santa Catarina*, as *Três Santas*, o *Santo António e o Menino*, o *S. Francisco recebendo os Estigmas*, a *Virgem com o Menino e um anjo* e o *S. Sebastião e S. Vicente*.

Se por um lado os mapas elementares combinados e a análise pontual eds revelam a predominância do elemento cálcio (sem o enxofre associado) nos estratos preparatórios (Figura 5-2), a análise por espectroscopia de infravermelhos possibilitou a identificação dos grupos carbonato característicos da calcite (Figura 5-3). Estes grupos funcionais são, nestes compostos, caracterizados pelo aparecimento de uma banda larga e simétrica resultante da elongação C-O assimétrica na região $1440\text{-}1450\text{ cm}^{-1}$ e duas bandas estreitas resultantes da deformação do grupo carbonato, uma delas a cerca de 876 cm^{-1} (deformação fora do plano) e a outra, menos intensa, surge geralmente a 713 cm^{-1} (deformação dentro do plano) (Adler and Kerr 1962; Pettinari and Santini 2000; Stuart 2005).

Através desta técnica espectroscópica foi ainda possível constatar a presença de aragonite (espécie mineral polimorfa da calcite) nas preparações (Figura 5.2-3), marcada pela presença da banda característica $\nu(\text{CO})$ a 1083 cm^{-1} (elongação simétrica, ν_1) (Marel 1976; Choi and Kim 2000; Zhang, Xie et al. 2012). Este mineral é comum em formações geológicas carbonatadas, resultando de eventuais contributos biológicos (ex. conchas de moluscos) aquando da sua deposição ou de processos de dissolução-recristalização da calcite (Billinge, Campbell et al. 1997).

A análise microestrutural das secções transversais através de SEM (modo BSE) possibilitou confirmar a presença de cocólitos, microfósseis discóides constituídos por microalgas calcárias, nos estratos preparatórios de natureza carbonatada (ver a Figura 5-4 e a tabela 5-III no final da secção 5.2), o que deverá estar relacionada com a utilização de rochas sedimentares biogénicas como matéria-prima na produção destes estratos (utilização da cré).

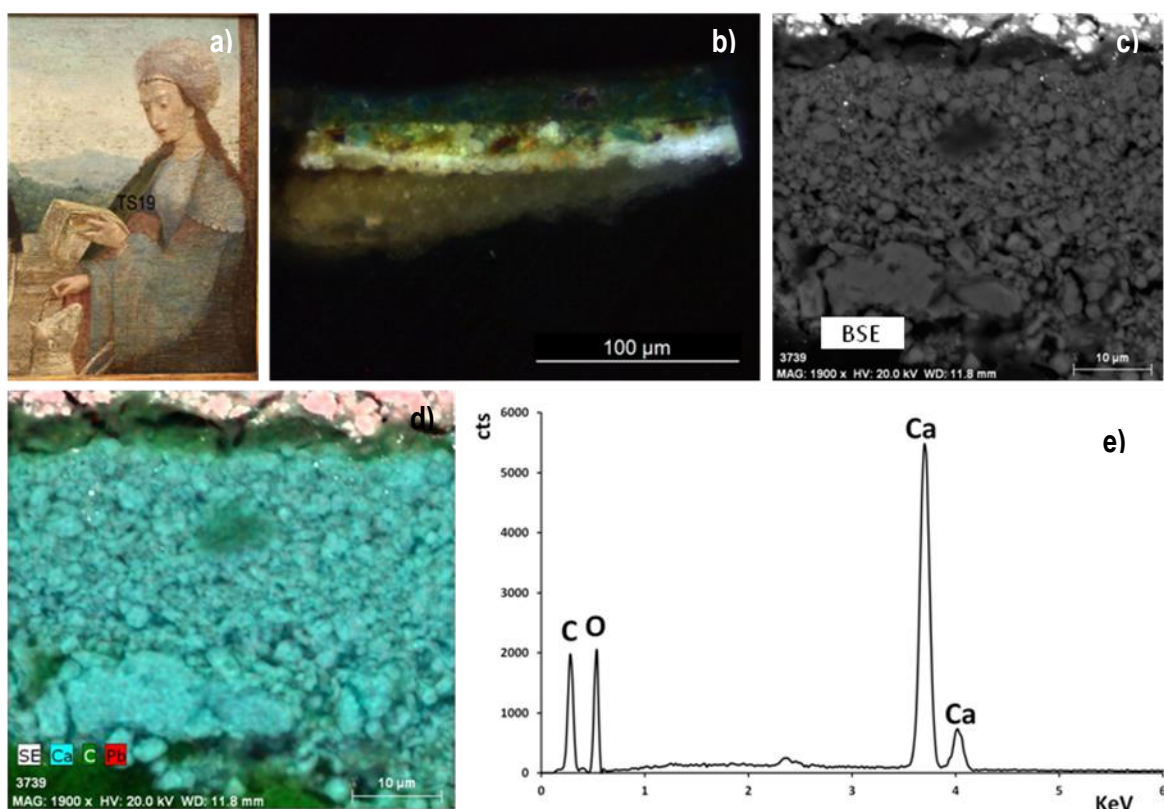


Figura 5-2 - Preparação de carbonato de cálcio (exemplo *Três Santas*) - a) local de amostragem; b) corte estratigráfico; SEM-EDS: c) pormenor da preparação em BSE, d) mapa combinado eds e e) espectro eds.

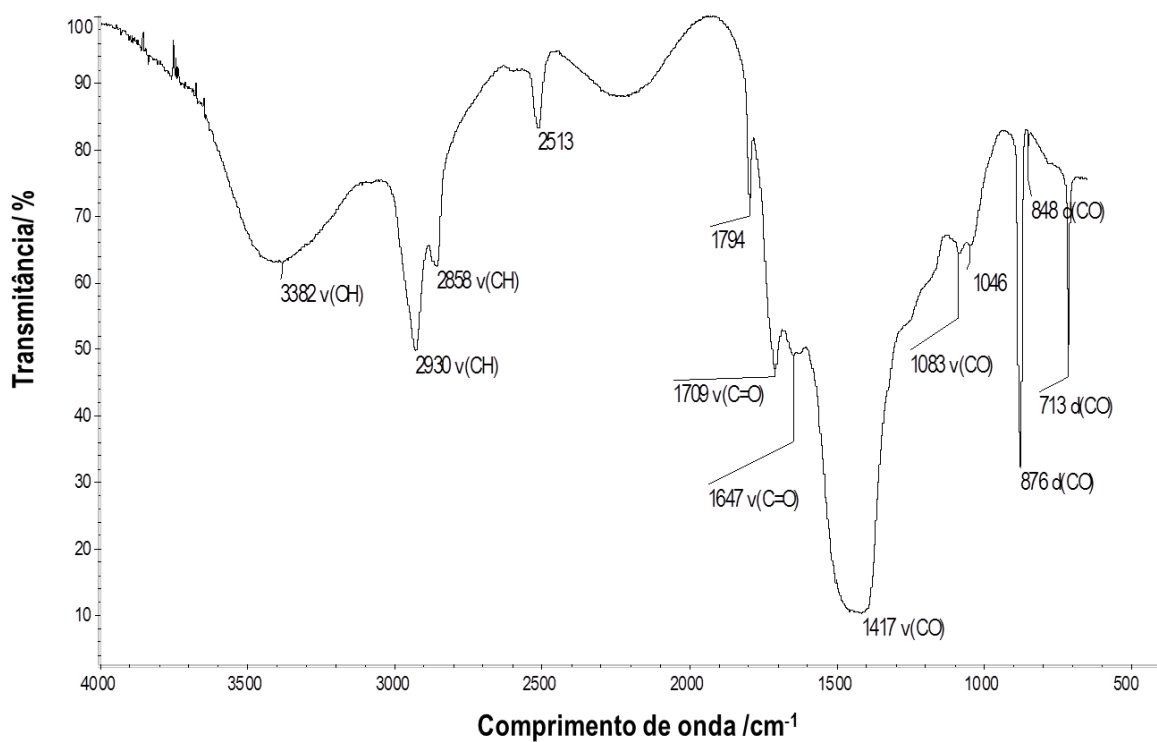


Figura 5-3 - Espectro FTIR da amostra #TS19 (verde sombra) na zona da preparação: Calcite, Aragonite, Óleo e Proteína.

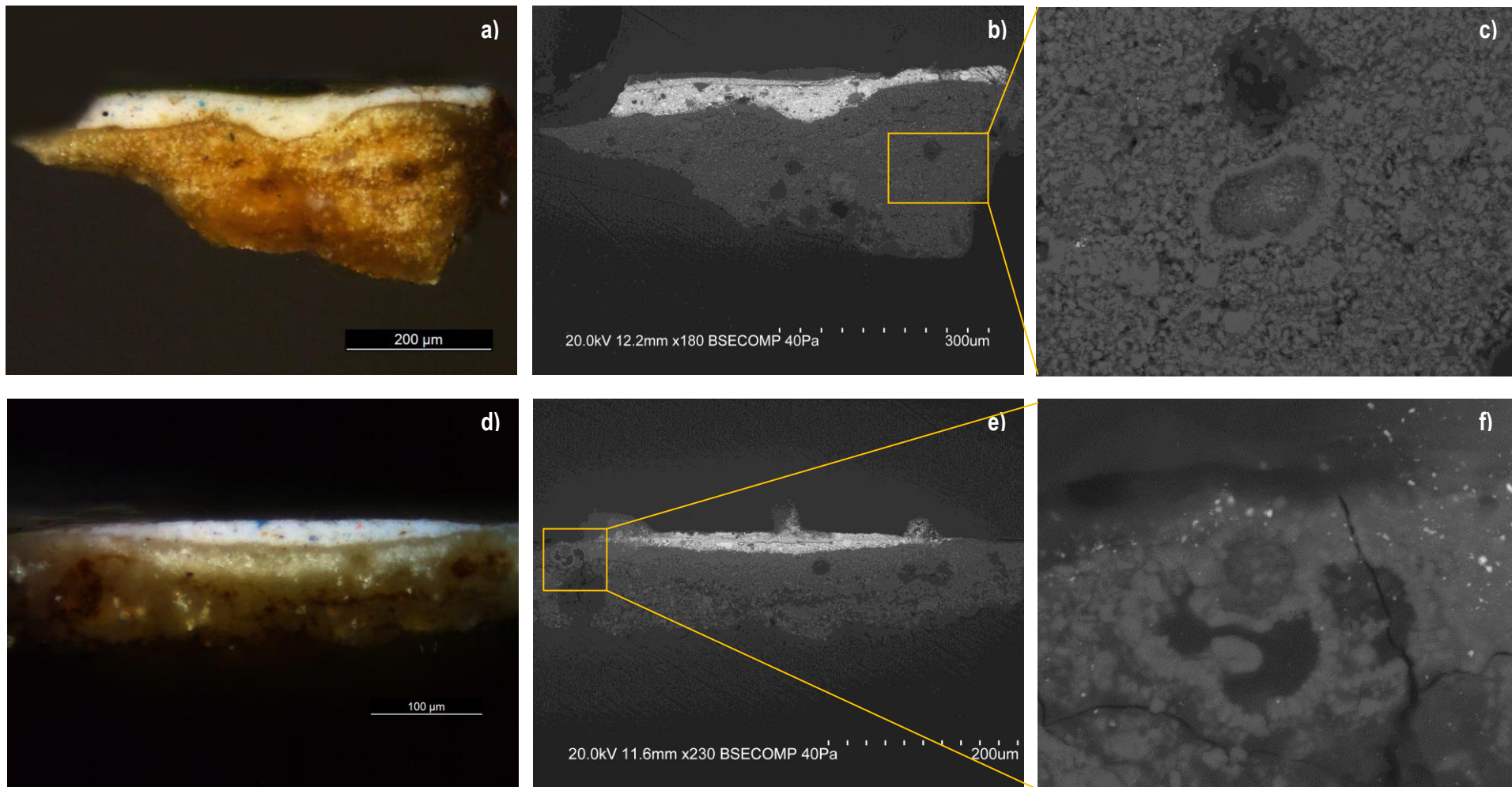


Figura 5-4 – Presença de microfósseis marinhos (cocólitos) em preparações à base de calcite: **a)** microscopia ótica de uma amostra pertencente ao *Casamento Místico de Santa Catarina* e respetiva análise SEM em modo BSE em **b)** e **c)** revelando a presença de um microfóssil, **b)** corte estratigráfico; SEM-EDS: **c)** pormenor da preparação em BSE, **d)** mapa combinado eds e **e)** espectro eds.

Da análise dos mapas combinados e análise pontual eds e, tendo em conta os constituintes minerais minoritários mais abundantes na calcite, foi possível estabelecer hipóteses acerca da presença destes minerais nos estratos preparatórios à base de calcite (ver tabela 5-III, no final da secção 5.2), nomeadamente a dolomite ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$) verificando-se uma proporção atómica Ca:Mg de 1:1; aluminossilicatos, incluindo feldspatos potássicos, apresentando associações elementares entre Al, Si e K, e aluminossilicatos ferrosos (aluminossilicatos associadas a Fe).

Através dos exames de microanálise foi ainda possível distinguir uma variação técnica na formulação/ aplicação do estrato em análise, caracterizada pela existência de uma camada individualizada de branco de chumbo misturada com a calcite, presente apenas numa das peças atribuídas à oficina de Frei Carlos, nomeadamente na representação de *S. Francisco Recebendo os Estigmas*. Se por um lado a análise combinada através de M.O., μ -FTIR e SEM-EDS permitiu reconhecer a aplicação de uma camada de preparação com esta composição material (e enriquecida em aglutinante) em várias amostras pertencentes à obra supracitada, o cruzamento dos mapeamentos dos locais de amostragem com os mapeamentos das área intervencionadas indicou tratar-se de uma aplicação geral em toda a área da pintura e permitiu despistar a hipótese de uma aplicação posterior relacionada com intervenções de conservação e restauro. A Figura 5-5 ilustra os locais de amostragem de quatro cortes estratigráficos onde foi detetada a presença de uma camada à base de calcite com pequenas adições de branco de chumbo na preparação. Este estrato, sendo rico em aglutinante³ e incorporando pequenas adições de pigmento branco de chumbo, forma uma camada bem distinguível da(s) restante(s) devendo tratar-se de uma das últimas demãos ou mesmo da última demão na preparação do suporte para a pintura.

Este tipo de resolução técnica poderá estar relacionado com a procura/ reforço de efeitos óticos e de luminosidade⁴ (a pintura representa uma cena de exterior onde o efeito da luminosidade é uma característica importante) e/ou com a introdução de um material com propriedades secativas a uma camada de preparação enriquecida em aglutinante.

³ através de M.O. consegue-se detetar uma maior transparência desta camada e as imagens dos cortes estratigráficos em modo BSE revelam uma matriz enriquecida em material de natureza orgânica.

⁴ Note-se que o estudo material indicia a presença de uma imprimatura de cor clara à base de branco de chumbo (ver capítulo IV-7 que trata sobre o estudo da imprimatura). A utilização do branco de chumbo no estrato preparatório poderá estar assim relacionada com a procura de um reforço da luminosidade deste estrato e/ou com a introdução de um material com propriedades secativas a um estrato enriquecido em aglutinante.

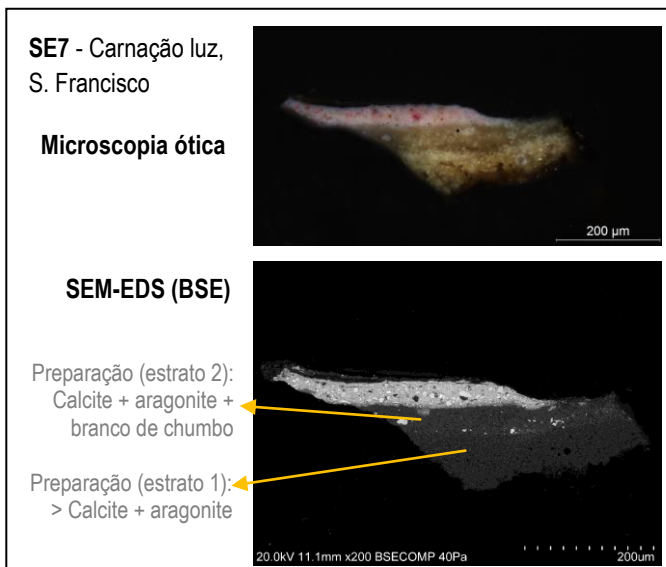
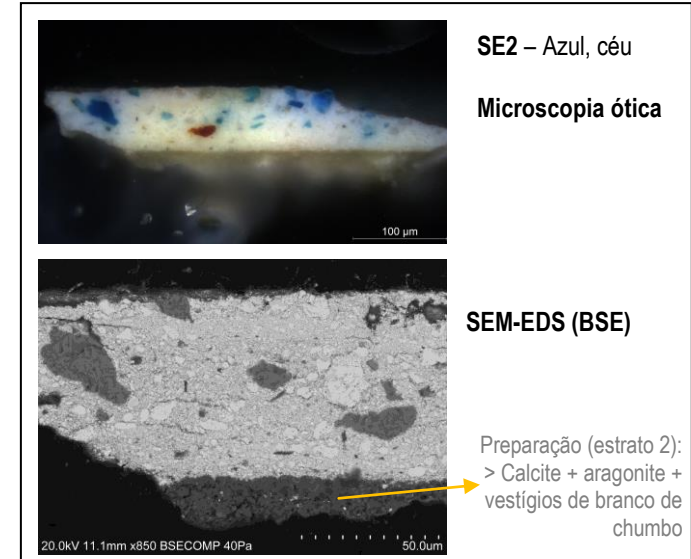
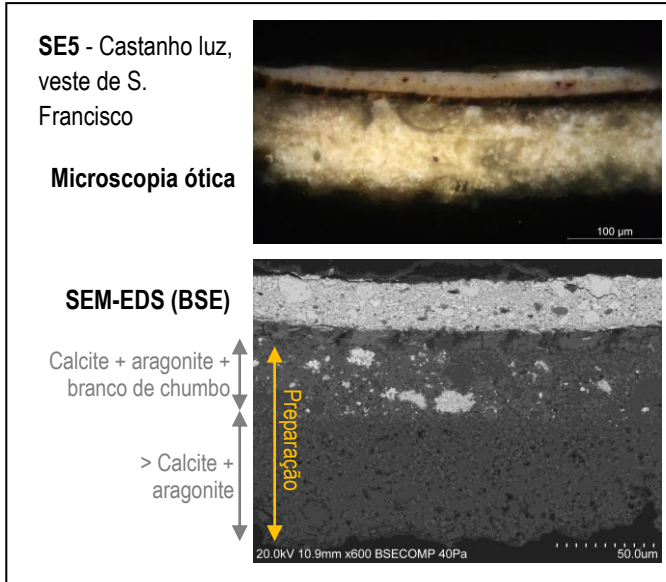
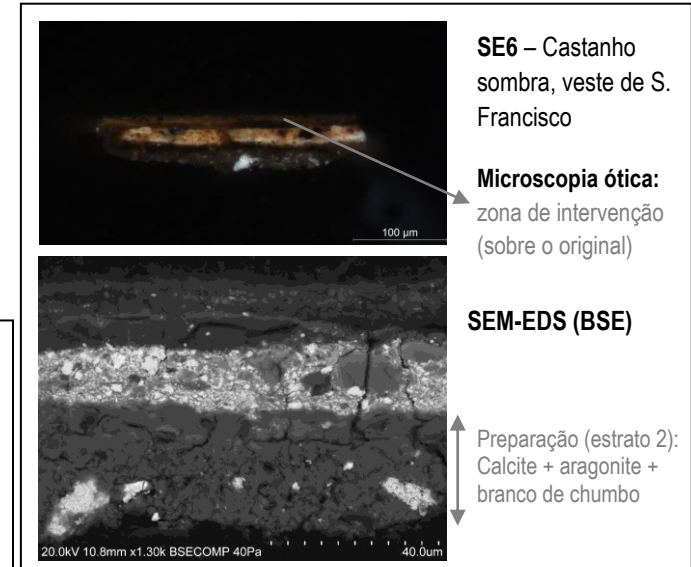


Figura 5-5 - S. Francisco recebendo os Estigmas: a) Mapeamento das intervenções (a vermelho zonas de lacuna detetada através de RX, a azul áreas de intervenção e a roxo zonas de lacuna intervencionadas), b), c), d) e e) locais de amostragem e imagens em SEM em modo BSE com informações relativas aos resultados de M.O., μ -FTIR e SEM-EDS.



Embora a aplicação de várias camadas de preparação (com calcite aglutinada a cola) integrasse também as práticas comuns no Norte da Europa (Bomford and Kirby 1977; Billinge, Campbell et al. 1997; Ridderbos, Buren et al. 2004), a presença de branco de chumbo neste estrato é incomum, tendo sido apenas reportada a sua utilização (R. Billinge 1997) num Tríptico Flamengo com a representação da *Virgem e o Menino com Santos e Anjos no jardim* (cerca de 1510-1520, nº de inventário: NG1085, National Gallery, Londres), atribuído a um seguidor de Quinten Metsys.

Preparações à base de sulfato de cálcio

A análise química através de μ -FTIR e SEM-EDS permitiu concluir que a maioria das peças que estão atribuídas a esta Oficina de pintura pertence ao grupo das preparações à base de sulfato de cálcio (tabela 5-IV, no final da secção 5.2).

Através da análise das secções transversais das amostras foi possível verificar que estes estratos preparatórios apresentam valores máximos de espessura muito próximos dos valores obtidos nas preparações à base de calcite, tal com referido anteriormente. Esta forma de aplicação do estrato preparatório, independente da sua natureza, reflete assim uma coerência de elaboração técnica na obra atribuída à Oficina de Frei Carlos.

A caracterização material do estrato preparatório consistiu essencialmente na análise química estrutural (através da identificação de grupos funcionais) e na análise morfológica e elemental, através de μ -FTIR e SEM-EDS, respetivamente.

A análise química combinada através destas duas técnicas de microanálise permitiu concluir que a componente inorgânica maioritária dos estratos preparatórios é geralmente constituída por duas fases de hidratação do mesmo composto, nomeadamente o sulfato de cálcio dihidratado (i.e. gesso) e o sulfato de cálcio anidro (i.e. anidrite). As diferenças espectrais entre estes compostos têm vindo a ser extensamente discriminadas na literatura, sendo assinaladas essencialmente nas regiões correspondentes à absorção das moléculas de água e aos grupos sulfato, reflectindo diferentes estruturas de coordenação (Mandal and Mandal 2002; Rosi, Daveri et al. 2010; Melo, Cruz et al. 2014).

Estudos recentes (Genestar 2002; Mandal and Mandal 2002; Liu 2009; Rosi, Daveri et al. 2010; Melo, Cruz et al. 2014) mostram que a técnica de FTIR é uma poderosa ferramenta na discriminação do gesso e da anidrite, reflectindo-se sobretudo em pequenos desvios espectrais das bandas de alongação e deformação dos grupos sulfato nas regiões 669-675 cm^{-1} e 1016-1005 cm^{-1} , respetivamente.

O espectro FTIR apresentado na Figura 5-6 revela a ainda a presença destas duas fases mineralógicas, em conjunto com aglutinantes de natureza proteica e oleosa.

Se por um lado as imagens obtidas por SEM-EDS, em modo BSE (eletrões retrodifundidos), proporcionaram conclusões acerca da microestrutura das preparações, a análise EDS possibilitou ainda levantar hipóteses bem fundamentadas acerca da natureza das partículas que compõem estes estratos. Mapas elementares composicionais (análise eds) (Figura 5-6) mostram associações entre elementos químicos que indiciam a presença predominante do gesso nos estratos preparatórios (associação de Ca e S - componente maioritária), sendo também frequente a presença silicatos (incluindo aluminossilicatos de ferro e feldspatos potássicos) e de partículas de Mg e Ca, cuja análise EDS (razão de Mg e Ca de 1:1) combinada com microscopia de infravermelho confirmou a correspondência com o mineral dolomite ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$) (Genestar 2002; Ji, Ge et al. 2009) (Figura 5-6 a)). A presença deste tipo de carbonato associado ou não ao sulfato de cálcio deve ser interpretada com uma impureza, vulgar nos depósitos sedimentares de gesso. Da mesma forma, a presença de silicatos, como feldspatos e aluminossilicatos, deverá ser interpretada como uma impureza associada à matéria-prima utilizada na formulação dos estratos preparatórios.

A análise FTIR permitiu corroborar a presença frequente de grupos silicato nestes estratos, caracterizados por apresentarem bandas típicas da alongação assimétrica Si-O-Si a cerca de 1080 cm^{-1} , da alongação Al-O-H a cerca de 915 cm^{-1} e da deformação d (Si-O-Si) que geralmente ocorre a cerca de 780 cm^{-1} (Figura 5-6), embora a última banda seja a mais frequente nos espectros obtidos devido a efeitos de sobreposição e alargamento das bandas de alongação dos grupos sulfato $\nu(\text{SO})$ na proximidade.

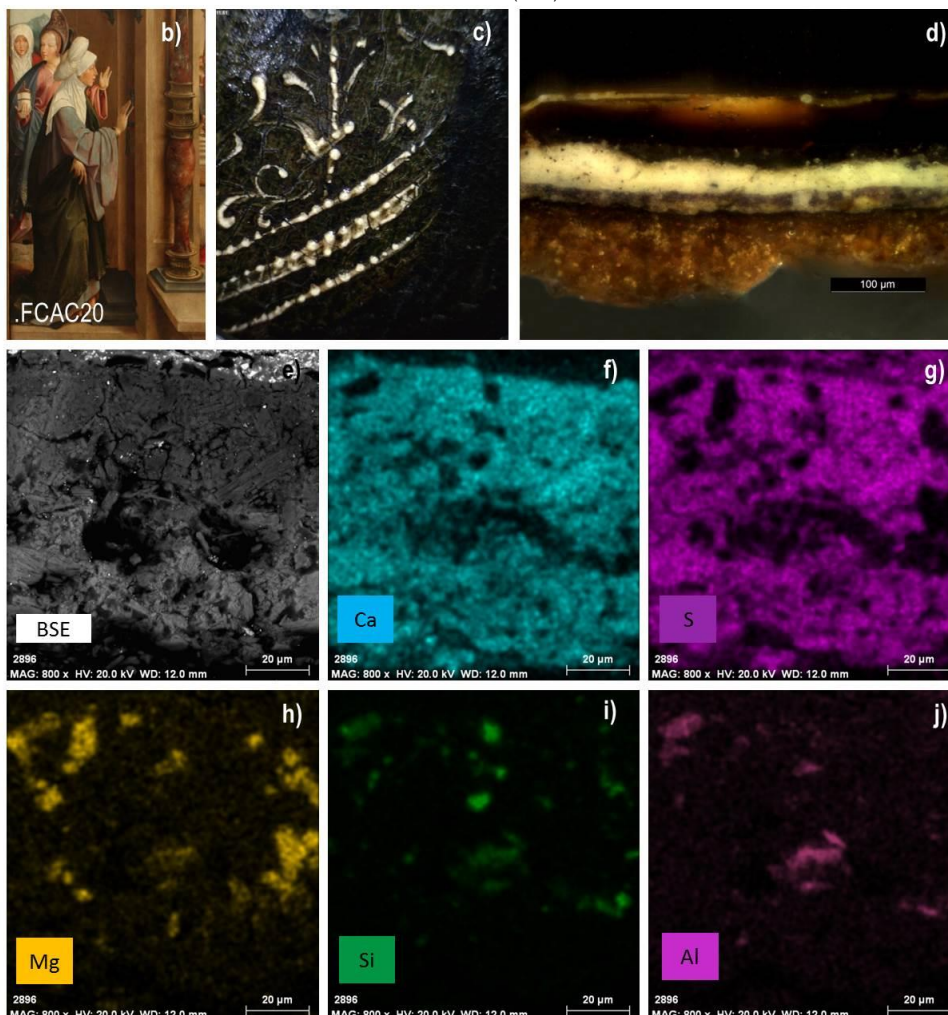
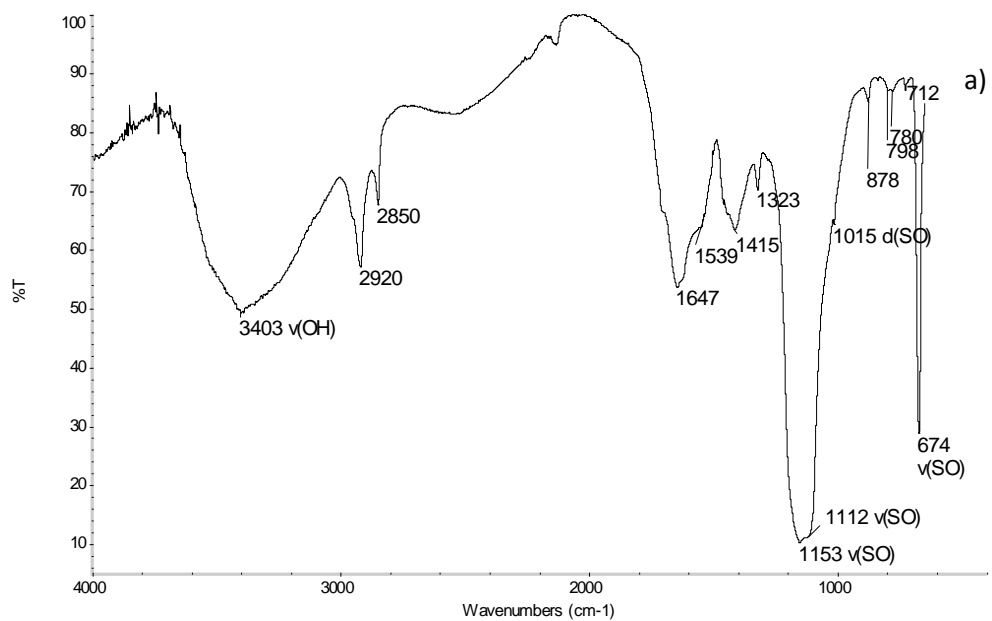


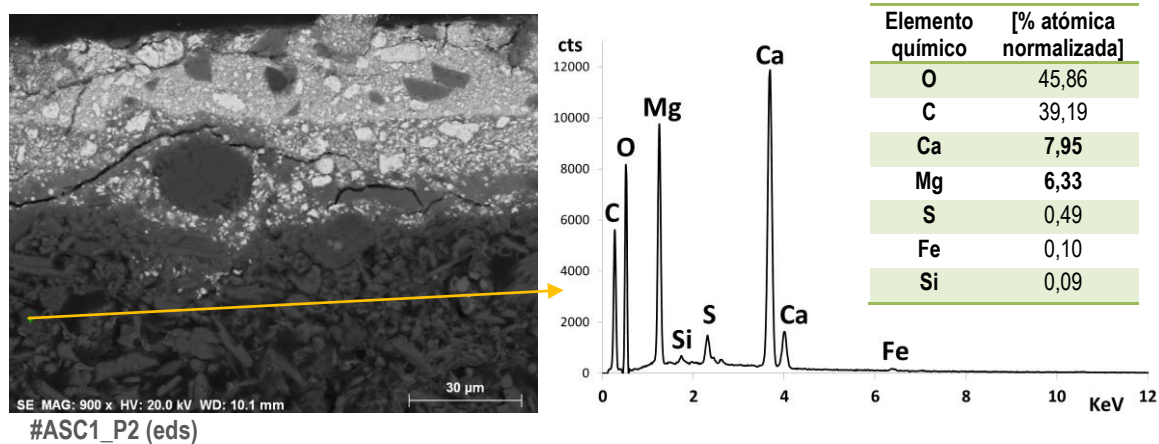
Figura 5-6 - Preparação de gesso (exemplo *Aparecimento de Cristo à Virgem*) – a) espectro FTIR revelando uma composição em gesso, anidrite, calcite, silicatos, proteína; b) local de amostragem; c) detalhe com dino-lite (25X); d) corte estratigráfico; SEM-EDS: e) pormenor da preparação em BSE, e f) g) h) i) e j) mapas elementares composicionais.

Menos frequente é a presença do mineral celestite (SrSO_4), identificada pontualmente em alguns estratos preparatórios à base de gesso (ver tabela 5-IV, no final da secção 5.2). A presença deste mineral em estratos preparatórios à base de gesso tem sido assinalada por diversos autores em pintura retabular Portuguesa e Espanhola (Gómez 2006; de Melo 2013; Mendes, Cruz et al. 2013), sendo que, também recentemente se aprofundou esta temática no sentido de se perceber a relação entre a presença da celestite nesta tipologia de preparações em pintura sobre tábua e a ocorrência deste mineral em depósitos gipsíferos Ibéricos (Coroado, Antunes et al. 2013). Esta investigação possibilitou concluir que a presença de celestite é comum em várias Oficinas Portuguesas e Espanholas (embora tenha sido detetada em quantidades vestigiais) e independente da sua contextualização cronológica e geográfica, dependendo apenas quantitativamente da proveniência da matéria-prima e da tecnologia de preparação da mesma para utilização na pintura. Assim, e de acordo com esta recente investigação, é verossímil considerar que a presença de celestite nos estratos preparatórios à base de gesso deverá ser interpretada como uma contaminação/ impureza vulgar nas jazidas de gesso formadas sobretudo no Período Triásico Superior.

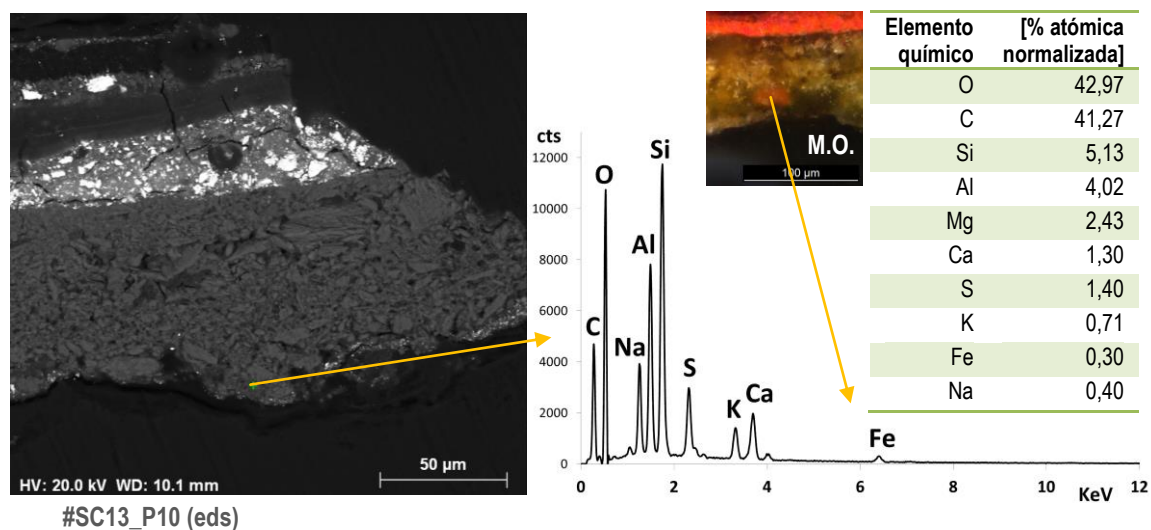
A Figura 5-7 apresenta os resultados das análises eds efetuados a alguns dos minerais presentes nestes estratos, nomeadamente a celestite, a dolomite e um mineral argiloso contendo Fe (possivelmente um ocre amarelo). Embora o ocre tenha sido um dos pigmentos mais utilizados em pintura desde a Pré-História, a presença ocasional⁵ destes aluminossilicatos ferrosos nos estratos preparatórios deverá estar relacionada com a sua ocorrência na natureza.

⁵ Note-se que na pintura europeia abrangendo o período compreendido entre os Séculos XV e sobretudo até à 1ª metade do Século XVI predominam as preparações de cor clara, essencialmente à base de calcite ou de gesso. A transição para o uso de preparações coloridas, onde se verificou de forma intencional a adição de pigmentos coloridos, tem início na pintura Italiana e é reportada para o segundo quartel do Século XVI, tendo-se expandido para a Europa já na 2ª metade do século XVI.

Dolomite, $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$



Aluminossilicatos de ferro/ Ocre, $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ + argilas



Celestite, SrSO_4

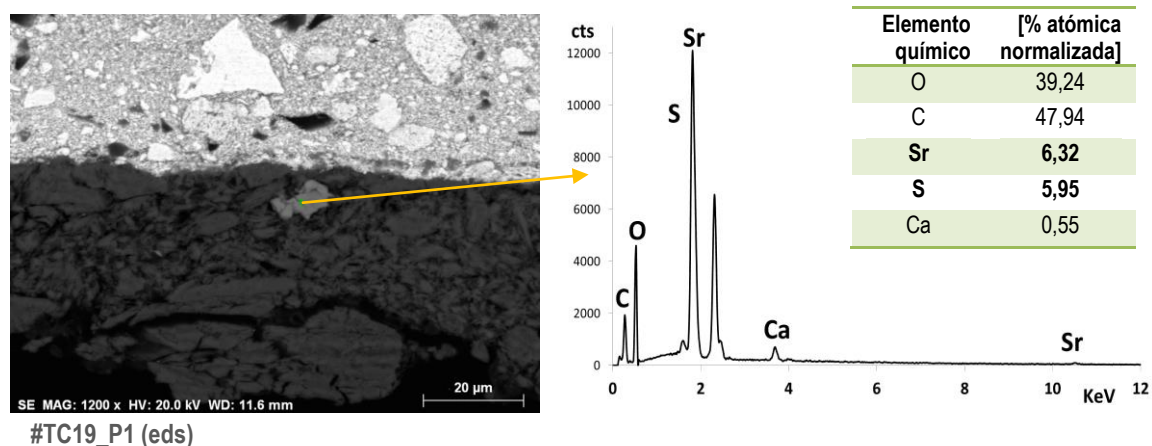


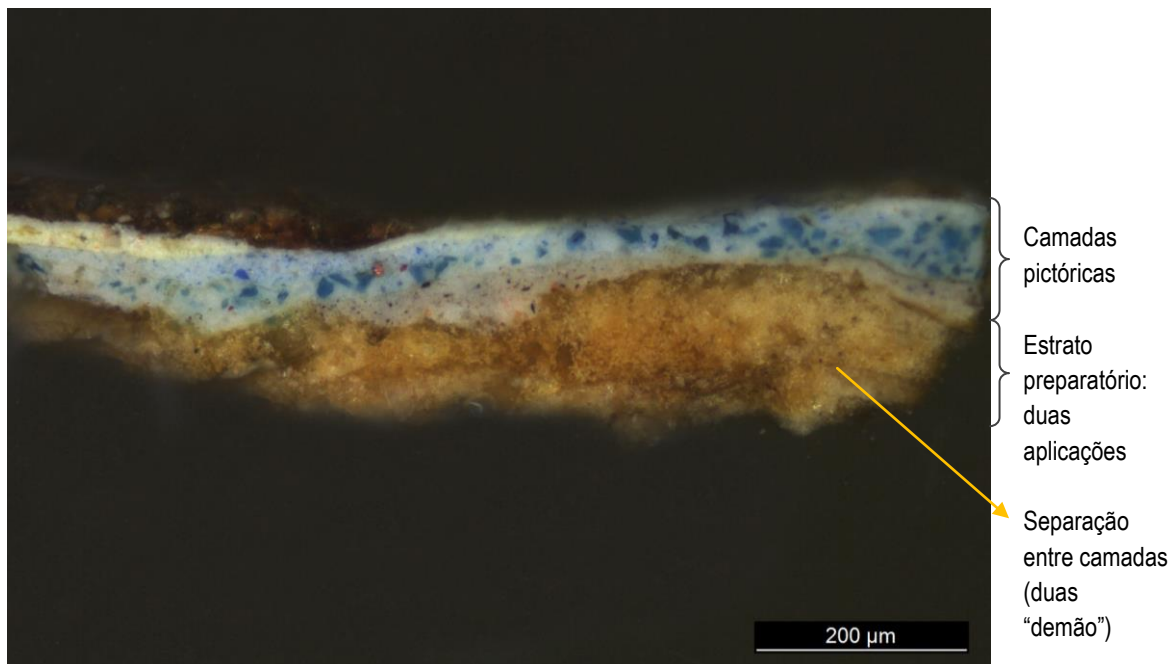
Figura 5-7 – Análise pontual eds (SEM-EDS) de alguns minerais presentes nos estratos preparatórios à base de gesso nomeadamente a dolomite, o ocre e a celestite.

Por outro lado, estudos pioneiros na área (Martin 1992; Genestar 2002; Mandal and Mandal 2002; Rosi, Daveri et al. 2010; Melo, Cruz et al. 2014) permitiram associar ao “gesso grosso” uma predominância composicional em anidrite enquanto que finas partículas de sulfato de cálcio dihidratado parecem ser a componente maioritária do “gesso sottile”. Esta tipologia construtiva encontra-se usualmente associada às práticas de preparação de esculturas e painéis das escolas do Sul da Europa (Gettens R. J. 1954; Gettens 1954; Martin 1992), de acordo com as indicações de Cennini no *libro dell’Arte della Pittura* (Cennini 1933), embora esta prática seja já considerada uma herança bizantina (Hawthorne 1979). Assim, na primeira camada preparatória seria aplicado o “gesso grosso” que era obtido por calcinação do gesso, em que a falta de controlo do processo de calcinação iria produzir uma mistura com menor, mas variável grau de hidratação, promovendo uma abundância em anidrite. Este material era depois triturado e imerso em excesso de água até à sua precipitação sob a forma de sulfato de cálcio dihidratado que era então aplicado como “gesso sottile”. (Gettens R. J. 1954; Martin 1992; Gómez 2006) A morfologia destes cristais em forma de agulha e com menor granulometria tem permitido facilmente a distinção destas duas fases nos estratos preparatórios.

No entanto, apenas na representação da *Virgem dos Figos com Cristo Abençoado* no verso foi possível detetar esta tipologia construtiva do estrato preparatório. Neste caso em particular, embora a análise FTIR possibilite a distinção destas duas fases mineralógicas através dos diferentes estados de hidratação e da discriminação das bandas conjugadas, a análise de fragmentos do estrato preparatório dissecados das amostras não permitiu fazer associar granulometrias, localização do estrato e composição química do mesmo. Assim, apenas através da análise complementar por SEM-EDS, obtendo imagens dos cortes estratigráficos em modo BSE (geralmente por observação da amostra na sua totalidade), foi possível observar a distribuição das diferentes morfologias dos compostos ao longo do estrato preparatório, permitindo concluir tratar-se da tipologia supracitada (Figura 5-8).

Assim, excecionalmente nesta obra foi possível constatar a presença de um primeiro estrato de granulometria grosseira seguido de um outro, mais próximo das camadas pictóricas, de granulometria mais fina, ao que poderá corresponder, de acordo com a literatura já atrás mencionada, a uma camada de gesso *sottile* sobre gesso *grosso*.

Microscopia ótica



SEM – Imagem em modo BSE

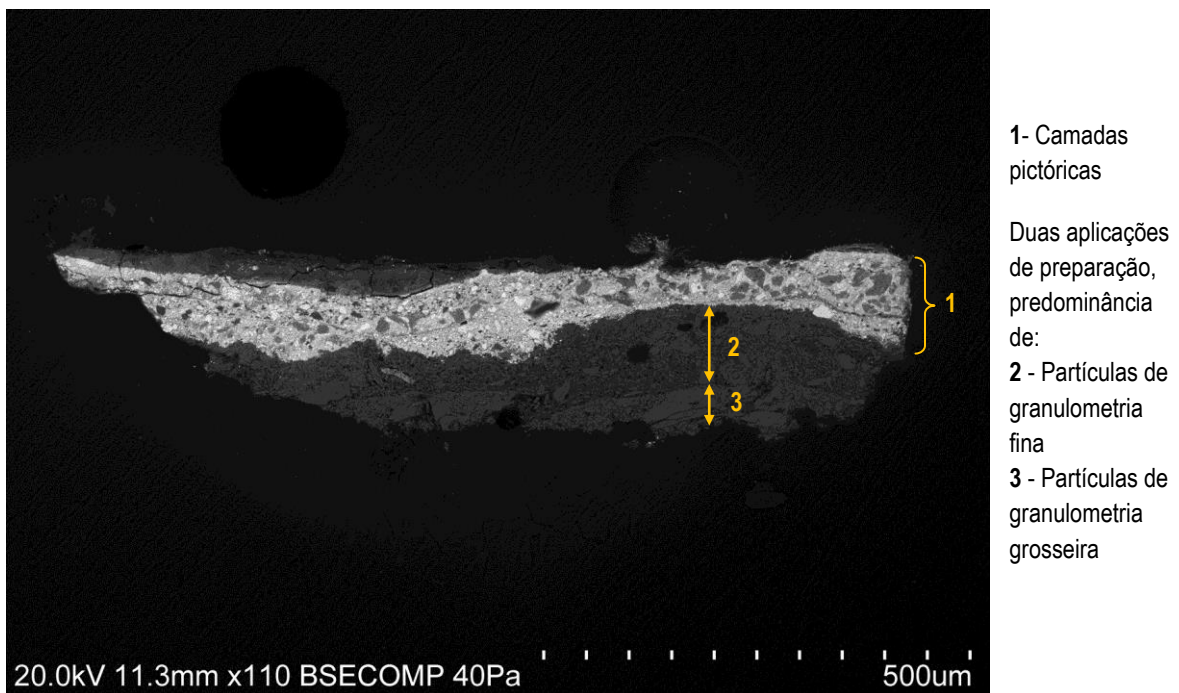


Figura 5-8 – Análise do estrato preparatório na obra representando a *Virgem dos Figos com Cristo Abençoado* no Verso (#VF2): análise estratigráfica (M.O.) revelando duas aplicações de preparação e análise SEM onde a imagem BSE permite verificar a tipologia gesso *sotile* sobre gesso *grosso*.

No entanto, e tal como já foi referido anteriormente, de acordo com as análises efetuadas através de μ -FTIR e SEM-EDS, a tipologia mais frequente nos estratos preparatórios à base de gesso consiste numa mistura de ambas as fases, gesso e anidrite, conforme exemplificado nas Figuras 5-6 e 5-9.

Um estudo recente desenvolvido por Helena Melo (Melo, Cruz et al. 2014) incidindo sobre a análise μ -FTIR de misturas de sulfato de cálcio com vários graus de hidratação revela que é necessário um conteúdo mínimo de 75% de anidrite na mistura para provocar um desvio espectral na distensão S-O de 669 cm^{-1} para 673 cm^{-1} e da flexão S-O de 1005 cm^{-1} para 1014 cm^{-1} . Uma situação análoga ocorreu na representação da *Ascensão de Cristo*, onde, num total de seis amostras de preparação analisadas através de μ -FTIR, se verificou a ausência de qualquer fase hidratada do sulfato de cálcio (gesso e bassanite) e simultaneamente uma predominância do composto anidro (anidrite)⁶ (ver tabela 5-IV, no final da secção 5.2).

Ao se comparar as imagens de SEM em modo BSE de preparações contendo variações acentuadas nas fases mineralógicas predominantes, verifica-se que existe correspondência com a morfologia dos materiais que compõem os mesmos. Assim, tendo em consideração as conclusões do referido estudo (Melo, Cruz et al. 2014) e as análises efetuadas na obra atribuída à Oficina de Frei Carlos através da análise combinada de grupos funcionais (μ -FTIR) e de microestrutura (SEM: imagens em modo BSE), foi possível constatar que o gesso parece ter sido a fase mineralógica predominante no estrato preparatório presente na representação do *Ecce Homo*.

Já na representação da *Virgem dos Figos com Cristo Abençoado* no verso, tal como referido anteriormente, verifica-se a tipologia de gesso *sottile* sobre gesso *grosso*, onde a aplicação de um estrato final mais enriquecido na componente de granulometria mais fina (gesso) se sobrepõe a um estrato enriquecido em anidrite. A utilização do gesso *sottile* parece ser transversal nestas duas obras e, segundo Cennini, *quando se trata de trabalhos pequenos e delicados até se poderia dar somente gesso apagado*⁷ *tantas vezes quanto a tua experiência te aconselhe*. As Figuras 5-9 e 5-10 ilustram as três variações composicionais detetadas nos estratos preparatórios à base de

⁶ De acordo com uma investigação recente, desenvolvida por Vanessa Antunes, esta parece ser a composição predominante dos estratos preparatórios à base de gesso de alguns pintores Portugueses em obras estudadas no período compreendido entre a 2ª metade do século XV até à 1ª metade do Séc XVI e embora a tipologia gesso *sottile* sobre gesso *grosso* seja uma prática recorrente na pintura Italiana (sobretudo no século XV e até à 1ª metade do século XVI), em território nacional foram poucas as obras onde foi detetada esta prática. [Antunes, Vanessa (2014). Técnicas e materiais de preparação na pintura Portuguesa dos séculos XV e XVI. História. Lisboa, Universidade de Lisboa- Faculdade de letras. Tese de Doutoramento]

⁷ Gesso *sottile*

gesso na obra atribuída à Oficina de Frei Carlos: ex. do *Tríptico do Calvário* onde foi detetada uma mistura de anidrite e gesso (Figura 5-9), predominância do gesso na representação do *Ecce Homo* e uma composição mais enriquecida em anidrite no painel da *Ascensão de Cristo* (Figura 5-10).

Embora os resultados experimentais apontem nesta direção e permitam estabelecer considerações acerca da estrutura e composição dos estratos preparatórios, análises futuras que visem a relação entre a natureza química das preparações e a razão entre as várias componentes inorgânicas⁸ poderão contribuir complementarmente para um conhecimento mais aprofundado sobre as variações técnicas aliadas à obra deste Mestre-Pintor.

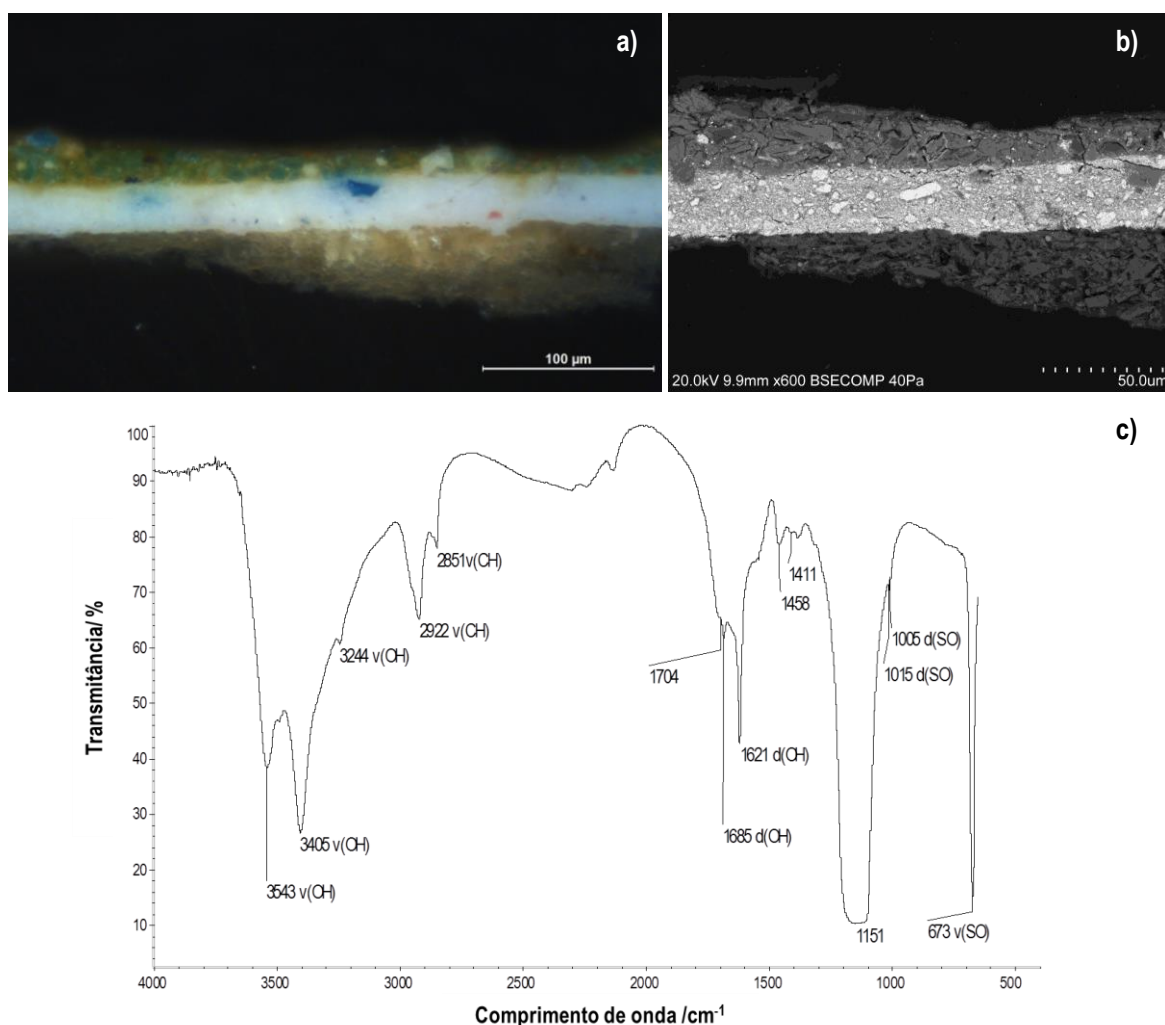


Figura 5-9 – Presença de gesso e anidrite (em mistura) no estrato preparatório de uma amostra pertencente ao painel do *Tríptico do Calvário* (# TC18): **a)** corte estratigráfico da amostra correspondente, **b)** imagem do corte estratigráfico obtida através de SEM (imagem em BSE) e **c)** espectro μ -FTIR de um fragmento de preparação pertencente à amostra #TC18 revelando a presença de ambas as fases de hidratação do sulfato de cálcio.

⁸ P.e. análise estrutural semi-quantitativa através de μ -XRD

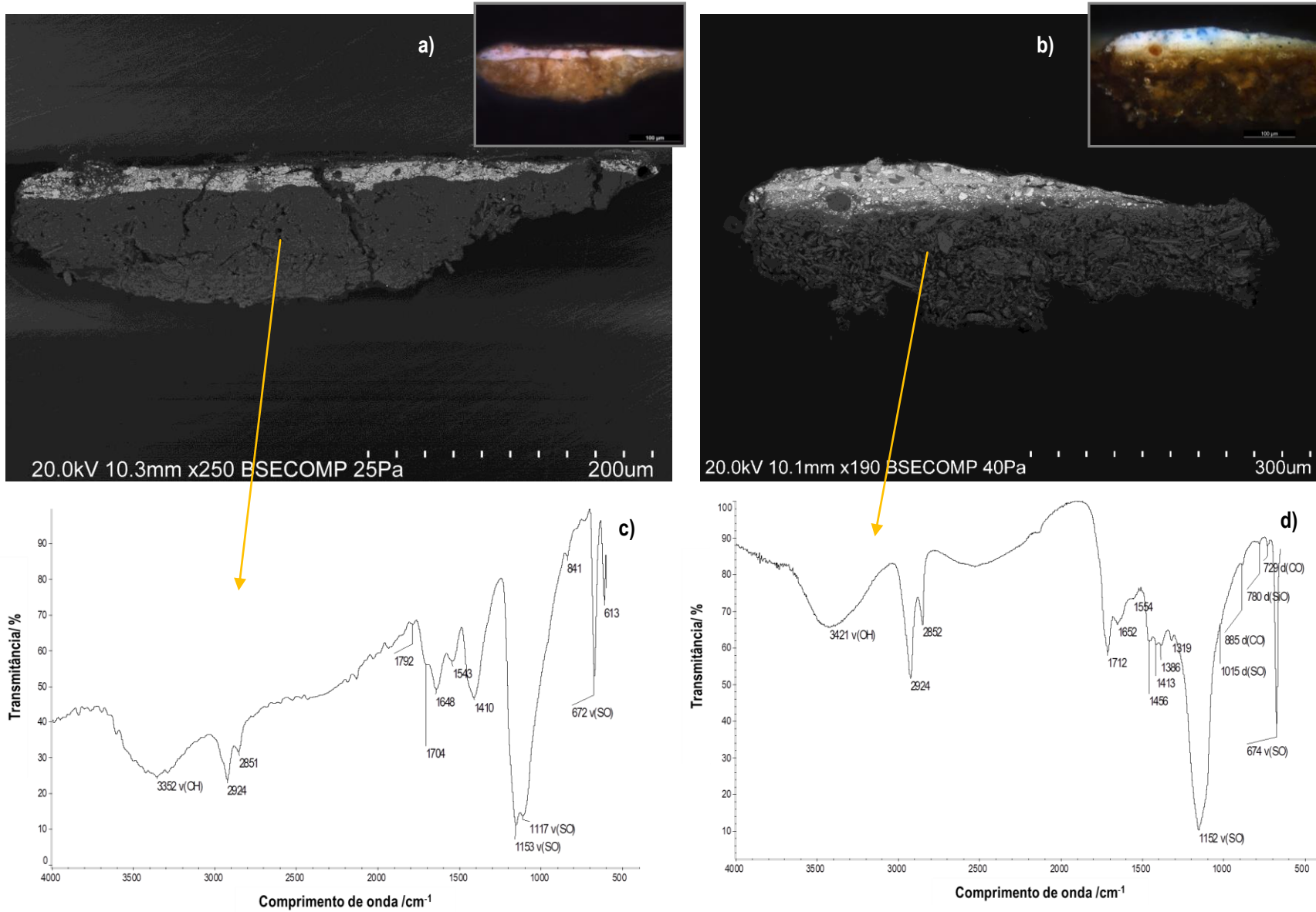


Figura 5-10-
Ecce Homo:
 evidências na
 predominância
 de gesso
 (amostra #EC5)
 observadas
 através de a)
 M.O. e SEM
 (imagem BSE)
 e c) μ -FTIR;
*Ascensão de
 Cristo*:
 evidências na
 predominância
 de anidrite
 (amostra
 #ASC1)
 observadas
 através de b)
 M.O. e SEM
 (imagem BSE)
 e d) μ -FTIR

Meios aglutinantes

De acordo com as técnicas utilizadas no Norte da Europa, aos painéis de madeira de carvalho eram inicialmente aplicadas várias camadas de cola animal, a quente, de forma a garantir a adesão da preparação e dos estratos pictóricos ao painel. Segundo estas práticas, a preparação consistia numa mistura de calcite com cola animal e era depois aplicada em várias camadas de forma a ocultar as irregularidades do suporte. (Bomford and Kirby 1977; Billinge, Campbell et al. 1997; Ridderbos, Buren et al. 2004)

Por outro lado, segundo estudos relacionados com as práticas correntes de algumas escolas Italianas nos séculos XIV a XVI (Martin 1992), a presença de proteínas nos estratos preparatórios poderia, da mesma forma, estar relacionada com a utilização da cola animal como meio aglutinante do estrato preparatório e com a absorção por este estrato da cola proveniente da encolagem, sendo que, este material era também utilizado para ligar o gesso *sottile* ao gesso *grosso* (presença em camada intermédia).

A técnica de FTIR possibilitou concluir acerca do meio aglutinante em ambas as tipologias de estratos preparatórios identificadas, nomeadamente nas preparações à base de calcite e à base de gesso, revelando terem sido utilizados meios oleosos e/ou proteicos.

A deteção de proteínas através desta técnica espectroscópica está relacionada com a presença das bandas características das amidas, sendo o mais comum a presença das amidas I e II, que ocorrem a cerca de 1650 cm^{-1} (deformação do grupo C-H das proteínas), e 1550 cm^{-1} (deformação do grupo N-H das proteínas), respetivamente.

A banda amida III, que ocorre a cerca de 1450 cm^{-1} , resultante da elongação do grupo C-H, não é geralmente visível nos estratos preparatórios à base de calcite, devido à sobreposição espectral e ao alargamento da banda resultante do contributo do grupo carbonato presente nesta tipologia de preparações (ver Figura 5-3).

Simultaneamente, foi detetado, na maioria das amostras, um aglutinante oleoso cuja presença tem vindo a ser, de forma generalizada, associada à impregnação do material orgânico dos estratos pictóricos e/ou das camadas de isolamento, ao longo dos vários estratos, até à preparação (Dietz, Autzen et al. 2011).

No entanto, os resultados obtidos nesta investigação e na análise dos doze painéis quinhentistas que integram o Retábulo Mor da Sé do Funchal⁹ através de pirólise acoplada a cromatografia gasosa e espectrometria de massa (Py-GC-MS), sendo significativamente concordantes, apontam numa outra direção.

A discriminação dos diferentes tipos de óleos através de Py-GC-MS consiste em determinar a razão entre o ácido azelaico e o palmítico (A/P), a partir das áreas dos picos correspondentes a cada um destes ácidos. Se a razão entre ácido azelaico e ácido palmítico for superior a 1 indica que terá sido utilizado um óleo secativo já com algum envelhecimento. Por outro lado, a discriminação do tipo de óleo secativo consiste na integração dos picos correspondentes ao ácido palmítico e ácido esteárico (P/S) (Keune, Ferreira et al. 2005; Colombini and Modugno 2009).

De acordo com os resultados obtidos através desta técnica cromatográfica (ver também as tabelas 5-III e 5-IV no final da secção 5.2, que sistematizam os resultados das análises químicas efetuados aos estratos preparatórios através de Py-GC-MS), estimando as razões (A/P) e (P/S) verifica-se:

1. A presença do óleo de papoila nos estratos preparatórios de quatro painéis atribuídos à oficina de Frei Carlos, nomeadamente nas representações da *Aparição de Cristo à Virgem* (datada 1529) (ver Figura 5-11), na *Anunciação* (datada 1523), no *Santo António e o Menino* (ver Figura 5-12) e no painel representando *S. Francisco recebendo os Estigmas*;

2. A presença do óleo de noz nas camadas cromáticas de tonalidade azul nas obras analisadas. A título de exemplo, as Figuras 5-14 e 5-15 revelam os pirogramas obtidos na análise de uma amostra pertencente ao painel da *Anunciação*, nomeadamente na análise do estrato preparatório e do estrato pictórico (de tonalidade azul), respetivamente;

3. A predominância do óleo de linho nos estratos preparatórios das duas obras atribuídas ao seguidor de Frei Carlos, designadamente nas representações de *S. Vicente e S. Sebastião* (Figura 5-16) e na *Virgem com o Menino e um anjo* (Figura 5-17).

⁹ O estudo integrado deste Retábulo foi desenvolvido no âmbito do Projeto ONFINARTS, e envolveu uma campanha de diagnóstico *in-situ* através de exames de área e de ponto (EDXRF). As análises laboratoriais foram desenvolvidas no LJF e no Laboratório HERCULES. Os resultados analíticos irão ser brevemente publicados em co-autoria com os vários cientistas que integraram o estudo técnico e material deste Retábulo. Assim, os resultados aqui divulgados sobre o uso de materiais aglutinantes nos painéis do Retábulo da Sé do Funchal serão apenas referenciados no sentido de se tentar perceber uma tendência técnica aliada ao uso destes materiais na Oficina do Espinheiro. O conhecimento e integração destes dados na investigação sobre a Obra de Frei Carlos resulta da minha participação nas campanhas de diagnóstico *in-situ*, nas análises laboratoriais efetuadas, na elaboração de relatórios de projeto finais, e da comunicação pessoal/ discussão de resultados com o Professor Doutor António Candeias, responsável pela coordenação do projeto.

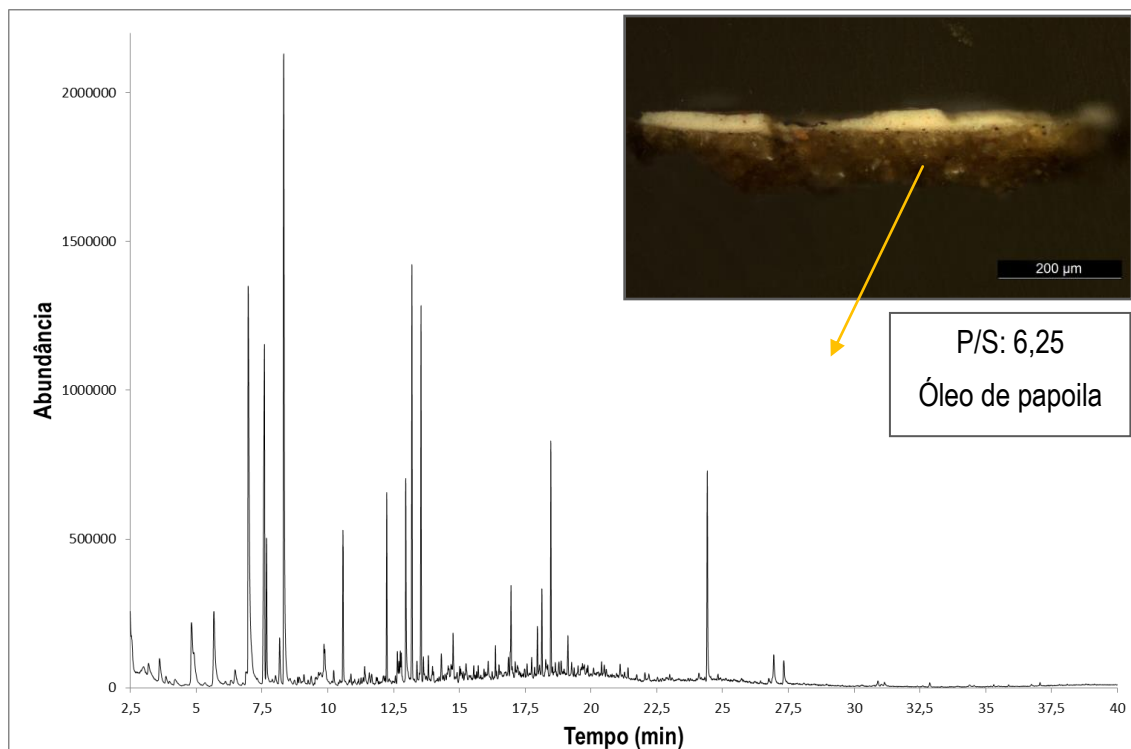


Figura 5-11 – Pirograma obtido na análise do estrato preparatório de uma amostra pertencente ao painel com a representação da *Aparição de Cristo à Virgem* (datada 1529) (#AC15), revelando a presença do óleo de papoila.

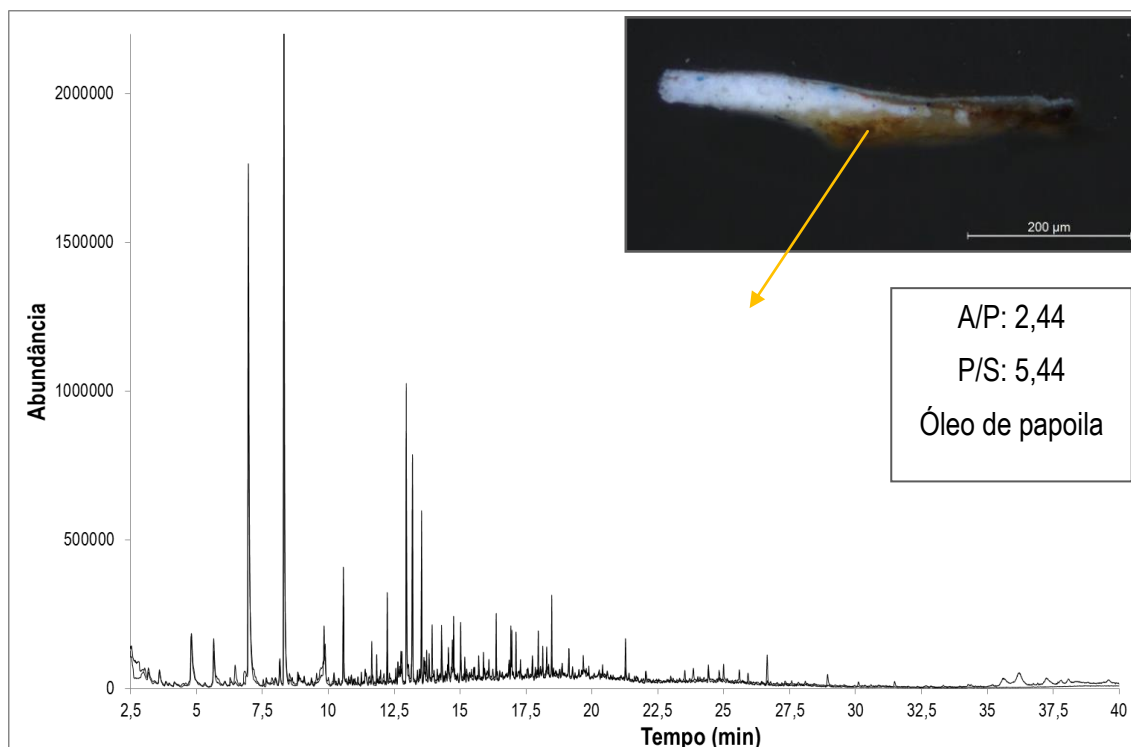


Figura 5-12 – Pirograma obtido na análise do estrato preparatório de uma amostra pertencente ao painel representando o *Santo António e o Menino* (#SA1), revelando a presença de um óleo secativo - o óleo de papoila.

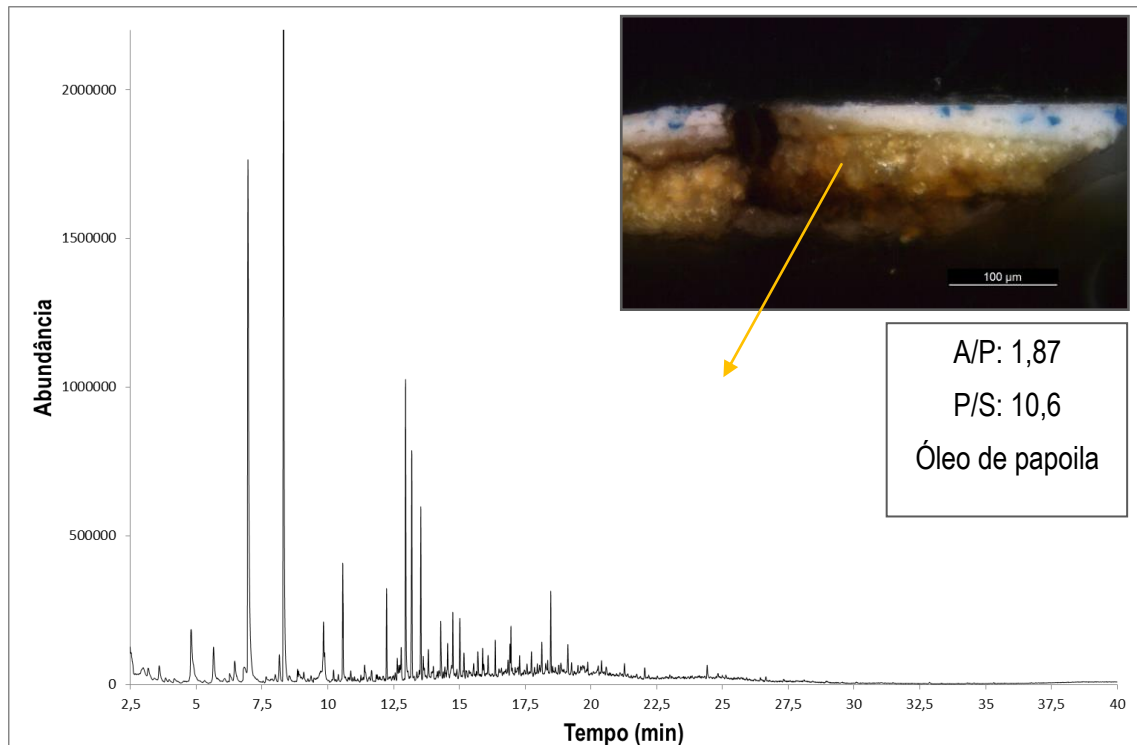


Figura 5-13 – Pirograma obtido na análise do estrato preparatório de uma amostra pertencente ao painel da *Anunciação* (datada 1523) (#AN2), revelando a presença de um óleo secativo, designadamente o óleo de papoila.

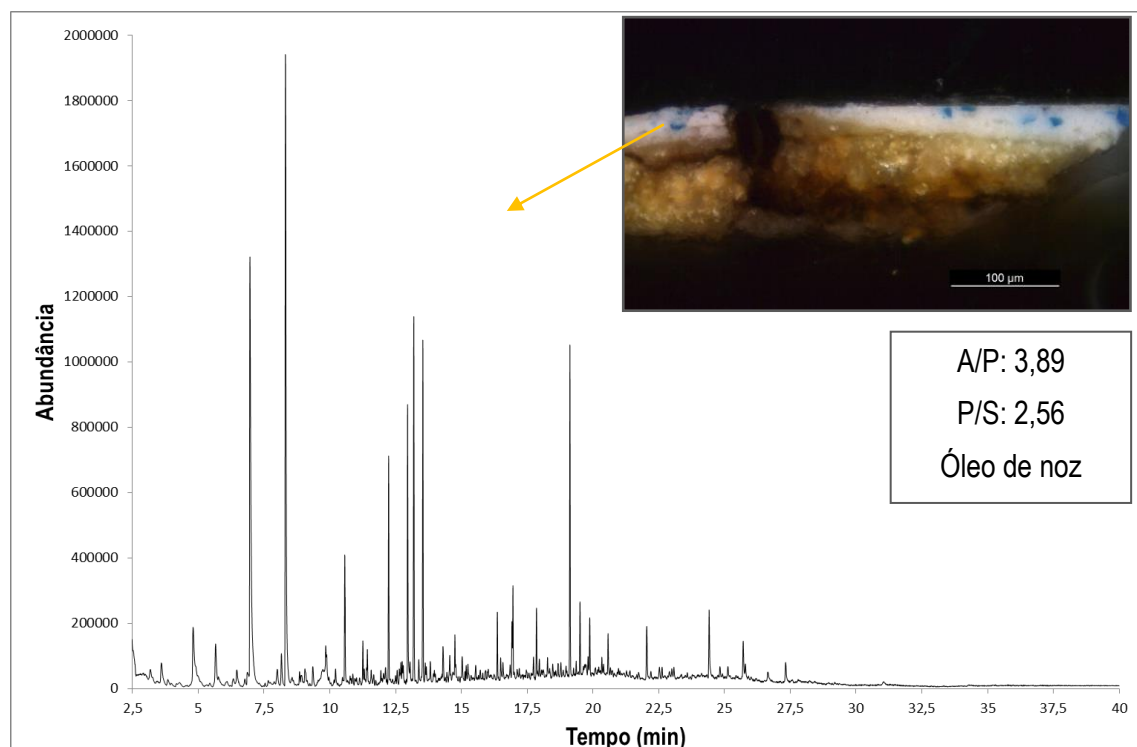


Figura 5-14 – Pirograma obtido na análise do estrato pictórico de tonalidade azul de uma amostra pertencente ao painel da *Anunciação* (datada 1523) (#AN2), revelando a presença de um óleo secativo, designadamente o óleo de noz.

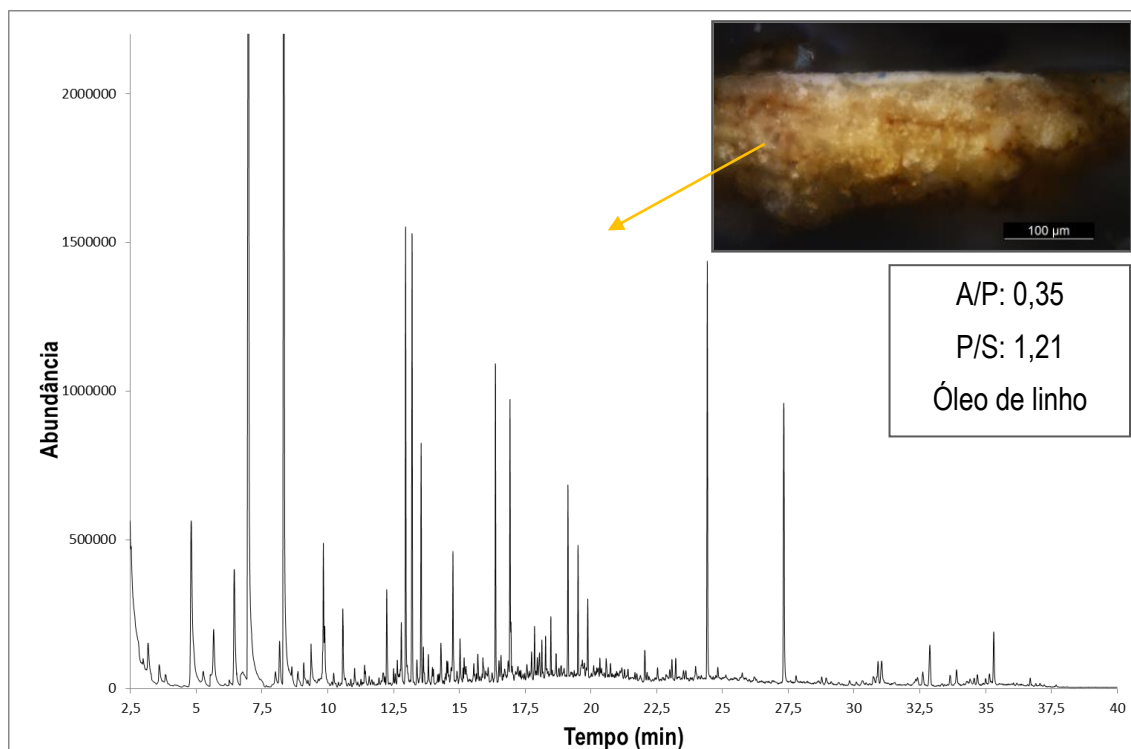


Figura 5-15 – Pirograma obtido na análise do estrato preparatório de uma amostra pertencente ao painel de S. Vicente e Sebastião (#SV2), revelando a presença do óleo de linho.

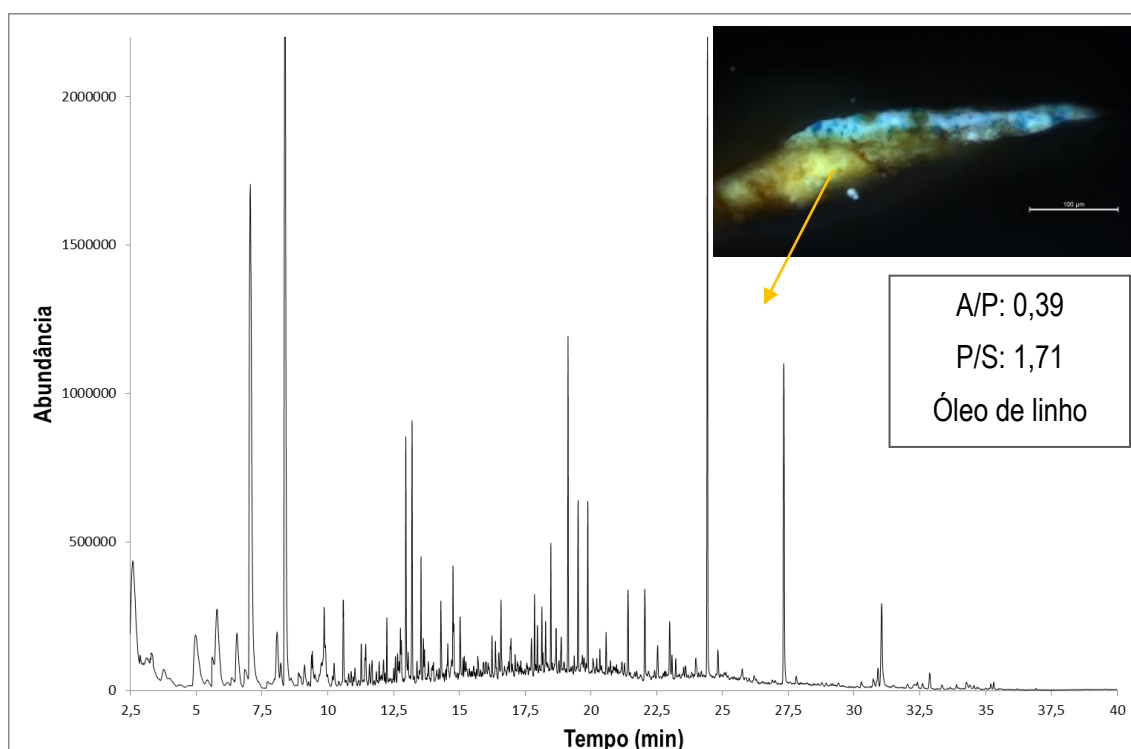


Figura 5-16 – Pirograma obtido na análise do estrato preparatório de uma amostra pertencente ao painel da Virgem com o Menino e um anjo (#VM1), revelando a presença do óleo de linho.

Os resultados obtidos através desta técnica de separação cromatografia evidenciam diferenças na utilização dos aglutinantes na estratigrafia das pinturas, nomeadamente ao nível dos estratos preparatórios e dos estratos pictóricos de tonalidade azul (como são exemplo as Figuras 5-13 e 5-14), revelando um uso intencional do óleo de papoila na formulação dos estratos preparatórios das obras atribuídas à Oficina de Frei Carlos, tendo sido este tipo de resolução técnica também detetada nos doze painéis do Retábulo da Sé do Funchal.

Também alguns estudos recentes realizados no Laboratório HERCULES e no LJF (Lorena 2012; Antunes 2014), com base em testes de coloração seletiva, efetuados em pintura Flamenga quinhentista pertencente ao espólio nacional (ex. Tríptico da *Virgem com o Menino e dois anjos* e Retábulo da *Virgem das dores*, pertencentes ao MNAA) apontam a possível existência de um binómio cré/cola nas camadas inferiores da preparação e cré/óleo nas últimas “demão” deste estrato. Segundo estes autores, a primeira aplicação de cré aglutinada a cola iria promover a adesão desta camada ao suporte lenhoso e a aplicação de cré em meio oleoso (óleo de linho) poderia já contribuir para a obtenção de efeitos de transparência, característicos das pinturas Flamengas.

No caso particular da Oficina de Frei Carlos, a adição do óleo de papoila nos estratos preparatórios, apresentando um menor número de ácidos gordos insaturados comparativamente ao óleo de linho e ao óleo de noz, conferiria propriedades mais elásticas a este estrato, permitindo que este absorvesse as movimentações termo-higroscópicas do suporte, evitando a fissuração dos vários estratos da pintura. Esta seleção revela um conhecimento aprofundado do Mestre sobre as práticas de pintura e inclusivamente acerca das propriedades dos materiais, fazendo usufruto destas já na formulação dos estratos preparatórios.

A análise dos estratos preparatórios através de Py-GC-MS possibilitou ainda assinalar diferenças nos tipos de óleos utilizados nas obras atribuídas à Oficinas de Frei Carlos e nas duas obras atribuídas ao seu seguidor, nomeadamente nas representações da *Virgem com o Menino e um anjo* e de *S. Vicente e S. Sebastião*. Nestes dois painéis, foi detetado, excecionalmente, o óleo de linho como meio aglutinante dos estratos preparatórios e pictóricos. Por outro lado, a deteção do óleo de noz num dos estratos de tonalidade azul parece também denunciar um uso intencional do óleo de linho na formulação do estrato preparatório.

Também nestas duas obras cuja preparação é à base de calcite, foi possível detetar excecionalmente, a presença do mineral dolomite. Embora a presença diminuta deste mineral nestas obras, surgindo em quantidades vestigiais, por si só não tenha representatividade para

distinguir uma “sub-tipologia”, a utilização concomitante nestes painéis de óleo de linho como meio aglutinante dos estratos preparatórios e pictóricos, aliada às diferenças anteriormente assinaladas referentes à natureza e estrutura dos suportes empregues nas duas obras supracitadas parecem evidenciar especificidades técnicas e materiais aliadas à obra sumariamente conhecida de um outro pintor cuja produção artística, até muito recentemente, estava atribuída à oficina de Frei Carlos.

5.2 Considerações finais sobre as preparações

Como resultado da caracterização química das preparações aliadas às obras atribuídas à Oficina de Frei Carlos foram identificadas as duas tipologias de estratos preparatórios que têm vindo a ser associados de forma generalizada às técnicas de produção artística do Norte (1) e Sul da Europa (2) (Ridderbos, Buren et al. 2004) (tabelas 5-III e 5-IV, no final desta secção):

- (1) Preparação de calcite
- (2) Preparação de gesso

Do primeiro núcleo, fazem parte a *Anunciação*, datada de 1523; duas predelas, uma delas representado o *Casamento Místico de Santa Catarina* e a outra as *Três Santas*; o *Santo António e o Menino* e a outra *S. Francisco recebendo os Estigmas*, que constituem um par; e a *Virgem com o menino e dois anjos* e *S. Sebastião e S. Vicente*, recentemente atribuídas a um seguidor de Frei Carlos.

Apesar destes sete painéis apresentarem em comum a predominância de calcite nos estratos preparatórios, foi ainda possível assinalar algumas variações técnicas/ materiais entre estes (ver a tabela 5.3-III):

- As obras provenientes do núcleo do Mosteiro de Santa Maria do Espinheiro, nomeadamente a *Anunciação*, o *Casamento Místico de Santa Catarina* e as *Três Santas*, apresentam uma composição química similar e que consiste em calcite aglutinada a óleo. Estas duas predelas têm ainda em comum a natureza e estrutura do suporte, apresentando similitudes nos seguintes pontos: formato (retangular); dimensões gerais; orientação do veio da madeira na horizontal, a qual apresenta anéis largos; nº de tábuas (2 tábuas), de dimensões próximas; sistema de ensablagem (colagem). Estes painéis têm ainda em análogo o facto de apresentarem uma tábua comum, isto é, uma das tábuas (tábua I) de cada painel é da mesma árvore. Estas características estruturais e materiais reforçam assim o carácter de conjunto (duas predelas).

No painel representando a *Anunciação*, obra também proveniente do Mosteiro de Santa Maria do Espinheiro, verificou-se que a preparação é à base de calcite aglutinada a óleo, sendo que a análise molecular através de Py-GC-MS permitiu discriminar o tipo de óleo utilizado neste estrato, designadamente o óleo de papoila.

- Também os painéis representando o *Santo António e Menino* e *S. Francisco recebendo os Estigmas*, constituindo um par, de proveniência do Convento dos Lóios (São Bento de Xabregas?), apresentam composição similar (calcite aglutinada a óleo de papoila), embora o último apresenta uma variação técnica pouco comum. Trata-se do emprego de um estrato preparatório final à base de calcite com pequenas adições de branco de chumbo e enriquecido em aglutinante (óleo de papoila). Assim, embora a análise dos suportes destes dois painéis tenha permitido verificar características similares no que concerne à natureza e proveniência das madeiras e estrutura dos suportes, ao nível dos estratos preparatórios é possível assistir a soluções técnicas diferenciadas.

- Já nas representações de *S. Vicente* e *S. Sebastião* e na *Virgem com o Menino e um anjo* (provenientes do Mosteiro de São Vicente de Fora, Lisboa), atribuídas a um seguidor de Frei Carlos, se verifica uma diferenciação material relativamente à obra atribuída à oficina de Frei Carlos, expressa pela utilização de calcite aglutinada a óleo de linho nos estratos preparatórios destas duas obras e também pela escolha de um suporte de natureza diferente daquela utilizada nas obras atribuídas à oficina do Espinheiro (madeira de castanho). Esta tipologia (suporte de madeira de castanho preparado com cré) tem sido detetada sobretudo em Oficinas do Norte e região Centro de Portugal (Delgado, Esteves et al. 2010; Antunes, Serrão et al. 2013; Maia, Frade et al. 2013), como é o caso da escola de Viseu, denotando uma possível influência regional deste outro pintor.

A maioria das peças que estão atribuídas a esta oficina revelaram pertencer ao segundo grupo de preparações: o grupo das preparações à base de gesso (tabela 5-IV).

Neste grupo, inclui-se, entre outras obras, a *Aparição de Cristo à Virgem*, obra datada de 1529.

De uma forma geral, as preparações à base de gesso apresentam uma mistura de duas fases de hidratação do mesmo composto. Constitui exceção a representação da *Virgem dos Figos com Cristo Abençoado* no verso, onde o estrato preparatório à base de gesso apresenta duas camadas de diferentes granulometrias, correspondendo a primeira ao *gesso grosso* (composto maioritariamente por anidrite, embora possa conter algumas porções de gesso hidratado) e a segunda ao *gesso sottile* (predominantemente composta por gesso).

Foram adicionalmente detetadas mais duas variações à prática mais comum (mistura do gesso com a anidrite), verificando-se a predominância de apenas umas das fases de hidratação de sulfato de cálcio nos estratos preparatórios presentes nas representações do *Ecce Homo* (predominância de gesso) e da *Ascensão de Cristo* (anidrite). Tendo em consideração os formatos das três obras supracitadas e, de acordo com as análises efetuadas aos respetivos suportes que indicam que estes painéis se encontram na dimensão original, parece existir uma elaboração diferenciada, caracterizada pela utilização predominante de gesso na preparação dos suportes dos painéis de pequeno formato (obras “mais pequenas e delicadas” segundo Cennini). Por outro lado, no painel representando a *Ascensão de Cristo* verificou-se uma pequena variação relativamente à componente inorgânica predominante no estrato preparatório em comparação com a peça representando a *Assunção da Virgem*, ambas com características similares não só ao nível da natureza e proveniência das madeiras dos suportes, como também na estrutura dos mesmos (dimensões gerais e parcelares, nº de tábuas, sistemas de ensablagem e distribuição dos respetivos elementos).

As análises químicas através de Py-GC-MS forneceram resultados inovadores ao revelarem um uso diferenciado de óleos secativos nos estratos pictóricos e nos estratos preparatórios, refutando a hipótese da presença de óleo nos estratos preparatórios, resultar da absorção do óleo dos estratos que lhe sobrepõem. Assim, a presença do óleo nas preparações está associada ao seu emprego como aglutinante já na formulação deste estrato.

Os resultados deste estudo material apontam para uma variedade de técnicas na obra atribuída à oficina do Espinheiro, que por um lado se encontram associadas às práticas de preparação de painéis do Norte da Europa, utilizadas por exemplo pelos grandes mestres flamengos, tais como Memling e Gerard David (Couto 1943; Wyld, Roy et al. 1979; R. Billinge 1997).

Por outro lado, parece existir uma predominância da utilização do gesso nas preparações das obras atribuídas a esta Oficina. Este tipo de preparações parece ter sido o mais comum no nosso país (Serrano 1999; Oliveira, Delgado et al. 2010) sem contudo, constituir carácter exclusivo, existindo alguns exemplos da utilização de calcite em preparações de peças atribuídas a oficinas nacionais (Moura 1974; Antunes 2014)

Este estudo em particular, e estudos recentes desenvolvidos por outros autores incidindo sobre a análise de estratos preparatórios de obras atribuídas a oficinas nacionais e Flamengas (de importação Nacional) dos Séculos XV e XVI (Lorena 2012; Antunes, Serrão et al. 2013; Maia,

Frade et al. 2013; Mendes, Cruz et al. 2013), revelam que as práticas de preparação de painéis parecem ser muito mais complexas do que o binómio aceite Sul/gesso, Norte/cré.

No caso particular da oficina de Frei Carlos, esta variedade de técnicas na preparação dos painéis poderá estar associada à diversidade de processos oficinais, tal como foi sugerido anteriormente por João Couto e Seabra Carvalho (Couto 1943).

Por outro lado, esta investigação permitiu inclusivamente verificar a presença de estratos preparatórios elaborados de forma diferenciada, nomeadamente a calcite e o gesso, em duas obras datadas, nomeadamente nos painéis representando a *Anunciação* (datada 1523) e a *Aparição de Cristo à Virgem* (datada 1529), respetivamente. Com esta descoberta científica parece verossímil colocar a hipótese da existência de uma aproximação cronológica a uma mudança/adaptação e aproximação de materiais e técnicas em território nacional, traduzida por uma possível transição calcite / gesso ou disponibilidade local e circunstancial de materiais, tendo em conta a característica regional desta oficina. No entanto, só através da interligação destes resultados com a técnica de produção artística aliada ao estudo material, se podem chegar a novas conclusões e/ou levantar novas questões.

Tabela 5-III- Composição das preparações à base de calcite.

Nome da obra/ N° inventário	Datação	Proveniência	Natureza do suporte	Componentes inorgânicas		Contribuições biológicas	Aglutinantes	Tipologia das preparações ¹⁰
				componente maioritária	Outros minerais associados			
<i>Anunciação</i> / MNAA 677 pint	Datada 1523	Mosteiro de Santa Maria do Espinheiro	Carvalho	Calcite	Aragonite Silicatos (vest.)	Microfósseis (cocólitos)	Óleo de papoila Proteína	P1
<i>Casamento Místico de Santa Catarina</i> / MNAA 54pint	c.1517- 1538	Mosteiro de Santa Maria do Espinheiro?	Carvalho	Calcite	Aragonite Silicatos (vest.)	Microfósseis (cocólitos)	Óleo Proteína	P1
<i>Três Santas</i> / MNAA 174pint	c.1517- 1538	Mosteiro de Santa Maria do Espinheiro?	Carvalho	Calcite	Aragonite Silicatos (vest.)	Microfósseis (cocólitos)	Óleo Proteína	P1
<i>S. Francisco recebendo os estigmas</i> / MNAA 276pint	c.1520- 1530	Convento dos Lóios (São Bento de Xabregas?)	Carvalho	Calcite Branco de chumbo	Aragonite Silicatos (vest.) Gesso (vest.) P + Ca (apatite?) (vest.)	Microfósseis (cocólitos)	Óleo (de papoila?) Proteína	P2
<i>Santo António e o Menino</i> / MNAA 64pint	c.1520- 1530	Convento dos Lóios (São Bento de Xabregas?)	Carvalho	Calcite	Aragonite Silicatos (vest.) Gesso (vest.) P + Ca (apatite?) (vest.)	Microfósseis (cocólitos)	Óleo de papoila Proteína	P1
<i>S. Vicente e Sebastião</i> / MNAA 100pint	c.1530- 1540?	Mosteiro de São Vicente de Fora (Lisboa)	Castanho	Calcite	Aragonite Silicatos (vest.) Dolomite (vest.)	Microfósseis (cocólitos)	Óleo de linho	P3
<i>Virgem com o menino e um anjo</i> / MNAA 58pint	c.1530- 1540?	Mosteiro de São Vicente de Fora (Lisboa)	Castanho	Calcite	Aragonite Silicatos (vest.) Dolomite (vest.)	Microfósseis (cocólitos)	Óleo de linho	P3

¹⁰ Tipologia das preparações (variações técnicas):

P1 – calcite aglutinada a óleo (foi identificado o óleo de papoila em algumas obras) e proteína (possivelmente cola, da encolagem)

P2 – Uma das últimas aplicações do estrato preparatório, ou mesmo a última demão, tem pequenas adições de pigmento branco de chumbo

P3 – Calcite aglutinada a óleo de linho

Tabela 5-IV - Composição das preparações à base de gesso.

Nome da obra/ Nº inventário	Datação	Proveniência	Natureza do suporte	Componentes inorgânicas		Aglutinantes	Tipologia das preparações ¹¹
				componente maioritária	Outros minerais associados		
<i>Aparição de Cristo à Virgem / MNAA 2 pint</i>	Datada 1529	Mosteiro de Santa Maria do Espinheiro	Carvalho	Gesso Anidrite	Dolomite Silicatos	Óleo de papoila Proteína	P4
<i>Verónica/ MNAA 51pint</i>	1ª metade do Século XVI	Mosteiro de Santa Maria do Espinheiro	Carvalho	> Gesso Anidrite	Dolomite Silicatos Celestite	Óleo Proteína	P4
<i>Profissão de Santa Paula/ MNAA 85pint</i>	1ª metade do Século XVI	Mosteiro de Santa Maria do Espinheiro?	Carvalho	Gesso Anidrite	Dolomite Silicatos	Óleo Proteína	P4
<i>Assunção da Virgem/ MNAA 82pint</i>	1ª metade do Século XVI	Mosteiro de Santa Maria do Espinheiro	Carvalho	Gesso Anidrite	Dolomite Silicatos Celestite?	Óleo Proteína	P4
<i>Ascensão de Cristo/ MNAA 83pint</i>	1ª metade do Século XVI	Mosteiro de Santa Maria do Espinheiro	Carvalho	Anidrite	Dolomite Silicatos Celestite	Óleo Proteína	P5
<i>Ecce Homol/ MNAA 2184pint</i>	c.1530	Proveniências desconhecidas	Carvalho	Gesso	Silicatos (vest.)	Óleo? Proteína?	P6
<i>S. Brás/ ME1523</i>	c.1520- 1530	Mosteiro de Santa Maria do Espinheiro?	Carvalho	Anidrite Gesso	Dolomite Silicatos	Óleo Proteína	P4

¹¹ Tipologia das preparações (variações técnicas):

P4 – Preparações à base de gesso (gesso e anidrite) aglutinados a óleo (possivelmente de papoila) e proteína (possivelmente cola, da encolagem)

P5 – Anidrite aglutinada a óleo e proteína

P6 – Gesso aglutinado a óleo (?) e proteína (?)

P7 – Tipologia gesso *sottile* sobre gesso *grosso*

Tabela 5.2- IV (continuação)- Composição das preparações à base de gesso.

Título da obra/ N° inventário	Datação	Proveniência	Natureza do suporte	Componentes inorgânicas		Aglutinantes	Tipologia das preparações ¹²
				componente maioritária	Outros minerais associados		
<i>S. Cristóvão/</i> ME1524	1ª metade do Século XVI	Mosteiro de Santa Maria do Espinheiro?	Carvalho	Anidrite Gesso	Silicatos Ca + p (apatite?)(vest.) Dolomite (vest.)	Óleo Proteína	P4
<i>Natividade/</i> ME1525	c.1520-1525	Mosteiro de Santa Maria do Espinheiro	Carvalho	Anidrite Gesso	Dolomite Silicatos Calcite	Óleo Proteína	P4
<i>Lamentação/</i> MNAA 74pint	c.1530	Mosteiro de Santa Maria do Espinheiro	Carvalho	Anidrite Gesso	Dolomite Silicatos Calcite	Óleo Proteína	P4
<i>Bom Pastor /</i> MNAA 1pint	c.1520-1525	Mosteiro de Santa Maria do Espinheiro	Carvalho	Anidrite Gesso	Dolomite Silicatos	Óleo Proteína	P4
<i>Ressurreição /</i> MNAA 73pint	1ª metade do Século XVI	Mosteiro de Santa Maria do Espinheiro	Carvalho	Anidrite Gesso	Dolomite Silicatos	Óleo Proteína	P4
<i>Virgem dos Figos com Cristo</i> <i>Abençoado no verso</i> / MNAA 1179pint	1ª metade do Século XVI	Mosteiro de Santa Maria de Belém	Carvalho	<i>Gesso sottile:</i> > gesso <i>Gesso grosso:</i> > anidrite	Dolomite Silicatos Calcite	Óleo Proteína	P7
<i>Triptico do Calvário</i> / MNAA 2173pint	c.1520-1530	Quinta da Palmeira, Seixal	Carvalho	Anidrite Gesso	Dolomite Silicatos Celestite	Óleo Proteína	P4

¹² Tipologia das preparações (variações técnicas):

P4 – Preparações à base de gesso (gesso e anidrite) aglutinados a óleo (possivelmente de papoila) e proteína (possivelmente cola, da encolagem)

P5 – Anidrite aglutinada a óleo e proteína

P6 – Gesso aglutinado a óleo (?) e proteína (?)

P7 – Tipologia gesso *sottile* sobre gesso *grosso*

5.3 Referências bibliográficas

- Adler, H. H. and P. F. Kerr (1962). Infrared study of aragonite and calcite. *The American Mineralogist* **47**: 700-717.
- Antunes, V., V. Serrão, et al. (2013). Técnicas e materiais de preparação na pintura portuguesa dos séculos XV e XVI. in *As preparações na pintura Portuguesa- séculos XV e XVI: Actas do colóquio internacional*. Faculdade de Letras da Universidade de Lisboa. PPP séculos XV e XVI: 55-74.
- Antunes, V. H. (2014). Técnicas e materiais de preparação na pintura Portuguesa dos séculos XV e XVI. Universidade de Lisboa- Faculdade de letras, Tese de Doutoramento
- Billinge, R., L. Campbell, et al. (1997). Methods and Materials of Northern European Painting in the National Gallery, 1400–1550. in *National Gallery Technical Bulletin*. London, National Gallery Publications 18: 6-55.
- Bomford, D. and J. Kirby (1977). Two Panels by the Master of Saint Giles. *National Gallery Technical Bulletin* **1**: 46–56.
- Campbell, L. (1998). The fifteenth century Netherlandish paintings. National Gallery Catalogues. N. Gallery. London, National Gallery company: 30.
- Cennini, C. d. A. (1933). The Craftsman's Handbook. The Italian 'Il Libro dell' Arte' New York, Dover Publications.
- Choi, C.-S. and Y.-W. Kim (2000). A study of the correlation between organic matrices and nanocomposite materials in oyster shell formation. *Biomaterials* **21**(3): 213-222.
- Colombini, M. P. and F. Modugno (2009). Organic materials in art and archaeology. *Organic mass spectrometry in art and archaeology*: 3-36.
- Coremans, P. (1954). La technique des «Primitifs flamands» Etude scientifique des matériaux, de la structure et de la technique picturale [I]. *Studies in Conservation* **1**(4): 145-161.
- Coremans, P., R. Gettens, et al. (1952). La technique des «Primitifs flamands». *Studies in conservation* **1**(1): 1-29.
- Coroado, J., V. Antunes, et al. (2013). Presença de celestite em Retábulos portugueses. in *As preparações na pintura Portuguesa- séculos XV e XVI: Actas do colóquio internacional*. Faculdade de Letras da Universidade de Lisboa. PPP séculos XV e XVI: 75-83
- Couto, J. (1943). A pintura flamenga em Évora no século XVI. Variedade de estilos e de técnicas na obra atribuída a Frei Carlos. in *Cidade de Évora*. Évora, Câmara Municipal de Évora.
- de Melo, H. P. (2013). Os estratos preparatórios das obras do pintor eborense Francisco João (activo entre 1563 e 1595). in *As preparações na pintura Portuguesa- séculos XV e XVI: Actas do colóquio internacional*. Faculdade de Letras da Universidade de Lisboa. PPP séculos XV e XVI: 143-153

- Delgado, D., L. Esteves, et al. (2010). Os suportes do Tríptico de Santa Clara. *in Cadernos de Conservação e Restauro - O Tríptico de Santa Clara*, Instituto ds Museus e da Conservação: 20-30.
- Dietz, S., H. Autzen, et al. (2011). Studying the Graue Passion of Hans Holbein the Elder. *in Studying old master paintings: technology and practice - the National Gallery Technical Bulletin 30th anniversary conference postprints*, London Archetype Publications: in association with the National Gallery: 89-94.
- Erhardt, D. (1994). Paints based on drying-oil media. *Painted wood: History and conservation*: 17-32.
- Genestar, C. (2002). Characterization of grounds used in canvas and sculpture. *Materials Letters* **54**(56): 382-388.
- Gettens R. J. , M. M. E. (1954). Calcium Sulphate Minerals in the Grounds of Italian Paintings. *Studies in Conservation* **1**(4): 174-189.
- Gettens, R. J. (1954). A Visit to an Ancient Gypsum Quarry in Tuscany. *Studies in Conservation* **1**(4): 190-192.
- Gómez, S. S. (2006). Las preparaciones de yeso en la pintura sobre tabla de la Escuela Española. Universidad Complutense de Madrid, Facultad de Bellas Artes, Doctoral
- Hawthorne, J. G., C. S. Smith (1979). Theophilus: On Divers Arts. The Foremost Medieval Treatise on Painting, Glassmaking and Metalwork. New York, Dover Publications.
- Jl, J., Y. Ge, et al. (2009). Rapid identification of dolomite using a Fourier Transform Infrared Spectrophotometer (FTIR): A fast method for identifying Heinrich events in IODP Site U1308. *Marine Geology* **258**(14): 60-68.
- Keune, K., E. S. B. Ferreira, et al. (2005). Characterization and localization of the oil-binding medium in paint cross-sections using imaging secondary ion mass spectrometry. *ICOM Committee for Conservation, preprints* **2**: 796-802.
- Liu, Y. W., A.; Freeman, J. J. (2009). Raman, MIR, and NIR Spectroscopic Study of Calcium Sulfates: Gypsum, Bassanite, and Anhydrite. 40th Lunar and Planetary Science Conference. Woodlands, Texas.
- Lorena, M. (2012). Pintura Flamenga em Portugal - Os retábulos de Metsys, Morrisson e Ancede; estudo técnico e material. Universidade de Évora, Tese de Doutoramento
- Maia, B., J. C. Frade, et al. (2013). Obras de Grão Vasco e da Sua Oficina. *in As preparações na pintura Portuguesa- séculos XV e XVI: Actas do colóquio internacional*. Faculdade de Letras da Universidade de Lisboa. PPP séculos XV e XVI: 123-132
- Mandal, P. K. and T. K. Mandal (2002). Anion water in gypsum (CaSO₄·2H₂O) and hemihydrate (CaSO₄·1/2H₂O). *Cement and Concrete Research* **32**(2): 313-316.
- Marel, H. W. V. d. B., H. (1976). Atlas of infrared spectroscopy of clay minerals and their admixtures. Amsterdam, Elsevier: 404.

- Martin, E. S., Naoko; Duval, Alain R. (1992). Contribution à l'étude des préparations blanches des tableaux italiens sur bois. *Studies in conservation* **37**(2): 82-92.
- Melo, H. P., A. J. Cruz, et al. (2014). Problems of Analysis by FTIR of Calcium Sulphate-Based Preparatory Layers: The Case of a Group of 16th-Century Portuguese Paintings. *Archaeometry* **56**(3): 513-526.
- Mendes, J., A. J. Cruz, et al. (2013). As preparações das pinturas atribuídas a Nuno Gonçalves. in *As preparações na pintura Portuguesa- séculos XV e XVI: Actas do colóquio internacional*. Faculdade de Letras da Universidade de Lisboa. PPP séculos XV e XVI: 107-114
- Moura, A. d. (1974). Trabalho de Síntese. in *Estudo da técnica da pintura portuguesa do século XV* Lisboa, Instituto José de Figueiredo: 13-28.
- Oliveira, M. J., D. Delgado, et al. (2010). A camada cromática do Tríptico de Santa Clara. in *Cadernos de Conservação e restauro - O tríptico de Santa Clara*. Lisboa, Instituto dos Museus e da Conservação: 31-50.
- Pettinari, C. and C. Santini (2000). IR and Raman spectroscopy of inorganic. coordination and organometallic compounds. *Encyclopedia of spectroscopy and spectrometry*: 1021.
- R. Billinge, L. C., J. Dunkerton, S. Foister, J. Kirby, J. Pilc, A. Roy, M. Spring and R. White (1997). Methods and Materials of Northern European Painting in the National Gallery, 1400–1550. in *National Gallery Technical Bulletin*. London, National Gallery Publications Limited. 18: 6-55.
- Ridderbos, B., A. v. Buren, et al. (2004). Early Netherlandish Paintings : Rediscovery, Reception and Research. Amsterdam, Amsterdam University Press: 481.
- Rosi, F., A. Daveri, et al. (2010). On the Use of Overtone and Combination Bands for the Analysis of the CaSO₄-H₂O System by Mid-Infrared Reflection Spectroscopy. *Appl. Spectrosc.* **64**(8): 956-963.
- S. Valadas, A. Cardoso, et al. (2013). A Pintura Flamenga em Évora no século XVI – novas perspectivas sobre a obra atribuída a Frei Carlos. in *As preparações na pintura Portuguesa- séculos XV e XVI: Actas do colóquio internacional*. Faculdade de Letras da Universidade de Lisboa. PPP séculos XV e XVI: 115-122.
- Serrano, M. d. C. M. (1999). Sto. António Pregando aos peixes e S. Bernardo, estudo técnico-científico. in *Estudo da pintura Portuguesa - Oficina de Gregório Lopes* Lisboa: 211-217.
- Stuart, B. H. (2005). Inorganic molecules. *Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications*: 95-111.
- Wadum, J. (1998). Historical overview of panel-making techniques in the northern countries. in *The Structure and Conservation of Panel Paintings* Los Angeles The Getty Conservation Institute: 149-177.
- Wyld, M., A. Roy, et al. (1979). Gerard David's 'The Virgin and Child with Saints and a Donor'. in *National Gallerym Technical Bulletin* London, Order of the Trustees, Publications department National Gallery. 3: 51-65.

Zhang, Z., Y. Xie, et al. (2012). Transformation of amorphous calcium carbonate into aragonite. *Journal of Crystal Growth* **343**(1): 62-67.

Capítulo IV – Resultados e discussão

4. Suportes

5. Preparações

6. O desenho subjacente

7. Isolamento e imprimadura

8. A paleta cromática e a sua utilização na obra atribuída à oficina de Frei Carlos

9. Sobre a atribuição de algumas obras à oficina de Frei Carlos

Capítulo IV: O desenho subjacente157

6. O desenho subjacente.....155

 6.1 Análise do desenho subjacente159

 6.1.1 – Estilo e técnica.....160

 6.1.1.1 – *Pentimenti*.....177

 6.1.1.2 – O desenho subjacente na obra atribuída ao seguidor de Frei Carlos.....181

 6.1.2 - Caracterização material do desenho subjacente.....187

 6.1.3 – Otimização dos exames de superfície.....202

 6.2– Considerações finais sobre o estudo do desenho subjacente.....209

 6.3 – Referências bibliográficas.....213

6. O desenho subjacente

6.1 Análise do desenho subjacente

A caracterização técnica e estilística do desenho subjacente da obra atribuída à oficina de Frei Carlos tem sido uma das questões mais controversas relacionadas no contexto histórico - artístico desta oficina de pintura.

Através da análise de resultados provenientes de documentação histórica e infravermelhos convencionais, Seabra Carvalho identificou dois tipos de desenho preparatório na obra atribuída à Oficina de Frei Carlos (Carvalho 1988-1993), adicionando características heterogéneas à obra atribuída a este Mestre – Pintor, cuja *variedade de estilos e de técnicas* tinha sido já evidenciada por João Couto (Couto 1943).

Esta investigação introduz a aplicação de novas metodologias e técnicas de exame e análise para o estudo do desenho subjacente desta Oficina de pintura, cujo contributo do laboratório HERCULES, quer através dos meios técnicos quer através de apoio científico e técnico é aqui, mais uma vez, fundamental e indiscutível.

A primeira fase desta investigação iniciou-se com uma vasta campanha de exames de área, nomeadamente fotografia à luz normal e reflectografia de infravermelho de alta resolução (Osiris), que decorreu paralelamente com a elaboração da exposição comemorativa do Centenário da República. No âmbito deste projecto de investigação e em parceria com o projecto ONFINARTS e com os Museus figurativos da supracitada exposição, nomeadamente o Museu Nacional de Arte Antiga e o Museu de Évora, foi então possível a cobertura de mais de 160 pinturas dos séculos XV e XVI, abrangendo as obras atribuídas aos grandes Mestres Luso-Flamengos, e na qual a oficina de Frei Carlos se insere (Caetano 2011; Candeias 2011; Carvalho 2011).

Se, por um lado, a aplicação desta técnica de análise ao estudo da “pintura primitiva” possibilitou o acesso ao desenho subjacente e ao processo construtivo da pintura nesta etapa ainda inicial da obra (Carvalho 2013), por outro lado levantou novas questões relativamente ao carácter heterogéneo da oficina do Espinheiro, evidenciando a necessidade destas análises serem complementadas com investigações mais aprofundadas, de carácter analítico.

Combinando os resultados obtidos através de exames de área, nomeadamente a fotografia e reflectografia de infravermelhos, com exames de ponto, através de técnicas microanalíticas e de análise química elementar e estrutural (M.O., μ -FTIR, SEM-EDS e μ -Raman) foi possível chegar a novas conclusões, cujos resultados e metodologias de análise e “re-análise” aqui se apresentam (Valadas, Freire et al. 2015).

6.1.1 – Estilo e técnica

O estudo técnico e material das pinturas atribuídas à Oficina de Frei Carlos envolveu, numa primeira fase, a exposição das peças à radiação com comprimentos de onda na região do visível e da qual resulta o registo fotográfico das obras de arte tal como as conhecemos. Esta primeira análise é fundamental não só proporcionar a documentação da imagem mais próxima do pincel do artista (ou dos artistas, caso o trabalho seja de colaboração ou oficial) mas também por acrescentar informação sobre a técnica de produção artística ao possibilitar comparações e relações com outros exames, quer estes sejam de superfície ou de ponto.

A pintura apresenta tipicamente uma estrutura lamelar, desde o suporte até ao verniz e ao se utilizarem exames físicos complementares que utilizam a radiação electromagnética abrangendo comprimentos de onda em diferentes regiões espectrais (p.e. reflectografia e fotografia de infravermelho e radiografia de raios-X), poderemos ter acesso a várias fases do processo construtivo da obra, de acordo com o grau de penetração da radiação electromagnética nessa mesma estrutura.

Através da exposição das obras em análise à radiação infravermelha tem sido possível o acesso àquele que é o primeiro esboço de um artista quando este inicia a sua obra - o desenho subjacente, cujas características estilísticas e técnicas são próprias do processo criativo do artista. No entanto, deveremos ser sempre em conta que embora esta etapa da criação da obra possa contribuir fortemente para o conhecimento dos processos artísticos de um pintor ou de uma oficina de pintura, esta diz apenas respeito a uma das fases da execução da obra de arte e “identificar um desenho preparatório com características próprias não equivale, porém, a individualizar um mestre” (Caetano 2011).

Para a análise do desenho subjacente, as pinturas foram expostas à radiação infravermelha com comprimentos de onda entre 900-1700nm (Osiris) e os reflectogramas assim obtidos foram confrontados com as respectivas fotografias à luz normal. A procura de semelhanças e/ou dissemelhanças a nível do desenho subjacente em obras atribuídas a uma oficina poderá revelar características próprias do estilo e técnica de um Mestre, poderá até evidenciar uma evolução artística, demarcar um resultado colaborativo ou até mesmo resolver questões relacionadas com atribuição. O cruzamento destes exames de área possibilitou evidenciar algumas características em comum nas obras estudadas contribuindo inclusivamente para a resolução de algumas das problemáticas supracitadas.

No que diz respeito ao estilo do desenho subjacente têm sido assinaladas duas tipologias distintas nomeadamente desenho tipo I vs desenho tipo II, em que o primeiro é “fino, pouco marcado e quase só definindo contornos”. (Caetano 2011) A segunda tipologia diz respeito a um “desenho abundante e expressivo, com cuidados de pré-modelação, com as sombras definidas por traços, frequentemente curvos que se cruzam em espinha ou reticulado” (Carvalho 1988-1993; Caetano 2011). Esta segunda tipologia aparece representada em diversas obras atribuídas a esta oficina, sejam estas de pequeno, médio ou grande formato, surgindo de forma mais evidente p.e. nas representações da *Verónica* (Figura 6-1), da *Profissão de Santa Paula* (Figura 6-2), da *Lamentação* (Figura 6-3), de *S. Francisco Recebendo os Estigmas*, de *Santo António e o Menino*, do *Ecce Homo* ou do *Tríptico do Calvário* (Figura 6-4). As características do desenho mostram grandes afinidades, revelando “a mesma figura e expressividade na modelação das feições; o mesmo processo, denso e seguro, de determinar a intensidade das sombras nos panejamentos; a mesma intenção e capacidade de deixar definidos, com pormenor, os valores fundamentais que guariam a execução pictural.” (Carvalho 1988-1993).



Figura 6-1- Reflectograma de pormenor do rosto de um anjo na representação da *Verónica* (28 x 132 cm, inv. MNAA 51 pint).



Figura 6-2 – Reflectogramas da *Profissão de Santa Paula*: **a)** e **b)** reflectogramas de pormenor e **c)** reflectograma de pormenor obtido com a lente macro (89 x 63 cm, inv. MNAA 85pint).



Figura 6 -3 – Reflectograma de pormenor da representação da *Lamentação* (172 x 180, inv. MNAA 74pint).

Para além das características gerais do desenho assinaladas, existem ainda outras particularidades técnicas que parecem definir “a mão” deste Mestre-Pintor.

Uma destas situações diz respeito às semelhanças encontradas, em diversas obras, na marcação dos olhos das figuras. As figuras 6-1, 6-2 e 6-3 revelam a marcação dos olhos e dos globos oculares em círculo e/ou meia- circunferência e pequenos traços curvos perpendiculares a essas linhas que parecem preencher a região entre a sobrancelha e o olho. Também a terminação arredondada, em forma de gota, do ângulo interno do olho (carúncula lacrimal) parece ser uma constante (figura 6-4).

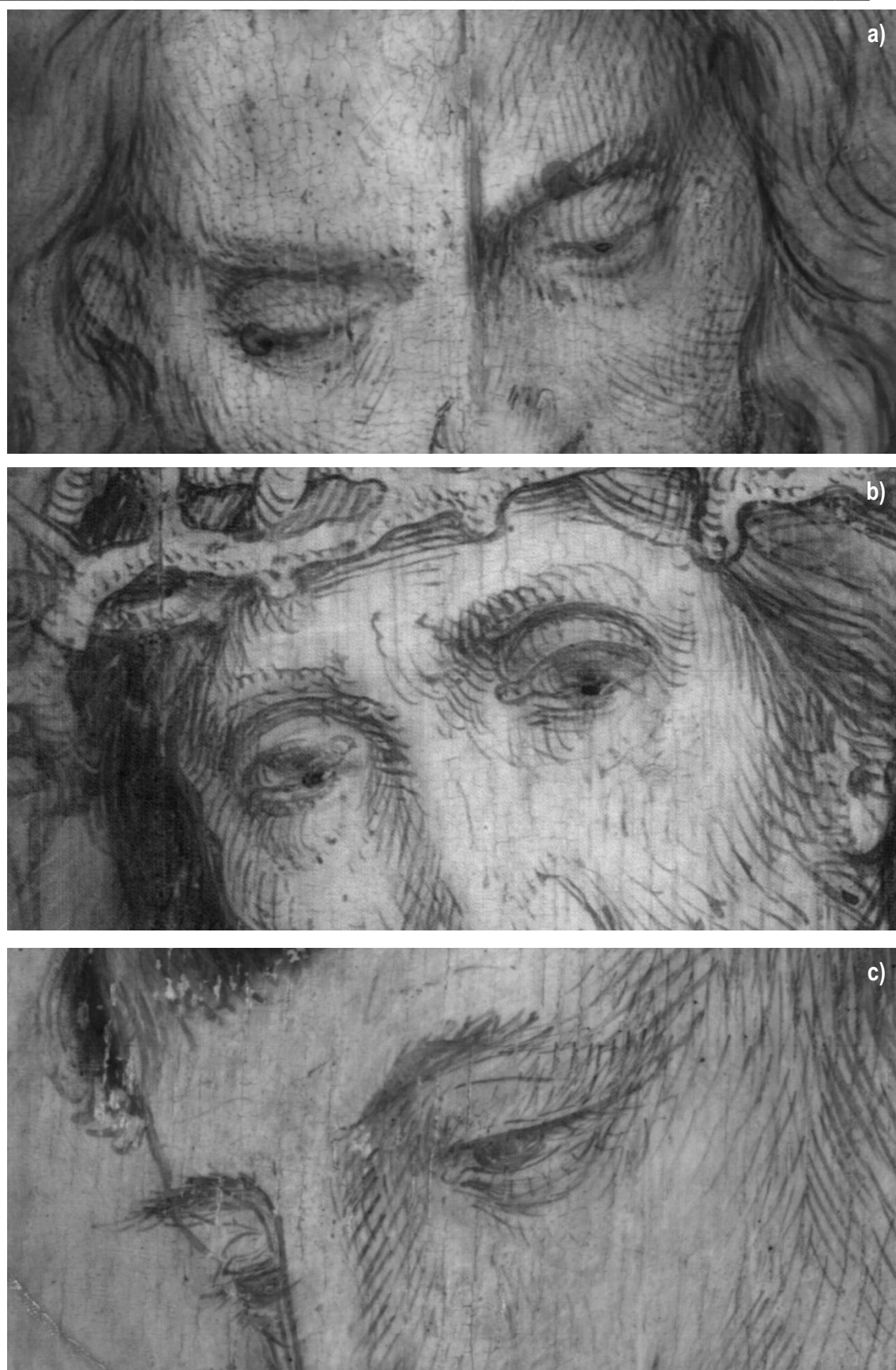


Figura 6-4 – Reflectogramas de pormenor revelando o desenho subjacente na região dos olhos das figuras, nas representações de: **a)** *Lamentação*, **b)** *Ecce Homo* e **c)** *Santo António e o Menino*.

Para além das características do desenho anteriormente assinaladas, através da análise do exame reflectográfico foi ainda possível individualizar uma outra característica muito particular desta “mão” e que diz respeito à presença de um desenho de contorno com características de traço ondulatórias. Esta particularidade técnica é, sobretudo, mais evidente nas representações de coroas de espinhos e nas mãos e pés das figuras. As representações do *Ecce Homo*, *Lamentação* e *Tríptico do Calvário* são um claro testemunho desta característica aliada à mão deste Mestre-pintor (Figuras 6-5 e 6-6).

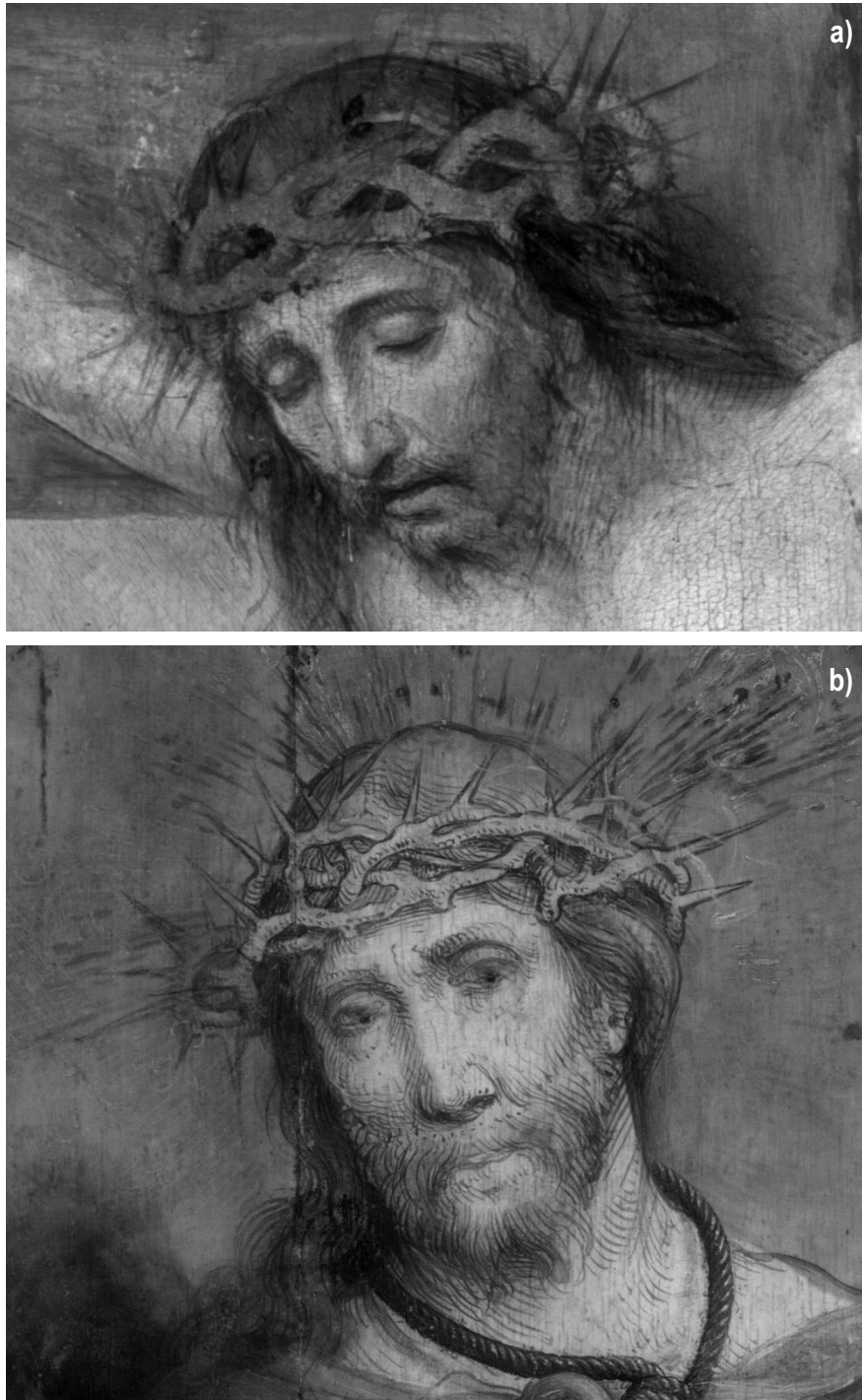


Figura 6-5 – reflectogramas de pormenor obtidos nas representações de Cristo em: **a)** *Tríptico do Calvário* e **b)** *Ecce Homo*.



Figura 6-6 – Reflectogramas obtidos no painel da *Lamentação* exemplificativos da existência de desenho preparatório de carácter ondulante em: **a)** pés de Cristo e **b)** coroa de espinhos.

Existem ainda outras características do desenho que, embora mais gerais, parecem conferir um certo carácter de uniformidade a esta etapa da criação. Uma destas situações diz respeito ao reforço dos contornos das figuras a pincel, sobretudo nas zonas de panejamento, presente p.e. no *Ecce Homo* e na *Verónica* (Figura 6-7). Na Figura 6-7 b) é também possível verificar a presença do desenho de contorno de carácter ondulatório anteriormente descrito, e que, nesta situação apresenta também um carácter de reforço, definido a pincel. Em algumas obras parece também haver um reforço das zonas de sombreado a pincel, que parece inclusive preencher as regiões mais escuras dos panejamentos e que surge, p.e. no *Bom Pastor* (Figura 6-8). A presença destas áreas marcadas a pincel parece ainda fazer parte desta etapa do desenho subjacente, verificando-se significativas discrepâncias entre estas regiões assinadas na reflectografia de infravermelhos (1) e as zonas de sombra visíveis à luz normal.



Figura 6-7 – Reflectogramas de pormenor das representações de a) *Verónica* e b) *Ecce Homo*, onde é possível observar o reforço do desenho a pincel¹ e ainda em b) desenho de contorno ondulante².

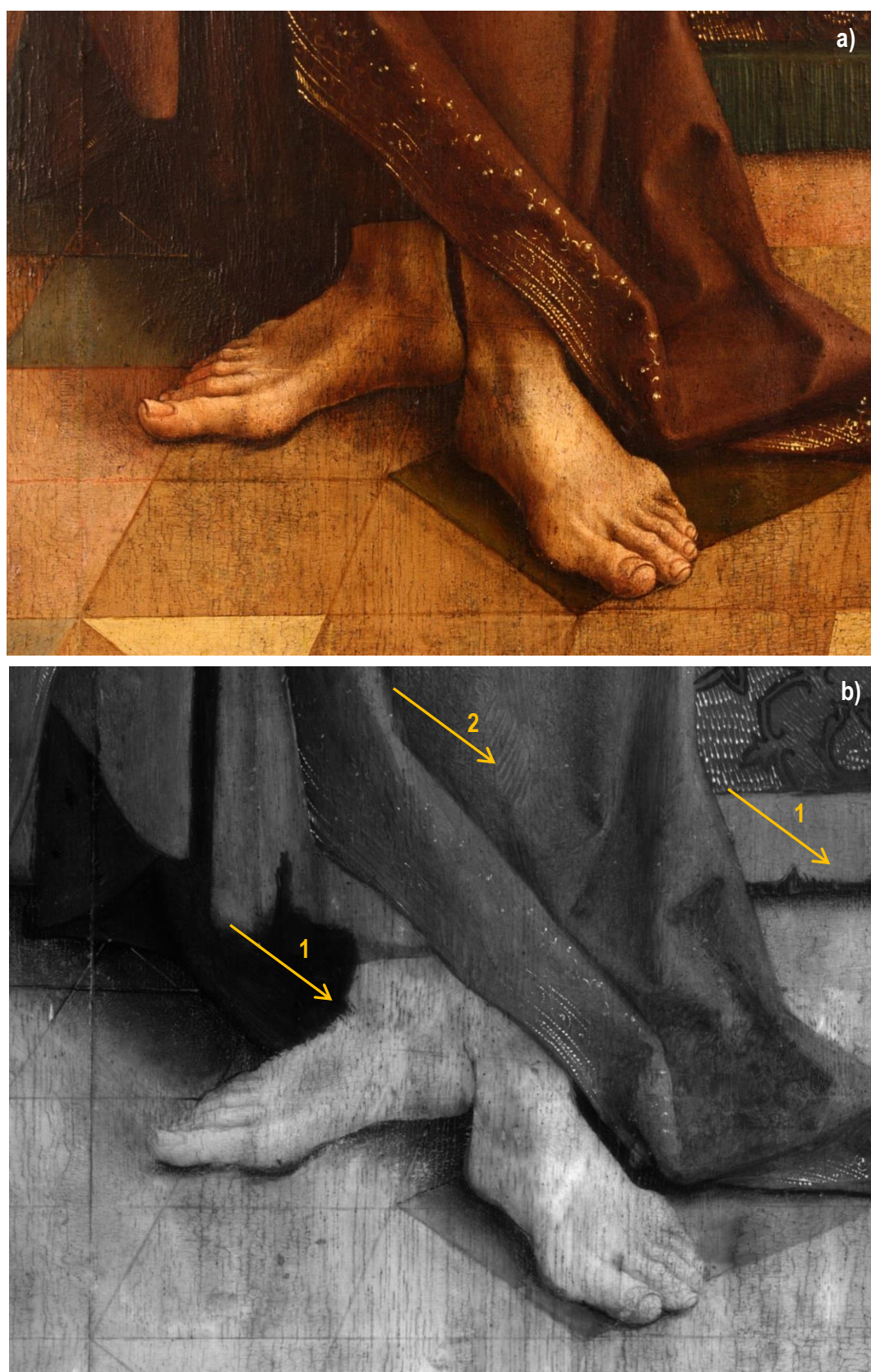


Figura 6-8 – Pormenor dos Pés do Bom Pastor em a) fotografia à luz normal e b) reflectografia de infravermelhos ilustrando a situação de preenchimento de zona sombra a pincel¹ e marcação de sombreado com pequenos traços curvos e paralelos².

É de salientar a zona por cima do pé direito do *Bom Pastor* onde se verifica na R.I. a sobreposição de pinceladas sobre o pé e que não são visíveis à vista desarmada, reforçando a hipótese de se tratar de uma marcação de sombra numa das fases ainda iniciais da criação mas que deverá ter também algum impacto de sombreado a nível pictórico.

Por outro lado, o reforço das sombras efectuado desta forma e com material absorvente da radiação infravermelha deixa em encoberto outras possíveis marcações de sombreado, embora algumas tenham ainda sido detectadas nesta obra (Figura 6-8, região 2).

A Figura 6-8, que ilustra um pormenor dos pés do *Bom Pastor*, é ainda exemplificativa de uma outra característica técnica que parece ser constante na obra atribuída a esta oficina de pintura, nomeadamente, a utilização de zonas de reserva para a construção das figuras principais. Na reflectografia de infravermelhos são visíveis pinceladas a nível do desenho preparatório que transpõem a área destinada aos pés do *Bom Pastor*, a qual foi deixada em branco para uma fase posterior da elaboração da pintura. A constante presença de áreas de reserva nas obras atribuídas a esta oficina revela a existência de uma organização prévia do trabalho, dando indicação de uma sequência construtiva característica de trabalhos de produção oficial.

Em relação à técnica de execução do desenho pode-se concluir, com base na análise dos reflectogramas obtidos e dos quais servem de exemplo os que se encontram aqui ilustrados, que este foi na maioria executado à mão levantada, através de um meio líquido, possivelmente a pincel e/ou pena. Por vezes, é possível observar uma acumulação de material nos bordos de cada traço apontando para o uso do pincel, sendo mais comum a sua deteção nos contornos das Figuras, como constitui exemplo a Figura 6-7 b). Já na Figura 6-5 b), que também ilustra um outro pormenor da mesma representação, é visível o depósito de material em forma de gotícula no final de cada traço, característica da utilização da pena. Este material parece ter sido o maioritariamente utilizado na execução do desenho subjacente.

No entanto, o meio líquido não parece ter aqui um carácter exclusivo na técnica de execução do desenho à mão levantada. Na análise do desenho subjacente, o exame radiográfico, ao fornecer informação complementar, possibilitou a deteção de desenho inciso. Este, sendo executado com ponta metálica, deixa uma marca característica na radiografia resultante do sulco criado pela incisão e deixando, por vezes, um fino depósito do material constituinte do instrumento de incisão e cuja composição em elementos metálicos o permite denunciar no exame radiográfico. Por outro lado, também a acumulação de material das camadas sobrejacentes nas áreas de sulcos criados pela incisão, poderá contribuir para a deteção de desenho inciso no exame radiográfico. Embora este tipo de desenho, executado em meio seco (ponta metálica), apresente geralmente estas

características no exame radiográfico, a sua detecção é habitualmente difícil. Esta análise exige inclusivamente a relação entre os sulcos criados pela passagem desta ferramenta de desenho e as as linhas de contorno (ao nível da camada cromática), sendo a sua presença apenas confirmada quando ambos não coincidem. Uma das características presentes na obra atribuída à oficina de Frei Carlos diz respeito à presença deste tipo de desenho empregue sobretudo para a marcação de arquitecturas, incluindo mosaicos e algumas decorações (Figura 6-9). Na figura 6-9 d) são visíveis as marcas de incisão, cuja discrepância relativamente ao desenho feito a pincel e às camadas de pintura subjacentes, revelam a interveniência deste processo ainda na fase inicial da criação artística, possivelmente como uma prévia marcação para o desenho subjacente. Contudo, este tipo de marcação a ponta metálica não parece ser exclusiva de elementos arquitectónicos, tendo sido detectado marcas de incisão nos contornos de algumas figuras, possivelmente como marcação/ localização das mesmas (ver Figura 6-10), tal como era prática corrente de alguns ilustres Mestres Flamengos, como Memling ou Gérard David (Sonkes 1970).

Na obra atribuída a esta Oficina de pintura foi ainda detetado um dos métodos mais recorrentes de transferência do desenho em pintura Flamenga coetânea: o estresido¹. Esta técnica é recorrente em trabalhos de carácter oficial sobretudo para a utilização de modelos pré-estabelecidos, os quais eram constantemente consultados e/ou repetidos pelo Mestre e seus assistentes. Na Oficina de Frei Carlos foram individualizados três modelos de brocado (Carvalho 1998a), transferidos segundo a técnica de estresido tal como as reflectografias de pormenor dos brocados da veste dos anjos nas representações da *Verónica* e da *Ascensão de Cristo* permitem constatar (Figura 6-11). É visível na imagem de infravermelhos, nomeadamente na Figura 6-11 a), um desenho de “picotado” que transpõe a área do brocado, como resultado deste processo de transferência do desenho em papel/ cartão para a superfície do painel. No entanto, os exames reflectográficos revelam que o mais comum é que o estresido tenha sido meticulosamente transposto para o painel, pelo que a situação ilustrada na figura 6-11 a) constitui uma excepção. A figura 6-11 b), mostra a coincidência entre o estresido e as linhas de contorno do brocado, mostrando que este mecanismo de transferência era executado de forma precisa e minuciosa.

Através da análise dos reflectogramas da obra em análise foi possível concluir que este processo de transferência parece estar confinado à execução dos brocados.

¹ Técnica de estresido – “Método de passagem de um desenho em papel para uma superfície a pintar, picando-o com uma agulha a intervalos regulares e aplicando-lhe por cima pó de carvão, com a ajuda de uma boneca. No desenho subjacente torna-se visível a utilização deste método pelas sequências de pequenos pontos formando a linha do desenho.” (Caetano, J. O. (2007). Normas de Inventário. Artes Plásticas e Artes Decorativas. Pintura. Lisboa, IMC.

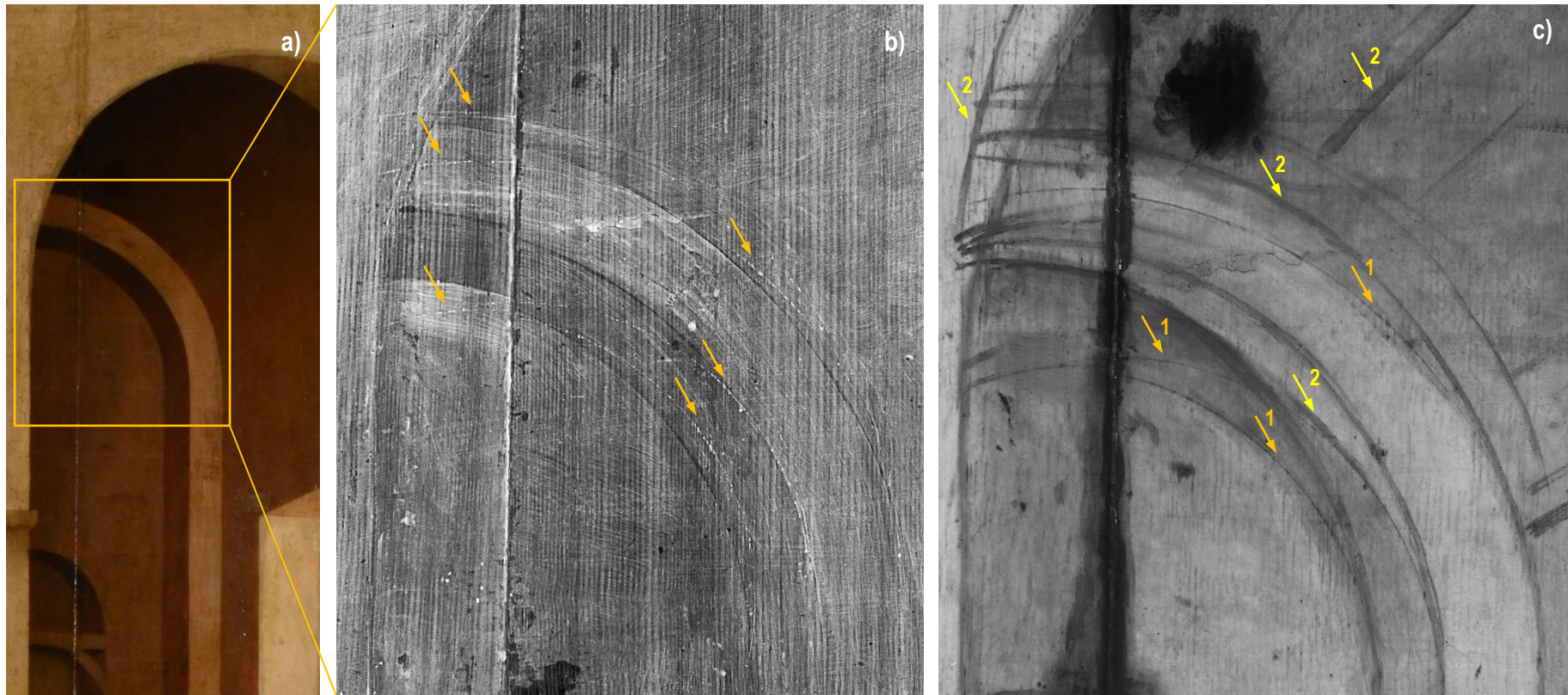


Figura 6-9 – Análise de desenho inciso na representação de *Santo António e o Menino*: **a)** fotografia à luz normal, **b)** radiografia de raios X (as setas indicam as linhas de incisão) e **c)** imagem obtida através de reflectografia de infravermelhos com indicação das marcas de incisão correspondentes ao exame radiográfico (em 1) e o desenho subjacente executado em meio fluido (possivelmente a pincel).

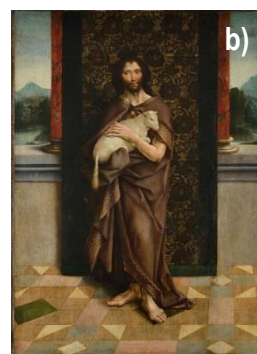


Figura 6-10 –
Detecção de desenho
inciso, de contorno,
para a marcação/
localização da figura
principal e do
cordeiro, na
representação do
Bom Pastor.
a) radiografia de
raios-X com indicação
dos locais onde foi
detectado desenho
inciso,
b) fotografia à luz
normal.

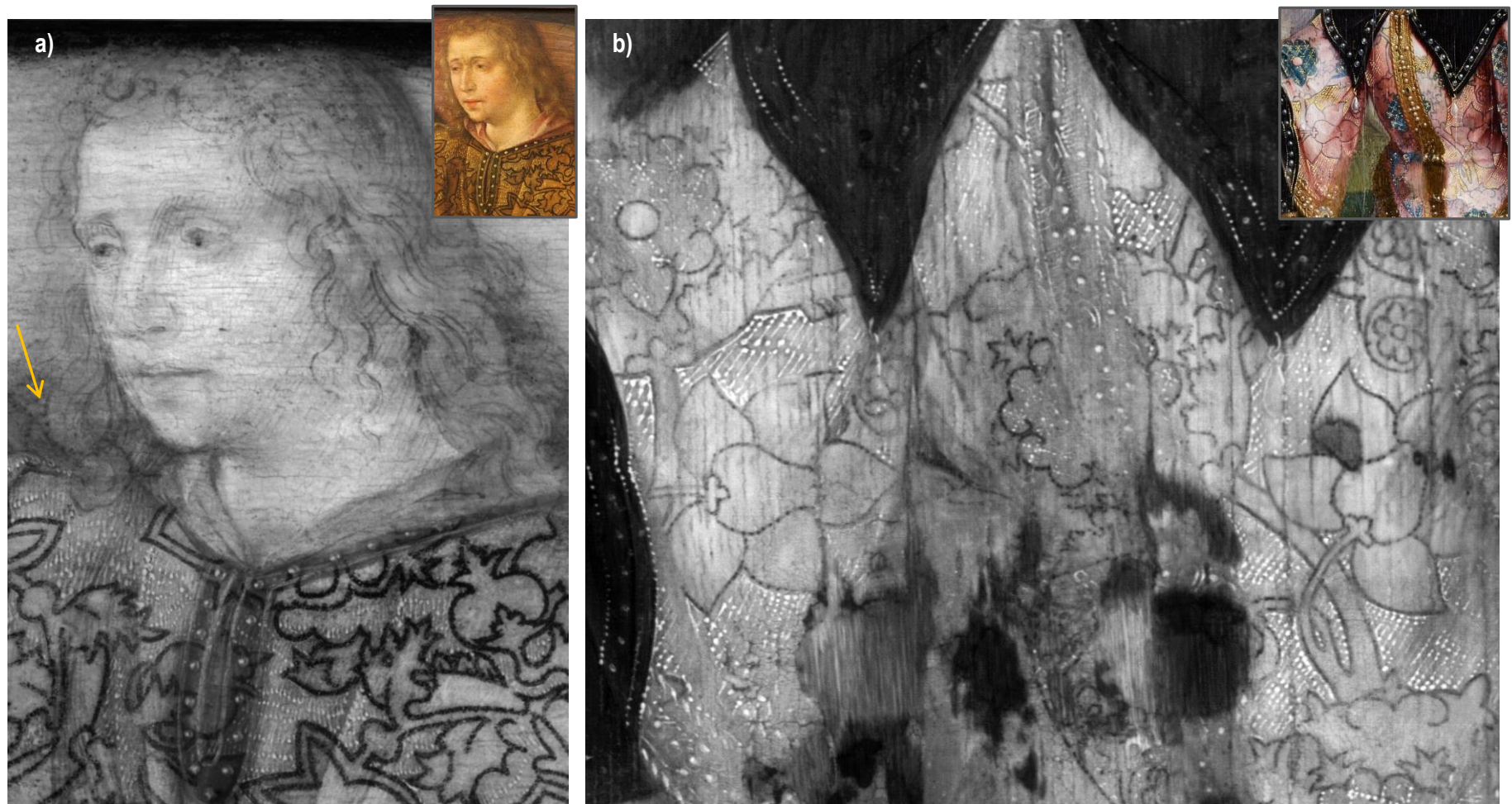


Figura 6- 11 – Reflectogramas de infravermelho ilustrando áreas de estresido nos brocados dos anjos nas representações: a) *Verónica* e b) *Ascensão de Cristo*.

Por outro lado, já à vista desarmada se consegue perceber que o brocado foi aplicado de uma forma planificada, não sendo interrompido para o efeito de pregar o qual é aqui conseguido através da modelação luz/ sombra mas que já se encontra previamente indicado pela área sombreada a desenho (Figura 6-12).

O modelo utilizado neste brocado (motivo A (Carvalho 1998a)) é comum em diversas obras atribuídas a esta oficina e pode-se encontrar o mesmo modelo no brocado do dossel do *Bom Pastor*, no manto de Nicodemos na *Lamentação*, e na veste de S. Vicente na representação de S. Vicente, S. Martinho e S. Sebastião (peça que se encontra actualmente no museu de Alberto Sampaio (Carvalho 1996) e que não foi ainda analisada sob o ponto de vista do estudo material). Um outro modelo, menos utilizado nesta oficina eborense, o motivo C (Carvalho 1998a)), encontra-se presente no brocado da veste do anjo da Anunciação na representação da *Ascensão de Cristo* (Figura 6-11, b)) e no brocado na *Virgem do Leite* (MNAA). Em ambas as situações é evidente o recurso à mesma técnica de transposição do desenho.

A utilização destes modelos em núcleo oficial tem levantado outras questões no campo da história de arte relacionadas com colaborações oficiais e passagem dos modelos em painéis cuja autoria é controversa. É o caso do *Tríptico do Infante*, onde se verifica a presença de dois dos modelos utilizados na Oficina de Frei Carlos, sendo que um destes também se encontra presente num dos painéis de Francisco Henriques (capelas laterais de S. Francisco de Évora). Também em dois painéis do retábulo-mor desta Igreja foi utilizado um modelo comum à oficina de Frei Carlos. A este respeito, Alberto Seabra avança que “a presença de certos moldes coincidindo em várias situações de autoria indicia uma possível relação, algo inesperada no seu grau de evidência, entre obras resultantes da actividade de Francisco Henriques e outras que são dadas a Frei Carlos, (...) Tratar-se-á de uma relação Profissional? De qualquer modo ela pode ser equacionada cronologicamente, isto é, a oficina do Espinheiro parece “herdar” motivos de brocado já antes utilizados pela oficina (lisboeta) de Francisco Henriques no programa de São Francisco de Évora (c. 1508-1512) – o que talvez constitua um curioso indício do percurso português do pintor do Espinheiro antes de assumir a condição de jerónimo.” (Carvalho 1998a).



Figura 6-12 – Reflectografia de I.V. de um anjo representado no painel da *Verónica* ilustrando: 1) estresse, 2) área de reserva, 3) desenho de contorno – reforço a pincel, 4) desenho de contorno ondulante.

É facto que Francisco Henriques terá regressado à Flandres em 1512 com o intuito de contratar diversos auxiliares que o acompanham no seu trabalho em Portugal e que “neste contexto Francisco Henriques surge com uma importância excepcional na pintura portuguesa do início do século XVI, como o exemplo, melhor documentado e mais claro, do processo de flamenguisação da pintura portuguesa, um processo que teve obviamente várias vias, quer pela aprendizagem de pintores portugueses na Flandres, (...), quer pela importação massiva de pintura flamenga para o nosso país, (...), quer ainda pela influência da gravura, e, claro, pela presença de muitos mestres flamengos entre nós, não só pintores como entalhadores, escultores e de quase todas as artes.” (Caetano 1998)

Tanto o Mestre da Lourinhã como Frei Carlos são frequentemente referenciados (Caetano 1998; Casimiro 2004) como alguns dos pintores flamengos que poderão ter vindo para Portugal aquando do regresso de Francisco Henriques à Flandres, com os quais terão feito algumas parcerias já em território Nacional.

O recurso a modelos pré-padronizados tem permitido evidenciar não só trabalhos de carácter oficial² como também tem colocado a hipótese de algumas relações colaborativas entre oficinas diversas ou de “herança de moldes” entre o Mestre e seus discípulos³, da qual a oficina de Frei Carlos parece ser testemunho.

Neste sentido, foram também já apontados possíveis processos colaborativos entre dois mestres Luso-Flamengos, Frei Carlos e o Mestre da Lourinhã, na execução do painel com a representação de *S. Francisco recendo os Estigmas*, dado ao acervo de Frei Carlos. (Carvalho 2011)

Por outro lado, no painel representando o *S. Cristóvão*, são visíveis processos técnicos similares àqueles encontrados em obras atribuídas ao Mestre da Lourinhã, verificando-se uma especificidade técnica alida a este Mestre Luso-Flamengo relacionada com a execução das mãos em forma de “garras” (ver Figura 6-13).

² Como é o caso da obra atribuída à Oficina de Frei Carlos, em que foram individualizados três modelos de brocado utilizados em diversas obras atribuídas a esta mesma Oficina. Da mesma forma, parecem ter sido utilizados modelos comuns de mãos, pés (p.e. pés do Bom Pastor) e até mesmo rostos de figuras.

³ Segundo as regras de organização de uma Oficina (regras para a corporação de Tournai, em 1480) existia um tempo estipulado de aprendizagem para cada ofício. Assim, “um aprendiz que quisesse aprender apenas desenho subjacente iria servir cerca de um ano ou dois, (...) mas um aprendiz de pintura teria de servir quatro anos” [Campbell, L. (1998). *The fifteenth century Netherlandish paintings. National Gallery Catalogues*. N. Gallery. London, National Gallery company: pp. 24]. Isto dá ideia do tempo necessário para aprender a arte da pintura a óleo e integrado neste processo de aprendizagem ocorria naturalmente a passagem dos ensinamentos e modelos que depois eram transportados pelos novos Mestres.



Figura 6-13 – Reflectografias de infravermelho: **a)** pormenor do painel representando o *S. Cristóvão*, **b)** e **c)** pormenores de mãos das figuras principais em obras atribuídas ao Mestre da Lourinhã, *S. Jerónimo* (MNAA, inv. 1152pint) e *S. João no deserto* (Santa Casa da Misericórdia da Lourinhã), respectivamente.

6.1.1.1 – *Pentimenti*

Na análise do desenho subjacente através de reflectografia de infravermelhos foi ainda possível verificar, embora pontualmente, algumas alterações de composição ou *pentimenti* (“arrepentimentos”), as quais surgem não só a nível do desenho preparatório mas também evidenciam discrepâncias entre o desenho e a pintura ou entre a própria pintura (D. Bomford, R. Billinge et al. 2002). A pouca frequência destes *pentimenti* na obra atribuída a esta Oficina de

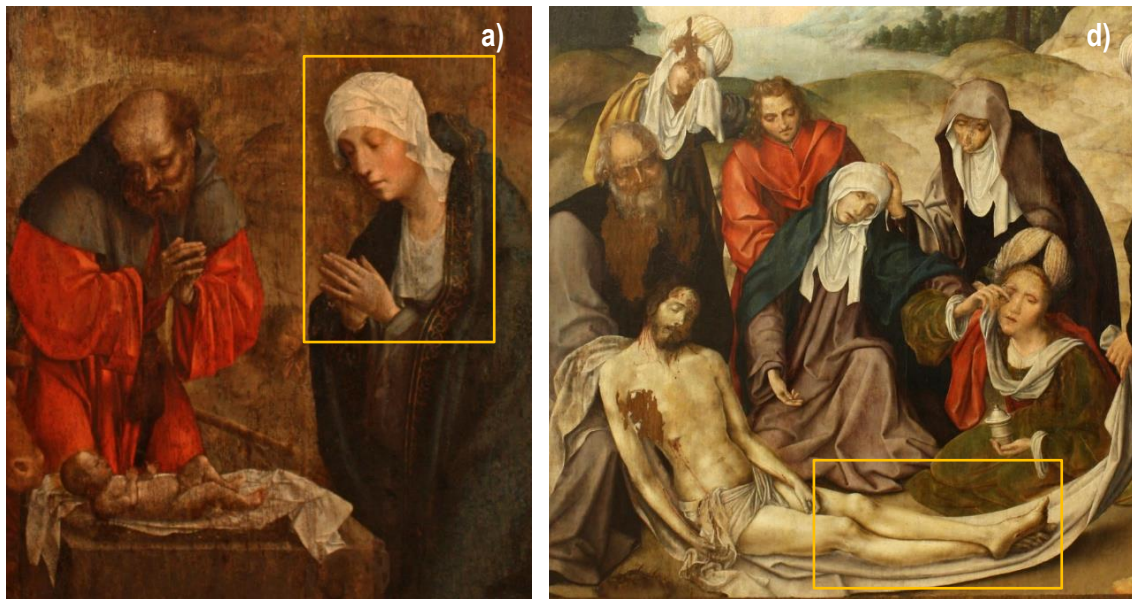
pintura mostra que o trabalho era previamente estruturado e ordenado, reflectindo processos típicos de uma elaboração Ofical.

Através da análise e confronto dos exames de área, nomeadamente a fotografia à luz normal, reflectografia de infravermelhos e radiografia de raios-X, foi ainda possível identificar diversas alterações de composição a nível da camada cromática, tendo-se encontrado na peça com a temática da *Natividade* várias situações representativas deste tipo de *pentimenti* (Ver Figura 6-14 a), b) e c)). Uma destas situações pode ser observada à vista desarmada como resultado de uma intervenção que terá deixado a descoberto dois anjos, situados entre as figuras de S. José e da Virgem (Ver Figura 6-14 a)), que o artista parece ter integrado inicialmente na composição da *Natividade* mas que entretanto decidiu ou foi-lhe indicado para “eliminar”. Já ao nível do desenho subjacente a reflectografia de infravermelhos revelou a existência de algumas discrepâncias na representação da Virgem, possibilitando verificar que num primeiro esboço o véu da Virgem apresentava não só uma posição um pouco mais recuada na zona da testa como também se encontrava representada uma tiara (o que parece justificar a posição inicial mais recuada do véu). Da mesma forma foi possível observar a alteração da posição da face da Virgem relativa à transição da posição mais erecta da face para uma situação de maior proximidade com a figura representado o menino Jesus⁴. Por outro lado, o exame radiográfico, ao evidenciar as zonas de maior densidade de pigmento branco de chumbo, revelou também que o véu da Virgem estaria, numa fase inicial da construção pictórica, sobreposto ao manto mas que na fase final a situação contrária foi adotada. O confronto destes exames de área possibilita assim, o conhecimento da evolução construtiva e que neste caso em particular mostra que no esboço inicial a Virgem teria uma tiara, a qual foi “eliminada” pelo pincel do artista ao lhe sobrepor o véu (o qual surge, nesta fase inicial, sobreposto ao manto). No entanto, na representação final, tal como podemos observar à vista desarmada, o que se observa é a sobreposição da zona superior do manto ao véu da Virgem.

Na pintura com a temática da *Lamentação* são também visíveis p.e. várias correcções de desenho no posicionamento dos pés e das pernas de Cristo algumas das quais são ainda alteradas na fase de execução pictural, tal como a radiografia de raios-X permite confirmar (ver Figura 6-14, f)).

⁴ Uma situação análoga ocorre no anjo da Anunciação (Anunciação, datada 1523) em que o exame radiográfico revela a existência de duas caras, mas contrariamente ao que se observou na representação da Virgem na *Natividade*, “o pintor desistiu da pintura da 2ª cabeça do anjo, optou pela cabeça mais ereta.” [Processo de restauro nº 2162 do Instituto José de Figueiredo, exame radiográfico executado por Abreu Nunes]

Fotografia à Luz normal



Reflectografia de infravermelho



Radiografia de raios - X

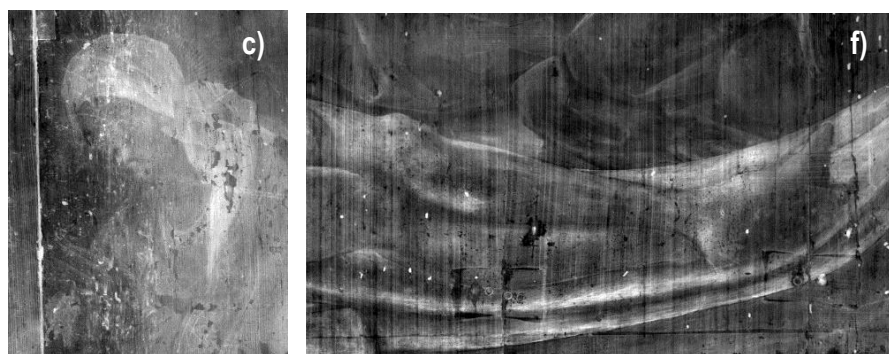


Figura 6-14 – Alterações de composição observadas nas representações da *Natividade* e da *Lamentação* através da análise combinada dos seguintes exames de área: fotografia à luz normal **a)** e **d)**, respectivamente; reflectografia de infravermelhos de pormenor **b)** e **e)**, respectivamente; e radiografia de raios-X **c)** e **f)**, respectivamente.

Um dos exemplos mais relevantes relacionados com a alteração de composição entre o desenho preparatório e as camadas de cor diz respeito à revelação de um escudo eclesiástico através de exame reflectográfico, na representação da *Profissão da Santa Paula* (Figura 6-15). A imagem de infravermelhos permitiu inclusivamente constatar que não só o desenho do escudo não parece ter sido completado como também a sua localização parece ter sido alterada (existência de dois chapéus idênticos na proximidade um do outro). Ao se confrontarem os vários exames de área, nomeadamente a fotografia à luz normal, reflectografia de infravermelhos e radiografia de raios-X pode-se concluir que o escudo se encontra apenas representado ao nível do desenho subjacente e segundo o exame radiográfico, não houve qualquer tentativa de execução pictural do mesmo. O exame radiográfico permitiu assim confirmar o que a imagem de infravermelhos já fazia antever, isto é, a desistência da execução do escudo ainda na fase de elaboração do desenho preparatório. O facto de este escudo surgir representado na cadeira onde S. Jerónimo se encontra sentado e apresentar uma das insígnias características deste monge, o chapéu cardinalício, corrobora não só a própria temática iconográfica da peça (Carvalho 1998b) mas também evidencia a ligação deste Mestre-Pintor com a ordem hieronimita, para a qual produziu grande parte da sua obra.

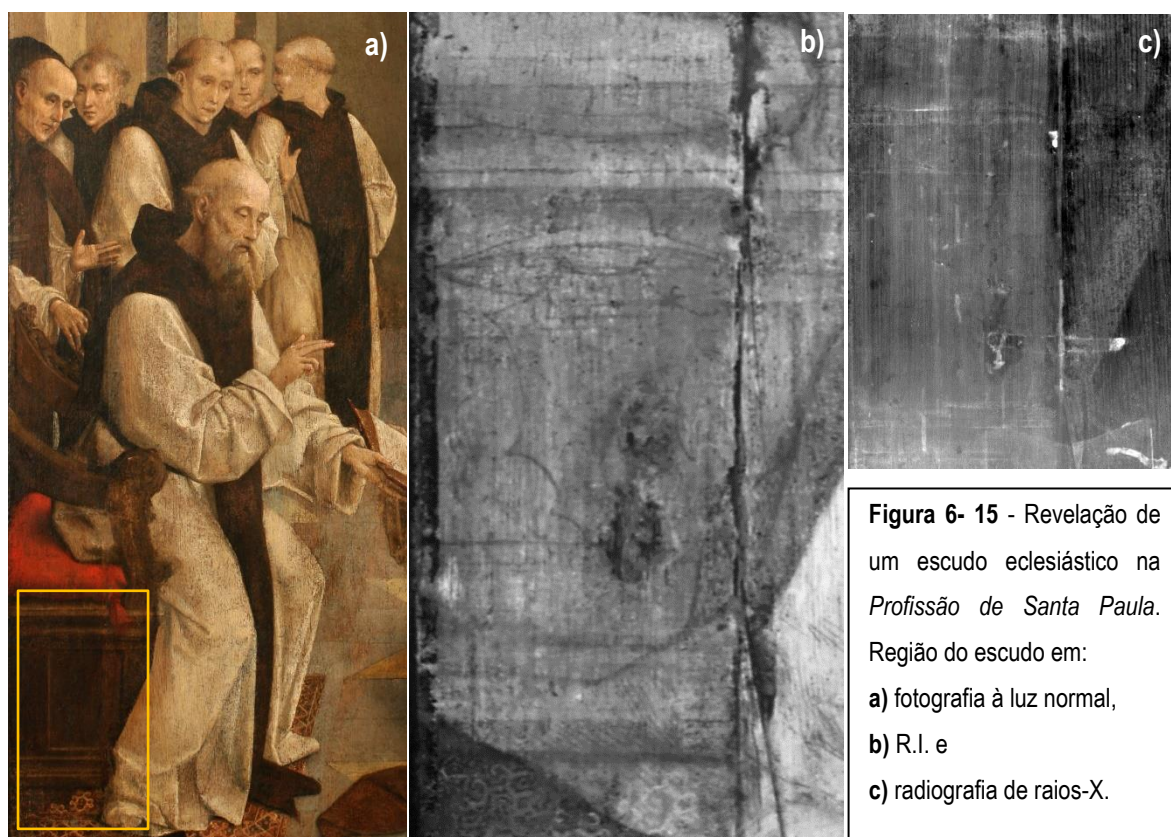


Figura 6- 15 - Revelação de um escudo eclesiástico na *Profissão de Santa Paula*. Região do escudo em:
a) fotografia à luz normal,
b) R.I. e
c) radiografia de raios-X.

O estudo do desenho subjacente através de exame reflectográfico possibilitou, assim, demonstrar a afinidade entre diversas obras atribuídas à mesma oficina, evidenciando a definição de um estilo e traços comuns que parecem ser característicos de um mesmo artista e que neste caso, segundo a documentação histórica, poderá ser atribuído ao Mestre-Pintor Frei Carlos. Por outro lado, a presença de desenho subjacente de carácter anguloso e rígido evidencia aproximações / influências da escola flamenga, a qual herdou estas características da tradição da gravura. Algumas características em particular, como por exemplo o desenho abundantemente marcado nas zonas de sombreado, o reforço dos contornos das figuras a pincel e o preenchimento das zonas de sombreado a pincel são também identificáveis em obras atribuídas a pintores Flamengos, como é o caso de Memling (Paul Philippot 1983). De facto, as afinidades estilísticas entre a obra de Frei Carlos e as oficinas bruguenses e antuerpianas têm sido notadas por diversos autores (Couto 1943), (Freire 1922), (Figueiredo 1924), (Santos 1940), (Smith 1968), (Serrão 1992), (Rodrigues 1995) (Carvalho 1998a), as quais são, de facto, reforçadas pelo documento de Profissão de fé, em que o próprio Frei Carlos explicita a sua nacionalidade: “Eu frey Carlos de Lisboa, framengo, ...”, fazendo antever esta influência nórdica e que já a nível do desenho preparatório se parece notar.

6.1.1.2 – O desenho subjacente na obra atribuída ao seguidor de Frei Carlos

A individualização de um estilo e técnica característicos da obra atribuída a esta oficina eborense permitiu também evidenciar situações em que tal não acontece. É o caso de uma “outra mão” recentemente identificada, em trabalho colaborativo, pelo historiador de arte Alberto Seabra, com base na interpretação dos reflectogramas obtidos no âmbito das investigações relacionadas com os grandes mestres Luso-Flamengos (Carvalho 2013).

A atribuição desta “mão” a um seguidor de Frei Carlos (Carvalho 2013) enquadra-se segundo um processo colaborativo entre este artista e o Mestre de oficina, o qual posteriormente parece ter trabalhado de forma individual. O *Tríptico do Calvário* parece ser aqui um dos motivos desta individualização, sendo notório que p.e. “(...) no painel central do *Tríptico do Calvário*, (...), os fundos evidenciam uma colaboração de qualidade muito inferior à do pincel que executou as figurações principais” (Carvalho 1988-1993), em muito semelhante à “mão” que parece ter trabalhado no painel de *S. Sebastião e S. Vicente*. A este respeito, este autor ainda acrescenta que “Nele (painel de *S. Sebastião e S. Vicente*) encontramos «estilemas» derivados do possível

colaborador do *Triptico do Calvário*, como o modo acartonado de conceber e executar a orografia pétrea da paisagem, o mesmo modo de conceber e pintar os acidentes de terreno representados no painel do Batista.”

Já anteriormente Luciano Freire tinha assinalado o carácter de dissemelhança de “(...) dois quadros procedentes de S. Vicente de Fóra, cuja identificação se apresenta em extremo difícil, dada a afinidade absoluta da técnica, nas carnações, com a de *Frey Carlos*, mas em que as roupagens e acessórios são de artista menos perito, e representam S. *Vicente e S. Sebastião* e a *Virgem, o Menino e dois anjos*.” (Freire 1922). De facto, estas duas obras têm sido atribuídas, com alguma incerteza, à oficina de Frei Carlos e só recentemente, através de uma análise mais aprofundada da obra atribuída a esta oficina se verificou que ao nível do desenho subjacente, a imagens de infravermelhos da representação de S. *Vicente e S. Sebastião*, revelaram “(...) uma planificação gráfica mais sumária, aparentemente menos ordenada e metódica, (...). Recorre inclusive ao uso de um molde picotado para transposição dos motivos decorativos da dalmática de São Vicente, processo que é, porém, usado sem preocupações de sugestão do movimento do tecido, como se a indumentária do diácono não tivesse dobras ou pregas.” (Carvalho 2013) (Figura 6-16). O exame reflectográfico possibilitou ainda assinalar outras discrepâncias, as quais se encontram sumariadas na tabela 6-I, e que sendo evidentes p.e. na marcação das sombras, na execução técnica das vestes das figuras (Figura 6-17) e na marcação dos olhos (Figura 6-18), reforçam o carácter de dissimilhança desta obra em relação à Oficina de Frei Carlos. Um desenho construtivo similar foi também identificado na representação da *Virgem com o menino e dois anjos*, motivo que levou, da mesma forma, à inclusão desta obra na produção do seguidor de Frei Carlos (Carvalho 2013) (ver figura 6-18 e a tabela 6-I).

As divergências estilísticas ao nível da camada cromática e do desenho subjacente nas representações de S. *Sebastião e S. Vicente* e da *Virgem com o menino e dois anjos* em relação à obra atribuída a Frei Carlos e à sua oficina de pintura (Carvalho 2013) são também acentuadas pelas características técnicas e materiais que estas obras apresentam (ver secção 9).

Começando pelo suporte, verifica-se que este apresenta características materiais e estruturais muito diferentes daquelas observadas nas restantes peças atribuídas à Oficina do Espinheiro. Verificou-se que nestes painéis foi utilizada, excepcionalmente, a madeira de castanho (*Castanea sativa Mill*), estando este tipo de suporte normalmente associado à oficina de Viseu, decorrente abundância desta espécie no Norte do País, tal como já foi referido no capítulo IV- secção 4, que trata sobre o estudo dos suportes. Acrescente-se ainda o facto destes dois painéis apresentarem dimensões gerais, parcelares (dimensões de cada tábuas) e técnica de construção muito próximas.

Por outro lado, na secção 5 que trata sobre a caracterização material das preparações, verificou-se que foi empregada a calcite aglutinada a óleo de linhaça para a preparação dos suportes das duas peças em análise. Apesar de a calcite ter sido identificada como componente maioritária nas preparações de algumas obras atribuídas à mão do Mestre Frei Carlos, a presença exclusiva do ligante óleo de linhaça nas representações de *S. Sebastião e S. Vicente* e da *Virgem com o menino e um anjo* reforça o carácter de dissimelhança destas duas obras em relação à obra atribuída à oficina de Frei Carlos. Apesar das diferenças assinaladas com a obra atribuída ao Mestre de oficina, deverão ser interligadas com esta análise as afinidades/ diferenças destas obras ao nível dos materiais e técnicas de pintura, o que poderá revelar a sua relação com a herança de conhecimentos decorrentes da prática desta oficina de pintura.



Figura 6-16 – Reflectograma de pormenor do brocado de *S. Vicente* na representação de *S. Sebastião e S. Vicente*, revelando a transposição do estresido para além dos limites do motivo (as setas indicam algumas das zonas de transposição).

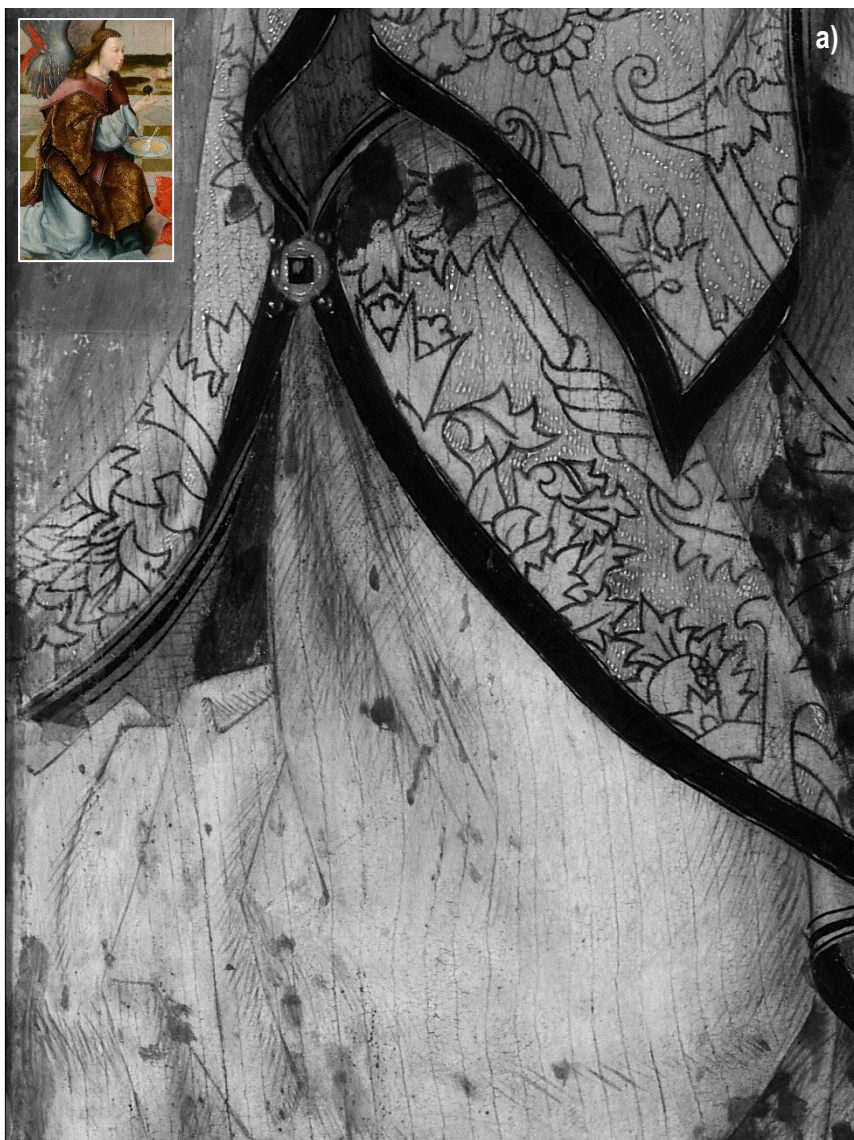


Figura 6-17 – Análise comparativa do desenho subjacente (vestes de Figuras): **a)** pormenor de R.I. obtido na representação da *Virgem com o Menino e um anjo* e correspondente pormenor obtido através de Fotografia à luz normal, obra atribuída a um seguidor de Frei Carlos; **b)** pormenor de R.I. obtido na representação da *Lamentação* e correspondente pormenor obtido através de Fotografia à luz normal, onde se conseguem perceber algumas das características do desenho atribuídas ao Mestre Frei Carlos.



Figura 6-18 – Reflectogramas de pormenor evidenciando as diferenças técnicas do desenho subjacente nas representações **a)** do *Ecce Homo*, obra atribuída à Mão do Mestre-Pintor Frei Carlos e **b)** *Virgem com o Menino e um anjo*, atribuída a um seguidor de Frei Carlos.

Tabela 6-I – Análise comparativa do desenho subjacente na obra atribuída ao Mestre de Oficina e ao seu seguidor.

Análise do desenho subjacente	Características do desenho subjacente	
	Mestre-Pintor Frei Carlos (exemplos comparativos: <i>Ecce Homo</i> e <i>Lamentação</i>)	Seguidor de Frei Carlos (<i>Virgem com o Menino e um anjo</i> e <i>S. Sebastião</i> e <i>S. Vicente</i>)
Geral	Desenho abundante e expressivo. O artista marca as zonas de sombra com pequenos traços curvos, paralelos, e nas zonas mais escuras do sombreado há um reforço com traços cruzados	Desenho menos abundante O artista marca as zonas de sombra com traços paralelos e quase sem curvatura (ligeiramente há uns apontamentos curvos)
Desenho de contorno - carnações	Linha de contorno contínua e ondulatória (ver ex. da coroa de espinhos)	Linha de contorno descontínua, feita por pequenos traços
Sombreados nas carnações	Pequenos traços curvos paralelos que definem volume, marcados em distância próxima e regular, revelando um ritmo característico na execução do desenho subjacente que é transversal na maioria das obras atribuídas a esta Oficina.	Por vezes são visíveis alguns traços pouco curvos, paralelos, mas sem distância regular. Não há marcação de desenho para definição de volume. Parece existir uma dificuldade na execução da mão do menino, na representação da <i>Virgem com o Menino e um anjo</i> , e que também é visível a nível pictórico.
Desenho de contorno - vestes	Linhas contínuas. Marcação de contorno e das pregas das vestes é feito com linhas angulosas tal como era comum na pintura Flamenga, no entanto estas são menos angulosas e rectas do que nas representações da <i>Virgem com o menino e 2 anjos</i> e do <i>S. Sebastião</i> e <i>S. Vicente</i> . Parece existir um reforço do contorno e da marcação das pregas das vestes a pincel.	Linhas contínuas. Marcação de contorno e das pregas das vestes é feito com linhas angulosas tal como era comum na pintura Flamenga.
Sombreados das vestes	Pequenas linhas curvas, paralelas, que seguem as linhas que definem as pregas das vestes, sem se cruzarem com estas Para as zonas de sombreado há um reforço desta tipologia de linhas que se entrecruzam com as anteriores e definem pregas individuais. Estas linhas apresentam distâncias próximas e dimensões regulares. Na marcação de zonas mais claras as linhas surgem como pequenos traços. Estresido muito pontualmente excede a zona reservada para a execução pictórica (ver figura 5.3-11)	Linhas paralelas, pouco curvas para marcar as zonas de sombra. Estas linhas frequentemente cruzam as linhas de marcação das pregas das vestes. Nas zonas mais escuras surgem linhas com as mesmas características das anteriores e que se cruzam com estas. A grande diferença reside no facto destas linhas cruzadas englobarem várias pregas da veste, em vez de pregas individuais como acontece nas obras atribuídas à Oficina de Frei Carlos. Nos brocados, o estresido geralmente excede a área confinada a este (ver exemplo da Figura 5.3-14).
Técnica do desenho	Desenho parece ter sido executado em meio húmido (pena e/ou pincel)	Desenho regular, não é evidente o depósito de partículas do material utilizado no final de cada traço. O desenho parece ter sido executado em meio húmido, possivelmente a pincel.

6.1.2 - Caracterização material do desenho subjacente

Ficou ainda por responder uma das questões mais importantes relacionadas com esta oficina de pintura e que diz respeito à heterogeneidade da obra transmitida pela análise do desenho subjacente (Caetano 2011; Carvalho 2011, 2013). Numa primeira abordagem metodológica, foi possível confrontar as observações das peças à vista desarmada e respectivo registo fotográfico à luz normal com as reflectografias de infravermelho de alta resolução. Através da observação directa das peças, sobretudo em zonas de carnação, áreas de luz e zonas de desgaste da camada cromática, foi possível constatar, de uma forma geral, que o desenho subjacente parece ser bastante abundante e expressivo. No entanto, a análise combinada dos exames de superfície possibilitou individualizar duas situações:

- a) Através da análise dos reflectogramas verificou-se que, em várias pinturas atribuídas a esta oficina, o desenho é bastante abundante e expressivo e que este deverá ter sido executado em meio fluído, a pena ou pincel, sendo possível observar frequentemente um depósito de material de desenho no final de cada traço (ver na secção anterior a Figura 6-4);
- b) Outras situações há, em que, apesar do desenho parecer bastante abundante à vista desarmada, os reflectogramas apenas revelam um desenho “fino e de contorno” (Carvalho 1988-1993, 1998a) (ver Figura 6-19).

Através da análise dos reflectogramas e das radiografias de raios-X das obras atribuídas a esta Oficina foi ainda possível verificar algumas características técnicas que apontam para um trabalho oficial meticulosamente planeado. Situações como a presença sistemática de áreas de reserva, a presença de um desenho bastante abundante e expressivo em diversas obras, a utilização de modelos pré-padronizados (transferidos através de estresido) e a ausência/ pouca frequência de alterações de composição parecem comprovar esta prática oficial.

Posto isto, seria de prever que uma similar técnica de produção artística estivesse patente nas peças cujo desenho subjacente não é visível ou é pouco visível através da reflectografia de infravermelhos. Esta tipologia de desenho (Tipo I) foi, através de exame reflectográfico e de acordo com estudos anteriormente publicados (Carvalho 1988-1993, 1998a), identificada nas seguintes obras atribuídas à oficina de Frei Carlos: *Anunciação* (datada 1523), *Aparecimento de Cristo à Virgem* (datada 1529), *Ressurreição*, *Bom Pastor*, *Ascensão de Cristo*, *Assunção da Virgem e Virgem dos Figos*.

Estas obras têm ainda em comum o facto dos exames reflectográficos não corroborarem aquilo que as observações à vista desarmada revelam, isto é, um desenho bastante abundante. Situações idênticas já foram encontradas em estudos relacionados com pintura Flamenga e Italiana dos séculos XV e XVI e as causas dessa discrepância são geralmente atribuídas à utilização de tinta ferrogálica e/ou outros materiais não carbonosos na execução do desenho subjacente e portanto, transparentes à radiação infravermelha (R. Billinge 1997; Bomford, Billinge et al. 2002; Finaldi and Garrido 2006; Tamarit 2006; G. Verri 2010).

Tanto os resultados dos exames de área como estudos anteriores apontam assim para uma questão material, a qual só poderá ser resolvida com estudos complementares de carácter micro-analítico e que visem responder a uma das questões fundamentais relacionadas com esta oficina de pintura: Quais as causas da invisibilidade do desenho subjacente?

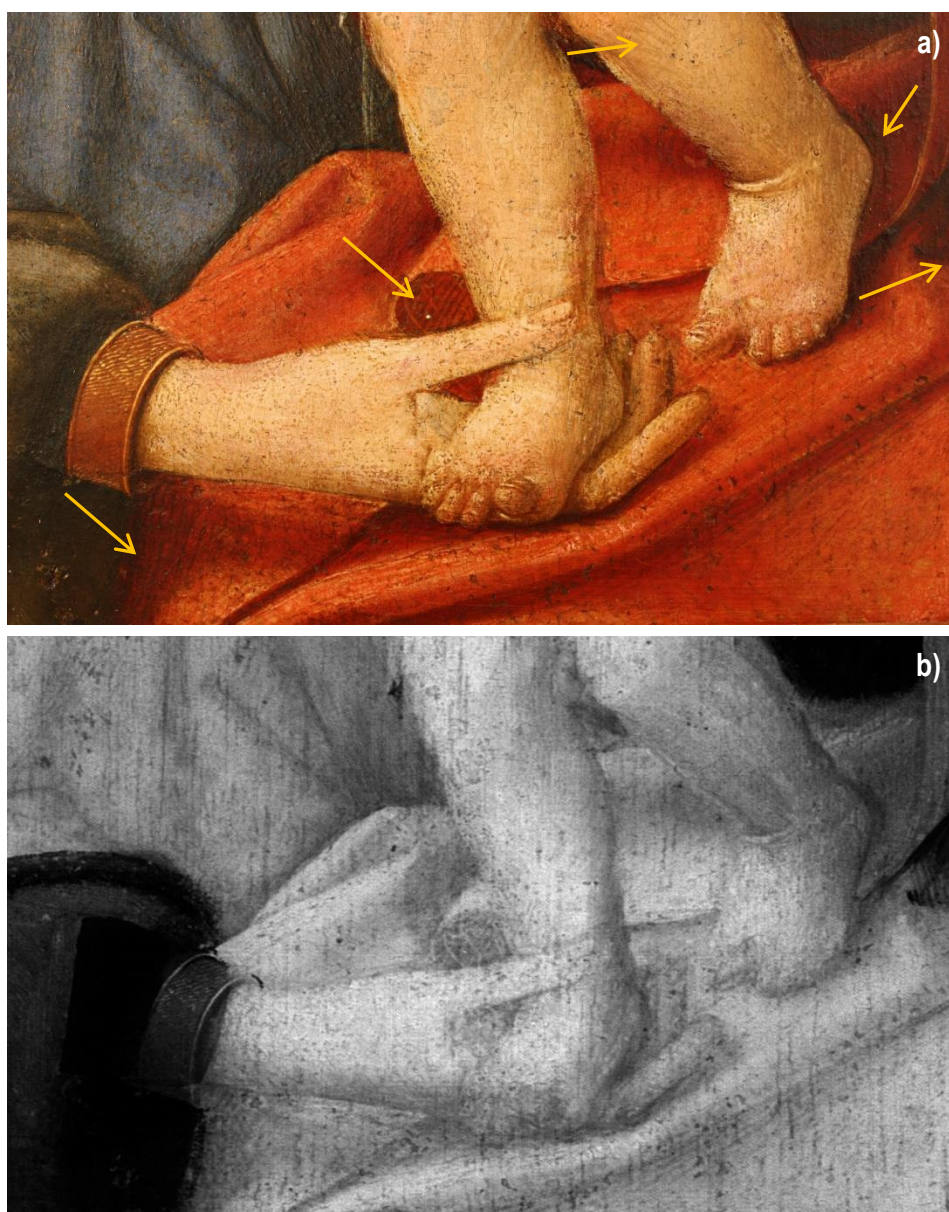


Figura 6-19 –
Imagens de
pormenor da
Virgem dos
Figos em:
a) Fotografia à
luz normal (as
setas indicam
as áreas de
desenho
visíveis à vista
desarmada),
b) reflectografia
de
infravermelhos.

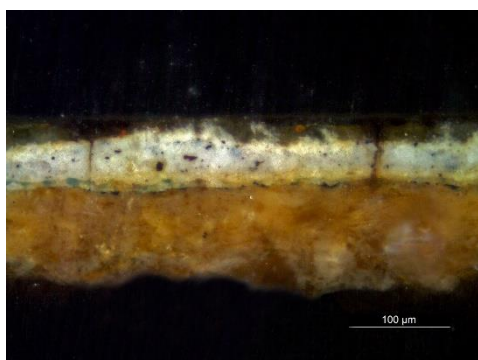
Após análise e confronto dos exames de superfície e tendo em conta as situações **a)** e **b)** anteriormente descritas, foi possível a selecção de zonas representativas para a recolha de micro-amostras contendo desenho subjacente. No entanto, este procedimento micro-invasivo, sendo altamente dependente do contexto museológico em que as pinturas se encontram e do seu estado de conservação, nem sempre foi exequível para todas as pinturas em análise.

Os cortes estratigráficos resultantes do englobamento das micro-amostras em resina epóxida possibilitaram a exposição das secções transversais das amostras para observação ao microscópio ótico e correspondente análise estratigráfica.

Através desta análise foi possível concluir que o desenho subjacente foi aplicado directamente sobre a preparação (ver exemplos da Figura 6-20), sendo este dado transversal a todas as obras em análise. Numa primeira abordagem à caracterização material do desenho subjacente este resultado micro-analítico reveste-se de especial importância por colocar novamente em evidência a influência da técnica flamenga na obra em análise, da qual a tipologia “desenho subjacente aplicado sobre a preparação” é frequentemente apontada como uma característica da Escola Flamenga dos séculos XV e XVI. (Campbell 1998)

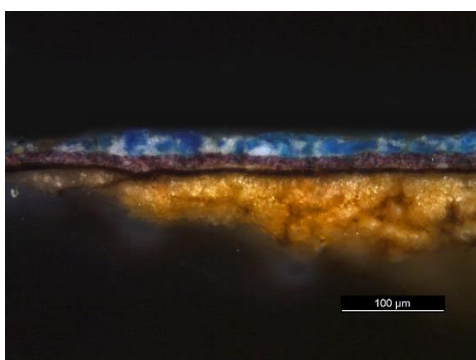
A análise dos cortes estratigráficos através de microscopia ótica de campo escuro viabilizou o agrupamento de resultados de acordo com as propriedades ópticas das camadas de desenho subjacente, tendo sido possível individualizar as seguintes situações:

Situação c)



Na maioria das amostras de pintura, a camada de desenho subjacente surge como uma linha irregular e/ou não contínua contendo partículas pretas isoladas ou pequenos depósitos de material de cor negra, aplicados sobre a preparação

Situação d)



Por vezes, é possível distinguir uma camada homogénea e contínua de cor negra/ castanha aplicada sobre a preparação, apontando para a utilização de um material fluído

Figura 6-20 – Análise do desenho subjacente através de microscopia ótica: cortes estratigráficos representativos das situações c) e d)

Através do confronto das várias situações supracitadas (de **a** a **d**) foi possível constatar que a situação **c**) ocorre maioritariamente quando o desenho é bem visível através da R.I. sugerindo a utilização de um material de natureza carbonosa. Embora as características morfológicas do desenho subjacente não possibilitem, na maioria dos casos, concluir acerca do meio usado no desenho, os exames reflectográficos apontam para a presença de um material de desenho aplicado em meio húmido.

Por outro lado, a situação **d**) parece estar mais frequentemente aliada às situações em que ocorre uma fraca ou inexistente absorção da radiação infravermelha pelo material constituinte do desenho subjacente, sugerindo a utilização de um outro material (ou de uma forma diluída do mesmo), aplicado em meio húmido⁵. No entanto, e tal como ocorre na situação **c**), nem sempre é possível concluir acerca do meio aglutinante apenas com base nas observações ao microscópio óptico. Por outro lado, tem de se ter em consideração alguns factores que poderão estar na origem destas divergências mas pode-se apontar como principal causa a reduzida quantidade de amostra que é recolhida para análise. Deste processo de micro-amostragem resultam assim, quantidades muito pequenas de amostra (geralmente inferiores a 1mm²) e tendo em conta que apenas uma secção transversal é exposta poderemos também estar a visualizar pequenas fracções de desenho subjacente. Assim, em obras cujo desenho foi aplicado em meio húmido é possível que estejamos apenas a observar vestígios da camada de desenho subjacente, com características distantes daquelas que são usualmente observadas neste tipo de técnica. O local de onde foi extraída a micro-amostra poderá também influir na caracterização morfológica do desenho subjacente uma vez que p.e. em zonas de sombra a espessura e regularidade da camada de desenho geralmente é maior, chegando mesmo a apresentar características similares àquelas resultantes da aplicação de desenho em meio húmido.

Por outro lado, a caracterização das camadas de desenho subjacente através de microscopia óptica possibilitou a exclusão de alguns materiais de desenho frequentemente citados na literatura, como é o caso da sanguínea (Bomford, Billinge et al. 2002; Finaldi and Garrido 2006).

Pode-se então concluir que, apesar da microscopia óptica poder dar algumas indicações acerca da natureza dos materiais utilizados para a execução do desenho subjacente e da técnica de aplicação dos mesmos, este exame deverá ser sempre complementado com a análise de superfície através de radiação infravermelha.

⁵ Consultar como exemplo da aplicação de desenho subjacente em meio fluído a figura 6, pp. 53 do livro *Scientific examination for the investigation of paintings* [Galeotti et al (2009). Underdrawing, ground/ priming layers, in *Scientific Examination for the Investigation of Paintings: A Handbook for Conservator-Restorers*. M. G. a. R. M. Daniela Pina. Florence, Centro Di: 51-66.]

Contudo, estes exames não possibilitam ainda responder à questão inicial relacionada com a situação **b)**, isto é, que material foi utilizado na execução do desenho cuja resposta à radiação infravermelha é fraca ou nula. Nesta situação em particular (**b)**), o confronto dos exames supracitados possibilitou avançar com uma possível hipótese ao demonstrar que este material parece ter sido aplicado em meio húmido e, tendo em conta as práticas dos grandes Mestres dos séculos XV e XVI, existe uma grande probabilidade de utilização da tinta ferrogálica (Campbell 1998; Bomford, Billinge et al. 2002).

Durante os vários séculos de utilização da tinta ferrogálica, numerosas receitas e fontes de ingredientes foram utilizados na manufactura deste material, resultando em diferentes composições químicas e proporção dos vários componentes. Apesar destas variações, a produção da tinta ferrogálica assenta sobretudo na combinação do vitriol (sulfato de ferro (II), $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) com taninos em proporções variadas. Os taninos eram sobretudo extraídos p.e. dos galhos de carvalho (*Quercus robur*) ou de caroços de frutos (Cennini 1936) e são constituídos por misturas de fenóis simples, tais como o pirogalol (1,2,3-benzenotriol, $\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})_3$), o ácido gálico (3,4,5-triidroxibenzóico, $\text{C}_6\text{H}_2(\text{OH})_3\text{COOH}$) ou o ácido elágico (2,3,7,8-tetrahidroxi-1-benzopirano-5,4,3-cde-1benzopirano-5,10-diona, $\text{C}_{14}\text{H}_6\text{O}_8$).

Para a produção da tinta ferrogálica, os galhos eram esmagados e misturados ou fervidos em água, vinho ou cerveja para a favorecer a hidrólise dos taninos em ácido gálico e derivados galotaninos (ex. ácido elágico). Estes compostos, ao serem combinados com o sal metálico (geralmente o sulfato de ferro), originam um complexo solúvel de Ferro (II)- galotanino (ver mecanismo reacional ilustrado na Figura 6-21). Este composto de tonalidade violeta- cinzenta, gradualmente escurece por oxidação ao ar livre, originando uma solução de tonalidade castanha/preta, variando a cor de acordo com as fontes dos reagentes e proporções na mistura. De acordo com estudos anteriormente realizados (Lee, Otieno-Alego et al. 2008; Maitland 2009; G. Verri 2010), o complexo organometálico mais provável será o galonato de ferro (III). O esquema reacional proposto (Figura 6-21), composto por reações reversíveis, sugere que na presença de certas condições reacionais é-nos possível compreender a presença de sulfato de ferro (II) em solução, não apenas como reagente mas também como subproduto reacional, uma vez que a reação se encontra em equilíbrio químico. De forma similar se compreende que na caracterização da tinta ferrogálica em p.e. iluminuras, papel e manuscritos, se assuma como identificação positiva da tinta a presença de compostos como o ácido gálico e derivados galotaninos, sais de ferro e o próprio aglutinante (usualmente a goma arábica).

Assim, a identificação destes compostos no desenho subjacente requer a aplicação de técnicas complementares de micro-análise que possibilitem efectuar análise estrutural e/ou elemental. Apesar da caracterização química das camadas de desenho se ter iniciado com a análise FTIR, os resultados obtidos não permitiram concluir acerca da presença de compostos associados à tinta ferrogálica ou mesmo do complexo ferrogálico formado. Para além disso, os estudos anteriores incidem sobre a caracterização da tinta ferrogálica em papel, manuscritos, iluminuras, onde a contribuição do material de suporte e as interações químicas entre este e a tinta ferrogálica parecem conduzir a resultados divergentes dos que foram obtidos nesta investigação (Bicchieri, Monti et al. 2008a; Ursescu, Malutan et al. 2009; Bicchieri, Monti et al. 2011; Goltz 2012).

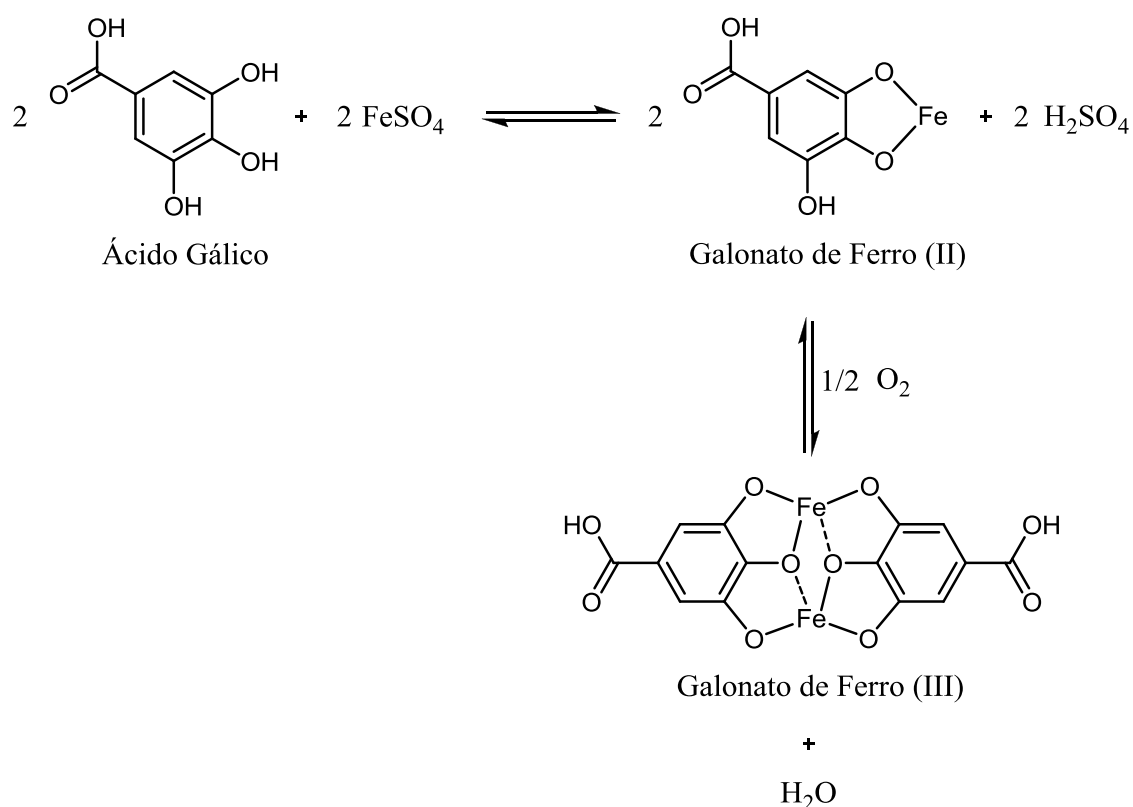


Figura 6-21 – Esquema reaccional da formação da tinta ferrogálica (Maitland 2009).

Outros factores como a pequena quantidade de amostra disponível para análise e a localização do próprio analito, que neste caso não se encontra à superfície da obra mas entre camadas de pintura, constituem uma limitação analítica. Assim, o processo de preparação das amostras para análise, ao requerer a dissecação e separação manual das camadas individuais de desenho preparatório, poderá levar a que a pouca fracção de amostra de desenho disponível para análise possa conter vestígios das camadas próximas. Estas limitações técnicas e analíticas conduziram a que, tal como efectuado em escassos e notáveis estudos anteriores sobre o desenho subjacente em pintura de cavalete (M. Spring, S. Daniilia et al. 2009), se avançasse com a análise SEM-EDS. Para este exame micro-analítico foram seleccionados os cortes estratigráficos representativos de ambas as situações (a) e b)) em que as quantidades de material de desenho são mais significativas. A análise elemental revelou a presença de um material à base de carbono (provavelmente o carvão) nas obras em que o desenho subjacente è bem visível através da reflectografia de infravermelhos (situação a)), tal como era esperado (ver Figura 6-22).

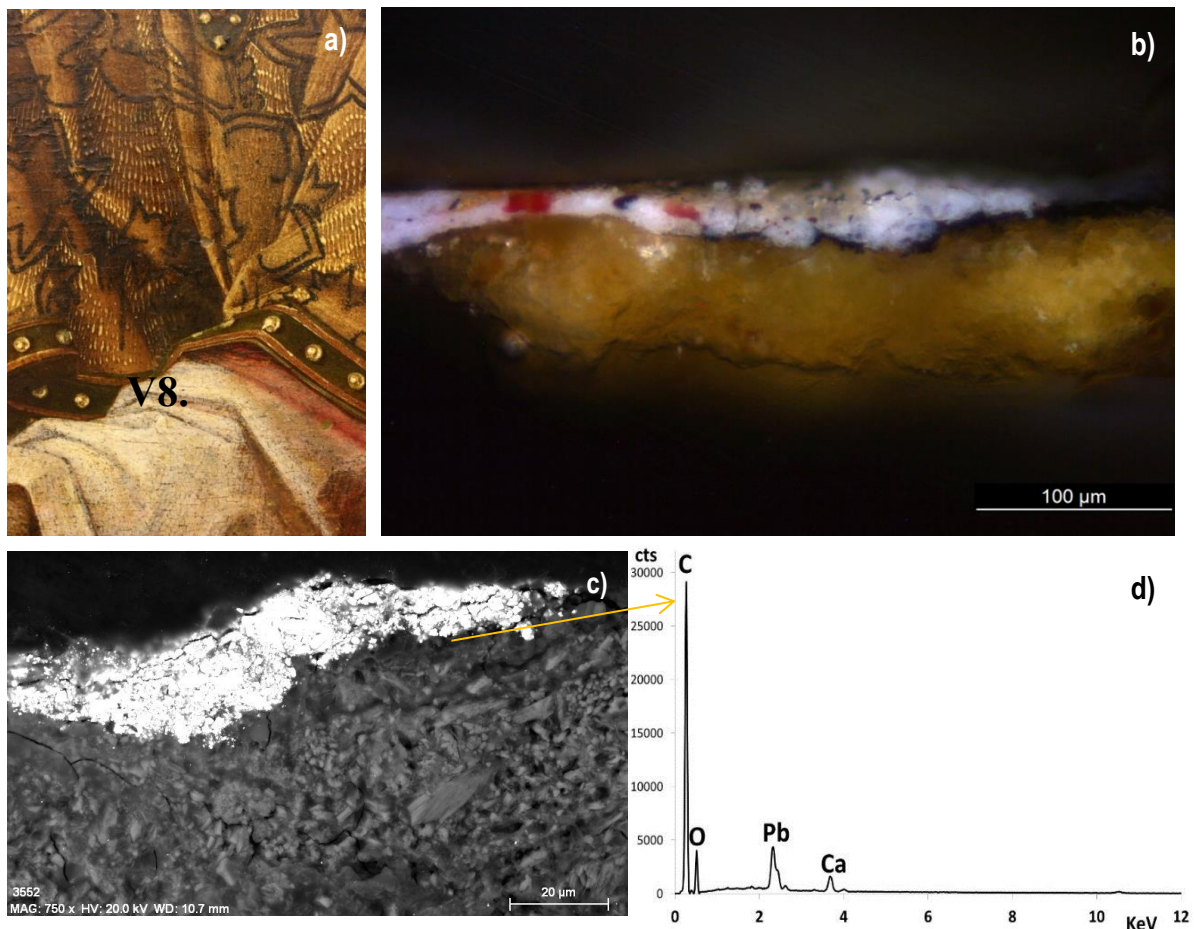


Figura 6-22 – Caracterização material do desenho subjacente (amostra recolhida do painel da *Verónica*): local de amostragem **a)** e respectivo corte estratigráfico **b)**; análise SEM-EDS revelando o local da análise pontual eds (imagem em modo BSE) **c)** e o respectivo espectro eds **d)**.

Por outro lado, nas obras onde o material de desenho é pouco absorvente da radiação infravermelha (situação **b**)), as análises elementares pontuais combinadas com os mapas elementares composicionais revelaram tipicamente um enriquecimento em ferro na região do desenho subjacente (Figura 6-23).

De acordo com os resultados obtidos até então e com os estudos anteriores relativos à caracterização química de desenho em pintura de cavalete (sobre tábua) (J. Dunkerton and Roy 1986; M. Spring, S. Daniilia et al. 2009) pode-se considerar como hipótese mais provável a utilização da tinta ferrogálica. A análise SEM-EDS revelou adicionalmente a presença de elementos menores como o magnésio e alumínio (Figura 23, g) e por vezes traços de cobre cuja presença, e de acordo com diversos estudos relacionados com manuscritos antigos, poderá ter origem em possíveis contaminações do sulfato de ferro utilizado na produção da tinta ferrogálica (Hahn, Malzer et al. 2004).

Vários estudos relacionados com a caracterização de tinta ferrogálica em manuscritos históricos através de análise elementar (SEM-EDS e / ou PIXE) evidenciam, adicionalmente, a possível presença de outros elementos químicos, como o zinco, manganês, enxofre, cálcio, potássio, sódio, cobalto, níquel e silício (Camera 2004; Hahn, Malzer et al. 2004; Kolar, Štolfa et al. 2006). Embora a análise pontual também aponte para a presença de cálcio na região do desenho subjacente (Figura 23 - g), tem de se ter em consideração a natureza das camadas próximas onde este elemento químico poderá também estar presente (p.e. a preparação é constituída por um material à base de cálcio, a calcite ou o gesso) (S. Valadas, A. Cardoso et al. 2013), levantando algum dúvida sobre a presença deste elemento químico como contaminante da tinta ferrogálica. Da mesma forma, apesar do ferro e cobre serem geralmente associados à tinta ferrogálica em estudos baseados em análise elementar, (Aceto, Agostino et al. 2008), estes elementos químicos podem ser também encontrados em quantidades vestigiais nas tintas à base de carvão, geralmente associados às impurezas presentes.

Através da análise dos mapas elementares composicionais foi ainda possível associar às camadas de desenho subjacente a presença de elevados teores em carbono e oxigénio na matriz, sugerindo uma adição de um material orgânico, provavelmente proveniente do(s) aglutinante(s) utilizados na formulação de tinta.

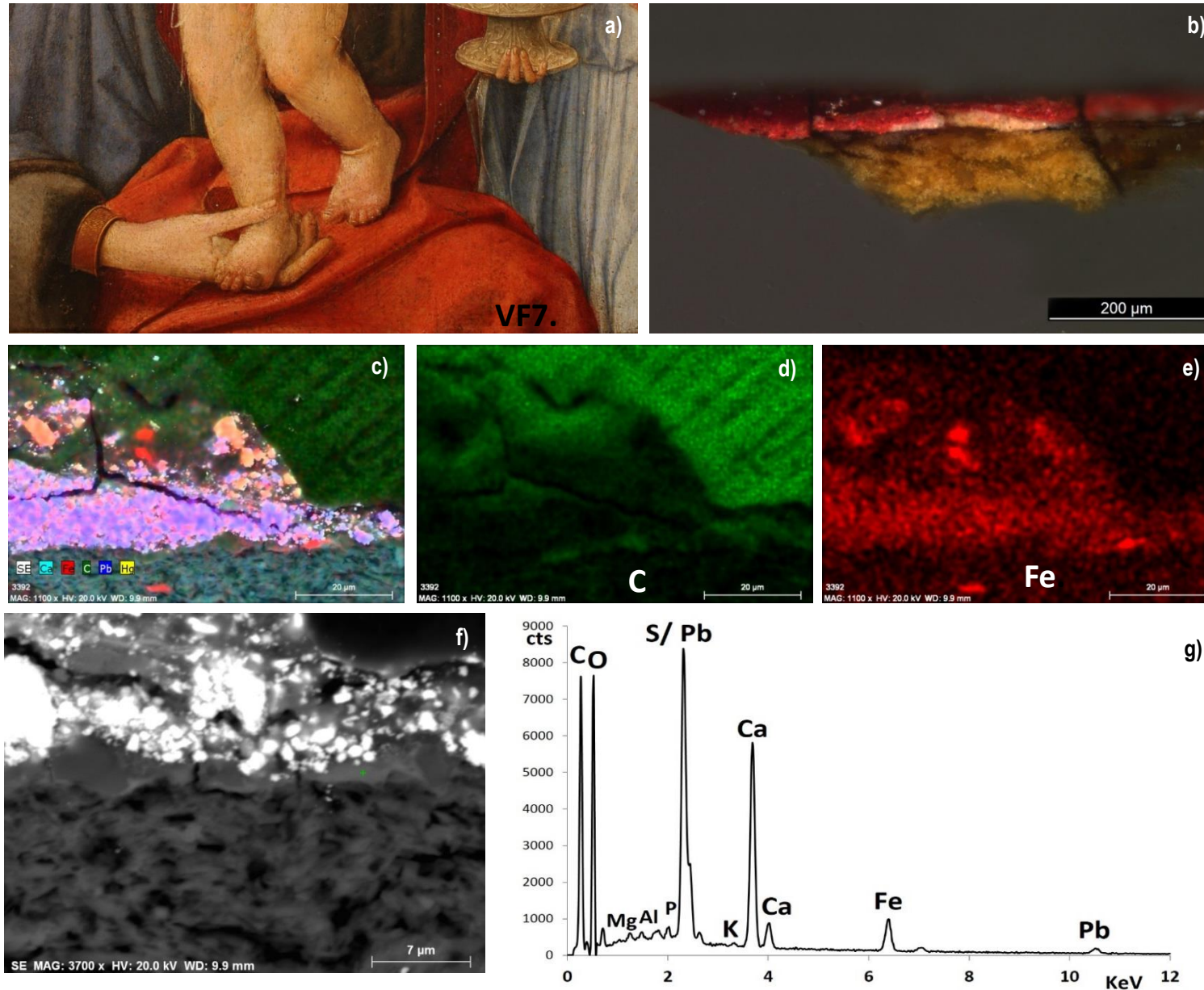


Figura 6-23 - Análise de uma microamostra contendo desenho subjacente, pertencente ao painel da *Virgem dos Figs* (#VF7):
 a) local de amostragem;
 b) corte estratigráfico;
 SEM-EDS: c) mapas elementares combinados d) e e) mapas elementares composicionais, f) imagem em BSE com indicação do local de análise eds, g) análise pontual eds efectuada na região do desenho subjacente

Apesar desta técnica de exame e análise possibilitar fazer associar ao desenho subjacente a composição elementar dos materiais que dele fazem parte, a identificação dos mesmos encontra-se ainda dependente da aplicação de técnicas que possibilitem a análise química estrutural.

Assim, foi efectuada uma “re-análise” quer dos dados anteriormente obtidos através de μ -FTIR quer de outras amostras contendo desenho subjacente cujos resultados de SEM-EDS evidenciaram um enriquecimento em ferro na respectiva área. Na procura de grupos funcionais usualmente associados à tinta ferrogálica ou compostos intervenientes na sua formulação como p.e. o vitriol (sulfato de ferro (II), $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$), considerou-se como factor exclusivo da análise as peças cuja preparação é à base de gesso (S. Valadas, A. Cardoso et al. 2013), de forma a conseguir eliminar, tanto quanto possível, as interferências dos grupos sulfato que poderiam estar presentes em ambos os estratos.

A Figura 6-24 exemplifica um espectro de infravermelhos obtido na análise do desenho subjacente a uma das peças atribuídas à oficina do Espinheiro (*Anunciação*, datada 1523).

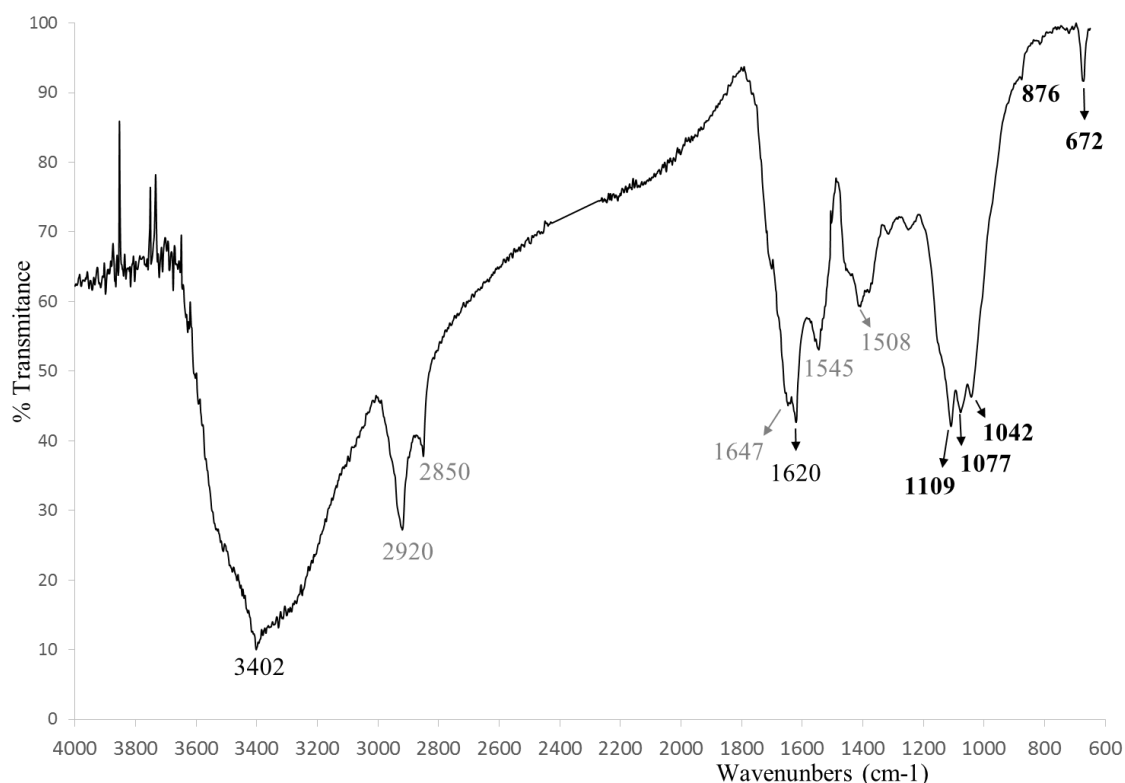


Figura 6-24 – Espectro FTIR obtido na análise de um estrato de desenho preparatório (# AN5_One Note).

Esta análise evidenciou a presença de grupos hidroxilo presentes nas moléculas de água e as contribuições de ligantes de natureza proteica e oleosa. São também visíveis vestígios de bandas características do carbonato de cálcio (ν (C=O) a 1408 cm^{-1} e ν (C-O) a 876 cm^{-1}) e, embora a presença deste composto não seja exclusiva da camada de desenho subjacente, este mineral e os compostos oxálicos relacionados (p.e. oxalato de cálcio hidratado, $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) têm sido frequentemente encontrados na tinta ferrogálica (Ferrer and Sistach 2005). O espectro FTIR em análise apresenta também várias bandas de absorção características dos grupos sulfato, correspondentes à elongação antissimétrica ν_3 destes grupos funcionais na região dos $1300\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$ e às bandas de deformação S-O que surgem a cerca de $680\text{-}600\text{ cm}^{-1}$ (Derrick, Stulik et al. 2000; Rouchon, Badet et al. 2012). As bandas que surgem a 1109 cm^{-1} e 672 cm^{-1} são típicas da anidrite (CaSO_4) e estão relacionados com a elongação antissimétrica ν_3 e com a deformação antissimétrica ν_4 , respectivamente. A anidrite geralmente exhibe ainda uma banda de fraca intensidade a cerca de 1015 cm^{-1} relativa à elongação simétrica ν_1 do grupo SO_4 na estrutura tetraédrica (Y. Liu, A. Wang et al. 2009; Melo, Cruz et al. 2014). No entanto, a ausência desta banda característica da anidrite no presente caso parece estar relacionada com o alargamento da banda resultante dos modos vibracionais dos grupos sulfato na região $1300\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$. De acordo com os resultados obtidos por μ -FTIR foi possível verificar a presença sistemática da anidrite na região do desenho subjacente. O facto de não se ter identificado este material nas camadas próximas parece reforçar a hipótese da anidrite estar presente no desenho subjacente (provavelmente como subproduto) nas situações cujos dados de SEM-EDS evidenciam um enriquecimento em ferro. Um estudo anterior desenvolvido por Espadaler et al (Espadaler, Sistach et al. 1995) demonstrou a presença de sulfato de cálcio precipitado entre as fibras do papel nas zonas onde tinha sido adicionada a tinta ferrogálica. Apesar da referida investigação ter como objecto de estudo a interação entre a tinta ferrogálica e o papel, um fenómeno similar poderá justificar a presença da anidrite nas amostras de desenho subjacente analisadas. De facto, tendo em conta a presença de cálcio como impureza da tinta, os sulfatos-metálicos adicionados na produção da mesma (p.e. vitriol (Cennini 1954; Hahn, Malzer et al. 2004; Chiavari, Montalbani et al. 2007)) e o ambiente ácido decorrente da reacção entre os principais reagentes (ver mecanismo reaccional na página 192), parece ser significativamente plausível a presença da anidrite como subproduto reaccional.

Frequentemente, surgem ainda duas bandas a cerca 1077 cm^{-1} e 1042 cm^{-1} , que ao surgirem ainda na região dos grupos sulfato poderão estar associadas à presença de um outro material que também incorpora o grupo sulfato na sua composição química. De acordo com os resultados

anteriores obtidos através da análise SEM-EDS e FTIR, existe uma forte possibilidade destes grupos funcionais poderem estar relacionados com a adição dos sulfatos-metálicos (provavelmente sulfato de ferro e/ou sulfato de cobre) para a formulação da tinta ferrogálica (Senvaitiene 2006; Bicchieri, Monti et al. 2008a).

A Figura 6-25 revela, através da análise *line scan* eds que, embora o estrato preparatório seja à base de gesso, parece existir um perfil de enriquecimento similar nos elementos Fe e S na região do desenho subjacente, o que poderá ser mais um indício da presença da anidrite e/ou sulfatos-metálicos na região do desenho subjacente enriquecida em Fe.

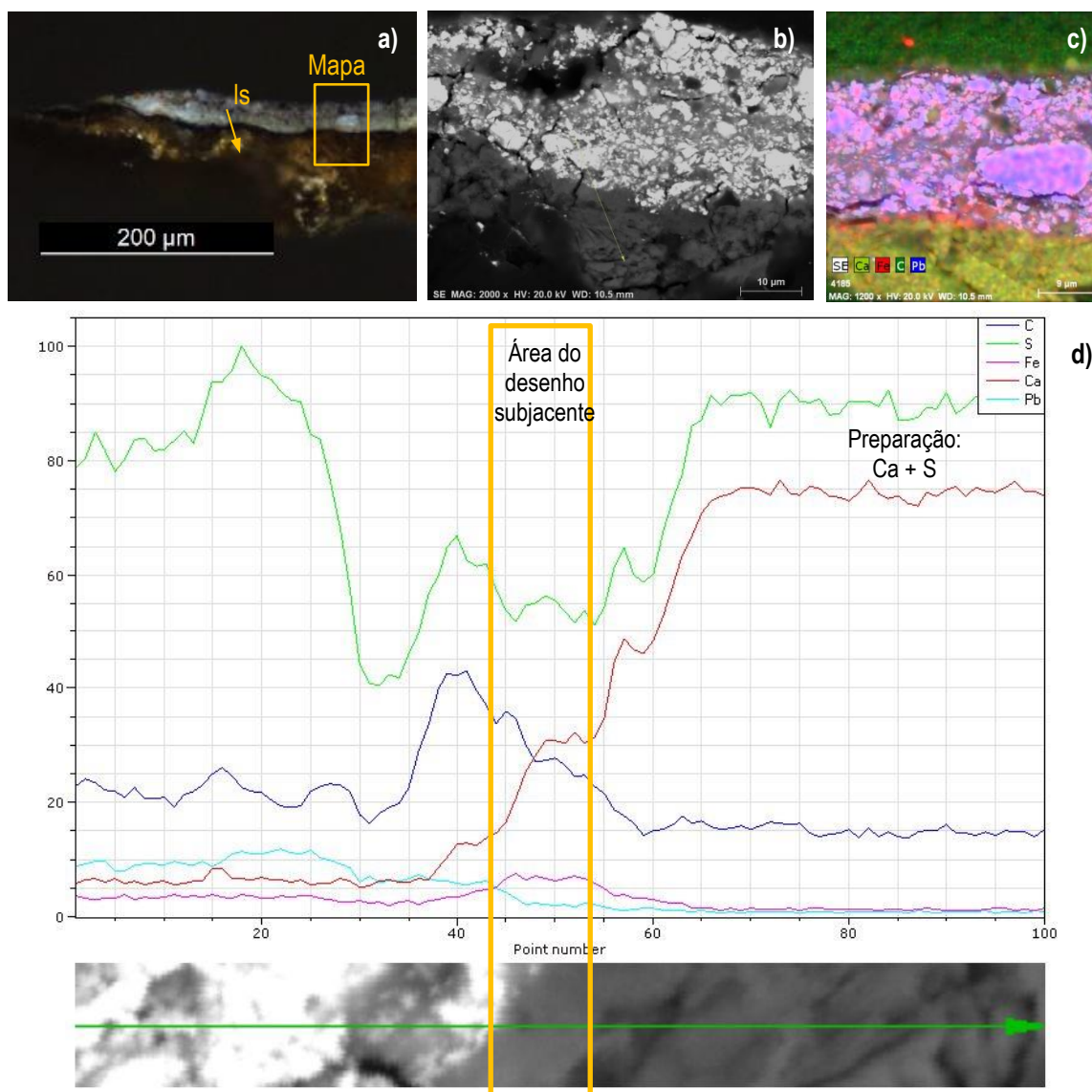


Figura 6-25 – Análise química de uma amostra contendo desenho subjacente (*Assunção da Virgem*, #AV18) através de: **a)** microscopia óptica, com a marcação das zonas de análise eds, **b)** imagem em BSE com a indicação da zona de análise eds (*line scan*), **c)** mapa elemental composicional revelando um enriquecimento em Fe na região do desenho subjacente e **d)** análise eds em modo *line scan*.

Por outro lado, os espectros μ -FTIR obtidos na região do desenho subjacente revelaram que, ao se comparar, em toda a região espectral, as bandas características p.e dos complexos ferrogálicos, dos galotaninos, do ácido gálico, do pirogalol ou mesmo da goma arábica, não parecem existir manifestas correspondências (Mohammed-Ziegler and Billes 2002; Ursescu, Malutan et al. 2009). As razões para estas ausências poderão estar aliadas à pequena quantidade de amostra disponível para análise e também à contribuição dos aglutinantes e compostos inorgânicos (tais como pigmentos) presentes no desenho e/ou nas camadas adjacentes e que parecem mascarar as regiões espectrais características dos compostos em investigação.

Assim, apesar desta técnica de micro-análise ter evidenciado a presença de alguns grupos funcionais que poderão estar associados aos reagentes / subprodutos da tinta ferrogálica, a presença do(s) complexo(s) galotaninos de ferro nas amostras de desenho subjacente deverá ser confirmada através de análise μ -Raman. Esta técnica de micro-análise tem sido intensamente aplicada ao estudo p.e. de iluminuras, manuscritos, desenhos em papel/ cartão, para a identificação e discriminação das várias tintas utilizadas como material de escrita ou desenho, embora, tal como a técnica de μ -FTIR, nunca tenha sido aplicada ao estudo material de desenho subjacente em pintura de cavalete.

Para a análise μ -Raman foram seleccionados os cortes estratigráficos alusivos à situação **b)** e em que cuja secção transversal apresentava uma maior área de desenho subjacente disponível para análise. As condições experimentais de análise foram ajustadas ao tipo de material em análise, nomeadamente a tinta ferrogálica e/ou carvão, tendo-se utilizado o laser de 785 nm, a objectiva de 100X e o filtro a 1% ou 10% de forma a manter a potência do feixe do laser em aproximadamente 1 mW para evitar efeitos de aquecimento da amostra e consequente deterioração dos materiais a analisar.

Desta forma, os espectros obtidos através de μ -Raman, ao serem comparados os espectros obtidos a partir de estudos anteriores desenvolvidos em manuscritos e documentos antigos, tintas ferrogálicas comerciais e algumas reproduções experimentais de receitas antigas (Brown and Clark 2004; Vandenabeele and Moens 2004; Lee, Mahon et al. 2006; Chiavari, Montalbani et al. 2007; Aceto, Agostino et al. 2008; Lee, Otieno-Alego et al. 2008; Creagh, Lee et al. 2009), evidenciaram a presença da tinta ferrogálica, do carvão e possivelmente de um sulfato ferroso.

A figura 6-26 apresenta um espectro Raman obtido na análise do desenho subjacente, evidenciando as quatro bandas principais da tinta ferrogálica, as quais surgem a 1468, 1337, 580 e 528 cm^{-1} (bandas de combinação) (Goltz 2012). De acordo com a literatura (Bicchieri, Monti et al. 2008b), enquanto a banda que ocorre a 1468 cm^{-1} é usualmente atribuída ao complexo ferrogálico,

a banda que surge a 580 cm^{-1} tem sido associada aos subprodutos ferrogálicos ou aos sais metálicos e parece ser independente das variações composicionais da tinta. Adicionalmente, alguns espectros apresentam ainda uma banda a cerca de 1012 cm^{-1} que poderá ser indicativa da presença do anião sulfato no material de desenho subjacente (Aceto, Agostino et al. 2008).

Em algumas das amostras contendo um enriquecimento em ferro na região do desenho subjacente (detectado através de SEM-EDS) foi simultaneamente detectado o carvão vegetal através da análise espectroscópica, cujas bandas características deste material ocorrem a cerca de 1300 e 1600 cm^{-1} .

Embora os espectros obtidos apresentem frequentemente uma baixa resolução espectral e por vezes uma elevada fluorescência, o que dificulta na resolução de algumas bandas, esta técnica micro-analítica possibilitou a resposta para a questão colocada inicialmente ao possibilitar a identificação indubitável da tinta ferrogálica no desenho subjacente de obras atribuídas à oficina de Frei Carlos.

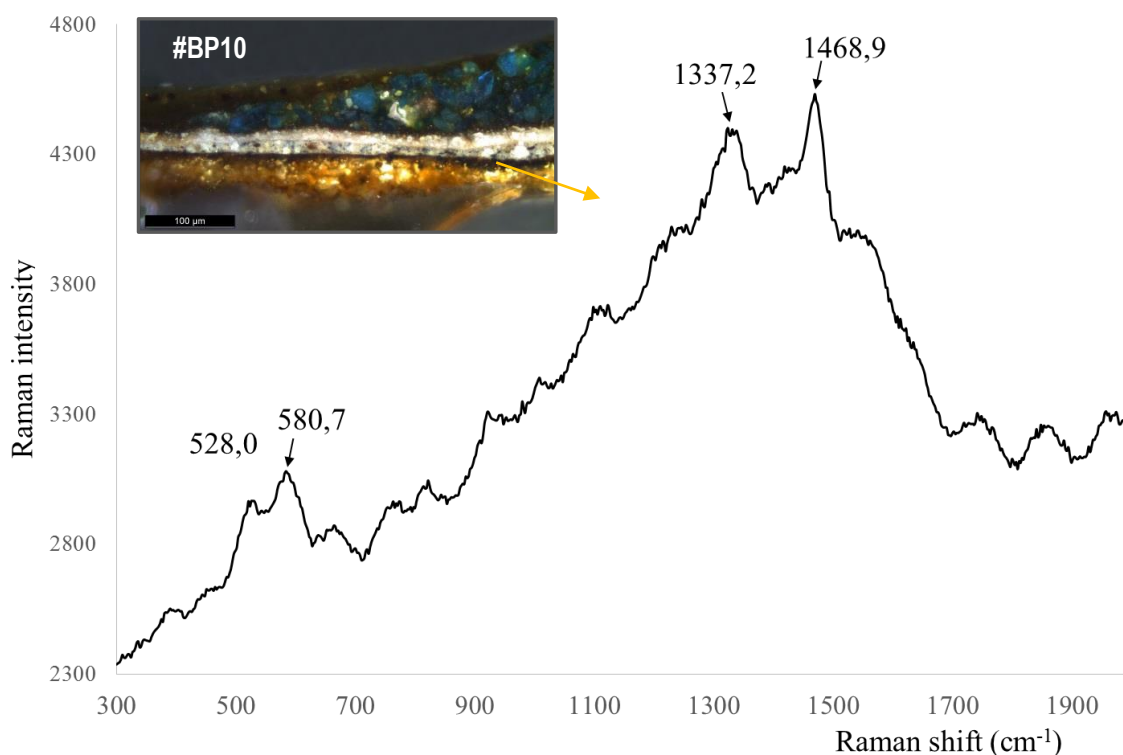


Figura 6-26 – Espectro Raman obtido na análise de um estrato de desenho preparatório (painel representando o *Bom Pastor*, amostra recolhida na região da franja do dossel, # BP10).

Por outro lado, a detecção do carvão em amostras contendo indícios da presença da tinta ferrogálica, parece indicar a presença simultânea destes materiais. Também alguns resultados obtidos por análise SEM-EDS apontam nesta direção, sendo visível a presença de partículas à base carbono no desenho subjacente enriquecido em ferro (provavelmente o carvão, de acordo com as características morfológicas destas partículas) Estas partículas de morfologia alongada surgem ou parcialmente misturadas na camada enriquecida no elemento Fe ou subjacente a esta, encontrando-se esta segunda tipologia ilustrada na Figura 6-27.

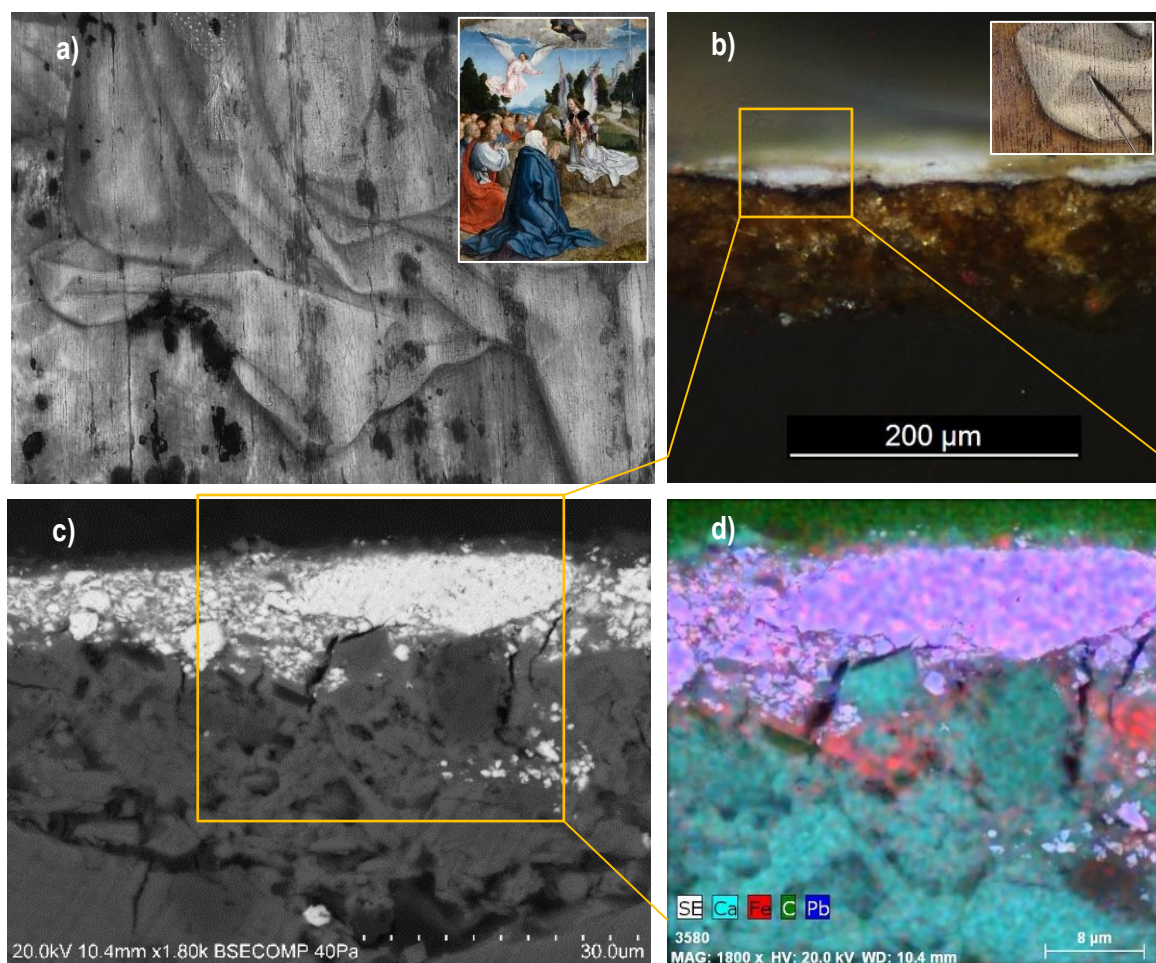


Figura 6-27 – Análise química elementar do desenho subjacente na representação da *Ascensão de Cristo* (desenho pouco visível na R.I.): **a)** imagem de pormenor da veste do anjo obtido através de R.I. e corresponde localização na fotografia à luz normal, **b)** corte estratigráfico da amostra #ASC10 e respectivo local de amostragem, **c)** imagem obtida em modo BSE através de análise SEM e **d)** respectivo mapa composicional elementar (Ca, Fe, C, Pb).

Assim, para além da introdução da análise μ -Raman ao estudo do desenho subjacente de pintura de cavalete, foi ainda possível concluir que a utilização da tinta ferrogálica deverá estar na origem da heterogeneidade da obra transmitida pela análise do desenho subjacente através da reflectografia de infravermelhos e a discrepância observada através dos exames de superfície (R.I. e fotografia à luz normal/ observação à vista desarmada), alusiva às situações **a)** e **b)**, prende-se sobretudo com os materiais utilizados nesta oficina de pintura. De acordo com os resultados obtidos através da análise combinada de SEM-EDS e μ -Raman foi possível verificar a ocorrência de duas situações distintas relativas aos materiais utilizados na execução do desenho subjacente (ver ainda a tabela no final da secção 6.2):

- e) Desenho a carvão (provavelmente em meio húmido);
- f) Desenho executado com tinta ferrogálica (meio húmido) ou desenho feito com mistura da tinta ferrogálica com carvão (meio fluído) ou o reforço do desenho a carvão com a tinta ferrogálica (tal como indicado por Cennino Cennini no capítulo CXXII, *how the painters should draw on panel with charcoal, to begin with, and to fix it with ink* (Cennini 1954)).

Combinando os resultados analíticos com os exames de superfície das obras em análise foi possível deduzir que quando o desenho é executado a carvão este é bem visível através de reflectografia de infravermelhos, tal como esperado. No entanto, quando no desenho está presente a tinta ferrogálica este revela, em alguns casos (p.e. na representação da *Virgem dos Figos* e *S. Brás*), fraca resposta à radiação infravermelha (R.I.). Contudo, o estudo de caracterização material aponta ainda para a possibilidade de utilização de ambos os materiais, a tinta ferrogálica e o carvão, cuja visibilidade do desenho nestas circunstâncias deverá estar dependente da proporção de tinta ferrogálica : carvão.

6.1.3 – Otimização dos exames de superfície

Tendo em consideração:

- Os resultados analíticos que evidenciaram a utilização de tinta ferrogálica na execução do desenho subjacente em obras atribuídas à Oficina de Frei Carlos e da qual resultam situações em que ocorre uma fraca ou nula visibilidade do desenho através de reflectografia de infravermelho, não permitindo a caracterização do mesmo nestas condições,

- Os estudos recentes baseados em cálculos DFT para a previsão da estrutura de coordenação 3D do complexo ferrogálico formado e que indicam que este composto tem um espectro de absorção máxima na região do Visível – infravermelho próximo a cerca de 700 nm (S. Zaccaron, R. Ganzerla et al. 2013; Zaccaron, Ganzerla et al. 2013) e também com base em estudos anteriormente realizados (Senvaitiené, Beganskiené et al. 2005) e que nos dão informação acerca dos espectros de absorção de várias tintas ferrogálicas,
- Estudos anteriores relacionados com a aplicação de tecnologias multiespectrais e hiperespectrais a desenhos sobre papel/ cartão realizados com tinta (Baker 1985; Kammerer, Lettner et al. 2007) e em pintura de cavalete (Fischer and Kakoulli 2006),

foi possível estabelecer uma metodologia de análise com vista à optimização dos exames de superfície de forma a melhorar a visibilidade do desenho subjacente quando este apresenta fraca resposta através de exame reflectográfico (c.d.o. entre 900 e 1700 nm).

A metodologia de análise baseou-se assim na exposição das obras de arte à radiação infravermelha a baixo c.d.o. (mais próxima dos valores experimentais previstos na literatura) para a captura do desenho subjacente (contendo tinta ferrogálica). Para isto, procedeu-se ao acoplamento de duas diferentes classes de filtros de infravermelho a uma câmara modificada para fotografia de infravermelhos (sensível aproximadamente entre 730 e 1100 nm), nomeadamente:

- (1) filtros low-pass que bloqueiam 50% da radiação infravermelha a partir de 780 nm (X-Nite 780), 850 nm (X- Nite 850) ou 1000 nm (X-Nite 1000) até ao limite de detecção da câmara fotográfica;
- (2) filtros band-pass, que deixam passar a radiação entre dois c.d.o., nomeadamente entre 660 a 750 nm (X- Nite BPB58), 710 a 850 nm (X-Nite BPG58) e entre 835 to 935 nm (X-Nite BPR58).

A análise combinada dos exames de superfície das obras atribuídas à Oficina de Frei Carlos através de reflectografia de infravermelhos e fotografia de infravermelhos com os exames de ponto (M.O., SEM-EDS, μ -FTIR e μ -Raman) possibilitou individualizar três situações:

- g)** Nas obras onde o desenho subjacente foi executado a carvão (meio húmido), a reflectografia de infravermelhos revela melhores resultados, e portanto uma melhor captura do desenho comparativamente à fotografia de infravermelhos, tal como esperado. Este exame de superfície evidenciou assim algumas das características técnicas do desenho subjacente da obra atribuída a esta oficina de pintura (ver secção 6.1.1 sobre estilo e técnica);
- h)** O estudo material aponta para a utilização simultânea da tinta ferrogálica e do carvão em algumas obras, o que parece justificar o fato deste ser, ainda assim, visível no exame

reflectográfico. Neste ponto, a análise do desenho subjacente apenas através de R.I. poderia conduzir a uma resposta enganosa ao apontar para um desenho feito a carvão (visível na R.I.), quando os dados analíticos apontam para existência de ambos os materiais, o carvão e a tinta ferrogálica. A Figura 6-28 ilustra esta situação em particular, em que o desenho subjacente, contendo os dois materiais supracitados, é mais visível na R.I. do que na Fotografia de I.V., cuja gama espectral incidente (em c.d.o. compreendidos entre os 900 e os 1700 nm) apresenta a vantagem de conseguir atravessar camadas de pintura contendo pigmentos de elevado poder de absorção da radiação I.V., como é o caso da azurite que se encontra presente na veste do anjo representado na Figura atrás mencionada;

- i) Existem ainda outras obras em que o desenho subjacente contendo a tinta ferrogálica na sua composição (p.e. na representação da *Virgem dos Figos* e no *S. Brás*), a fotografia de infravermelhos revela melhores resultados na captura do desenho subjacente do que a reflectografia de infravermelhos, revelando um desenho bastante abundante e expressivo, similar àquele que caracteriza a mão do Mestre-pintor. Por outro lado, os testes realizados evidenciaram inclusivamente melhores resultados com o filtro *low-pass* de 780 nm (X-Nite 780) e com o filtro *band-pass* de 660 a 750 nm (X-Nite BPB58), provavelmente como consequência da absorção do material de desenho a c.d.o. mais baixos (ver Figura 6-29).

Apesar da ocorrência dominante das três situações acima descritas, os exames de superfície evidenciaram ainda algumas situações de difícil análise comparativa (tal como se verificou p.e. nas representações do *Bom Pastor* e da *Natividade*), possivelmente decorrentes de factores extrínsecos à natureza dos materiais utilizados para a execução do desenho subjacente, como p.e.:

- O estado de conservação das peças, em que a existência de lacunas, áreas intervencionadas ou de desgaste da camada cromática poderá interferir na leitura e análise do desenho subjacente;
- A absorção da radiação infravermelha pelos materiais constituintes das camadas pictóricas e a espessura das mesmas (diferentes materiais têm diferente resposta à radiação infravermelha e camadas mais espessas traduzem um maior obstáculo à passagem da radiação);
- As condições experimentais em que os exames de área foram realizados, uma vez que existem diversas variáveis que podem afetar a captação do desenho subjacente como p.e. variações térmicas (que podem afetar a eficácia dos equipamentos), a localização das peças em contexto museológico (e que levou frequentemente à adaptação dos meios técnicos para condições “não ideais”) e inclusivamente o factor humano.



Figura 6-28 – Análise do desenho subjacente na representação da *Anunciação* (datada 1523): **a)** fotografia à luz normal, **b)** fotografia de infravermelhos com filtro *low-pass* acoplado permitindo a incidência de radiação I.V. entre os 780 e 1100 nm e **c)** reflectografia de infravermelhos (c.d.o. compreendido entre 850 e 100 nm).

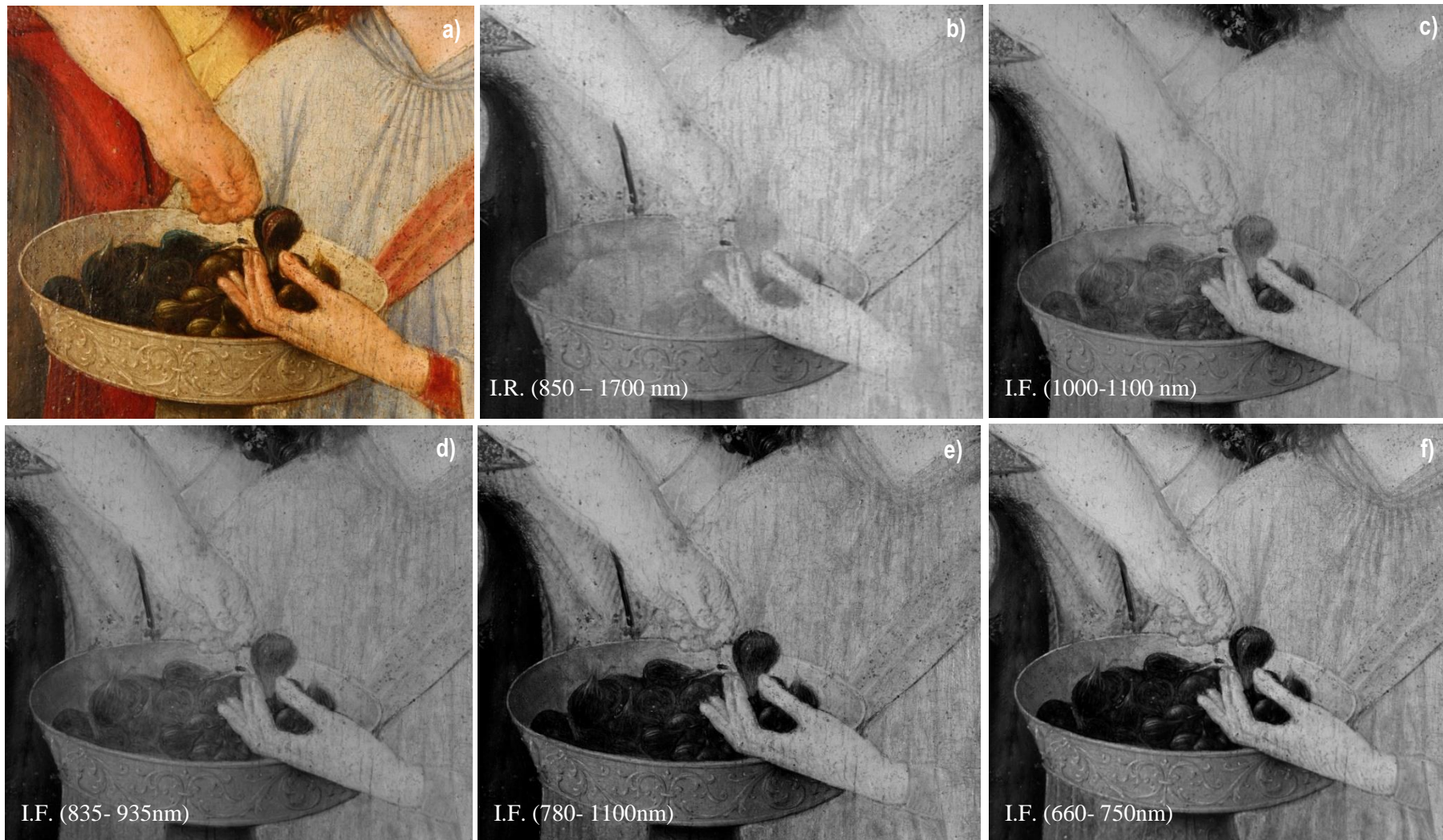


Figura 6-29 – Análise do desenho subjacente na representação da *Virgem dos Figs*: **a)** fotografia à luz normal, **b)** reflectografia de infravermelhos (850- 1700 nm) e fotografia de infravermelhos acoplada com: **c)** filtro *low-pass* X-Nite 1000, **d)** filtro *pass-band* X-Nite BPR58, **e)** filtro *low-pass* X-Nite 780 e **f)** filtro *pass-band* X-Nite BPB58.

Por outro lado, tem ainda de se ter em consideração de que quando o desenho é executado a carvão em meio húmido, as diferentes concentrações do pigmento preto em meio aglutinante podem ser variáveis e disso resultarem diferentes respostas na visibilidade do desenho à R.I.

Da mesma forma, se depreende que nos casos em que a análise química aponta para uma mistura do carvão com a tinta ou o reforço do desenho feito inicialmente a carvão com a tinta ferrogálica (segundo Cennini o desenho deveria ser feito a carvão e depois “apagado” com as penas da própria pena e posteriormente todo “repassado” a tinta (Cennini 1936)), possam originar “situações intermédias” de captura do desenho decorrentes possivelmente da proporção tinta ferrogálica: carvão em mistura ou da permanência do desenho a carvão antes de este ser repassado a tinta ferrogálica.

Assim, pode-se concluir que na análise do desenho subjacente da obra atribuída à oficina de Frei Carlos a R.I. e a Fotografia de I.V. proporcionam informações complementares. Isto é, apesar da reflectografia de infravermelhos possibilitar uma melhor captura do desenho subjacente feito a carvão, por vezes é necessária uma re-análise da obra usando c.d.o. mais baixos (se possível entre os 650-750 nm) para a captura de desenho executado a tinta ferrogálica. No entanto, apenas o estudo material possibilitou chegar a tais conclusões, onde a identificação da tinta ferrogálica na obra atribuída a esta oficina possibilitou desvendar e aliar a esta a causa da hereterogeidade da obra transmitida pela análise do desenho subjacente.

Assim, da análise dos dois exames de superfície que utilizam a radiação infravermelha (R.I. e F.I.V.) foi inclusivamente possível constatar que, em alguns dos grandes painéis (como p.e. na *Ascensão de Cristo* e na *Assunção da Virgem*), embora o desenho pareça menos abundante comparativamente às peças analisadas na secção 6.1.1, verificou-se que este apresenta características idênticas àquelas atribuídas à mão do Mestre de oficina (ver exemplo da Figura 6-29).

Esta análise possibilitou inclusivamente evidenciar a existência de inscrições na representação da *Assunção da Virgem* (Figura 6-30), as quais poderão estar relacionadas com indicações de cor (geralmente ao nível das camadas de pre-modelação ou modelação da cor) ou de posicionamento das figuras (Warêgne-Reyes, Coenen et al. 1984; Friso Lammertse 2011). A presença destas inscrições constitui, assim, uma prova científica da existência de uma oficina de pintura, sendo a transmissão e a delegação de tarefas e/ou organização do trabalho comuns em prática oficial.

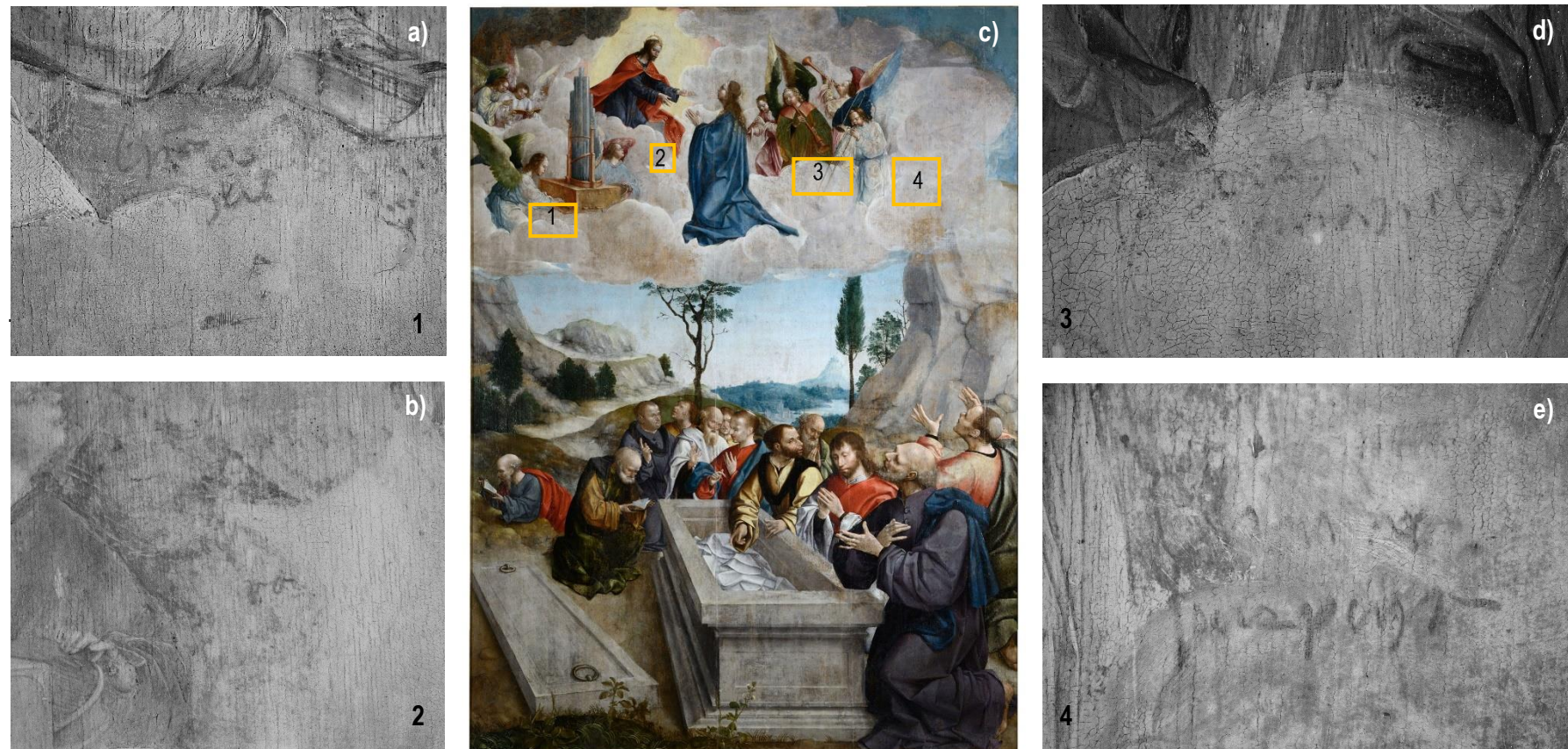


Figura 6-30 – Inscrições detetadas representação da *Assunção da Virgem* onde **a)**, **b)**, **d)** e **e)** correspondem às inscrições reveladas através de Fotografia de I.V. (c.d.o. entre 780 e 1100 nm) e **c)** corresponde à fotografia à luz normal com indicação da localização das inscrições (algarismos numéricos entre 1 a 4).

6.2 Considerações finais sobre o estudo do desenho subjacente

A análise do desenho subjacente, através de exame reflectográfico, da obra atribuída à Oficina de Frei Carlos permitiu evidenciar características estilísticas e técnicas aliadas à mão deste Mestre-Pintor. Um meio fluído, provavelmente a pena e/ou pincel parece ter sido utilizado na execução de um desenho bastante abundante e expressivo, cuja forma de elaboração criativa indicia também possíveis influências de um meio artístico tipicamente Flamengo.

Esta análise permitiu inclusivamente verificar algumas características técnicas evidenciam um trabalho meticulosamente organizado em núcleo oficial, demarcado p.e. pela presença de áreas de reserva para a construção das figuras principais, pelo recurso a modelos pré-padronizados (modelos de brocado aplicados através da técnica de estresido) e pela utilização de inscrições (possivelmente indicações de cor). Recorrendo a esta técnica de examinação foi ainda possível detetar a presença de um escudo eclesiástico, cuja representação evidencia a ligação deste Mestre-Pintor com a ordem hieronimita, para a qual produziu a maior parte da sua obra.

O estudo material do desenho subjacente contribuiu para a resolução de uma das questões principais colocadas no âmbito da História de Arte e que diz respeito à heterogeneidade da obra atribuída à oficina de Frei Carlos, transmitida pela análise do desenho subjacente (ver tabela 6-II no final desta secção). Se por um lado, um desenho bastante abundante e expressivo (tipo II) parece definir a mão do Mestre-Pintor, um outro tipo de desenho, fino e de contorno (tipo I), parece introduzir características heterogêneas à obra atribuída a esta oficina de pintura.

Combinando os resultados obtidos através de exames de área, nomeadamente a fotografia e reflectografia de infravermelhos, com exames de ponto, através de técnicas microanalíticas de análise química elementar e estrutural foi possível estabelecer novas hipóteses. As análises laboratoriais apontam para a utilização de diferentes materiais na execução do desenho subjacente, nomeadamente a tinta ferrogálica e/ou o carvão, cuja resposta à radiação infravermelha deverá estar relacionada com a natureza dos mesmos e não com diferenças técnicas, como tinha sido anteriormente proposto (ver tabela 6-II). A análise do desenho subjacente através de técnicas espectroscópicas possibilitou ainda avançar uma nova hipótese: a presença de sulfato de cálcio poderá ser um indicador da presença da tinta ferrogálica. Por outro lado, foi possível concluir que utilizando c.d.o. mais baixos se consegue uma melhor resposta ao nível do desenho subjacente executado com tinta ferrogálica, e foi por este meio possível concluir que o desenho era mais abundante e expressivo do que a R.I. revelava, similar àquele que caracteriza a mão do Mestre-pintor.

Tabela 6-II- Resumo: o desenho subjacente na obra atribuída à oficina de Frei Carlos e ao seu seguidor.

Nome da obra/ Nº inventário	Datação	Proveniência	Natureza do suporte/ grupo ⁶	Tipologia das preparações ⁷ (composição/ tipo)	Estilo ⁸	Desenho subjacente		
						Melhor resposta à radiação - exames de área ⁹	Técnica ¹⁰	Material ¹¹
<i>Anunciação/</i> MNAA 677 pint	Datada 1523	Mosteiro de Santa Maria do Espinheiro	Carvalho	Calcite/ P1	FC	R.I. + F.I.V	ML: meio húmido	C + TF
						R.I.	T: estresido (brocado)	C
						RX	Ponta metálica (DI)	---
<i>Casamento Místico de Santa Catarina/</i> MNAA 54pint	1ª metade do Século XVI	Mosteiro de Santa Maria do Espinheiro?	Carvalho/ S1	Calcite/ P1	FC	R.I.	ML: meio húmido	C
<i>Três Santas/</i> MNAA 174pint	1ª metade do Século XVI	Mosteiro de Santa Maria do Espinheiro?	Carvalho/ S1	Calcite/ P1	FC	R.I.	ML: meio húmido	C
<i>S. Francisco recebendo os estigmas/</i> MNAA 276pint	c.1520- 1530	Convento dos Lóios (São Bento de Xabregas?)	Carvalho/ S2	Calcite Branco de chumbo/ P2	FC + ML?	R.I.	ML: meio húmido e meio seco	C
<i>Santo António e o Menino/</i> MNAA 64pint	c.1520- 1530	Convento dos Lóios (São Bento de Xabregas?)	Carvalho/ S2	Calcite/ P1	FC	R.I.	ML: meio húmido	C
						RX	Ponta metálica (DI)	---
<i>S. Sebastião e S. Vicente/</i> MNAA 100pint	c.1530- 1540?	Mosteiro de São Vicente de Fora (Lisboa)	Castanho/ S3	Calcite/ P3	Seguidor de FC	R.I.	ML: meio húmido T: estresido (brocado)	C
<i>Virgem com o menino e um anjo /</i> MNAA 58pint	c.1530- 1540?	Mosteiro de São Vicente de Fora (Lisboa)	Castanho/ S3	Calcite/ P3	Seguidor de FC	R.I.	ML: meio húmido T: estresido (brocado)	C

⁶ **S1** - 2 predelas com suportes de madeira de carvalho oriunda da região do Báltico, formato e dimensões gerais e parcelares similares, mesmo sistema de ensablagem (colagem), 1 tábuca comum; **S2** - estes painéis constituem um par e apresentam suportes de natureza e estrutura similares (inclusivamente sistema de ensablagem similar, com furo e cavilha, cujos elementos, em nº igual, se encontram também distribuídos de forma idêntica); **S3** - obras recentemente atribuídas a um seguidor de Frei Carlos, os suportes são de madeira de castanho e apresentam estrutura similar, inclusivamente sistemas de ensablagem similares, e diferentes do restante conjunto em análise.

⁷ **P1** – calcite aglutinada a óleo (possivelmente de papoila) e proteína (possivelmente cola, da encolagem); **P2** – Uma das últimas aplicações do estrato preparatório, ou mesmo a última demão, tem pequenas adições de pigmento branco de chumbo; **P3** – Calcite aglutinada a óleo de linho.

⁸ Características do desenho comuns a: **FC** - oficina de Frei Carlos, **seguidor de FC** - seguidor de Frei Carlos, **ML** - Mestre da Lourinhã

⁹ **R.I.** - melhor resposta com reflectografia de infravermelhos; **F.I.V** - melhor resposta com fotografia de infravermelhos; **R.I. + F.I.V.** - combinação de R.I. com F.I.V.; **< R.I.** - fraca resposta com R.I.; **RX** - desenho inciso (ponta metálica) detectado através de radiografia de raios X.

¹⁰ **ML**- desenho à mão levantada; **T** - processo de transferência do desenho; **DI** - desenho inciso (ponta metálica)

¹¹ **C**- desenho a carvão; **C+CF** - desenho em meio húmido, feito a tinta ferrogálica e carvão (mistura de ambos ou sobreposição); **CF** - Desenho a tinta ferrogálica (com vestígios de partículas de carvão)

Tabela 6-II (continuação)

Nome da obra/ Nº inventário	Datação	Proveniência	Natureza do suporte/ grupo ¹²	Tipologia das preparações ¹³ (composição/ tipo)	Desenho subjacente			
					Estilo ¹⁴	Melhor resposta à radiação - exames de área ¹⁵	Técnica ¹⁶	Material ¹⁷
<i>Aparição de Cristo à Virgem /</i> MNAA 2 pint	Datada 1529	Mosteiro de Santa Maria do Espinheiro	Carvalho	Gesso/ P4	FC	< R.I.	ML: Meio húmido	C + TF
						RX	Ponta metálica (DI)	---
<i>Verónica /</i> MNAA 51pint	1ª metade do Século XVI	Mosteiro de Santa Maria do Espinheiro	Carvalho	Gesso/ P4	FC	R.I.	ML: Meio húmido T: estresido (brocado)	C
<i>Profissão de Santa Paula /</i> MNAA 85pint	1ª metade do Século XVI	Mosteiro de Santa Maria do Espinheiro?	Carvalho	Gesso/ P4	FC	R.I.	ML: Meio húmido	C
						RX	Ponta metálica (DI)	---
<i>Assunção da Virgem /</i> MNAA 82pint	c.1520-1530	Mosteiro de Santa Maria do Espinheiro	Carvalho/ S4	Gesso/ P4	FC + C	F.I.V	ML: Meio húmido	C + TF
<i>Ascensão de Cristo /</i> MNAA 83pint	1ª metade do Século XVI	Mosteiro de Santa Maria do Espinheiro	Carvalho/ S4	Gesso/ P5	FC	F.I.V	ML: Meio húmido	C + TF
						R.I.	T: estresido (brocado)	C
<i>Ecce Homo /</i> MNAA 2184pint	c.1530	Proveniências desconhecidas	Carvalho	Gesso/ P6	FC	R.I.	ML: Meio húmido	C
<i>S. Brás /</i> ME1523	c.1520- 1530	Mosteiro de Santa Maria do Espinheiro?	Carvalho	Gesso/ P4	FC	< R.I.	ML: Meio húmido	C + TF
						< R.I.	T: estresido (brocado)	C

¹² **S4** - suportes de madeira de carvalho oriunda da região do Báltico, formato e dimensões gerais e parcelares similares, mesmo sistema de ensablagem, dedignadamente sistema de furo e cavilha, cujos elementos, em nº igual, se encontram também distribuídos de forma idêntica nos painéis representando a *Assunção da Virgem* e a *Ascensão de Cristo*.

¹³ **P4** - Preparações à base de gesso (gesso e anidrite) aglutinados a óleo (possivelmente de papoila) e proteína (possivelmente cola, da encolagem); **P5** – Anidrite aglutinada a óleo e proteína; **P6** – Gesso aglutinado a óleo (?) e proteína (?)

¹⁴ Características do desenho comuns a: **FC** - oficina de Frei Carlos, **C** - painel cuja análise do desenho subjacente permitiu detectar um trabalho de carácter oficial - inscrições, possivelmente indicações de cor.

¹⁵ **R.I.** - melhor resposta com reflectografia de infravermelhos; **F.I.V** - melhor resposta com fotografia de infravermelhos; **R.I. + F.I.V.** - combinação de R.I. com F.I.V.; **< R.I.** - fraca resposta com R.I.; **RX** - desenho inciso (ponta metálica) detectado através de radiografia de raios X.

¹⁶ **ML**- desenho à mão levantada; **T** - processo de transferência do desenho; **DI** - desenho inciso (ponta metálica)

¹⁷ **C**- desenho a carvão; **C+CF** - desenho em meio húmido, feito a tinta ferrogálica e carvão (mistura de ambos ou sobreposição); **CF** - Desenho a tinta ferrogálica (com vestígios de partículas de carvão)

Tabela 6-II (continuação)

Nome da obra/ Nº inventário	Datação	Proveniência	Natureza do suporte/ grupo	Tipologia das preparações ¹⁸ (composição/ tipo)	Desenho subjacente			
					Estilo ¹⁹	Melhor resposta à radiação - exames de área ²⁰	Técnica ²¹	Material ²²
<i>S. Cristóvão/ ME1524</i>	1ª metade do Século XVI	Mosteiro de Santa Maria do Espinheiro?	Carvalho	Gesso/ P4	FC + ML?	< R.I.	ML	---
<i>Natividade/ ME1525</i>	c.1520-1525	Mosteiro de Santa Maria do Espinheiro	Carvalho	Gesso/ P4	FC	< R.I.	ML: meio húmido	C + TF
						R.I.	ML: meio seco	C
<i>Lamentação/ MNAA 74pint</i>	c.1530	Mosteiro de Santa Maria do Espinheiro	Carvalho	Gesso/ P4	FC	R.I.	ML: meio húmido T: estresido (brocado)	C
						F.I.V.	ML: meio húmido	C + TF
<i>Bom Pastor / MNAA 1pint</i>	c.1520-1525	Mosteiro de Santa Maria do Espinheiro	Carvalho	Gesso/ P4	FC	R.I.	ML: meio húmido T: estresido (brocado)	C
						RX	Ponta metálica (DI)	---
<i>Ressurreição / MNAA 73pint</i>	c.1520-1530	Mosteiro de Santa Maria do Espinheiro	Carvalho	Gesso/ P4	FC	R.I. + F.I.V.	ML: meio húmido	C + TF
<i>Virgem dos Figos com Cristo Abençoado no verso / MNAA 1179pint</i>	c. 1525	Mosteiro de Santa Maria de Belém	Carvalho	Gesso/ P7	FC	F.I.V.	ML: meio húmido	C + TF (>TF)
<i>Tríptico do Calvário / MNAA 2173pint</i>	c.1520-1530	Quinta da Palmeira, Seixal	Carvalho	Gesso/ P4	FC + Seguidor FC	R.I.	ML: meio húmido	C
						RX	Ponta metálica (DI)	---

¹⁸ **P4** – Preparações à base de gesso (gesso e anidrite) aglutinados a óleo (possivelmente de papoila) e proteína (possivelmente cola, da encolagem); **P7** – Tipologia gesso *sottile* sobre gesso *grasso*

¹⁹ Características do desenho comuns a: **FC** - oficina de Frei Carlos, **seguidor de FC** - seguidor de Frei Carlos

²⁰ **R.I.** - melhor resposta com reflectografia de infravermelhos; **F.I.V.** - melhor resposta com fotografia de infravermelhos; **R.I. + F.I.V.** - combinação de R.I. com F.I.V.; **< R.I.** - fraca resposta com R.I.; **RX** - desenho inciso (ponta metálica) detectado através de radigrafia de raios X.

²¹ **ML**- desenho à mão levantada; **T** - processo de transferência do desenho; **DI** - desenho inciso (ponta metálica)

²² **C**- desenho a carvão; **C+CF** - desenho em meio húmido, feito a tinta ferrogálica e carvão (mistura de ambos ou sobreposição); **CF** - Desenho a tinta ferrogálica (com vestígios de partículas de carvão)

6.3 Referências bibliográficas

- Aceto, M., A. Agostino, et al. (2008). "The Vercelli Gospels laid open: an investigation into the inks used to write the oldest Gospels in Latin." *X-Ray Spectrometry* **37**(4): 286-292.
- Baker, C. A. (1985). A comparison of drawing inks using ultraviolet and infrared light examination techniques. in *Application of science in examination of works of art: proceedings of the seminar, September 7-9, 1983*, Museum of Fine Arts.
- Bicchieri, M., M. Monti, et al. (2011). "Non-destructive spectroscopic characterization of parchment documents." *Vibrational Spectroscopy* **55**(2): 267-272.
- Bicchieri, M., M. Monti, et al. (2008a). "All that is iron-ink is not always iron-gall!" *Journal of Raman Spectroscopy* **39**(8): 1074-1078.
- Bicchieri, M., M. Monti, et al. (2008b). Inside the parchment. in *9th International Conference on NDT of Art, Jerusalem Israel*.
- Bomford, D., R. Billinge, et al. (2002). Art in the Making - Underdrawings in Renaissance Paintings London, National Gallery London
- Brown, K. L. and R. J. H. Clark (2004). "The Lindisfarne Gospels and two other 8th century Anglo-Saxon/Insular manuscripts: pigment identification by Raman microscopy." *Journal of Raman Spectroscopy* **35**(1): 4-12.
- Caetano, J. O. (1998). O melhor oficial de pintura que naquele tempo havia. in *O Tempo De Vasco Da Gama Lisboa, CNCDP-Expo 98*: 333 –345.
- Caetano, J. O. (2007). Normas de Inventário. Artes Plásticas e Artes Decorativas. Pintura. Lisboa, IMC.
- Caetano, J. O. (2011). Mestres Luso-Flamengos em Évora – A pintura e o desenho. in *Primitivos Portugueses 1450-1550 – O Século de Nuno Gonçalves Lisboa*: 276-293.
- Camera, D. L. (2004). "An Investigation into the Prevalence & Chemistry of Crystal Formations on the Surface of Iron Gall Ink: The Preliminary Results." *Book & Paper Group*(23): 75-86.
- Campbell, L. (1998). The fifteenth century Netherlandish paintings. National Gallery Catalogues. N. Gallery. London, National Gallery company: 30.
- Candeias, A., Piorro, L., Valadas, S., Dias, C. and Mirão, J. (2011). Não há de encoberto que não venha a ser descoberto, nem de oculto que não venha a ser revelado. Considerações sobre a técnica de reflectografia de infravermelhos. in *Primitivos Portugueses 1450-1550 – O Século de Nuno Gonçalves Lisboa*: 294-298.
- Carvalho, J. A. S. (1988-1993). Pintura luso-flamenga em Évora no início do século XVI. O Mestre da Lamentação da Oficina do Espinheiro. in *A Cidade de Évora*. Évora, Câmara Municipal de Évora: 75-104.
- Carvalho, J. A. S. (1996). S. Martinho, S. Vicente e S. Sebastião. in *A colecção de pintura do Museu de Alberto Sampaio - Séculos XV-XVIII Lisboa, Instituto Português de Museus*: 38-39.

Carvalho, J. A. S. (1998a). Frei Carlos e o outro. Proposições sobre a pintura da Oficina do Espinheiro. Do Mundo Antigo aos Novos Mundos. Humanismo, Classicismo e notícias dos Descobrimentos em Évora 1516-1624. Lisboa, Comissão Nacional para as Comemorações dos Descobrimentos Portugueses.

Carvalho, J. A. S. (1998b). Profissão de Santa Paula. *in Do mundo antigo aos novos mundos: humanismo, classicismo e notícias dos descobrimentos em Évora (1516-1624) (Catálogo de exposição)* Lisboa, Comissão Nacional para as Comemorações dos Descobrimentos Portugueses (CNCDP): 330-331.

Carvalho, J. A. S. (2011). Dois Mestres Luso-Flamengos: Mestre da Lourinhã e Frei Carlos. *in Primitivos Portugueses 1450-1550 – O Século de Nuno Gonçalves* Lisboa: 156-173.

Carvalho, J. A. S. (2013). O S. Vicente de Frei Carlos - estudo comparativo. *in Frei Carlos da América - Investigação e Crítica* Lisboa, DGPC: 40-55.

Casimiro, L. A. (2004). A anunciação do Senhor na pintura quinhentista portuguesa (1500-1550) : análise geométrica, iconográfica e significado iconológico. Faculdade de Letras Porto, Universidade do Porto. Tese de Doutoramento.

Cennini, C. d. A. (1936). The craftsman's handbook (Il libro dell'arte) *in*, Yale University Press.

Cennini, C. d. A. (1954). The Craftsman's Handbook: "Il Libro dell' Arte" New York, Dover Publications Inc.

Chiavari, G., S. Montalbani, et al. (2007). "Application of analytical pyrolysis for the characterisation of old inks." *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* **80**(2): 400-405.

Couto, J. (1943). A pintura flamenga em Évora no século XVI. Variedade de estilos e de técnicas na obra atribuída a Frei Carlos. *in Cidade de Évora*. Évora, Câmara Municipal de Évora.

Creagh, D., A. Lee, et al. (2009). "Recent and future developments in the use of radiation for the study of objects of cultural heritage significance." *Radiation Physics and Chemistry* **78**(6): 367-374.

D. Bomford, R. Billinge, et al. (2002). Art in the Making - Underdrawings in Renaissance Paintings London, National Gallery London

Derrick, M. R., D. Stulik, et al. (2000). Infrared spectroscopy in conservation science, Getty Publications.

Espadaler, I., M. Sistach, et al. (1995). Organic and inorganic components of manuscript inks. *in Anales de Quimica*, Barcelona, Spain, Springer-Verlag Iberica, c1996-c1997.

Ferrer, N. and M. C. Sistach (2005). "Characterisation by FTIR spectroscopy of ink components in ancient manuscripts." *Restaurator* **26**(2): 105-117.

Figueiredo, J. d. (1924). Pintura Primitiva Portuguesa - Frey Carlos. *in Lusitania* Lisboa. 1: 39-43.

Finaldi, G. and C. Garrido (2006). El trazo oculto. Dibujos subyacentes en pinturas de los siglos XV y XVI Madrid Museo Nacional del Prado.

Fischer, C. and I. Kakoulli (2006). "Multispectral and hyperspectral imaging technologies in conservation: current research and potential applications." *Studies in Conservation* **51**(Supplement-2): 3-16.

- Freire, L. (1922). Frey Carlos. in *Terra Portuguesa*. Lisboa: 161-165.
- Friso Lammertse, A. W., Margreet Wolters (2011). In search of the right colour: colour notations in a late sixteenth-century Dutch painting. in *Studying Old Master Paintings. Technology and Practice. The National Gallery Technical Bulletin 30th Anniversary Conference Postprints*, London, Archetype publications, National Gallery.
- G. Verri, S. T., C. Higgitt (2010). Inks and Washes. in *Italian Renaissance Drawings: Technical Examination and Analysis*, Archetype Publications, The British Museum.
- Goltz, D. M. (2012). "A Review of Instrumental Approaches for Studying Historical Inks." *Analytical Letters* **45**(4): 314-329.
- Hahn, O., W. Malzer, et al. (2004). "Characterization of iron-gall inks in historical manuscripts and music compositions using x-ray fluorescence spectrometry." *X-Ray Spectrometry* **33**(4): 234-239.
- J. Dunkerton and A. Roy (1986). The technique and restoration of Cima's "The Incredulity of S. Thomas". in *National Gallery Technical Bulletin*. London, Order of the Trustees. 10: 4-27.
- Kammerer, P., M. Lettner, et al. (2007). "Identification of drawing tools by classification of textural and boundary features of strokes." *Pattern Recognition Letters* **28**(6): 710-718.
- Kolar, J., A. Štolfa, et al. (2006). "Historical iron gall ink containing documents — Properties affecting their condition." *Analytica Chimica Acta* **555**(1): 167-174.
- Lee, A. S., P. J. Mahon, et al. (2006). "Raman analysis of iron gall inks on parchment." *Vibrational Spectroscopy* **41**(2): 170-175.
- Lee, A. S., V. Otieno-Alego, et al. (2008). "Identification of iron-gall inks with near-infrared Raman microspectroscopy." *Journal of Raman Spectroscopy* **39**(8): 1079-1084.
- M. Spring, M. S. Daniilia, et al. (2009). Underdrawing, ground/ priming layers. in *Scientific Examination for the Investigation of Paintings: A Handbook for Conservator-Restorers* Florence, Centro Di.
- Maitland, C. (2009). "Where archival and fine art conservation meet: Applying iron gall ink antioxidants and deacidification treatments to corrosive copper watercolors." *The Book and Paper Group Annual* **28**: 37-45.
- Melo, H. P., A. J. Cruz, et al. (2014). "Problems of Analysis by FTIR of Calcium Sulphate-Based Preparatory Layers: The Case of a Group of 16th-Century Portuguese Paintings." *Archaeometry* **56**(3): 513-526.
- Mohammed-Ziegler, I. and F. Billes (2002). "Vibrational spectroscopic calculations on pyrogallol and gallic acid." *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM* **618**(3): 259-265.
- Paul Philippot, C. P.-d. I. (1983). Apport des examens technologiques à l'histoire de la peinture. in *Revue de L'art*. Paris, Editions du CNRS: 15-34.
- R. Billinge, L. C., J. Dunkerton, S. Foister, J. Kirby, J. Pilc, A. Roy, M. Spring and R. White (1997). Methods and Materials of Northern European Painting in the National Gallery, 1400–1550. in *National Gallery Technical Bulletin*. London, National Gallery Publications Limited. 18: 6-55.

Rodrigues, D. (1995). A Pintura do Período Manuelino. in *História da Arte Portuguesa* (Dir. Paulo Pereira) Lisboa, Círculo de Leitores. II: 227-230.

Rouchon, V., H. Badet, et al. (2012). "Raman and FTIR spectroscopy applied to the conservation report of paleontological collections: identification of Raman and FTIR signatures of several iron sulfate species such as ferrinatriite and sideronatriite." *Journal of Raman Spectroscopy* **43**(9): 1265-1274.

S. Zaccaron, R. Ganzerla, et al. (2013). "Iron complexes with gallic acid: a computational study on coordination compounds of interest for the preservation of cultural heritage." *Journal of coordination chemistry* **66**(10): 1709-1719.

Santos, L. R. (1940). Frei Carlos. Grande enciclopédia Portuguesa e Brasileira. s. d. Editorial Enciclopédia. Lisboa, Bertrand (irmãos), Lda. separata do volume V: 6-15.

Senvaitiene, J. (2006). "Analytical identification of historical writing inks-A new methodological approach." *Lithuanian Journal of Physics and Technical Sciences* **46**: 109-115.

Senvaitienė, J., A. Beganskienė, et al. (2005). "Characterization of historical writing inks by different analytical techniques." *Chemija* **16**(3-4): 34-38.

Serrão, V. (1992). Frei Carlos in *No Tempo das Feitorias. A Arte Portuguesa na época dos Descobrimentos (Catálogo de exposição)* Lisboa, Secretaria de Estado da Cultura, Instituto Português de Museus. II: 92-98.

Smith, R. C. (1968). *The art of Portugal 1500-1800* New York, Meredith Press.

Sonkes, M. (1970). "Le dessin sous-jacent chez les Primitifs flamands." *Bulletin de l'institut royal du patrimoine artistique* **12**: 195-225.

Tamarit, P. I. (2006). El conocimiento del soporte y del dibujo subyacente por medio de la radiografía y reflectografía de infrarrojo in *Los retablos: Técnicas, materiales y procedimientos* España.

Ursescu, M., T. Malutan, et al. (2009). "Iron gall inks influence on papers' thermal degradation. FTIR spectroscopy applications." *Eur J Sci Theol* **5**(3): 71-84.

Valadas, S., Cardoso, A. et al. (2013). A Pintura Flamenga em Évora no século XVI – novas perspectivas sobre a obra atribuída a Frei Carlos. in *As preparações na pintura Portuguesa-séculos XV e XVI: Actas do colóquio internacional*. Faculdade de Letras da Universidade de Lisboa. PPP séculos XV e XVI: 115-122.

Valadas, S., R. Freire, et al. (2015). "New insight on the underdrawing of 16th Flemish-Portuguese easel paintings by combined surface analysis and microanalytical techniques." *submitted to Micron*.

Vandenabeele, P. and L. Moens (2004). *Pigment identification in illuminated manuscripts*, Elsevier: Amsterdam. **635**.

Warêgne-Reyes, C., H. Coenen, et al. (1984). "Le Triptyque des saintes Agathe et Apolline de Turnhout. Approche iconographique et historique. Examen technologique et traitement." *Bulletin Institut Royal du Patrimoine Artistique/Koninklijk Instituut voor het Kunstpatrimonium* **20**: 43-69.

Y. Liu, A. Wang, et al. (2009). Raman, MIR and NIR spectroscopic study of calcium sulfates; gypsum, bassanite, and anhydrite *in Lunar and Planetary Science Conference*, Texas.

Zaccaron, S., R. Ganzerla, et al. (2013). "DFT calculations using periodic boundary conditions on an iron gall 3D coordination polymer of interest for cultural heritage conservation." *Sciences at Ca'Foscari*(1| 2013).

Capítulo IV – Resultados e discussão

4. Suportes

5. Preparações

6. O desenho subjacente

7. Isolamento e imprimadura

8. A paleta cromática e a sua utilização na obra atribuída à oficina de Frei Carlos

9. Sobre a atribuição de algumas obras à oficina de Frei Carlos

Capítulo IV: Isolamento e imprimadura.....219

7. Isolamento e imprimadura

7.1 Análise do isolamento e da imprimadura.....221

 7.1.1 Isolamento e imprimadura: detecção e caracterização.....222

 7.1.2 A imprimadura: extensão da sua aplicação230

7.2 Considerações finais sobre o isolamento e imprimadura.....244

7.3 Referências bibliográficas.....251

7. Isolamento e imprimadura

7.1 Análise do Isolamento e da imprimadura

A imprimadura ou *imprimitura* ou camada de impressão (Cruz 2006), no contexto da obra atribuída a uma oficina de pintura, ao fazer parte integrante da técnica de pintura, poderá reflectir influências técnicas de um determinado período cronológico, de uma escola ou oficina de pintura e/ou até mesmo poderá traduzir uma mudança ou adaptação das práticas de pintura a um novo contexto.

Esta temática tem sido alvo de discussão para os mais entendidos na matéria, sobretudo ao nível da designação aliada à função que estrato representa na pintura Flamenga dos Séculos XV e XVI (Ferreira, Morrison et al. 2006; Vandivere 2010). As dificuldades prendem-se sobretudo com a detecção e caracterização deste estrato na pintura, sendo frequente nesta época a existência de uma camada de tonalidade branca, muito fina, à base de branco de chumbo, por vezes com pequenas adições de pigmentos coloridos, aplicada diretamente sobre a preparação ou sobre o desenho preparatório, sendo apenas possível de detetar através da análise por técnicas complementares de microanálise de elevada resolução e sensibilidade. Acrescente-se ainda o facto da aplicação desta camada sobre o estrato preparatório nem sempre ser regular (por vezes era aplicada só em determinadas áreas/ cores) (Billinge, Campbell et al. 1997).

Assim, para a detecção destes estratos e a compreensão da sua função no presente estudo, procedeu-se à análise dos cortes estratigráficos através de microscopia ótica sob luz visível e radiação UV, esta última particularmente útil na visualização de estratos ricos em aglutinante. A sua caracterização química e estrutural foi efetuada através da combinação de técnicas micro-analíticas complementares como a análise *in-situ* EDXRF e exames laboratoriais baseados em técnicas microscópicas como μ -FTIR, SEM-EDS e μ -Raman. Aspetos ligados à técnica de aplicação destes estratos e à extensão que ocupam relativamente à superfície pictórica, tendo em conta que poderiam ser aplicados localmente, sob determinadas cores ou motivos, foram estudados por observação da superfície pictórica sob luz incidente, com o auxílio, de exame radiográfico.

Atendendo à oportunidade de explorar esta temática através de exames de área e de técnicas de microanálise de alta tecnologia, a investigação centrou-se nas seguintes questões aliadas ao contexto histórico-artístico da obra em análise:

- Existe imprimadura? E se existe qual é a sua composição, como é aplicada e qual a sua função?

- E ao existir, a sua composição e características técnicas são transversais a toda a obra em análise? Ou, pelo contrário, indicarão mudanças/ adaptações técnicas na obra atribuída a este Mestre-pintor?

- Por outro lado, ao existir, poderá também aqui refletir a influência da técnica Flamenga na obra atribuída a esta oficina de pintura?

7.1.1 Isolamento e imprimadura: deteção e caracterização

Tal como já foi referido anteriormente, a imprimadura, tem levantado alguma discussão entre os vários autores que mais se têm debruçado sobre o assunto, fundamentalmente devido ao seu carácter multifuncional, resultando disso, diferentes designações de acordo com a função desempenhada (Vandivere 2010).

Assim, tendo em conta a época de execução das obras e de forma a simplificar a exposição dos resultados experimentais, considerou-se a imprimadura, uma camada fina, de cor clara, geralmente branca, constituída à base de branco de chumbo, aplicada sobre o desenho ou sobre a preparação (era também comum a adição de pequenas porções de outros pigmentos, o que originaria uma imprimatura ligeiramente colorida e afetaria a cor das camadas que lhe sobrepõem). As funções da imprimatura consistiam em isolar as camadas da preparação, que de outra forma iriam absorver o óleo das camadas pictóricas, em fixar o desenho subjacente e em obter determinados efeitos óticos, modificando ligeiramente a cor da preparação, conferindo uma maior luminosidade aos estratos de cor (Verougstraete-Marcq 1987; Campbell 1998a).

Com algumas funcionalidades idênticas às da imprimatura, era por vezes aplicado um material oleoso sem adição de pigmento sobre a preparação e/ou desenho subjacente, formando uma interface entre a preparação e as camadas pictóricas a que comumente se designa de isolamento. A aplicação deste material sobre a preparação evita a absorção dos aglutinantes dos estratos pictóricos pelos estratos preparatórios porosos. Simultaneamente, ao ser aplicada sobre o desenho proporciona a sua fixação, impedindo o arrastamento das partículas do material de desenho aquando da aplicação da imprimadura ou das camadas cromáticas.

Tendo como ponto de referência as características supracitadas, a caracterização destes estratos consistiu, numa primeira fase, na observação dos cortes estratigráficos ao microscópio ótico, e na sistematização da informação relacionada com as suas características morfológicas e estruturais.

A tabela 7-1 exemplifica os resultados obtidos nesta análise, evidenciando as potencialidades deste exame microscópico na discriminação das várias camadas de pintura e conseqüentemente da sua sucessão estratigráfica, a qual se encontra intimamente ligada às práticas de pintura.

Assim, os resultados obtidos através desta técnica microscópica apontam para a seguinte tipologia estratigráfica: a preparação é aplicada sobre o suporte de madeira e finalizada pela aplicação de uma camada de isolamento¹ sobre o qual é executado o desenho subjacente, e sobre este parece ter sido aplicada uma camada de imprimadura.

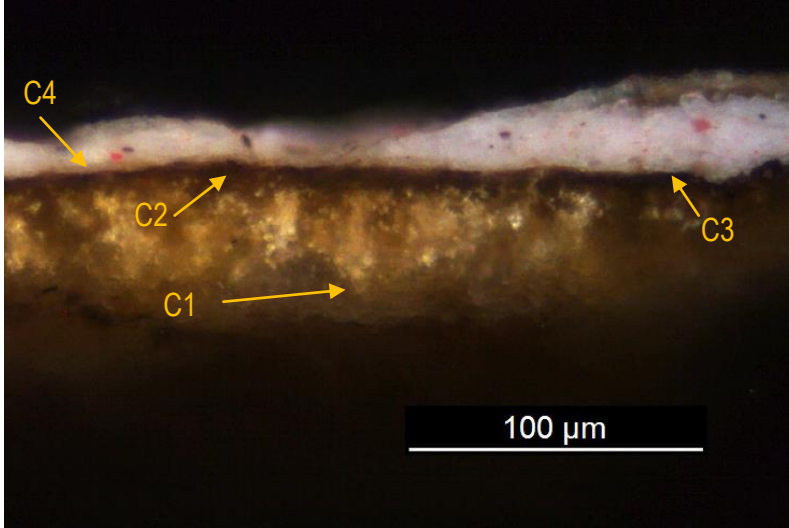
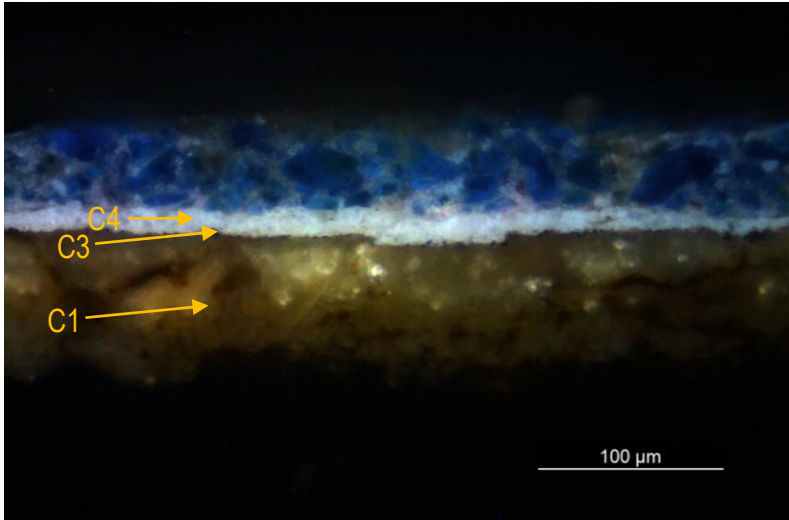
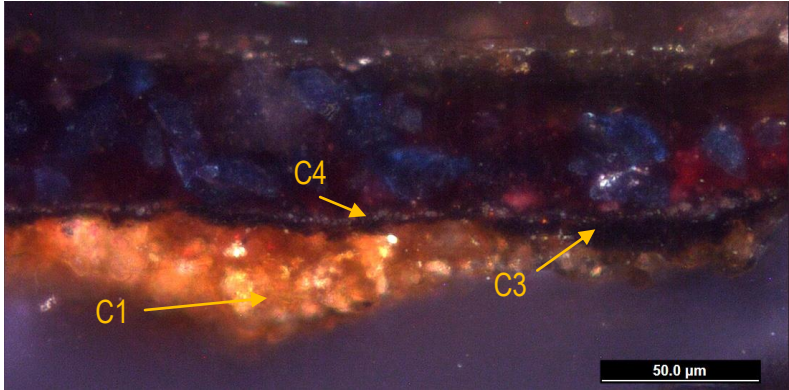
Este último estrato, quando detetado, apresenta uma espessura muito fina (geralmente inferior a 10 µm, embora por vezes aumente consideravelmente em zonas de escorrência/ depressão) e cor clara, geralmente branca ou beije/ cinzenta clara aquando da adição de pequenas porções de pigmento preto, vermelho e/ou amarelo.

Adicionalmente, estas observações indiciam algumas características comuns entre algumas das obras em análise, nomeadamente nas representações da *Anunciação* (datada 1523), no *Casamento Místico de Santa Catarina* e nas *Três Santas*. Em ambas é possível notar que na grande maioria dos cortes estratigráficos existe uma camada de cor branca, regular (geralmente entre os 3 e os 15 µm, podendo no entanto atingir valores mais elevados em zonas de escorrência/depressão), aplicada sobre o desenho subjacente (quando existente) ou sobre a preparação (sendo por vezes visível uma camada de isolamento sobre esta). Já na representação da *Lamentação*, a camada de imprimadura, embora também frequente e regular, apresenta uma tonalidade cinzenta clara, derivado da adição de pequenas porções de pigmento preto a este estrato.

No entanto, devido às suas características estruturais e composicionais, nem sempre foi possível detetar a imprimadura, sobretudo quando as camadas que se lhe sobrepõem apresentam características similares ou nos casos em que esta camada é tão fina e/ou irregular que se torna incerto considerar a sua presença. Assim, neste tipo de situações torna-se evidente a necessidade de aprofundar a investigação através da aplicação de técnicas micro-analíticas complementares.

¹ Embora a sua presença em algumas obras seja ainda inconclusiva, a aplicação de uma camada de isolamento altera a tonalidade da preparação para um tom mais rosado, assim, a aplicação da imprimadura branca poderia reforçar a luminosidade da preparação. Já a adição de pigmentos à imprimadura tornava-a ligeiramente corada, sendo considerada por vários autores, já uma camada de modelação ou de pré-modelação, onde a sua tonalidade/ luminosidade já teria um papel modelador das camadas cromáticas, geralmente aplicadas em finas camadas ou velaturas.

Tabela 7-I – Análise estratigráfica: localização das camadas de isolamento (?) (ou de acumulação de material orgânico) e de imprimadura na estratigrafia da pintura.

Peça/ descrição do local de amostragem	Microscopia ótica
<p><i>Anunciação</i> (datada 1523): Corte estratigráfico da amostra AN5 (carnação da Virgem)</p>	
<p><i>Três Santas</i>: Corte estratigráfico da amostra TS14 (azul, veste de Santa Inês) - Imprimadura e/ou modelação?</p>	
<p><i>Bom Pastor</i>: corte estratigráfico da amostra BP15</p>	
<p>Legenda: C1- preparação; C2- Acumulação de material orgânico / isolamento (?); C3- desenho subjacente e C4- imprimadura</p>	

A observação dos cortes estratigráficos à luz Ultravioleta foi um desses métodos complementares de análise. Considere-se a título de exemplo uma das microamostras pertencentes à *Virgem com o menino e um anjo* (# VM5).

A observação da correspondente secção transversal ao microscópio ótico (Figura 7-1 a)) e a análise química através de SEM-EDS apontam para a existência de apenas uma camada pictórica aplicada diretamente sobre a preparação. O mapa elementar combinado, e a imagem do corte estratigráfico em modo BSE mostram uma distribuição de partículas de Cu (azurite, $\text{Cu}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$) ao longo de toda a camada (Figura 7-1 b) e c)). No entanto, através da observação do corte estratigráfico à luz U.V. foi discriminar uma camada muito fina ($\approx 6\mu\text{m}$), subjacente à camada azul do manto da Virgem (Figura 7-1 d)), podendo esta corresponder à imprimadura e/ou modelação da cor. Assim, embora não tenha sido possível estender esta técnica de examinação a todas as obras em análise, pode-se concluir tratar-se de um método complementar para a discriminação dos vários estratos que compõem uma pintura.

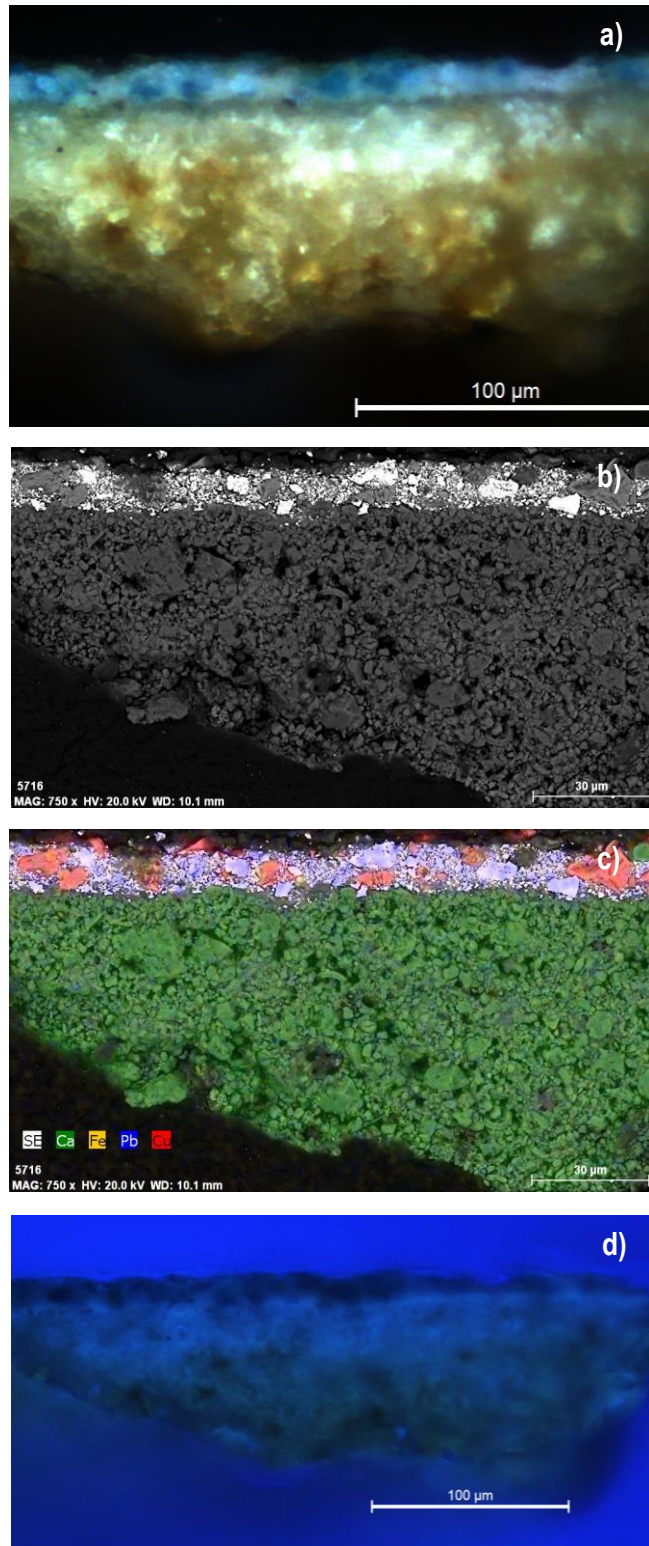


Figura 7-1- Análise da amostra #VM5 através de a) microscopia ótica à luz normal; análise SEM-EDS: b) imagem em BSE e c) mapa elementar combinado; d) microscopia ótica à luz Ultravioleta.

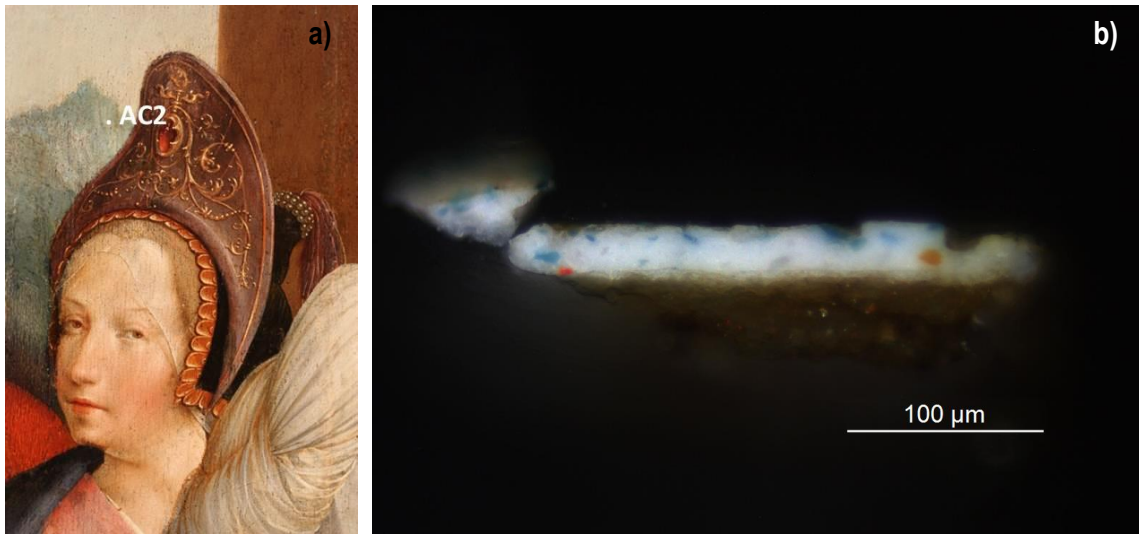
Tal como ficou demonstrado anteriormente, por vezes, a análise química através de SEM-EDS poderá apresentar algumas limitações na deteção de imprimadura, sendo estas decorrentes sobretudo da combinação de duas situações:

1 – As camadas imediatamente sobrepostas à imprimatura apresentam composição e características estruturais similares a esta;

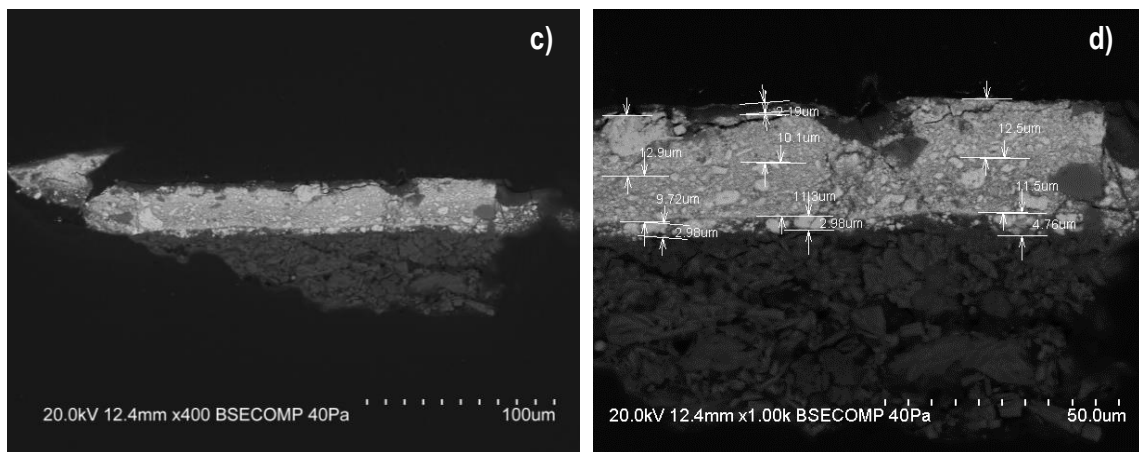
2 - Inexistência/ não deteção da interface entre as camadas, designadamente imprimadura e camada pictórica sobrejacente. Por vezes, as tintas eram aplicadas sobre a imprimadura quando esta ainda estava em processo de secagem, o que originava uma mistura parcial de ambas as camadas.

Contudo, esta técnica de exame e análise é bastante recorrente na análise dos vários estratos que compõem uma pintura, possibilitando informações acerca da distribuição dos diferentes elementos químicos na amostra (ao viabilizar a análise química eds pontual e mapeamentos elementares combinados), mesmo que estes se apresentem em quantidades vestigiais. Assim, e se as situações acima descritas não interferirem com a análise, é possível a deteção e caracterização de finas camadas de imprimatura, muitas vezes de espessura inferior a 3 μm , inclusive em situações em que a análise através de M.O. não é conclusiva. É frequente em motivos/áreas de tonalidade clara da pintura surgirem situações em que as análises por microscopia óptica (luz normal) levantam algumas dúvidas quanto ao número de camadas pictóricas presentes. Um dos exemplos ilustrativos desta situação é reportado a uma das amostras pertencentes à *Aparição de Cristo à Virgem* (# AC2), recolhida na zona do céu (Figura 7-2 **a**). Assim, embora a análise do respetivo corte estratigráfico através de M.O. indicie a presença de duas camadas pictóricas (duas camadas brancas com grão azul, sendo a camada superior mais abundante em pigmento azul) (Figura 7-2 **b**), a análise química através de SEM-EDS permitiu distinguir três camadas com composição similar (Figura 7-2 **c** e **d**). O que possibilita muitas vezes esta distinção é a formação de uma interface enriquecida em aglutinante entre cada camada de pintura, possivelmente como resultado da secagem da camada à superfície da pintura antes de uma nova aplicação, não havendo por isso mistura de material entre ambas. De acordo com a cronologia de utilização dos pigmentos, a análise EDS (Figura 7-2 **e** e **f**) aponta para uma predominância do pigmento branco de chumbo ($2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$) neste estrato da pintura.

Local de amostragem e M.O. (# AC2)



SEM: imagem do corte estratigráfico em BSE



EDS: mapa elementar composicional e análise pontual eds

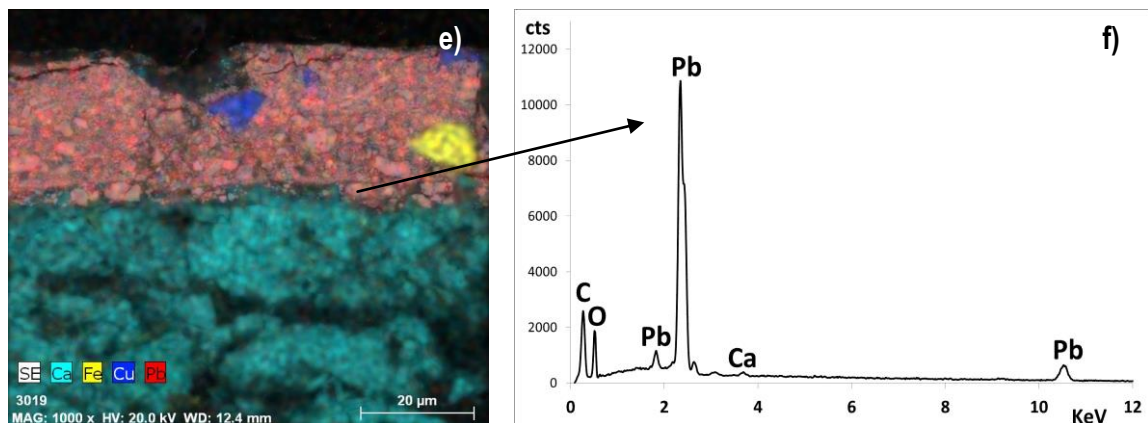


Figura 7-2- Análise da amostra #AC2 pertencente à *Aparição de Cristo à Virgem*: a) local de amostragem; b) corte estratigráfico; c) e d) imagens do corte estratigráfico em modo BSE, com medição da espessura das camadas; e) mapa elementar composicional e f) espectro eds de uma partícula de Pb (partícula de cor branca).

Em algumas situações, só se conseguiu detetar a presença de imprimadura através de análise EDS de mapeamentos elementares combinados, estando este estrato parcialmente misturado com a camada sobrejacente e sendo por isso difícil perceber a existência de uma interface entre camadas. A análise combinada através das técnicas supracitas de uma amostra pertencente à *Assunção da Virgem* (# AV19) (Figura 7-3 a)) exemplifica esta situação. Embora a análise através de M.O. indicie uma possível presença de imprimadura aparentemente aplicada sobre o desenho subjacente (Figura 7-3 b)) apenas a análise EDS através de mapeamento elementar composicional permitiu verificar a distribuição destes elementos na amostra. Assim, foi possível confirmar a presença de uma camada à base de Pb (provavelmente o branco de chumbo) aplicada diretamente sobre o desenho preparatório (Figura 7-3 c) e d)). A camada de cor verde, aplicada sobre o estrato enriquecido no elemento chumbo (possivelmente a imprimadura, existindo ainda a possibilidade de se tratar da sobreposição com o branco do chão/montanha) distingue-se assim deste estrato por apresentar uma diferente combinação de elementos químicos em relação à mistura pictórica presente.

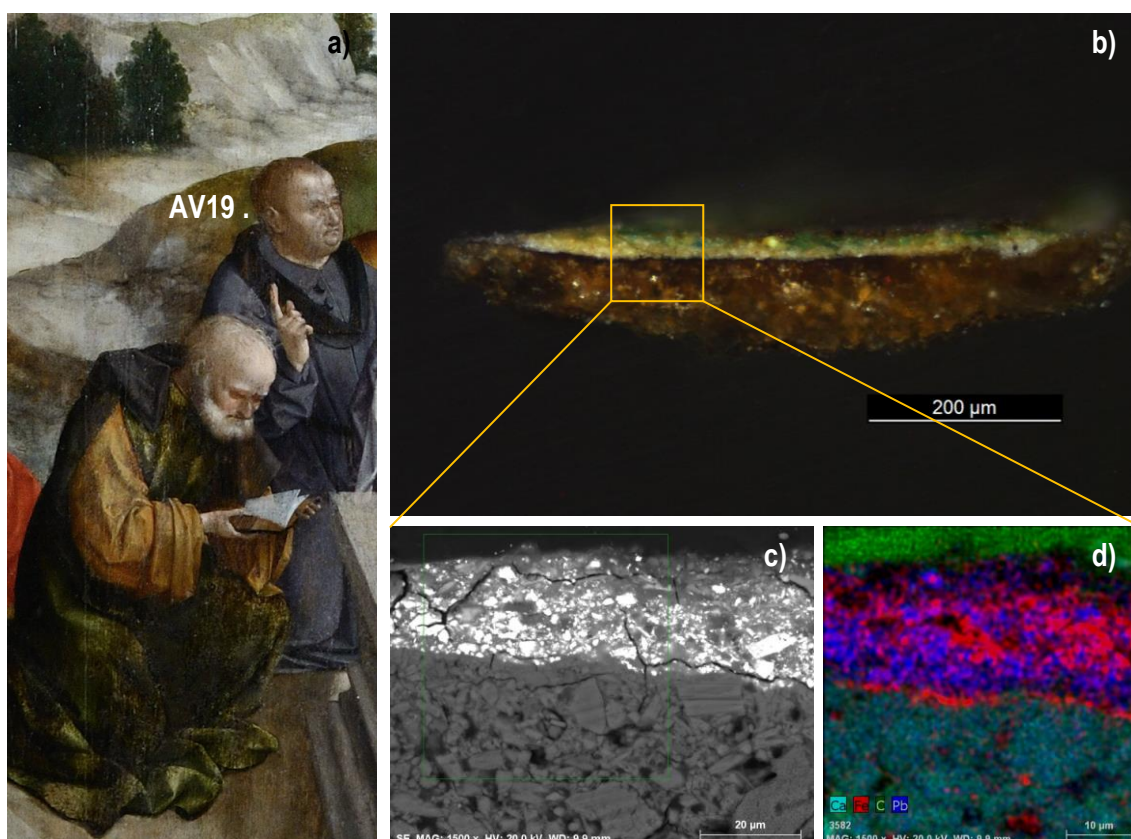


Figura 7-3- Análise da amostra #AV19 pertencente à *Assunção da Virgem*: **a)** local de amostragem; **b)** corte estratigráfico; análise SEM-EDS revelando **c)** imagem de pormenor do corte estratigráfico em modo BSE e **d)** mapa elementar composicional.

Por vezes, a imprimadura, apresenta espessura suficiente para possibilitar a recolha de um micro-fragmento deste estrato para análise através de μ -FTIR. Os resultados obtidos através desta técnica de microanálise apontam para a predominância do pigmento branco de chumbo, consistindo este numa mistura de hidrocerussite ($2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$) e cerussite (PbCO_3) aglutinados em meio oleoso.

A Figura 7-4, ilustra ainda um espectro obtido através da análise μ -Raman de um corte estratigráfico na zona da imprimadura. Este exemplo evidencia a presença de um duplete a 1051 e 1056 cm^{-1} , cujo desvio espectral (e forma da banda) relativamente ao duplete característico do branco de chumbo (1048 e 1051 cm^{-1}) e a sua proximidade à banda característica da cerussite (1053 cm^{-1}), apontam para uma possível coexistência destes dois compostos na camada de imprimadura, corroborando os resultados obtidos através de μ -FTIR.

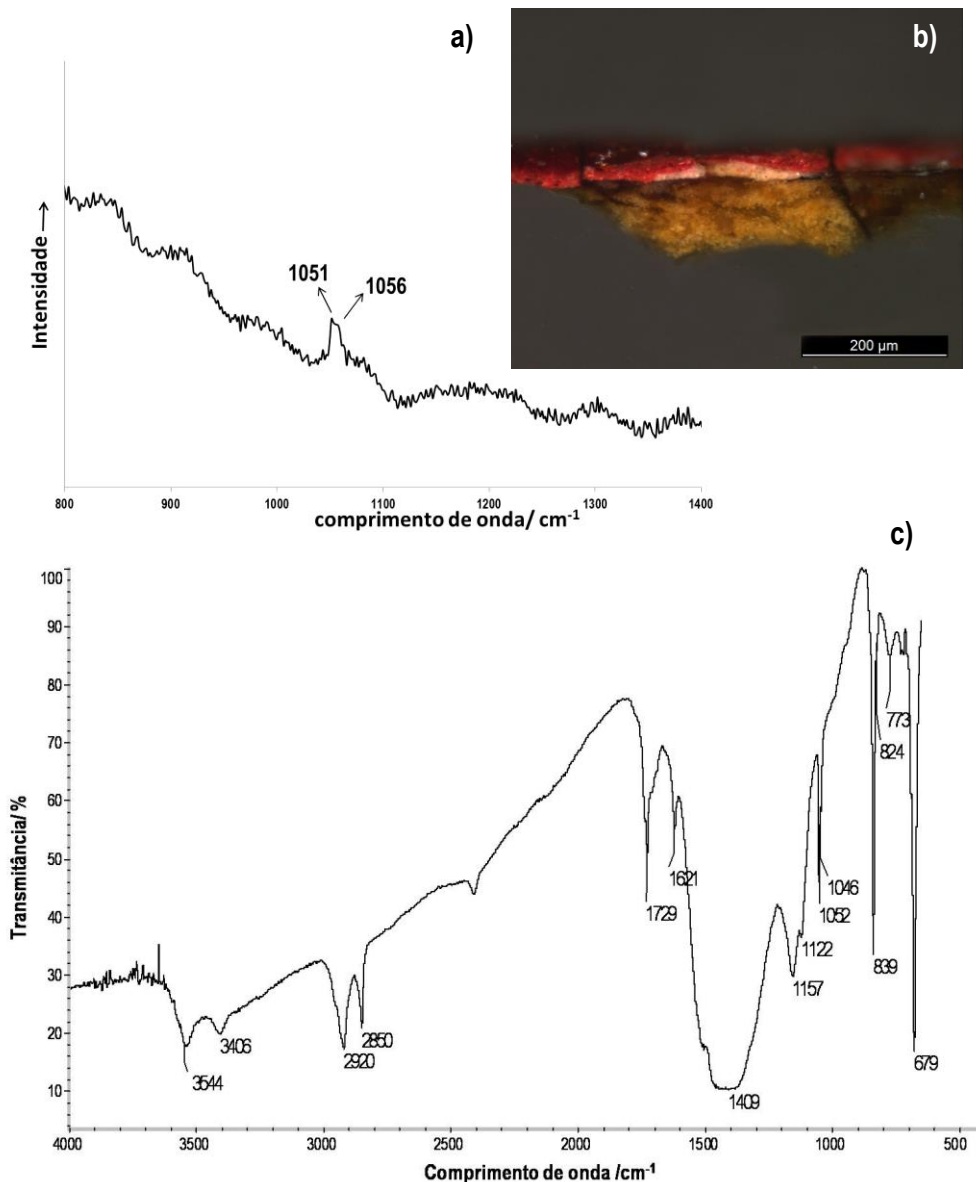


Figura 7-4- Análise da imprimadura da amostra #VF7 pertencente à *Virgem dos Figos*: a) corte estratigráfico; espectroscopia de infravermelho através de b) μ -Raman e c) μ -FTIR.

Através da análise combinada de μ -FTIR, SEM-EDS e μ -Raman foi possível proceder à identificação da maioria dos materiais constituintes da imprimadura e à sua localização na estratigrafia das pinturas (ver tabela 7-IV, no final da secção 7.2).

7.1.2 A imprimadura: extensão da sua aplicação

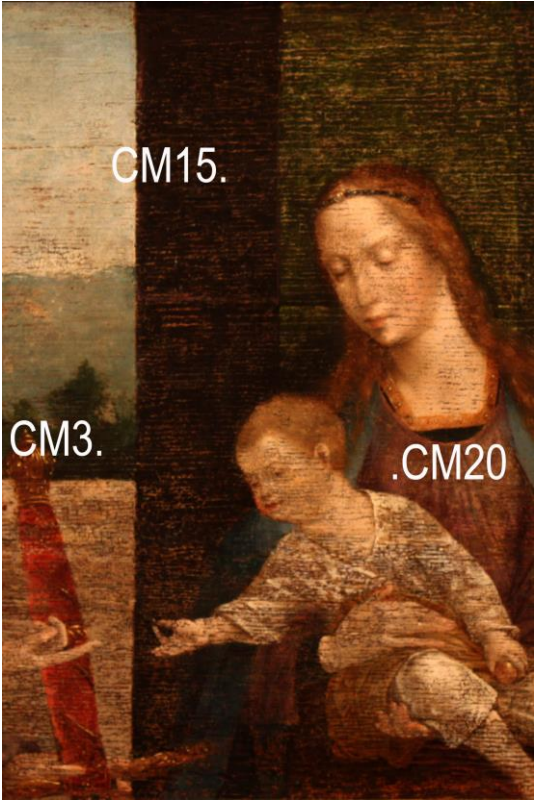
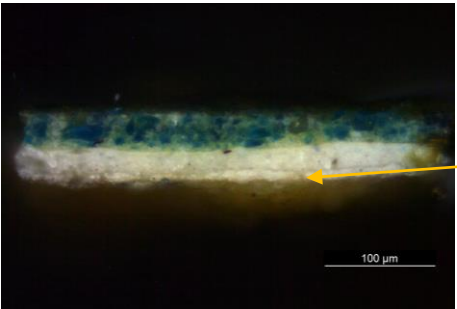
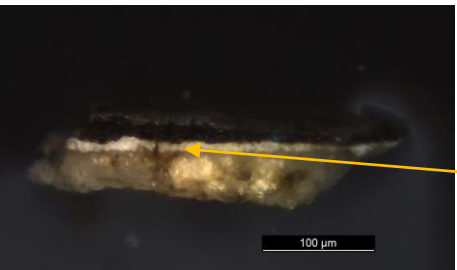
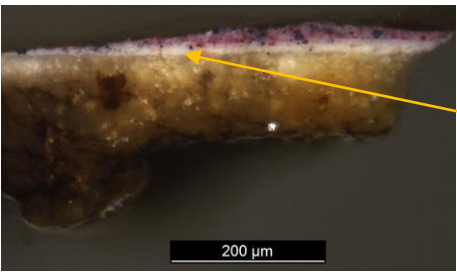
A extensão de aplicação da imprimadura na superfície da pintura, reflete a sua função e proporciona um conhecimento mais aprofundado das técnicas de produção artísticas de um pintor ou de uma oficina de pintura. Nesta análise, é essencial a interligação entre os resultados obtidos através de técnicas complementares de microscopia e de análise química com as informações proporcionadas pela análise dos exames de área.

Assim, os dados relativos à deteção e caracterização deste estrato deverão ser confrontados com a sua técnica de aplicação (extensão na superfície pictórica, localização na estrutura pictórica, nomeadamente em relação ao desenho subjacente). Por outro lado, as informações assim geradas serão não só interpretadas à luz da prática flamenga, mas também no âmbito do *corpus* oficial em estudo.

Considere-se o exemplo da análise do painel representando o *Casamento Místico de Santa Catarina*, cujos resultados se encontram ilustrados na Tabela 7-II e na Figura 7-5.

Os resultados das análises laboratoriais apontam para a existência de uma camada de cor branca aplicada diretamente sobre a preparação, pouco espessa (geralmente inferior a $12\mu\text{m}$) e à base de branco de chumbo (com pequenas adições de calcite e carvão). A presença frequente deste estrato na pintura em análise, surgindo em localização estratigráfica, estrutura, e composição similares, aponta para uma aplicação regular do mesmo por toda a área pintada. Através do exame radiográfico (Figura 7-5) é possível observar, em diversas áreas da pintura, a existência de pinceladas aplicadas de uma forma mais “grosseira” do que aquelas que são detetáveis à superfície da pintura, originando estrias aquando da passagem do pincel/ trincha visíveis no exame de área supracitado. Esta deteção deriva, pois, do facto do material utilizado neste estrato ser constituído à base de elemento(s) químico(s) de elevado nº atómico, como o pigmento branco de chumbo ($z=82$), sendo esta a hipótese mais verossímil de acordo com a cronologia de utilização dos pigmentos ao longo da história, o que também corrobora os resultados das análises químicas.

Tabela 7-II – Análise da extensão da aplicação de imprimadura na representação do *Casamento Místico de Santa Catarina*: Locais de amostragem, estratigrafia e caracterização material da imprimadura.

Local de amostragem e descrição	Corte estratigráfico (M.O.)	Imprimatura			
		Localização do estrato	Espessura média (µm)	Cor do grão	Pigmentos identificados
 <p>CM15.</p> <p>CM3.</p> <p>.CM20</p> <p>CM3- verde, árvores CM15 – Preto, dossel CM20 – Roxo, veste da Virgem</p>	<p>CM3</p> 	Sobre a preparação	9	Branco, preto (vestigial)	Branco de chumbo, calcite (vestigial)
	<p>CM15</p> 	Sobre a preparação	10	Branco, preto (vestigial)	Branco de chumbo, calcite (vestigial)
	<p>CM20</p> 	Sobre a preparação	7	Branco, preto (vestigial)	Branco de chumbo, calcite (vestigial), carvão (vestigial)

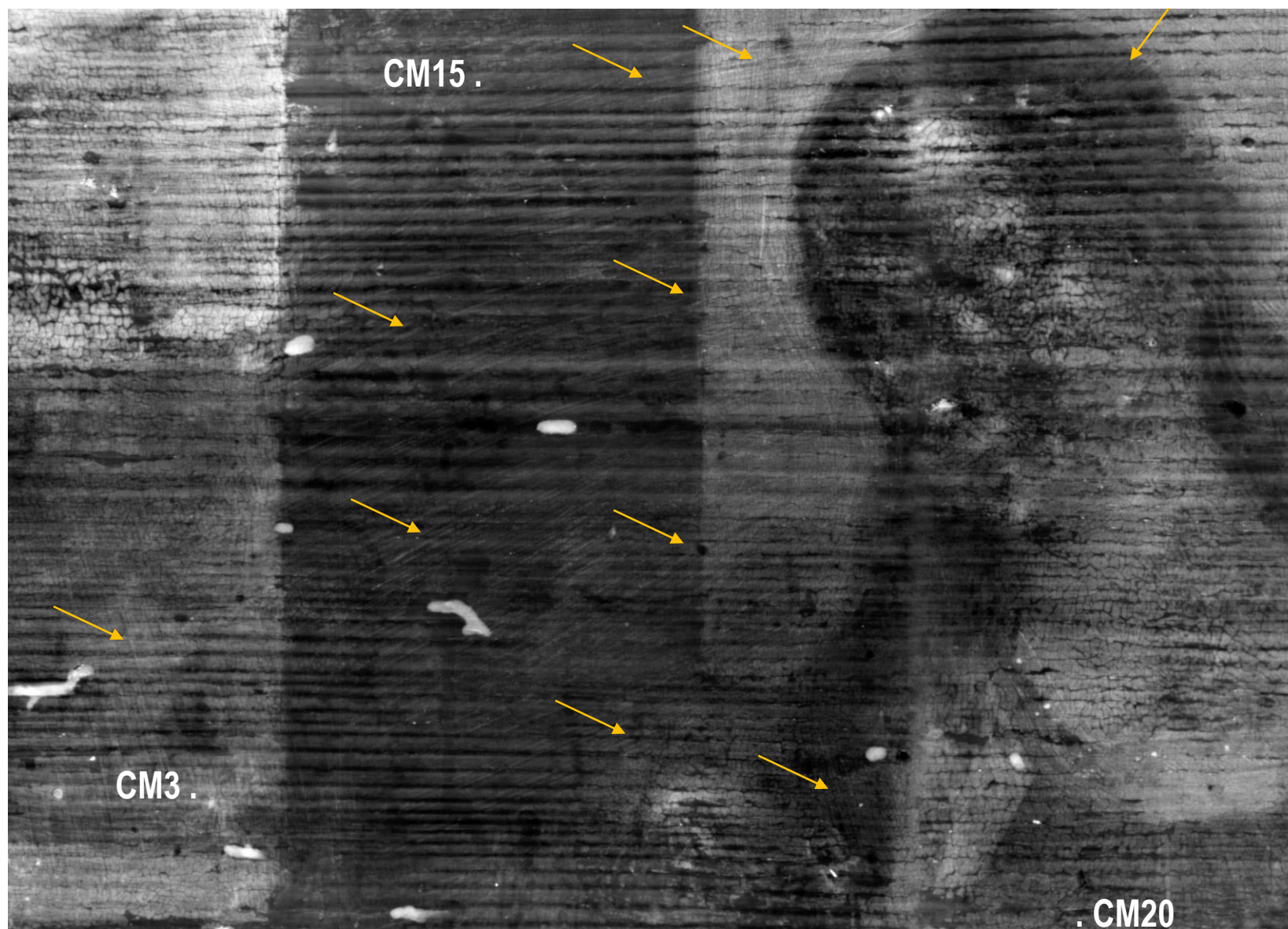


Figura 7-5- Pormenor do exame radiográfico correspondente ao *Casamento Místico de Santa Catarina* – as setas indicam áreas de aplicação da imprimadura e os pontos de amostragem permitem relacionar os dados obtidos através de M.O. com a proximidade a áreas onde se verifica a aplicação deste estrato (consultar tabela 7-II).

No estudo de obras de arte, o valor técnico-artístico de um objeto aliado ao seu estado de conservação e à sua exposição em contexto museológico poderá implicar diferentes metodologias no estudo técnico-científico. Neste contexto, em que p.e. a recolha de micro-amostras para análise química é limitada/impossibilitada, a análise científica da obra deverá corresponder ao confronto de exames de área com exames de ponto que efetuem análise *in-situ* não-destrutiva. Tal situação ocorreu no estudo material do *Ecce Homo*, cuja peça (pequeno formato), em exposição temporária², tinha sido recentemente intervencionada, não apresentando áreas de lacuna da superfície cromática. Assim, o estudo material e de técnica consistiu numa vasta campanha de exames de área, análise química *in-situ* EDXRF e na recolha de algumas micro-amostras nos bordos da peça para análise laboratorial⁴.

Na análise deste painel, o exame radiográfico indicou a presença de imprimadura, revelando a presença de pinceladas aplicadas com pigmento(s) metálico(s) e que atravessam vários motivos, e portanto características da aplicação de imprimadura (Figura 7-6). Por vezes, estas pinceladas são também visíveis à superfície da pintura (Figura 7-7), sobretudo em zonas de desgaste da camada cromática e/ou em zonas de lacuna.

O exame *in-situ* EDXRF (Figura 7-8) corrobora a análise do exame radiográfico, ao demonstrar um elevado teor de chumbo em toda a região do verde do fundo, cuja estratigrafia e análise SEM-EDS revelam que este elemento químico se encontra em quantidades vestigiais no estrato pictórico de cor verde³. Dado o baixo teor deste elemento na camada cromática de cor verde, apenas a presença de chumbo na(s) camada(s) subjacente(s) explicaria a sua deteção (em elevada percentagem) na EDXRF. A análise SEM-EDS parece também indiciar a presença de imprimadura na área da Figura principal (Figura 7-8). Estes dados analíticos parecem assim corroborar o exame radiográfico, sugerindo a aplicação de imprimadura (à base de branco de chumbo) em toda a área da pintura. A informação complementar para a deteção deste estrato provém, assim, de uma das limitações desta técnica de análise *in-situ*. Isto é, o feixe de raios-X, ao emitir elétrons acelerados em direção à superfície da pintura leva a que estes geralmente tenham energia suficiente para penetrar ao longo de vários estratos de pintura, dependendo da espessura de cada estrato individual, e o detector EDS recolhe a informação associada aos vários materiais constituintes de vários estratos, que neste caso incluiu a deteção dos elementos químicos constituintes da imprimadura.

² Primitivos Portugueses 1450-1550 – o Século de Nuno Gonçalves” (2011)

³ Apenas uma micro-amostra foi recolhida na área visível da obra, em zona de lacuna (# EC9). A secção transversal obtida não apresenta a estratigrafia completa, apenas a camada mais superficial de cor amarela corresponde à cana do Bom Pastor sobre o verde fundo, sobre a qual está pintada.



Figura 7-6- Ecce Homo: a) pormenor em radiografia de raios-X revelando as áreas de aplicação de imprimadura (indicado pelas setas) e b) correspondente pormenor obtido através de fotografia à luz normal.

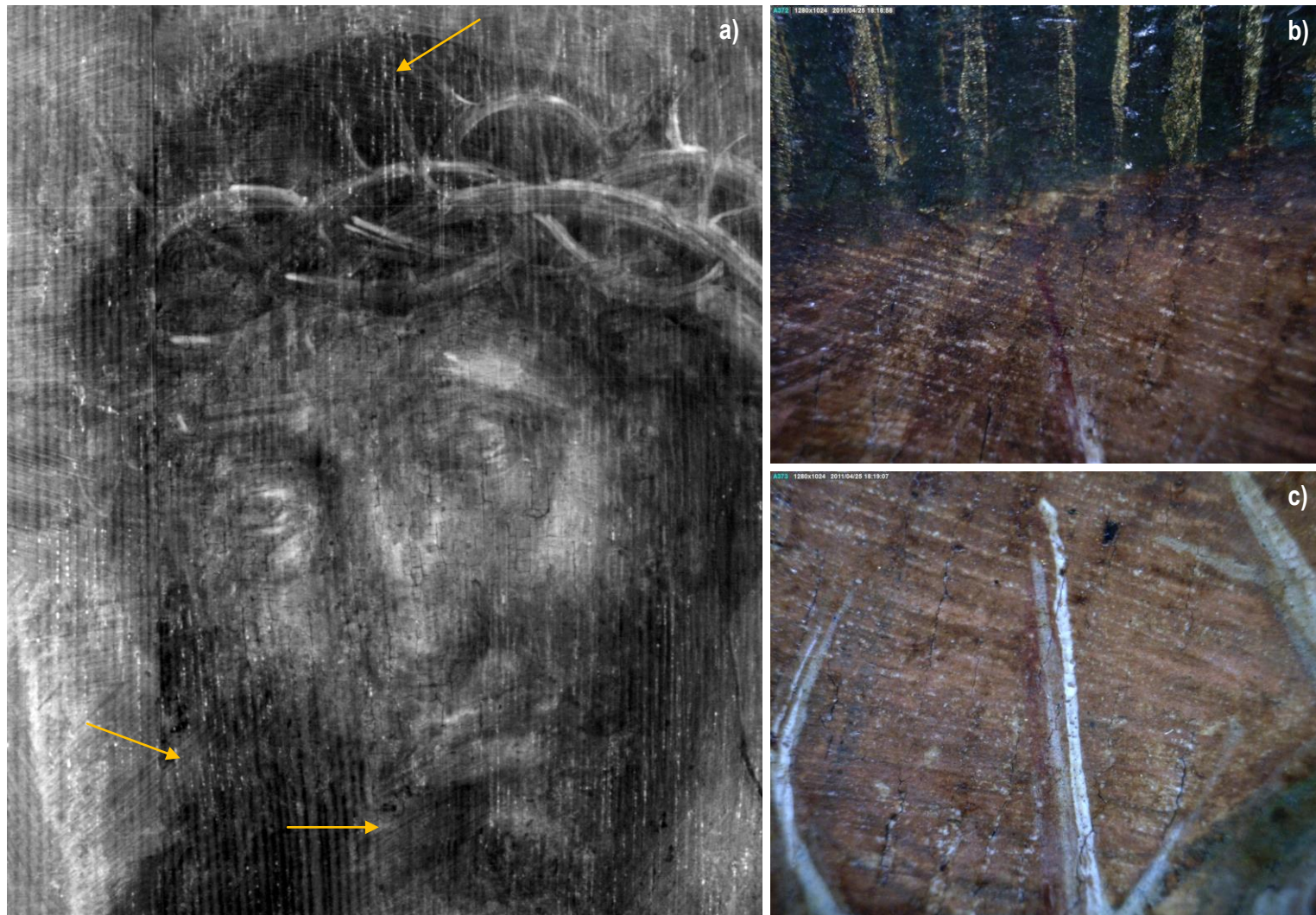
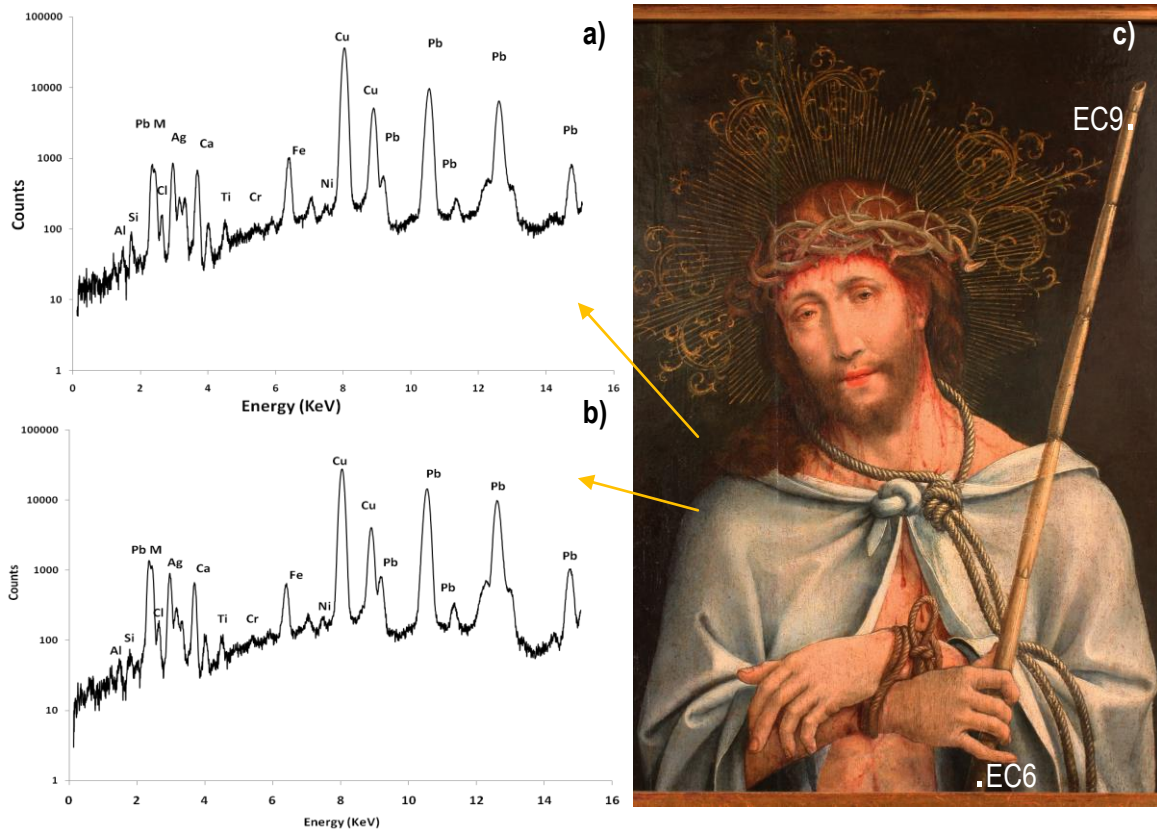


Figura 7-7- *Ecce Homo*: a) pormenor em radiografia de raios-X revelando as áreas de aplicação de imprimadura (indicado pelas setas); b) e c) pormenores obtidos através de macro-fotografia à luz normal (ampliação 35X) revelando estrias resultantes da aplicação deste estrato.

EDXRF: análise elementar *in-situ*



M.O. e SEM-EDS

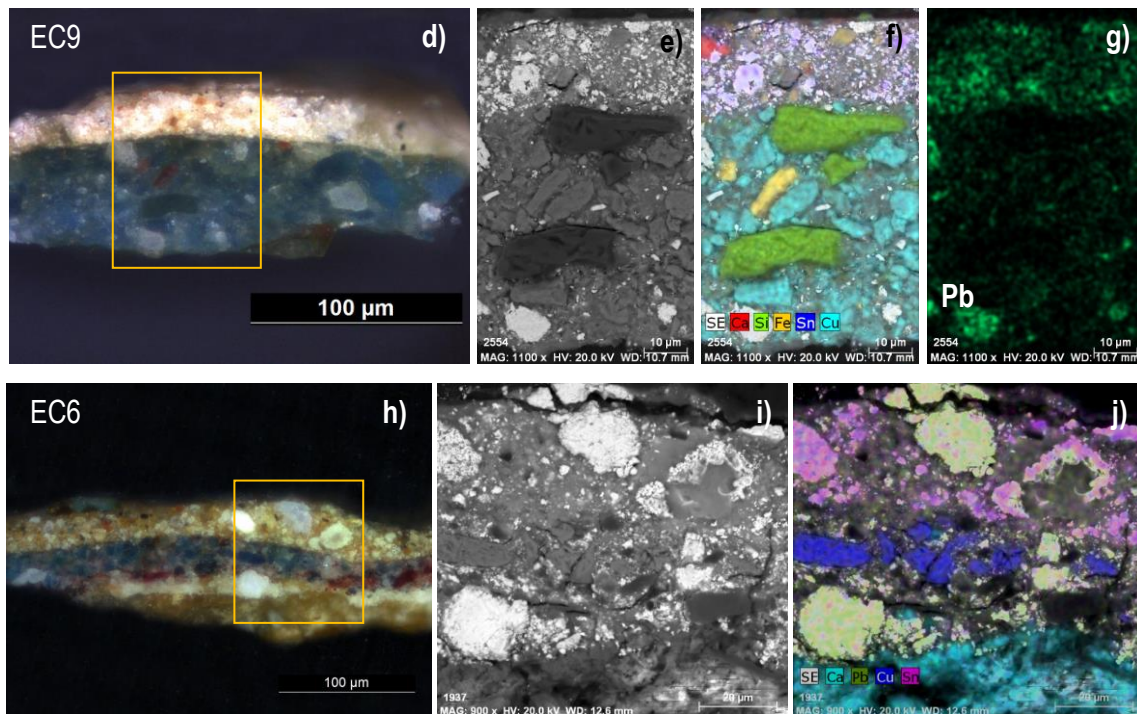


Figura 7-8- Análise *in-situ* EDXRF de **a)** fundo verde e **b)** azul sombrio do Manto da figura (*Ecce Homo*); identificação das zonas de análise não-destrutiva EDXRF e locais de amostragem em **c)**; M.O. e análise SEM-EDS de uma amostra da cana sobre o fundo verde (# EC9) em **d)**, **e)**, **f)** e **g)** e sobre o azul sombrio do manto (#EC6) em **h)**, **i)** e **j)**, revelando a presença de uma camada à base de branco de chumbo aplicada sobre a preparação.

Estes exemplos indiciam uma aplicação global da imprimadura, em que a presença frequente de um estrato muito fino (de espessura geralmente inferior a 12 μm) à base de branco de chumbo corrobora a análise do exame radiográfico, onde são visíveis pinceladas características da aplicação deste material em diversas áreas da pintura, independentemente da sua cor ou motivo. Os resultados obtidos apontam ainda para uma aplicação de imprimadura em toda a área da superfície no painel representando as *Três Santas*. No entanto, na maioria das obras em estudo, os exames radiográficos não permitiram esclarecer acerca da extensão da aplicação deste estrato, isto é, se se trata de uma aplicação global, ou apenas parcial, em que a sua utilização poderá estar confinada a determinadas motivos e/ou áreas ou estar relacionada com outras funções mais específicas. Exames radiográficos complementares, utilizando valores inferiores de voltagem p.e.(Loose 1964; Jones 1975), poderão facultar uma maior visibilidade das camadas cromáticas ao eliminar/ reduzir as interferências resultantes da presença dos veios da madeira dos suportes e dos elementos de ensamblagem, podendo dar um precioso contributo na resolução destas questões.

Ainda assim, os exames radiográficos realizados permitiram concluir que a utilização de imprimadura em zonas de arquitetura, de paisagem e de decoração interior (mosaicos do chão, p.e.) parece ser uma constante nas obras atribuídas à oficina do Espinheiro (ver secção 7.2).

As análises de ponto efetuadas a uma amostra recolhida em zona de arquitetura na representação da *Aparição de Cristo à Virgem* (datada 1529) revelam a existência de uma fina camada de branco de chumbo aplicada diretamente sobre o desenho subjacente (o qual foi executado sobre estrato preparatório) (Figura 7-9). É ainda possível verificar, através da observação da pintura à vista desarmada, a presença de pinceladas que atravessam vários elementos decorativos e arquitetónicos, e por isso características da aplicação de imprimadura. A Figura 7-9 a) indicia a aplicação deste estrato na proximidade do local de amostragem, tal como a imagem de pormenor obtido através de fotografia em luz normal o demonstra. O exame radiográfico (Figura 7-10) corrobora estas análises ao revelar a aplicação de pinceladas à base de materiais de elevada densidade eletrónica (branco de chumbo) nas áreas correspondentes. Por outro lado, os dados analíticos revelam frequentemente a presença deste estrato/ ou de um com características similares, nas vestes e carnações das figuras, possivelmente desempenhando funções de modelação da cor, tendo em consideração que é típico na pintura Flamenga a construção da cor do claro para o escuro onde, nas camadas mais baixas, eram utilizados pigmentos com maior poder de cobertura (como o branco de chumbo) para assim refletir luminosidade e profundidade através das velaturas que se lhe sobrepõem (Perier-D'leteren 1981; Bomford and Roy 2000; Eastlake 2001).



Figura 7-9- Análise da extensão da aplicação de imprimadura na representação da *Aparição de Cristo à Virgem* (datada 1529): **a)** Fotografia à luz normal de pormenor onde se detetam áreas de aplicação da imprimadura, indicadas por setas; **b)** M.O. de uma amostra recolhida na proximidade das pinceladas características da aplicação de imprimadura e respetiva análise SEM-EDS permitiu identificar este estrato na estratigrafia da pintura: **c)** imagem geral do corte estratigráfico em modo BSE e **d)** mapa elementar composicional (Ca, Fe, Si, C e Pb).

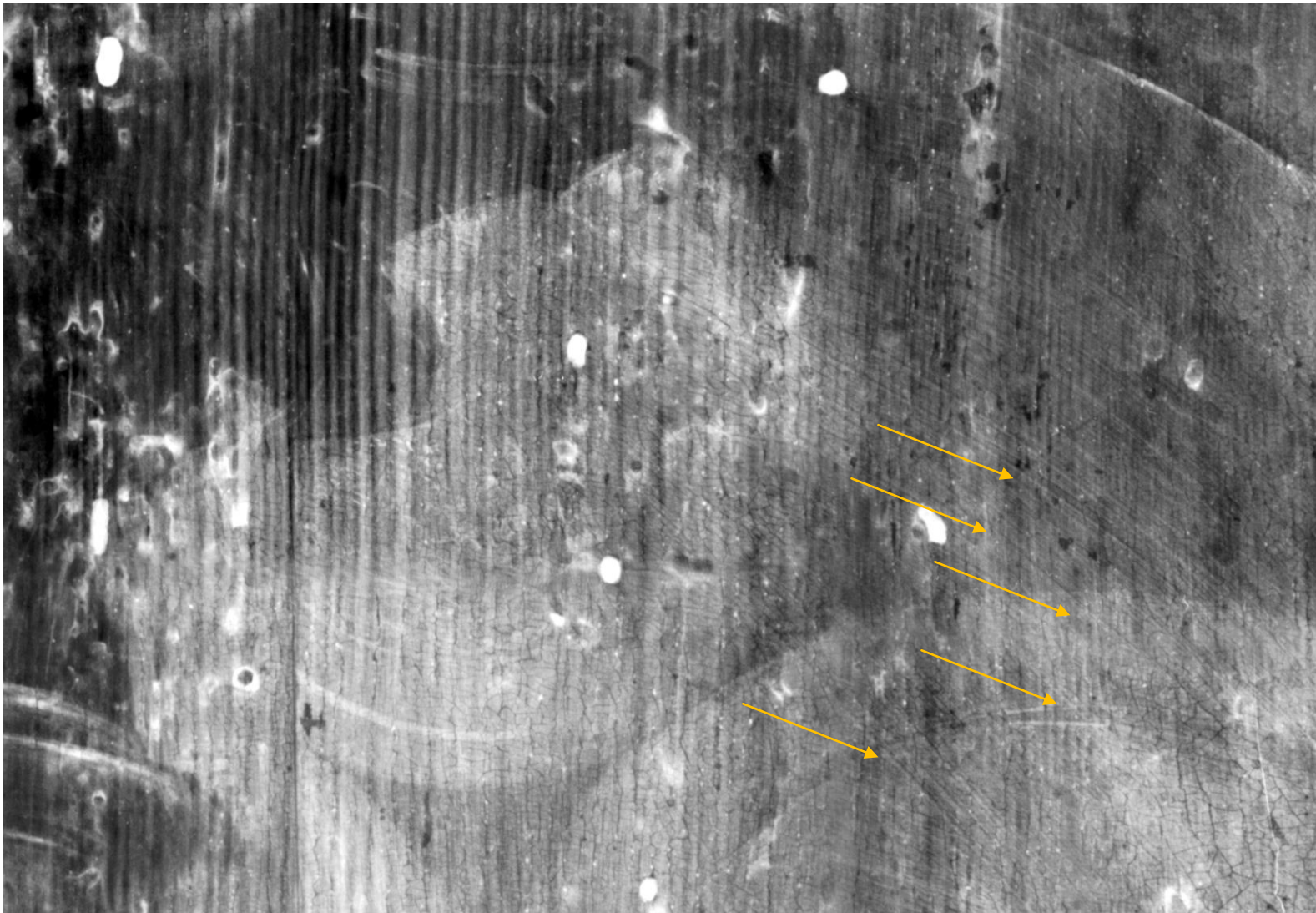


Figura 7-10- *Aparição de Cristo à Virgem*: pormenor em radiografia de raios X revelando as áreas de aplicação de imprimadura (indicado pelas setas).

Já na representação da *Virgem com o Menino e um anjo*, obra atribuída a um seguidor de Frei Carlos, foi possível verificar variações perceptíveis na aplicação da imprimadura⁴. Neste caso em particular, embora seja notória a aplicação de imprimadura na região dos mosaicos (Figuras 7-11 e 7-12), este estrato não parece ter sido aplicado em algumas das vestes das Figuras, como se pode constatar através das análises laboratoriais das respectivas amostras (Tabela 7-III). Os cortes estratigráficos presentes na tabela 5.4-III revelam, assim, a aplicação direta das camadas de cor sobre o estrato preparatório. No entanto, no azul da veste da Virgem (zona de luz) verifica-se a existência de uma camada fina, à base de branco de chumbo e portanto com características similares àquelas apresentadas pela imprimadura (detetada através de M.O. de fluorescência U.V. conforme demonstrado na figura 7-1). Tendo em consideração a ausência deste estrato em locais próximos na pintura e as práticas Flamengas de construção pictórica da cor azul, em que é comum a aplicação de um estrato de cor clara subjacente à camada cromática azul para a modelagem desta cor, não se pode considerar que este estrato à base de branco de chumbo seja resultante da aplicação de imprimadura. Esta situação em particular mostra como é importante relacionar os resultados das análises químicas com a técnica de construção pictórica. O exame radiográfico na região entre os mosaicos e a Veste da Virgem (Figura 7-12) reforça a hipótese de uma aplicação parcial deste estrato, ao revelar a aplicação de pinceladas que atravessam vários mosaicos mas que parecem contornar a área da figura. Este tipo de aplicação parcial da imprimadura, relativa possivelmente a áreas de reserva, parece também integrar a técnica de pintura do painel representando a *Verónica*, conforme ilustrado na Figura 7-13, e possivelmente também nas representações do *Bom Pastor e da Lamentação* (ver tabela IV, no final da secção 7.2). A Figura 7-13 revela a presença de uma das zonas de reserva (R.I.) no painel da *Verónica*, onde, inclusivamente o exame radiográfico revela uma interrupção na aplicação da imprimadura, indiciando uma aplicação parcial da mesma.

Esta tipologia de aplicação parcial da imprimadura parece também integrar as práticas de pintura de alguns dos grandes Mestres Flamengos ativos na 2ª metade do século XV, como Van Eyck e Dieric Bouts (Kockaert 1990), existindo uma aplicação diferenciada da imprimadura/ isolamento na superfície da pintura, cujas variações na composição material deste estrato nas vestes das figuras traduzem já funcionalidades de modelação da cor.

⁴ Já na outra peça atribuída ao mesmo seguidor de Frei Carlos, nomeadamente no painel representando *S. Sebastião e S. Vicente*, não há evidências de utilização deste estrato, verificando-se frequentemente a aplicação direta das camadas de cor sobre o estrato preparatório, sobretudo nas vestes das figuras. Já em zonas de paisagem, e devido à similaridade das camadas adjacentes com a imprimadura, não foi possível efetuar esta discriminação.

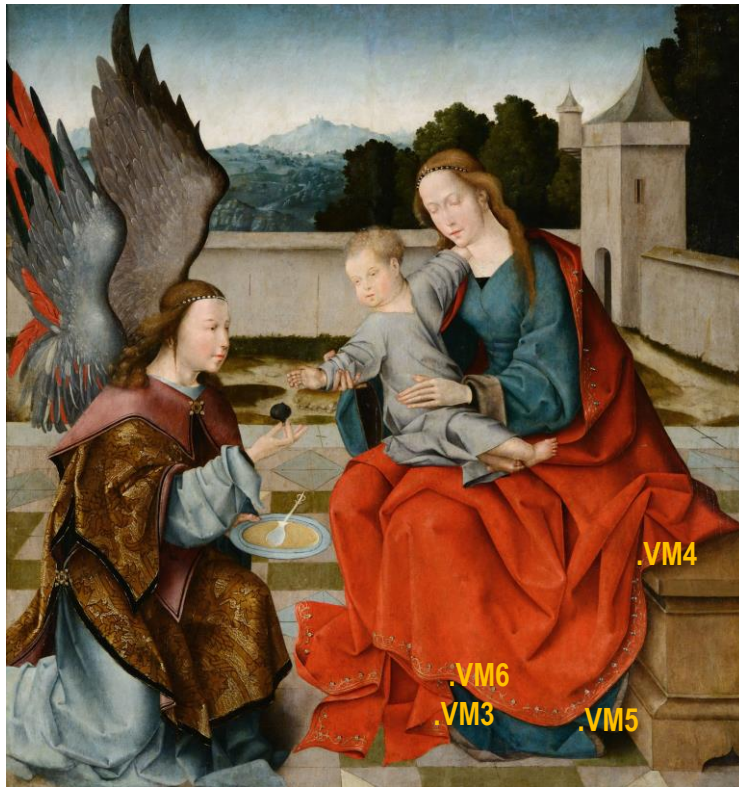
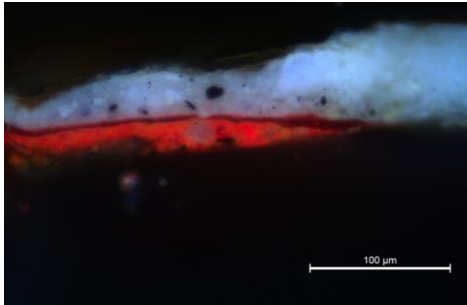
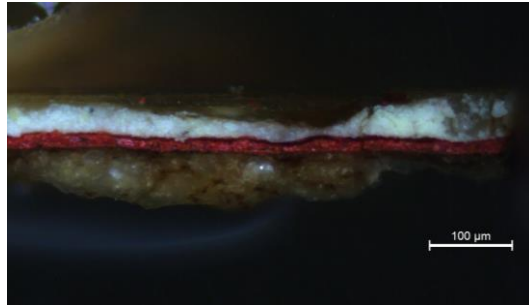
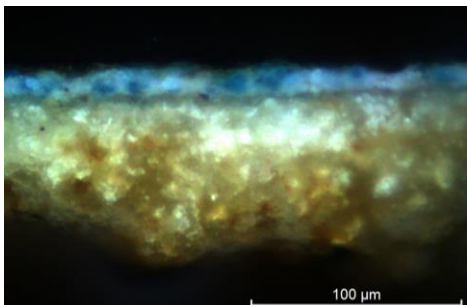
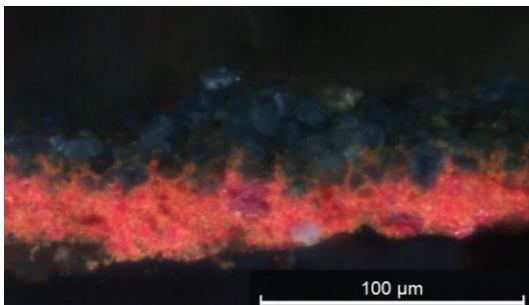


Figura 7-11 – Fotografia à luz normal do painel representando a *Virgem com o Menino e um anjo*, atribuída a um seguidor de Frei Carlos, com indicação de alguns locais de amostragem para relação com a extensão da aplicação da imprimadura. A área demarcada a amarelo representa o pormenor correspondente em radiografia de raios X ilustrado na figura 7-12.

Tabela 7-III – Análise da extensão da aplicação de imprimadura: aplicação direta das camadas de cor sobre o estrato preparatório.

Descrição	Análise estratigráfica	
	Zona de luz	Zona de sombra
Vermelho, Manto da Virgem	 <p>VM3: C5 - verniz, $\approx 8\mu\text{m}$; C4 -branca (decoração), 17-67μm; C3 - vermelha (<i>glacis</i>), 4-23 μm; C2 - vermelha, 7-20μm; C1- preparação, <43 μm</p>	 <p>VM4: C7 - C5 verniz + intervenção; C4 - branca (decoração), 17-67 μm; C3 - vermelha (<i>glacis</i>), 4-23 μm; C2 - vermelha, 7-20μm; C1 - preparação, <43μm</p>
Azul, veste da Virgem	 <p>VM5: C4 - verniz, $\approx 5\mu\text{m}$; C3 - azul, 8-25μm; C2 - branca, $\approx 6\mu\text{m}$; C1 - preparação, <74 μm</p>	 <p>VM6: C4 - verniz, $\approx 5\mu\text{m}$; C3 - azul, 14-32μm; C2 - vermelha, 19-29μm; C1 - preparação, <13μm</p>

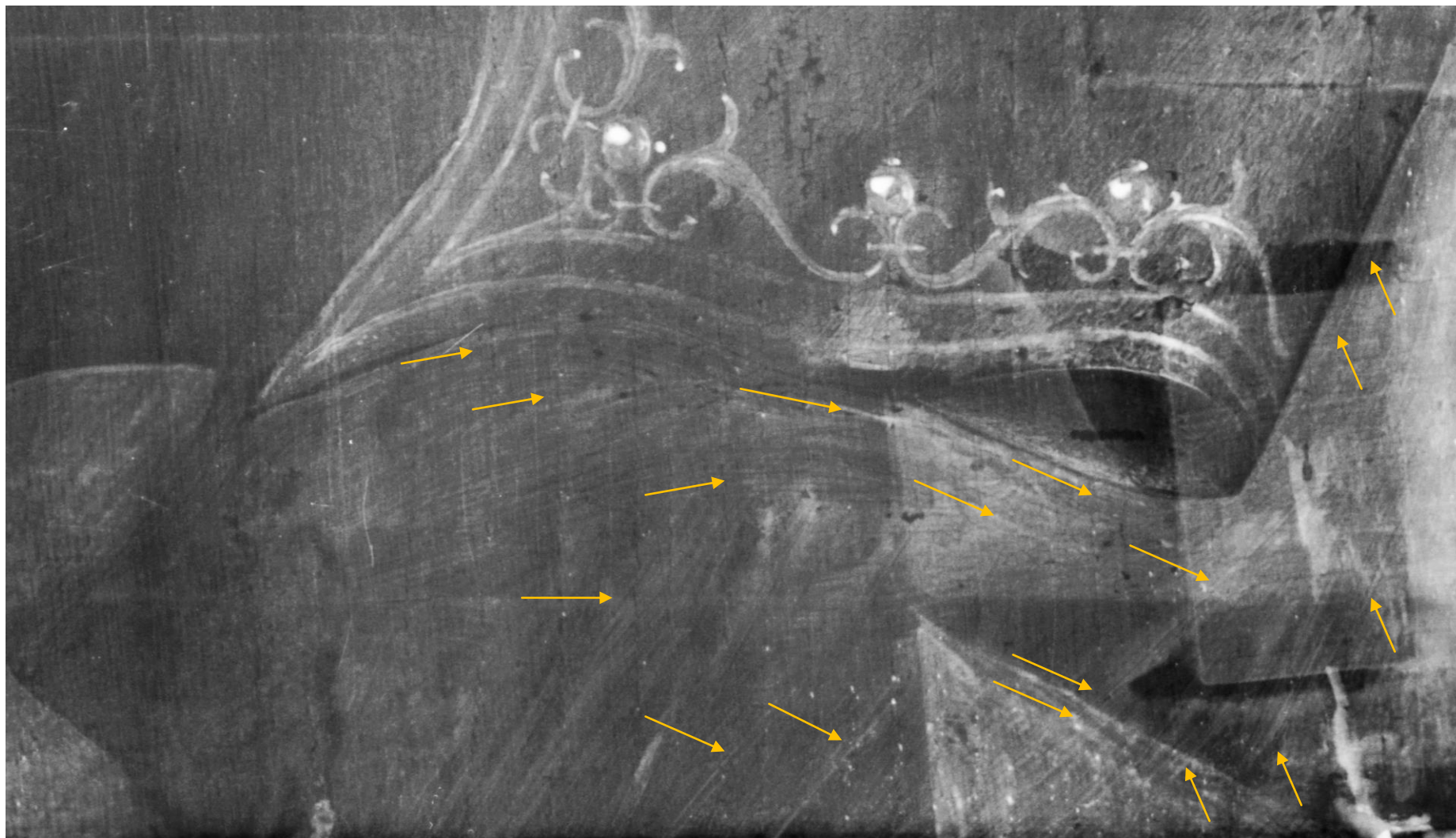


Figura 7-12- *Virgem com o Menino e um Anjo*: pormenor em radiografia de raios-X revelando as áreas de aplicação de imprimadura (indicado pelas setas).

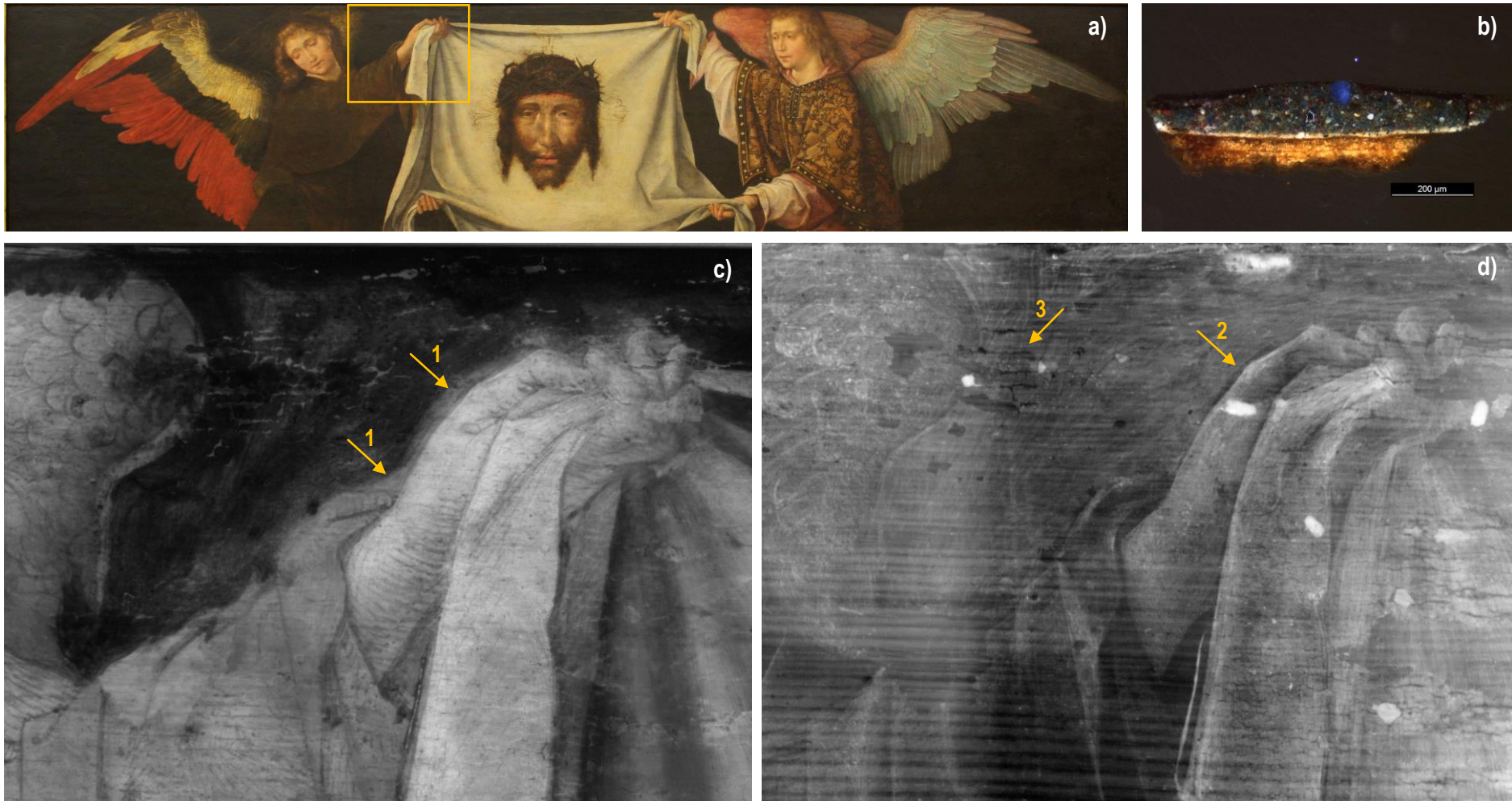


Figura 7-13- Verónica: Fotografia geral à luz normal, em **a)**, com indicação do local de amostragem referente ao corte estratográfico apresentado em **b)** e com a localização dos pormenores ilustrados em reflectografia de infravermelhos, em **c)** e em radiografia de raios X, em **d)**. As setas indicam: 1- áreas de reserva, 2- zona de interrupção da aplicação da imprimadura na proximidade de área de reserva e 3- pinceladas características da aplicação de imprimadura.

7.2 Considerações finais sobre o isolamento e a imprimadura

A detecção da imprimadura prende-se essencialmente com o cruzamento dos diversos exames de área e de ponto, sobretudo através da relação entre as amostras que indiciam a presença deste estrato com a sua localização na área da pintura.

Através da observação dos cortes estratigráficos ao microscópio ótico sob luz refletida (luz normal e luz U.V.) foi possível concluir que a imprimadura é aplicada sobre o desenho subjacente e, sendo esta tipologia construtiva a mais frequente nos primitivos Flamengos (Coremans, Gettens et al. 1952; Coremans 1954; Van Schoute 1959; Sonkes 1970; Vanaise, Lafontaine-Dosogne et al. 1970; Verougstraete-Marcq 1987; Eastlake 2001), poderá constituir mais uma evidência desta influência técnico-artística na obra atribuída a esta oficina Eborense. A estrutura e composição deste estrato de pintura, de espessura geralmente inferior a 12 μm e à base de branco de chumbo (podendo conter pequenas adições de carvão e/ou ocres), reforça também esta aproximação às práticas Flamengas.

Por outro lado, os mapeamentos obtidos através do confronto exames de área vs localização das amostras que indiciam a presença de imprimadura, proporcionam informações complementares acerca da extensão da aplicação deste estrato na pintura e viabilizam a compreensão das suas funcionalidades integradas na técnica de produção artística.

Assim, a imprimadura, de acordo com a sua composição e extensão de aplicação, poderá desempenhar multifunções, possivelmente relacionadas com:

- O isolamento das camadas pictóricas do estrato preparatório poroso, que de outra forma poderia absorver parte do aglutinante proveniente destes estratos;
- O reforço da luminosidade do estrato preparatório, o qual poderá adquirir uma tonalidade rosácea aquando da aplicação do isolamento (Eastlake 2001);
- Fixação e/ou isolamento do desenho preparatório, ainda visível à superfície após a aplicação deste fino estrato e/ou atenuação deste;
- Efeitos óticos de modelação/ pré-modelação da cor, repercutindo uma das características fundamentais da técnica Flamenga Primitiva ao construir a cor do claro para o escuro onde a aplicação de velaturas de finas velaturas de cor deixa ainda transparecer a luminosidade deste estrato.

Por outro lado, os dados relativos à tabela 7-IV, indicam que a aplicação deste estrato não reflete funcionalidades relacionadas com:

- A composição da camada preparatória, visto terem sido identificadas duas tipologias distintas (preparações à base de calcite e preparações à base de gesso);

- O material utilizado na execução do desenho subjacente (carvão vs tinta ferrogálica vs carvão + tinta ferrogálica) e com o objetivo exclusivo de fixação/ isolamento do desenho e/ou de atenuação deste, surgindo apenas sobre este e na sua proximidade.

Os resultados apontam ainda para variações na técnica de aplicação da imprimadura, onde em algumas obras este estrato parece ter sido aplicado em toda a área pintada e noutras, esta aplicação parece ser parcial, possivelmente relacionada com áreas de reserva e/ou efeitos de modelação da cor (consultar a tabela 7-IV).

No entanto, e derivado sobretudo das características estruturais e composicionais que este estrato apresenta, existem algumas limitações de carácter analítico na deteção deste estrato⁵, na análise da extensão da aplicação do mesmo e, conseqüentemente, nas funções que este poderá desempenhar na pintura Flamenga.

Os resultados obtidos nesta investigação parecem ir de encontro aos estudos mais recentes conduzidos pela equipa científica da National Gallery (Londres) que, em comunicação pessoal⁶, confirmaram as dificuldades analíticas na deteção da imprimadura. Por outro lado, ao efetuarem novas análises dos dados relativos a pinturas de Grandes Mestres Flamengos (ativos entre a última metade do Século XV e a 1ª metade do Século XVI) verificaram que a presença de imprimadura, com características similares às que são aqui apresentadas, é consideravelmente frequente. Constituem exemplo algumas das obras atribuídas a Dirk Bouts e/ou à sua Oficina de pintura (ex., nº de inv. NG: NG2595; díptico: NG711 e NG712 e NG774), Robert Campin (nº de inv. NG: NG653.1), Gérard David (nº de inv. NG: NG1078, NG1079, NG1432, NG3067) e Hans Memling (nº de inv. NG: NG2594, NG6275) (Campbell 1998b).

Por outro lado, a análise da técnica de aplicação da imprimadura nas práticas Flamengas, aponta para funções variadas deste estrato na pintura e, por vezes, variações técnicas em obras atribuídas a uma mesma Oficina de pintura, ou em colaborações retabulares oficinais, são também detetadas.

É o caso do Retábulo Flamengo da Sé de Évora (possivelmente último quartel do Séc. XV) (Martens 1995; Caetano 2008/2009), onde foram detetadas diferenças significativas na aplicação de imprimadura no conjunto das dezanove pinturas: na Série da Vida da Virgem os resultados

⁵ É importante aqui evidenciar, que as dificuldades analíticas estão essencialmente aliadas à deteção de um estrato muito fino (que chega a apresentar 2 µm de espessura), localizado entre camadas de pintura e apresenta composição material frequentemente similar àquela apresentada nos estratos pictóricos sobrejacentes.

⁶ O Projeto MystiCa resultou de uma colaboração entre este Projeto de investigação, sobre a obra atribuída à Oficina de Frei Carlos, e a equipa científica da National Gallery (Londres), através da Plataforma ARCHLAB. Neste projeto de colaboração científica foi possível discutir sobre algumas temáticas relacionadas com as investigações realizadas na National Gallery sobre os Grandes Mestres Flamengos ativos na segunda metade do século XV e na 1ª metade do Século XVI.

apontam para a aplicação de imprimatura na totalidade da área da pintura (com exceção da representação da Virgem da Glória) enquanto que na Série da Paixão de Cristo esta aplicação parece ser parcial, apresentando na maioria dos casos uma ligeira coloração (Lorena, Mendes et al. 2008/2009).

Também em algumas obras de carácter Oficial de Rogier van der Weyden (nº de inv. NG: NG654, NG783, NG6394, NG6265) e em diversas obras atribuídas a Hans Memling (nº de inv. NG: NG709, NG747, NG2594, NG6275), foram detetadas diferenças significativas na aplicação e na composição material da imprimatura, refletindo diferentes funcionalidades deste estrato (Campbell 1998b).

As situações supracitadas, referentes às variações técnicas de aplicação da imprimatura parecem ir também de encontro aos resultados aqui apresentados, e parecem inclusivamente reforçar não só as qualidades técnicas desta oficina de pintura como também evidenciam os conhecimentos/ práticas de produção artística, refletindo e reforçando a influência das práticas Flamengas aliadas à obra deste Mestre-Pintor.

Tabela 7-IV- Análise da extensão da aplicação de imprimadura.

Peça/ nº inventário	Datação	Natureza do suporte/ dimensões (AxL), cm	Tipologia das preparações ⁷ (composição/ tipo)	Desenho subjacente ⁸	Imprimadura				
					Cor geral da camada	Espessura (µm)	Nº amostras que indiciam a presença de imprimadura ⁹	Localização	Tipo de aplicação
<i>Anunciação / MNAA 677 pint</i>	Datada 1523	Carvalho / 197,5 x 198	Calcite/ P1	ML: C + TF T: C	Branca	3-24	14 / 23 ¹⁰	Paisagem, arquitectura, vestes da Virgem e dos anjos (anjo Gabriel e anos músicos), carnação do anjo, chão (tapete e mosaicos)	Total (?) ¹¹
<i>Casamento místico de Santa Catarina / MNAA 54 pint</i>	1ª metade do Século XVI	Carvalho/ 38 x 67	Calcite/ P1	ML: C	Branca	3-11	12 / 21 ⁷	Paisagem, vestes das figuras, dossel	Total
<i>Três Santas / MNAA 174 pint</i>	1ª metade do Século XVI	Carvalho / 37 x 66	Calcite/ P1	ML: C	Branca	3-20	11 / 17 ⁷	Paisagem, arquitectura, objectos, vestes das Santas, carnação de Santa Inês	Total
<i>Virgem com o Menino e um anjo¹² / MNAA 58 pint</i>	c.1530- 1540?	Castanho/ 102 X 98	Calcite/ P3	ML: C T: C	Branca	4-15	4 / 12	Paisagem (céu e árvores), Chão (mosaicos)	Parcial (reservas)
<i>São Vicente e São Sebastião¹² / MNAA 100 pint</i>	c.1530- 1540?	Castanho/ 107 x 103	Calcite/ P3	ML: C T: C	Branca	11-16	3 / 19	Manto de S. Sebastião, brocado do Manto de S. Vicente	Inconclusivo: Parcial ou inexistente
<i>Aparição de Cristo à Virgem / MNAA 2 pint</i>	Datada 1529	Carvalho/ 150 x 119	Gesso/ P4	ML: C + TF	Branca	3-11	11 / 23	Paisagem, Roxo da veste da Virgem (?), Carnação da Santa (Fig. 3), rosa da veste da Santa (Fig. 2), Figuras em 3º plano (sobreposição do resplendor de Cristo), Chão (mosaicos), arquitetura	Total (?) / Parcial (?)

⁷ P1 – calcite aglutinada a óleo (possivelmente de papoila) e proteína (possivelmente cola, da encolagem); P3 – Calcite aglutinada a óleo de linho; P4 – Preparações à base de gesso (gesso e anidrite) aglutinados a óleo (possivelmente de papoila) e proteína (possivelmente cola, da encolagem)

⁸ Técnica: ML - desenho à mão levantada, T - transferência do desenho (estresido - brocados); Natureza do desenho: C - carvão, TF – tinta ferrogálica, C+TF – carvão + tinta ferrogálica

⁹ nº amostras detectadas / nº total de amostras analisadas

¹⁰ Apenas não se conseguiu confirmar a presença desta camada nas situações em que camadas de tonalidades muito claras lhe sobrepõem ou em situações em que o corte estratigráfico não apresenta a estratigrafia completa.

¹¹ Não foi possível realizar exame radiográfico devido ao estado de conservação da peça.

¹² Atribuída a um seguidor de Frei Carlos

Tabela 5.4-IV- (Continuação)

Peça/ nº inventário	Datação	Natureza do suporte/ dimensões (AxL), cm	Tipologia das preparações ¹³ (composição/ tipo)	Natureza do desenho subjacente ¹⁴	Imprimadura				
					Cor geral da camada	Espessura (µm)	Nº amostras que indiciam a presença de imprimadura ¹⁵	Localização	Tipo de aplicação
<i>Assunção da Virgem / MNAA 82 pint</i>	c. 1520-1530	Carvalho/ 163 x 121	Gesso/ P4	ML: C + TF	Branca / cinzenta clara	2-28	16/ 22 ⁷	Paisagem (céu e vegetação), Vestes azul da Virgem e de Cristo, Mortalha e túmulo de Cristo, vestes das Figuras em 1º plano e carnação	Total (?) + modelação (?)
<i>Ascensão de Cristo / MNAA 83 pint</i>	1ª metade do Século XVI	Carvalho/ 154 x 121	Gesso/ P5	ML: C + TF T: C	Branca / Beije	4-37	14 / 19 ⁷	Paisagem (céu, vegetação), veste de Cristo, Manto e veste da Virgem, azul da veste da Figura em oração (figura em 2º plano), veste do Anjo (em 1º plano), Manto e carnação da Figura em 1º plano	Total (?) + modelação (?)
<i>Bom Pastor / MNAA 1 pint</i>	c. 1520-1525	Carvalho/ 88 x 64	Gesso/ P4	ML: C + TF ML: C T: C	Branca / Cinzenta clara	4-29	4 / 26	Paisagem (céu, vegetação), Manto do Bom Pastor (zona inferior), Chão (mosaicos)	Parcial (?) / reservas
<i>Verónica / MNAA 51 pint</i>	1ª metade do Século XVI	Carvalho/ 28 x 132	Gesso/ P4	ML: C T: C	Branca	4-16	6 / 14	Sudário de Cristo, Asas dos anjos, verde fundo	Parcial (?) / reservas
<i>Ecce Homo/ MNAA 2184pint</i>	c.1530	Carvalho/ 40 x 31	Gesso/ P6	ML: C	Branca	10-21	2 / 6	Azul do Manto do Bom Pastor, verde fundo (confronto do exame radiográfico com a análise EDXRF)	Total
<i>Lamentação/ MNAA 74pint</i>	c.1530	Carvalho/ 172 x 180	Gesso/ P4	ML: C T: C	Branca / Cinzenta clara	3-23	12 / 22	Paisagem (céu e vegetação), mortalha de Cristo, Carnações (S. João Evangelista, Cristo), vestes de S. João Evangelista, azul do Manto da Virgem	Parcial (?) / reservas + modelação (?)

¹³ P4 – Preparações à base de gesso (gesso e anidrite) aglutinados a óleo (possivelmente de papoila) e proteína (possivelmente cola, da encolagem); P5 – Anidrite aglutinada a óleo e proteína; P6 – Gesso aglutinado a óleo (?) e proteína (?)

¹⁴ Técnica: ML - desenho à mão levantada, T - transferência do desenho (estresido - brocados); Natureza do desenho: C - carvão, TF – tinta ferrogálica, C+TF – carvão + tinta ferrogálica

¹⁵ nº amostras detectadas / nº total de amostras analisadas

Tabela 5.4-IV- (Continuação)

Peça/ nº inventário	Datação	Natureza do suporte/ dimensões (AxL), cm	Tipologia das preparações ¹⁶ (composição/ tipo)	Desenho subjacente ¹⁷	Imprimadura				
					Cor geral da camada	Espessura (µm)	Nº amostras que indiciam a presença de imprimadura ¹⁸	Localização	Tipo de aplicação
<i>Natividade / ME 1525</i>	c.1520-1525	Carvalho/ 150 x 118	Gesso/ P4	ML: C + TF ML: C	Branca/ rosa clara	5-41	14 / 21	Vestes dos anjos, panejamento do Menino, Paisagem (vegetação), verde da veste do Pastor, vermelho da veste de S. José	Parcial (?)
<i>Virgem dos Figos (VF) com Cristo Abençoado (CA) no verso/ MNAA 1179pint</i>	c. 1525	Carvalho/ 43 x 32	Gesso/ P7	VF ML: TF + C	Branca	4-20.	VF: 6 / 13	VF: Paisagem (céu e vegetação), Manto e veste da Virgem, azul da veste do anjo, carnação do Menino	Total (?)
				CA n.a.	Branca	5-20	CA: 4 / 8	CA: Barba e carnação de Cristo, Castanho da Gola do Manto, verde do fundo	Total (?)
<i>Ressurreição de Cristo/ MNAA 73pint</i>	c. 1520-1530	Carvalho/ 164 x 179	Gesso/ P4	ML: TF + C	Branca	3-12	10 / 17	Paramento e carnação de Cristo, armadura e vestes das Figuras em 1º plano (verde, amarelo e rosa das vestes), castanho das botas (Figura em 1º plano)	Inconclusivo ¹⁹
<i>Profissão de Santa Paula / MNAA 85 pint</i>	1ª metade do Século XVI	Carvalho/ 89 x 63	Gesso/ P4	ML: C	Branca / cinzenta clara	6-19	13 / 14	Castanho da Veste da Santa, Carnação de S. Jerónimo, Vermelho da almofada, Paisagem (céu e vegetação), Chão (mosaicos)	Total (?) ²⁰
<i>S. Brás/ ME1523</i>	c.1520- 1530	Carvalho/ 71 x 48,5	Gesso/ P4	ML: TF + C	Branca	2-9	6 / 13	Verde da veste, Vermelho das luvas, cinzento do báculo episcopal, cardo de ferro	Total (?)

¹⁶ P4 – Preparações à base de gesso (gesso e anidrite) aglutinados a óleo (possivelmente de papoila) e proteína (possivelmente cola, da encolagem); P7 – Tipologia gesso sottile sobre gesso grosso

¹⁷ Técnica: ML - desenho à mão levantada, T - transferência do desenho (estresido - brocados); Natureza do desenho: C - carvão, TF – tinta ferrogálica, C+TF – carvão + tinta ferrogálica

¹⁸ nº amostras detetadas / nº total de amostras analisadas

n.a. – não analisado (caracterização material)

¹⁹ Não foi possível realizar exame radiográfico devido ao estado de conservação da peça

²⁰ O estado de conservação da peça não permitiu tirar conclusões acerca da extensão da aplicação de imprimadura através de exame radiográfico.

(Continuação) - Tabela IV

Peça/ nº inventário	Datação	Natureza do suporte/ dimensões (AxL), cm	Tipologia das preparações ²¹ (composição/ tipo)	Desenho subjacente ²²	Imprimadura				
					Cor geral da camada	Espessura (µm)	Nº amostras que indiciam a presença de imprimadura ²³	Localização	Tipo de aplicação
<i>S. Cristóvão/ ME 1524</i>	1ª metade do Século XVI	Carvalho/ 71 x 48	Gesso/ P4	ML	Branca	5-12	7 / 13	Azul da Veste do Menino, Vermelho e azul do Manto de S. Cristóvão, Cabelo de S. Cristóvão	Inconclusivo ²⁴
<i>Triptico do Calvário/ MNAA 2173pint</i>	c.1520-1530	Carvalho/ 164 x 220	Gesso/ P4	ML: C	Branca	2-7	8 / 20	Volante esquerdo: Branco da veste de S. Jerónimo, almofada e cadeira de S. Jerónimo, azul do chão (mosaicos), Painel central: vermelho do manto de S. João Volante direito: Manto de S. João Baptista, vegetação	Parcial / modelação e/ou reservas
<i>Santo António e o Menino / 64pint</i>	c.1520- 1530	Carvalho/ 176 x 73	Gesso/ P1	ML: C	Branca	6-19	9 / 13	Mosaicos, carnação e veste de Santo António, livros	Total (?)
<i>S. Francisco recebendo os estigmas / 276pint</i>	c.1520- 1530	Carvalho/ 176 X 75	Gesso/ P2	ML: C	Branca	3-13	3 / 8	Azul do céu, verde da vegetação. carnação de S. Francisco	Total (?)

²¹ P1 – calcite aglutinada a óleo (possivelmente de papoila) e proteína (possivelmente cola, da encolagem); P2 – Uma das últimas aplicações do estrato preparatório, ou mesmo a última demão, tem pequenas adições de pigmento branco de chumbo; P4 – Preparações à base de gesso (gesso e anidrite) aglutinados a óleo (possivelmente de papoila) e proteína (possivelmente cola, da encolagem)

²² Técnica: ML - desenho à mão levantada, T - transferência do desenho (estresido - brocados); Natureza do desenho: C - carvão, TF – tinta ferrogálica, C+TF – carvão + tinta ferrogálica

²³ nº amostras detetadas / nº total de amostras analisadas

²⁴ O estado de conservação da peça não permitiu tirar conclusões acerca da extensão da aplicação de imprimadura através de exame radiográfico.

7.3 Referências bibliográficas

Billinge, R., L. Campbell, et al. (1997). Methods and Materials of Northern European Painting in the National Gallery, 1400–1550. in *National Gallery Technical Bulletin*. London, National Gallery Publications 18: 6-55.

Bomford, D. and A. Roy (2000). Pocket Guides: Colour London, National Gallery London; Poc edition

Caetano, J. O. (2008/2009). O Retábulo de Évora, algumas considerações sobre a sua história e iconografia. in *Cadernos de Conservação e Restauro*. Lisboa, Instituto dos Museus e da Conservação: 23-34.

Campbell, L. (1998a). The fifteenth century Netherlandish paintings. National Gallery Catalogues. N. Gallery. London, National Gallery company: 30.

Campbell, L. (1998b). The fifteenth century Netherlandish paintings. National Gallery Catalogues. N. Gallery. London, National Gallery company.

Coremans, P. (1954). "La technique des «Primitifs flamands» Etude scientifique des matériaux, de la structure et de la technique picturale [I]." *Studies in Conservation* 1(4): 145-161.

Coremans, P., R. Gettens, et al. (1952). "La technique des «Primitifs flamands»." *Studies in conservation* 1(1): 1-29.

Cruz, A. J. (2006). "Sobre o uso e o desuso de alguns termos relacionados com os materiais constituintes das obras de arte." *Conservar Património*(3-4): 73-78.

Eastlake, C. L. (2001). Methods of the Flemish School. in *Methods and Materials of Painting of the Great Schools and Masters* Mineola, New York, Dover Publications: 369-414.

Ferreira, E. S. B., R. Morrison, et al. (2006). "Chemical Characterisation of thin intermediate layers: Case study of a sample from the 15th century painting, The Descent from the Cross by Rogier van der Weyden." *Reporting Highlights of the De Mayerne Programme*: 53.

Jones, S. R. (1975). "Paintings and optical absorption. X-ray absorption." *Bulletin Institut royal du patrimoine artistique* 15: 326-336.

Kockaert, L. (1990). "The Altarpiece of the Holy Sacrament by Dieric Bouts in Louvain: a re-examination of the paint samples." *Bulletin (Institut royal du patrimoine artistique)= Bulletin (Koninklijk Instituut voor het Kunstpatrimonium)* 23: 201-209.

Loose, L. (1964). "La stratiradiographie et le tirage cathodique. Une amélioration de la technique radiographique." *Bulletin de l'institut royal du patrimoine artistique* 7: 172-185.

Lorena, M., J. Mendes, et al. (2008/2009). Caracterização material do Retábulo de Évora - suporte e técnica. in *Cadernos de Conservação e Restauro*. Lisboa, Instituto dos Museus e da Conservação: 35-84.

Martens, D. (1995). "La Vierge en majesté d'ancien retable de la Sé d'Evora: une oeuvre brugeoise des années 1500." *Gazette des beaux-arts* 137: 211-222.

Perier-D'leteren, C. (1981). Methodes scientifiques d'examen a mettre en oeuvre pour ameliorer les connaissances de la technique picturale des Primitifs Flamands. in *Icom committee for conservation. 6th triennial meeting, Ottawa, 21-25 September 1981. Preprints, Icom.*

Sonkes, M. (1970). "Le dessin sous-jacent chez les Primitifs flamands." *Bulletin de l'institut royal du patrimoine artistique* **12**: 195-225.

Van Schoute, R. (1959). "Le Portement de croix de Jérôme Bosch au Musée de Gand. Considérations sur l'exécution picturale." *Bulletin de l'institut royal du patrimoine artistique* **2**: 47-58.

Vanase, P., J. Lafontaine-Dosogne, et al. (1970). "Jan II van Coninxlo. Het Veelluik van Vorst en de Benedictusluiken van Brussel/Le Polyptyque de Forest et les volets de Saint Benoit de Bruxelles. Kunsthistorische studie (Etude d'histoire de l'art). Etude iconographique. Etude technique." *Inst. Roy. Patrimoine Artistique, Bull* **12**: 112-176.

Vandivere, A. (2010). In search of van Mander's Primuersel: intermediate layers in early netherlandish paintings. ICOM-CC working group Art Technological Source Research Vienna: 23-24.

Verougstraete-Marcq, H. (1987). L'imprimitura et la maniere stree: quelques exemples dans la peinture flamande du 15e au 17e siecle. in *Le dessin sous-jacent dans la peinture: colloque VI, 12-14 septembre 1985: infrarouge et autres techniques d'examen*, Collège Erasme.

Capítulo V – Resultados e discussão

4. Suportes

5. Preparações

6. O desenho subjacente

7. Isolamento e imprimadura

**8. A paleta cromática e a sua utilização na obra atribuída à
oficina de Frei Carlos**

9. Sobre a atribuição de algumas obras à oficina de Frei Carlos

Capítulo V: A Paleta cromática e a sua utilização na obra atribuída à oficina de Frei Carlos.....253

8. A Paleta cromática e a sua utilização na obra atribuída à oficina de Frei Carlos

8.1 Estudo da paleta cromática e da sua utilização255

 Branços.....257

 Amarelos e laranjas.....261

 Vermelhos.....265

 Carnações.....280

 Azuis.....282

 Verdes.....295

 Roxos e castanhos.....313

 Pretos.....318

 8.1.1 Os aglutinantes.....321

8.2 Considerações finais sobre a paleta cromática e a sua utilização na obra atribuída à oficina de Frei Carlos.....323

8.3 Referências bibliográficas.....326

8. A Paleta cromática e a sua utilização na obra atribuída à oficina de Frei Carlos

8.1 Estudo da paleta cromática e da sua utilização

O estudo técnico e material das obras em análise envolveu, numa primeira fase, a exposição dessas obras à radiação situada na região do visível de que resultam o registo fotográfico das obras de arte tal como as podemos observar à vista desarmada. Campanhas de fotografia de pormenor e microfotografias possibilitam ainda evidenciar especificidades técnicas do artista ao revelar a “expressão das formas na matéria cromática, especificidade essa que está ligada à espontaneidade dos seus gestos” (Cabral 1995).

Neste contexto, têm sido apontadas diversas as aproximações estilísticas entre as peças atribuídas a esta Oficina de pintura e são elas que têm servido de base às atribuições feitas na área da história de arte. Saliente-se a importância destas análises no estabelecimento de pontos de contacto entre as diversas obras consideradas de produto Ofical e que serão também, no âmbito desta investigação, objeto de análise na área das ciências exatas. O conhecimento dos materiais que eram utilizados pelo artista, a forma como estes eram preparados e aplicados e a análise complementar da sequência de construtiva da pintura, poderá dar um contributo significativo para o conhecimento de especificidades técnicas aliadas à obra em análise e consequentemente para uma melhor compreensão quer da técnica de produção artística quer para a identificação de possíveis influências do meio artístico.

Assim, de forma a tornar possível estabelecer essas relações, o estudo material iniciou-se com a elaboração de um plano de micro-amostragem desenvolvido com base nos exames de diagnóstico *in-situ* e tendo em consideração a contextualização histórica e artística, incluindo aproximações estilísticas/técnicas entre as diversas obras em análise. As secções transversais das micro-amostras recolhidas foram observadas ao microscópio ótico, proporcionando informação sobre morfologia e cor dos materiais que compõem as camadas pictóricas, espessura das camadas e a sua sequência construtiva, possibilitando dessa forma uma primeira abordagem ao estudo da técnica de construção pictórica, permitindo inclusivamente o agrupamento e seleção de estratos representativos para a análise química elementar e molecular.

Diferentes exames químicos laboratoriais de análise complementar foram efetuados aos micro-fragmentos recolhidos das pinturas, nomeadamente μ -FTIR, SEM-EDS, μ -Raman e μ -DRX.

A metodologia de exame e análise foi efetuada e ajustada de forma a dar resposta a questões relacionadas com as práticas desta oficina de pintura, as quais constituem o “meio condutor” desta dissertação:

- Que materiais fazem parte da paleta deste Mestre-Pintor e de que forma foram aplicados?
- Será que é também notória, a nível da construção cromática, a influência Flamenga, que já ao nível do desenho preparatório se parece notar?
- No estudo das preparações verificou-se um possível enquadramento cronológico de duas obras datadas, cujos materiais e técnicas apresentam características distintas, fazendo antever uma possível adaptação às práticas nacionais. Será viável reforçar/ refutar esta hipótese através da análise das camadas de cor?

Várias questões têm sido apontadas ao longo desta dissertação, mas todas elas convergem em dois grupos principais relacionadas com:

- as influências do meio artístico relacionadas com a origem do Mestre-pintor (práticas Flamengas) vs possíveis adaptações a um novo contexto nacional;
- as causas das “*variedades e estilos na obra atribuída a Frei Carlos*”, apontadas por João Couto (Couto 1943) e por outros investigadores que publicaram as suas observações neste âmbito (Freire 1922; Figueiredo 1924; Santos 1940; Serrão 1992; Caetano 1998; Carvalho 1998; Caetano 2011; Carvalho 2011, 2013).

Assim, através do confronto dos resultados obtidos na análise de cada um dos elementos construtivos de uma pintura, desde o suporte até às camadas de cor, procuram-se detectar tendências, divergências ou mesmo determinadas especificidades técnicas e/ou materiais aliadas aos elementos de ordem artística (estilo) e/ou aos conhecimentos de oficina (técnica).

Neste sentido, e dada a extensão de resultados gerados através do estudo da paleta cromática e da sua utilização, procura-se expor aqui uma visão integradora dos vários resultados obtidos, num sistema de agrupamento dos resultados por cores, expressas pelos pigmentos utilizados, misturas pictóricas e a forma como estas eram aplicadas.

Branco

A análise combinada através de M.O., μ -FTIR, μ -Raman, SEM-EDS e EDXRF permitiu verificar que o **branco de chumbo** é o pigmento dominante na paleta do artista, encontrando-se presente em quase todas as misturas pictóricas identificadas.

Este pigmento surge de forma dominante não só nos estratos pictóricos que conferem a cor branca aos vários motivos/ áreas da pintura (p.e. véu da Virgem, nuvens e vestes de anjos) e nos tons claros e pontos de luz como era usual, como também no estrato correspondente à imprimadura. Este pigmento integra também as misturas pictóricas utilizadas para as camadas intermédias de pré-modelação ou modelação da cor final (ver secção sobre os azuis, roxos e castanhos).

Em algumas áreas/motivos da pintura de cor branca, nomeadamente no paramento, sudário e mortalha de Cristo, e também no véu da Virgem ou no hábito das Santas, este pigmento surge de forma quase isolada (contendo apenas vestígios de outros pigmentos, geralmente ocres ou carvão), constituindo geralmente entre um a dois estratos pictóricos, de espessura média (12-41 μ m) (ver exemplos na tabela 8-1).

Já para as vestes dos anjos, tanto as zonas de luz como as zonas de sombra contém dois estratos pictóricos à base de branco de chumbo, azurite e laca vermelha. Se por um lado, nas zonas de luz os pigmentos coloridos representam pequenas adições, por outro, nas zonas mais escuras o efeito de sombra é obtido através de um enriquecimento da mistura pictórica em azurite no estrato pictórico mais superficial (tabela 8-1).

Nas vestes dos Santos (p.e. veste de S. Jerónimo nas representações da *Profissão de Santa Paula* e do *Tríptico do Calvário*), as zonas de luz resultam da aplicação de um ou dois estratos de pintura à base de branco de chumbo e com pequenas adições de carvão e/ou ocres. Já o efeito de sombra é conseguido pelo enriquecimento da mistura pictórica nos pigmentos mais escuros (carvão e ocres).

Nos painéis onde são ilustrados mosaicos de cor branca (p.e. *Bom Pastor*, *Anunciação*), verificam-se misturas pictóricas próximas das que são atrás mencionadas, onde o branco de chumbo predomina e apenas pequenas adições de outros pigmentos são detetadas (carvão e/ou ocres).

A análise química destes estratos através de μ -FTIR permitiu detetar, frequentemente a presença de duas fases mineralógicas do pigmento branco de chumbo, nomeadamente a hidrocerussite, $2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$ e a cerussite, PbCO_3 , aglutinados em meio oleoso (Figura 8-1 e ver também a Figura 7-4, na secção sobre a imprimadura).

A banda mais intensa do espectro surge na região compreendida entre 1300 e 1450 cm^{-1} e deriva da presença do grupo carbonato, ν (CO_3), presente no pigmento branco de chumbo (o espectro da Figura 8-1 revela a sua presença a 1418 cm^{-1}). Através da análise μ -FTIR, é possível distinguir as duas fases de hidratação do pigmento branco de chumbo, sendo a fase predominante, a hidrocerussite, $2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$, detetada pela presença concomitante da banda atrás mencionada (na região entre 1300 e 1450 cm^{-1}) e de quatro bandas principais, embora de menor intensidade (Meilunas, Bentsen et al. 1990; Gettens, Kühn et al. 1993; Clark 1999; Van der Weerd, van Loon et al. 2005):

- (1) uma banda na região correspondente à elongação do grupo hidroxilo, ν (OH), relativa à água de hidratação na estrutura interna do mineral, surgindo a cerca de 3537 cm^{-1} ;
- (2) do modo de vibração δ (OH), do grupo hidroxilo, que frequentemente origina uma banda localizada entre os 770 e 780 cm^{-1} ;
- (3) da banda a cerca de 1045 cm^{-1} , resultante da contribuição do grupo carbonato, ν (CO_3);
- (4) e da banda a cerca de 681 cm^{-1} , δ (CO_3), característica da hidrocerussite.

Já a banda a cerca 839 cm^{-1} , δ (CO_3)¹ está geralmente associada ao carbonato de chumbo (PbCO_3), raramente utilizado puro em pintura no entanto, a sua presença como impureza é frequente em estratos contendo o branco de chumbo (Gettens, Kühn et al. 1993).

Frequente também é a presença de carboxilatos de chumbo, resultantes da reação do pigmento metálico com o óleo durante o processo de polimerização/ envelhecimento do mesmo.

Os carboxilatos são geralmente associados à presença de uma ou duas bandas na região compreendida entre os 1510 e os 1545 cm^{-1} , conforme descrito por diversos autores (Rasti and Scott 1980; Meilunas, Bentsen et al. 1990; Higgitt, Spring et al. 2003; Van der Weerd, Heeren et al. 2004; Van der Weerd, van Loon et al. 2005; Boon, Hoogland et al. 2007; Keune and Boon 2007; Van Loon 2008).

O espectro da Figura 8-1 revela a presença proeminente de duas bandas, uma a 1541 cm^{-1} e a outra a 1521 cm^{-1} correspondentes às deformações assimétricas δ (COO^-) típicas destes compostos, indicando a presença de sabões metálicos no estrato enriquecido em branco de chumbo e óleo. Outras bandas características de fraca intensidade aliadas à presença destes compostos nem sempre são fáceis de detetar, encontrando-se muitas vezes ocultas como resultado da sobreposição espectral com bandas de forte intensidade, como p.e. a banda a cerca de 1420 cm^{-1} referente à deformação simétrica δ (COO^-), encontra-se frequentemente

¹ Por vezes, foi ainda possível detetar a presença de uma outra banda a cerca de 1051 cm^{-1} , associada à elongação simétrica do grupo carbonato, ν (CO_3);

oculta pela sobreposição e alargamento da banda de elongação antissimétrica do grupo carbonato, ν_3 (CO_3), presente no branco de chumbo. A banda a 1209 cm^{-1} , bem como outras bandas em regiões próximas, poderão resultar da deformação δ (CH_2) características do estearato de chumbo e/ou palmitato de chumbo (Higgitt, Spring et al. 2003).

Os mecanismos de formação destes sabões metálicos são bastante complexos, e incluem várias etapas desde os processos iniciais de polimerização do óleo e a formação de subprodutos reativos (como os radicais peróxido e alcóxido, que por sua vez, contribuem para a formação de cetonas, ésteres e ácidos carboxílicos), até à interação dos iões metálicos do(s) pigmento(s) com o ácido carboxílico, formando estruturas e agregados de carboxilatos metálicos. (Van der Weerd, van Loon et al. 2005)

Uma das consequências da formação destes produtos de degradação, designados de sabões metálicos, está relacionado com a diminuição do poder de cobertura dos respetivos estratos de pintura, como resultados destes sabões induzirem, de forma geral no estrato pictórico correspondente, uma aproximação aos índices de refração do óleo² (Higgitt, Spring et al. 2003).

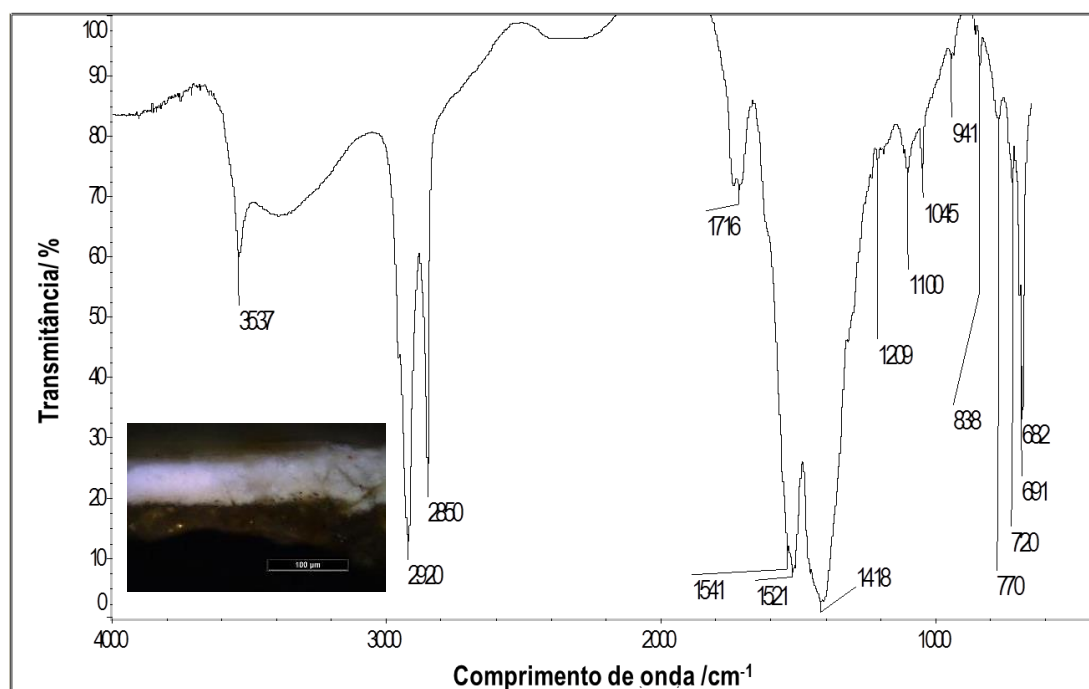

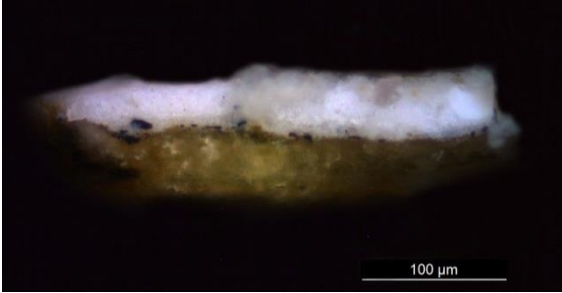
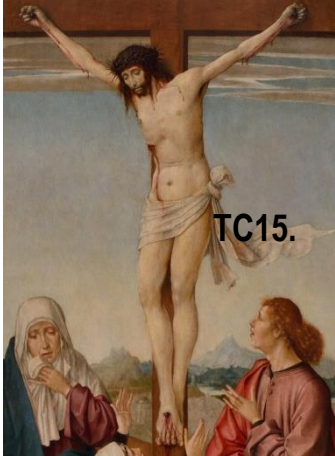
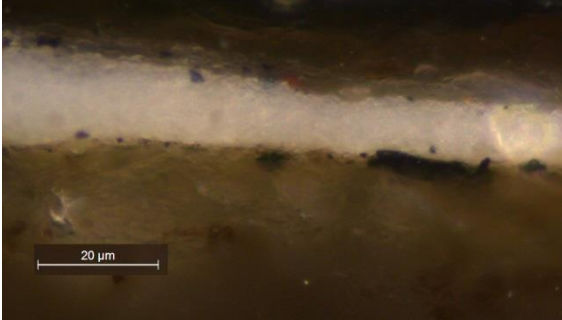

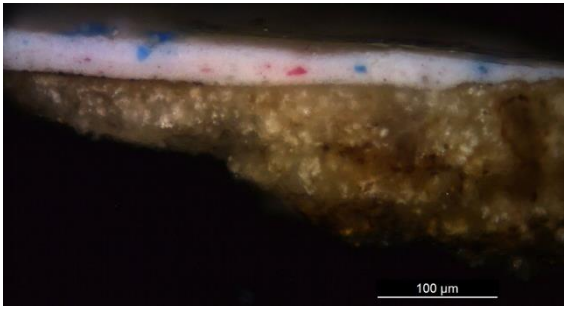


Figura 8-1 - Análise μ -FTIR de um fragmento de uma amostra de cor branca, recolhida do painel representando a Natividade, numa região do panejamento do Menino (#N4).

² Curiosamente, como consequência da transparência das camadas de pintura (sobretudo ao nível das carnações e áreas de cor clara onde predomina o pigmento branco de chumbo) foi possível a visualização do desenho subjacente, o que nos permitiu avançar com a caracterização material do mesmo através da problemática existente (a observação das obras à vista desarmada permitiu verificar que o desenho subjacente era muito mais abundante e expressivo do que o exame reflectográfico revelou, permitindo avançar o estudo material no sentido de averiguar se este poderia ter sido executado com tinta ferrogálica) - ver capítulo IV-6 sobre o desenho subjacente.

Tabela 8-I – Exemplos da utilização do branco de chumbo em obras atribuídas à oficina de Frei Carlos: motivos de cor branca.

Obra e local de amostragem	Análise estratigráfica
 <p data-bbox="384 465 427 499">#V1</p>	 <p data-bbox="1091 658 1145 674">100 µm</p>
<p data-bbox="228 701 312 723">Verónica:</p> <p data-bbox="228 734 507 757">#V1 (branco, sudário de Cristo)</p>	<p data-bbox="679 701 1225 723">C4 (branca, 32 µm) - branco de chumbo, ocre amarelo (vest.);</p> <p data-bbox="679 734 1126 757">C3 (branca, ≈10 µm) – branco de chumbo, carvão;</p> <p data-bbox="679 768 1110 790">C2 (preta, ≈2 µm) – desenho subjacente: carvão</p> <p data-bbox="679 801 975 824">C1 (preparação, <47 µm) - gesso</p>
 <p data-bbox="456 1081 539 1115">#TC15.</p>	 <p data-bbox="762 1122 799 1137">20 µm</p>
<p data-bbox="228 1339 403 1361">Tríptico do Calvário:</p> <p data-bbox="228 1361 555 1395">#TC15 (branco, paramento de Cristo)</p>	<p data-bbox="679 1227 866 1249">C4 (verniz, 3-10 µm);</p> <p data-bbox="679 1261 1174 1283">C3 (branca, 10 µm) – branco de chumbo, carvão (vest.);</p> <p data-bbox="679 1294 1110 1317">C2 (preta, ≈3 µm) – desenho subjacente: carvão;</p> <p data-bbox="679 1328 975 1350">C1 (preparação, <25 µm) - gesso</p>
 <p data-bbox="312 1585 395 1619">#AN13</p>	 <p data-bbox="1107 1688 1161 1704">100 µm</p>
<p data-bbox="228 1731 491 1753">Anunciação (datada 1523):</p> <p data-bbox="228 1787 651 1843">#AN13 (branco, zona de luz, veste do anjo)</p>	<p data-bbox="679 1731 839 1753">C5 (verniz, 8 µm);</p> <p data-bbox="679 1765 1241 1787">C4 (branca, 18 µm) - branco de chumbo, azurite, laca vermelha;</p> <p data-bbox="679 1798 1241 1821">C3 (branca, 13 µm) - branco de chumbo, azurite, laca vermelha;</p> <p data-bbox="679 1832 1110 1854">C2 (preta, ≈3 µm) – desenho subjacente: carvão;</p> <p data-bbox="679 1865 986 1888">C1 (preparação, <131 µm) - calcite</p>

Amarelos e Laranjas

As análises químicas através de técnicas de análise complementar permitiram detetar dois tipos de pigmentos amarelos: o **amarelo de estanho e chumbo (tipo I)** e o **ocre amarelo**.

Nos motivos/áreas da pintura de tonalidade amarela, p.e. vestes das figuras e mosaicos amarelos do chão, detetou-se a presença de um estrato pictórico à base de amarelo de estanho e chumbo e branco de chumbo. Neste tipo de motivos detetaram-se espessuras médias (15-30 μm) no correspondente estrato pictórico de cor amarela, sendo as espessuras máximas detetadas nos pontos de luz dos motivos dourados ou nos brocados dos mantos das figuras (37-82 μm), conferindo textura e relevo aos respetivos motivos.

A Figura 8-2, ilustra vários exemplos das decorações das vestes/ mantos das figuras, onde conceções volumétricas são conseguidas através da aplicação de uma camada pictórica espessa, de cor amarela, à base de amarelo de estanho e chumbo (tipo I) e branco de chumbo. As imagens de pormenor permitem evidenciar especificidades técnicas do artista, revelando as semelhanças na execução técnica dos elementos decorativos.

A análise de pigmentos, misturas pictóricas e técnicas de construção pictórica, consistiu na investigação por meio de técnicas de microanálise complementares (ver exemplo da Figura 8-3): as análises SEM-EDS através de mapas elementares composicionais e de análises pontuais EDS permitiram verificar a associação entre os elementos Pb e Sn nas partículas de cor amarela e a análise por μ -Raman permite a confirmação da fase mineralógica em que este pigmento se encontra.

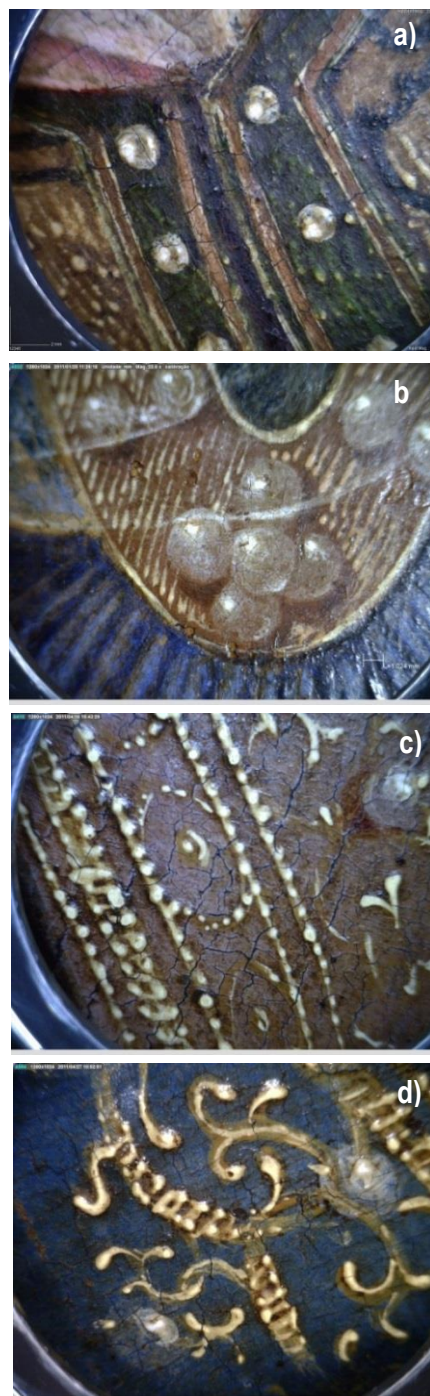
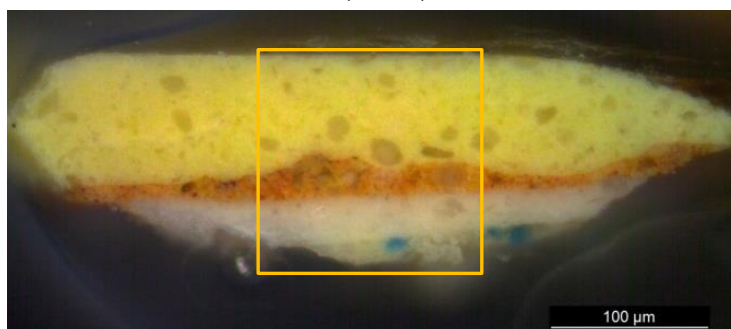


Figura 8-2- imagens de pormenor (dino light, ampliação 25X) de decorações de vestes e de brocados dos mantos das figuras:
a) *Verónica* (veste, anjo), **b)** *Virgem dos Figs* (manto, Virgem), **c)** *Bom Pastor* (manto) e **d)** *Aparição de Cristo à Virgem* (manto, Virgem).

Casamento Místico de Santa Catarina: amarelo da coroa de Santa Catarina (#CM14)



Análise estratigráfica:

- C5 - Verniz;
- C4 - amarela (64-82μm): branco de chumbo, amarelo de Sn e Pb (tipo I);
- C3 - laranja (8-21μm): branco de chumbo, amarelo de Sn e Pb (tipo I), ocre vermelho, carvão;
- C2 - branca (27 μm): branco de chumbo;
- C1 - branca (< 15 μm) (azul do céu): branco de chumbo, azurite

SEM-EDS

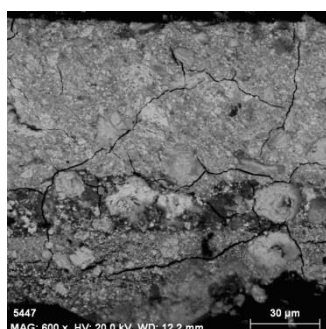
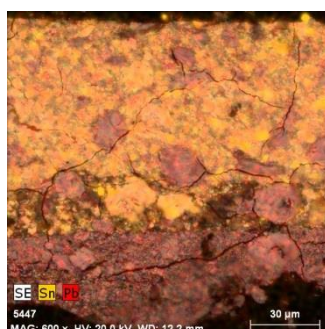
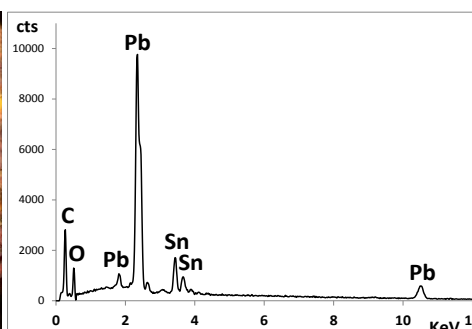


Imagem SE

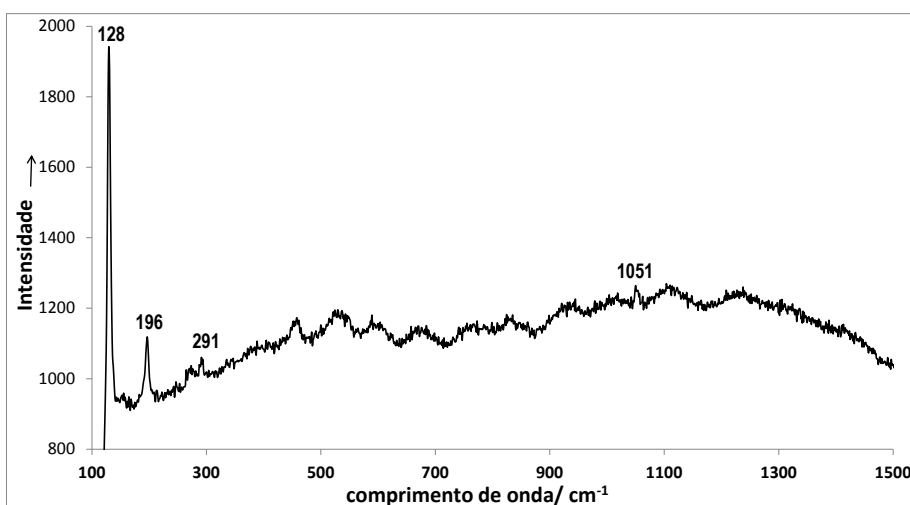


Mapa elementar combinado



Espectro EDS

μ-Raman



Espectro Raman correspondente ao estrato C4 de pintura:
 - branco de chumbo (1051 cm⁻¹),
 - amarelo de estanho e chumbo (tipo I): 128 cm⁻¹, 196 cm⁻¹, 291 cm⁻¹)

Figura 8-3 -Análise de uma micro-amostra pertencente ao painel representando o Casamento místico de Santa Catarina, recolhida num ponto de luz da coroa de Santa Catarina: microscopia ótica, SEM-EDS e μ-Raman.

Por outro lado, a análise química elementar através de SEM-EDS revela a presença de Pb em partículas/ áreas de cor branca, a que corresponde o pigmento branco de chumbo (confirmado através de μ -FTIR e μ -Raman), presente de forma intencional em mistura pictórica e/ou resultante do processo de remineralização de sabões de chumbo (Keune and Boon 2007).

Contudo, a presença sistemática de carboxilatos de chumbo em estratos contendo o amarelo de estanho e chumbo (banda a cerca de 1541 cm^{-1} , à semelhança dos resultados μ -FTIR obtidos nos estratos de cor branca), reforça a segunda hipótese.

Através da análise dos cortes estratigráficos ao microscópio ótico, sob luz vivível e luz U.V. (Figura 8-4), foi possível verificar uma diferente resposta destas áreas mais claras, a que, segundo diversos autores (Higgitt, Spring et al. 2003; Keune and Boon 2007) e em concordância com os dados expostos, correspondem às áreas onde se terão formado protuberâncias, decorrentes do processo de degradação do amarelo de estanho e chumbo. Subjacente a este estrato de cor amarela, neste tipo de motivos, verifica-se a utilização de um estrato de cor laranja (“imitando” as douragens), à base de amarelo de estanho e chumbo, branco de chumbo (?), ocres e carvão. Misturas pictóricas similares são também as encontradas em diversas áreas da pintura de tonalidade laranja (ver exemplos na tabela 8-II).

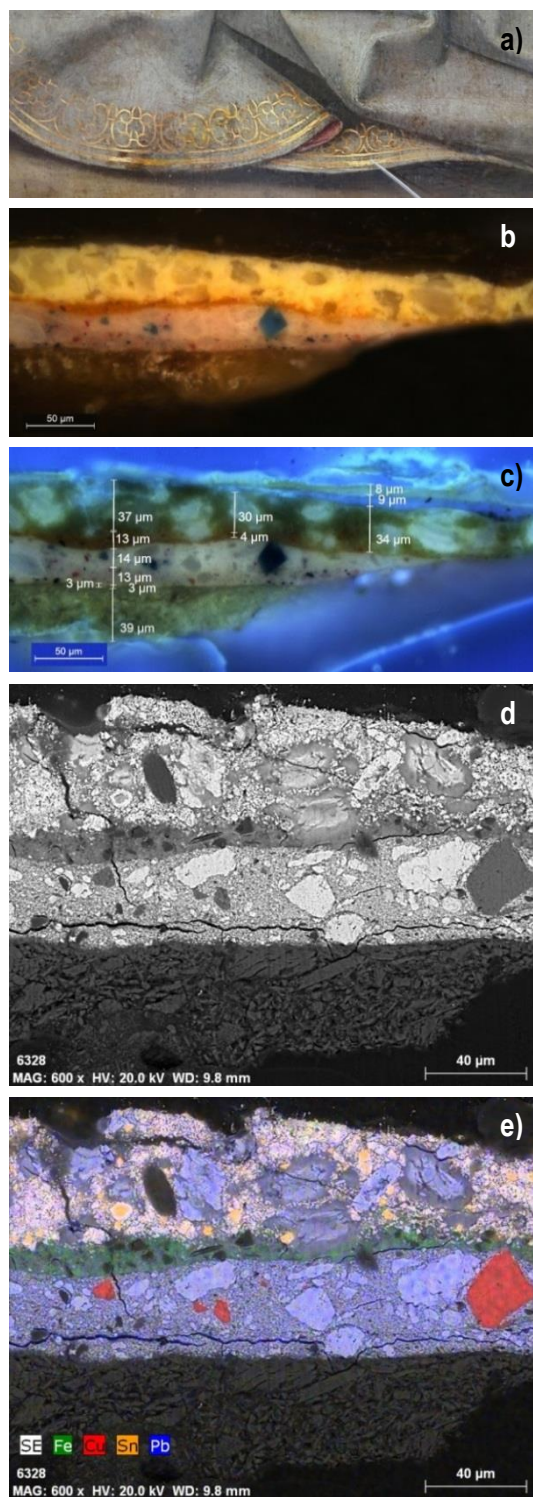


Figura 8-4 - Detecção de protuberâncias numa amostra do pertencente ao painel central do *Triptico do Calvário* (decoreação da veste de Maria Madalena): **a)** local de amostragem, **b)** e **c)** corte estratigráfico através de luz visível e sob radiação U.V., respetivamente, **d)** e **e)** análise SEM-EDS.

Tabela 8-II – Exemplos da utilização de pigmentos amarelos em obras atribuídas à oficina de Frei Carlos: amarelo de estanho e chumbo (tipo I) e ocre amarelo.

Obra e local de amostragem	Análise estratigráfica
	
<p><i>Bom Pastor:</i> #BP9 (amarelo, mosaico)</p>	<p>C5 (verniz, 5 µm); C4 (amarela, 8 µm) - intervenção; C3 (amarela clara, 8 µm) – branco de chumbo, amarelo de estanho e chumbo (tipo I); C2 (beije, 8- 21 µm) – branco de chumbo, carvão, ocre (amarelo, vermelho e castanho); C1 (preparação, <78 µm) - gesso</p>
	
<p><i>Natividade:</i> #N3 (amarelo, veste do anjo)</p>	<p>C5 (verniz, 14-17 µm); C4 (amarela clara, 25-46 µm) - branco de chumbo, amarelo de estanho e chumbo (tipo I), ocre amarelo (vest.); C3 (rosa clara, 5-17 µm) –> branco de chumbo; C2 (preta, < 5 µm) – desenho subjacente: carvão C1 (preparação, <166 µm) - gesso</p>
	
<p><i>Lamentação:</i> #L20 (amarelo, botas de Nicodemos)</p>	<p>C5 (verniz, 5 µm); C4 + C3 (amarela, 58-76 µm) - 2 camadas detetadas através de SEM-EDS: a superior é intervenção e a inferior é a camada original, composta por branco de chumbo, amarelo de estanho e chumbo, vestígios de ocre; C2 (preparação, 141 µm) – gesso; C1 (suporte, 141 µm) - gesso</p>

Vermelhos

Os pigmentos vermelhos que integram a paleta do Mestre-Pintor Frei Carlos, designadamente o **vermelhão**, a **laca vermelha** e o **ocre vermelho**, predominando em várias misturas pictóricas presentes nos estratos de cor vermelha, são também frequentemente detetados em áreas de tonalidade laranja (mistura do ocre vermelho com o branco de chumbo e com o amarelo de estanho e chumbo), castanha (mistura de laca vermelha, azurite e pequenas adições de branco de chumbo e/ou vermelhão e/ou carvão vegetal), nas carnações e inclusivamente nas tonalidades azuis e violetas dos mantos das Figuras principais.

A Figura 8-5 revela alguns pormenores correspondentes a áreas/ motivos de cor vermelha, cujas variações nesta gama cromática estão relacionadas com os motivos a que se destinam, sendo perceptíveis soluções técnicas similares para motivos/ áreas comuns na maioria das obras em estudo. A título de exemplo são ilustradas macrofotografias que evidenciam pormenores técnicos característicos desta oficina de pintura, verificando-se p.e. que sobre o vermelho do manto (manto de Cristo) são executados os elementos decorativos (enfiadas de pérolas), sendo os respetivos efeitos de sombra executados com uma pincelada única, num tom vermelho mais escuro e cuja aparência translúcida/ vítrea antevê uma possível utilização de um *glacis* à base de uma laca vermelha (Figura 8-5 a)).

Vários elementos decorativos parecem apresentar características próximas das supracitadas (Figura 8-5, b) e c)). O pormenor do toucado de uma das Santas (Figura 8-5, c)) revela que a tonalidade roxa parece ter sido

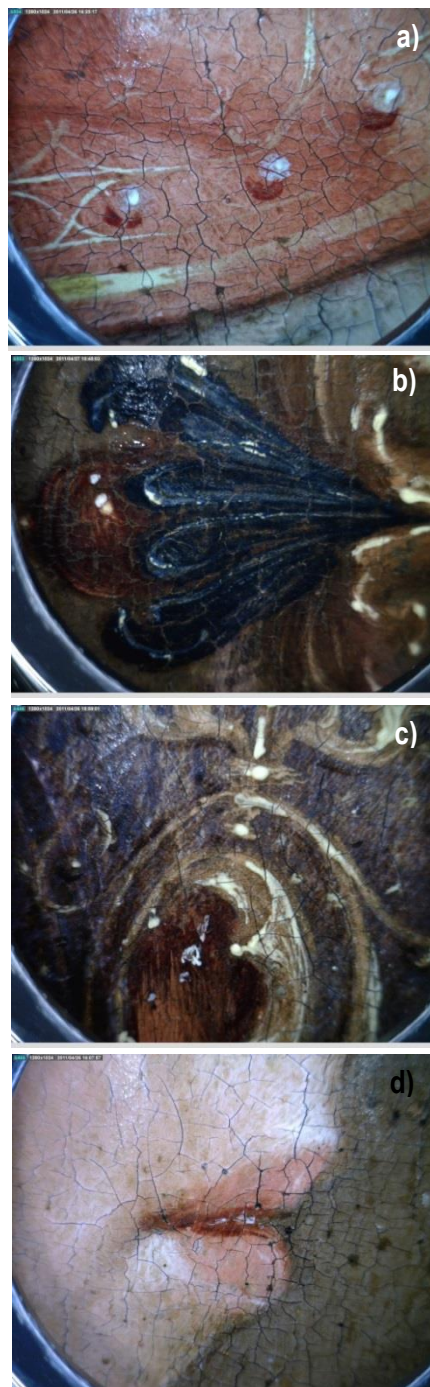


Figura 8-5- Imagens de pormenor de motivos/ áreas de tonalidade vermelha (dino light, ampliação 25X) do painel representando a *Aparição de Cristo à Virgem* (datada 1529): **a)** brocado do manto de Cristo, **b)** decoração da Cruz Processional, **c)** decoração do toucado de uma Santa **d)** boca de uma Santa (cena de exterior).

conseguida pela mistura de pigmento(s) azul com vermelho. Já para a boca das figuras é utilizado um tom de base vermelho claro/ rosa, sobre o qual é executado o pormenor do interior da mesma com uma tinta vermelha mais escura e de aparência translúcida/ vítrea (laca?).

Através da aplicação de técnicas de análise complementar foi possível verificar a presença de Hg em diversas áreas da pintura (EDXRF) expressas cromaticamente pelo emprego do vermelhão em misturas pictóricas correspondentes a um ou mais estratos de cor (M.O., SEM-EDS e μ -Raman).

A Figura 8-6 ilustra um dos exemplos da análise não-invasiva EDXRF, nomeadamente no painel representando o *Ecce Homo*, cujo estado de conservação aliado ao contexto museológico da referida obra acresce limitações à recolha de micro-amostras para análise laboratorial. Neste caso em particular, a análise química elementar *in-situ* forneceu um contributo significativo no estudo material do referido painel, tendo sido possível verificar p.e. valores próximos de concentração de Hg (ver gráfico ilustrado na Figura 8-6 e)) em áreas correspondentes às carnações e aos motivos de tonalidade castanha. No entanto, a majoração em termos relativos de concentração de Hg corresponde ao vermelho da boca de Cristo (lábios). Por outro lado, nas gotas de sangue verificam-se valores relativos de Hg e Fe próximos daqueles obtidos nas carnações, o que indica que o vermelho do sangue, que se sobrepõe à carnação, poderá corresponder ao uso de uma laca vermelha, possivelmente aplicada sob a forma de *glacis*, conforme a macrofotografia do respetivo de pormenor indicia (Figura 8-6 b) e e)).

Através da observação ao microscópio ótico de micro-amostras recolhidas em áreas de tonalidade vermelha, foi possível confirmar duas tipologias distintas de materiais utilizados nos respetivos estratos pictóricos (ver Figura 8-7):

- Partículas individualizadas de cor vermelha (intensa) e de granulometria fina, formando estratos finos de pintura (o que atesta o poder de cobertura deste pigmento), indiciando tratar-se do pigmento vermelhão;
- A presença de materiais de cor vermelha translúcida (natureza orgânica), em mistura pictórica ou dispostos sob a forma de *glacis*, indica a correspondência com laca vermelha.

A análise SEM-EDS permitiu verificar que às partículas de cor vermelha intensa correspondem partículas de elevada intensidade eletrónica. A análise pontual EDS e os mapeamentos elementares EDS revelam a presença concomitante de Hg e S nestas partículas, indicando a correspondência com o pigmento vermelhão (HgS). Também a análise μ -Raman permitiu verificar que a estas partículas microscopicamente similares e que integram diversas misturas pictóricas, correspondem perfis espectrais idênticos, validando uma correspondência com o mineral supracitado, o sulfureto de mercúrio (HgS) (ver Figura 8-8).

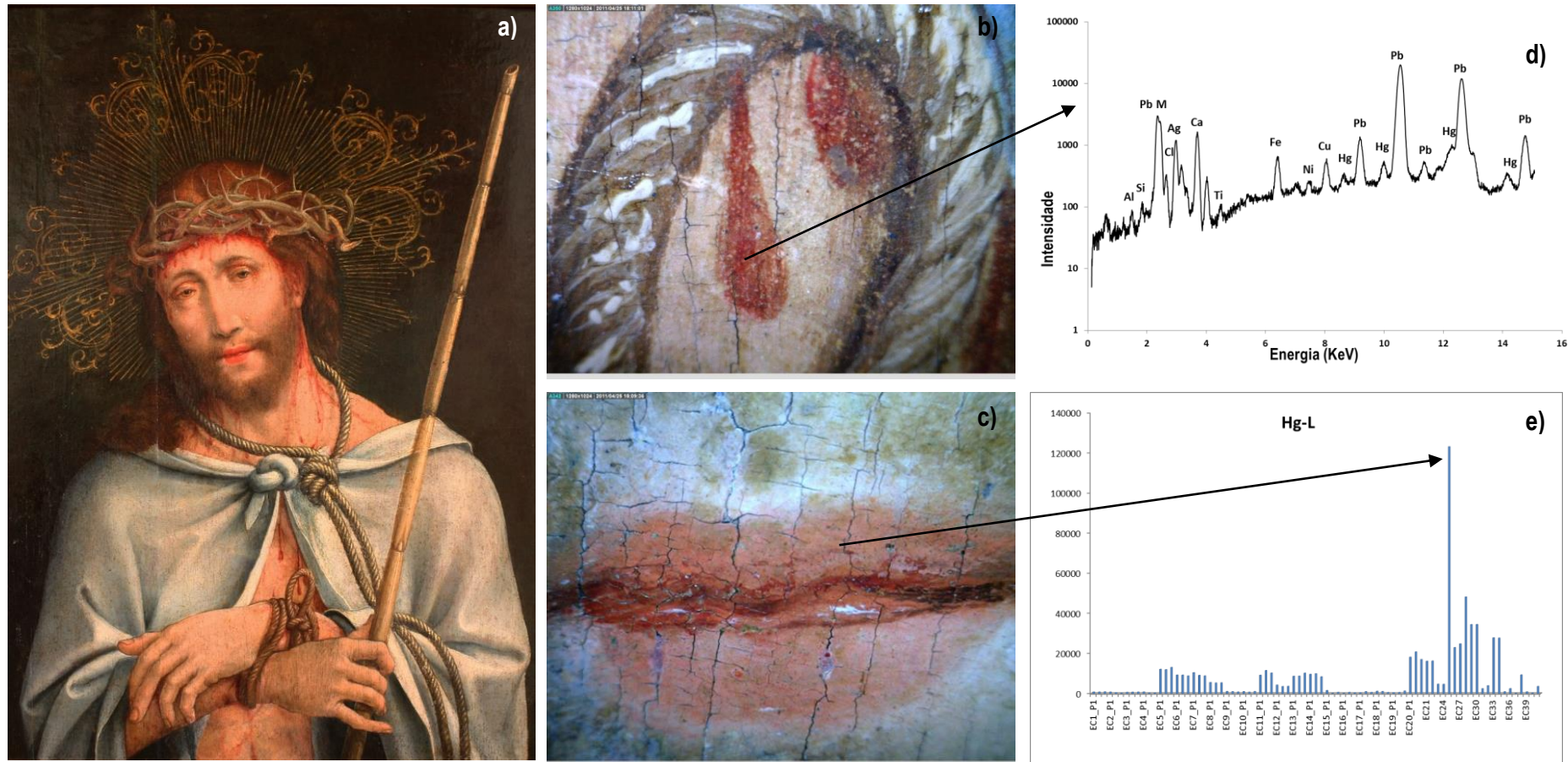


Figura 8-6 - Análise EDXRF de áreas de tonalidade vermelha no painel representando o *Ecce Homo*: **a)** fotografia à luz visível, **b)** e **c)** fotografias de pormenor (dino-light, 35X), **d)** espectro EDXRF obtido na análise de uma gota de sangue, **e)** representação gráfica da abundância relativa (contagens normalizadas) de mercúrio (vermelhão) em diversas áreas da pintura de tonalidade vermelha.

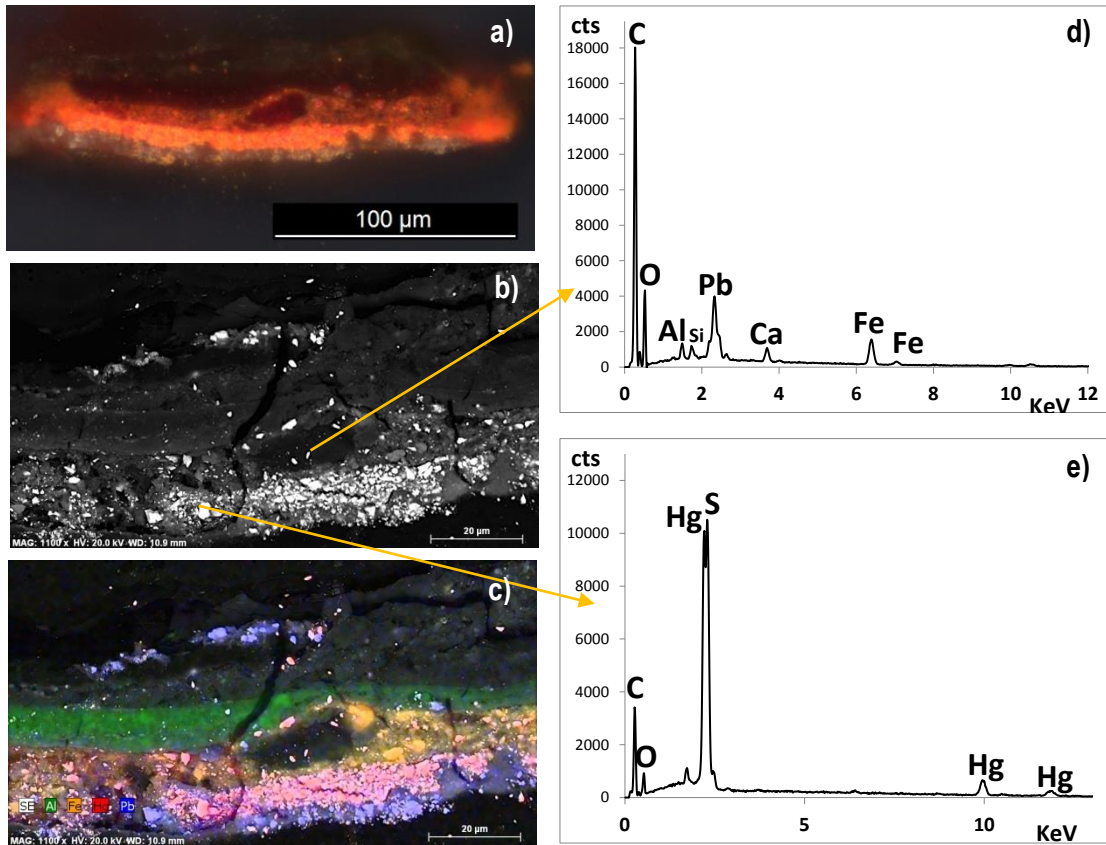


Figura 8-7 - Análise de uma micro-amostra, pertencente ao painel com a representação da *Ressurreição de Cristo*, correspondente ao vermelho do manto de Cristo (zona de sombra, #RC6): **a)** M.O.; **b)** e **c)** SEM-EDS, imagem BSE de um pormenor do corte estratigráfico e mapas elementares composicionais, respetivamente e **d)** e **e)** espectros EDS.

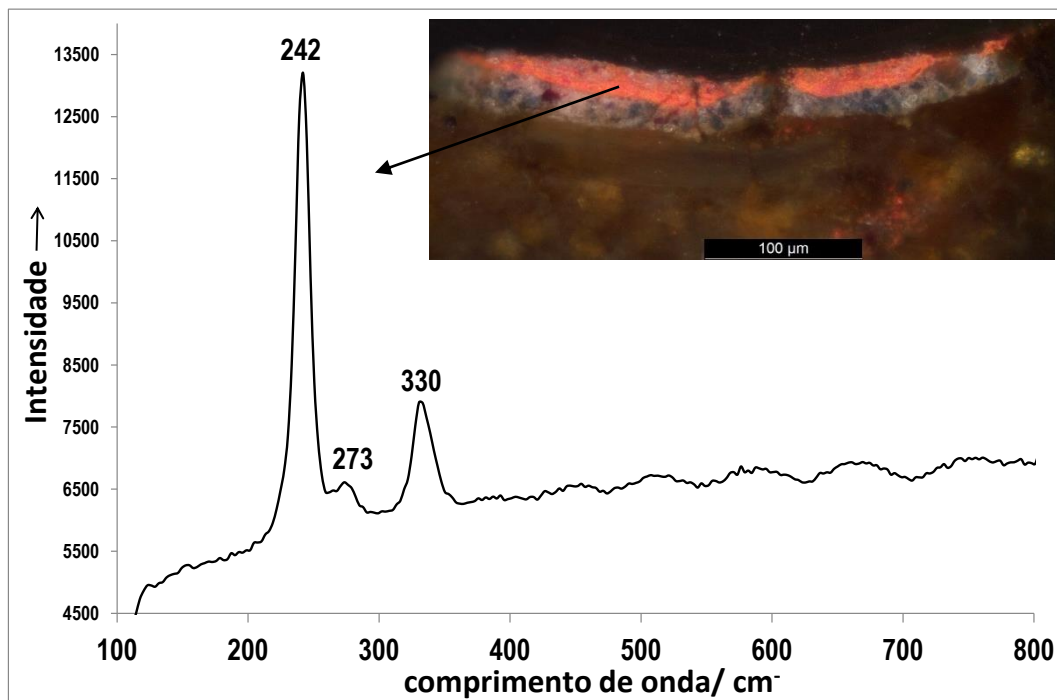


Figura 8-8 - Espectro Raman obtido na análise de de um dos estratos de pintura onde são visíveis partículas de cor vermelha intensa (*Natividade*, vermelho do manto de S. José, #N15): **vermelhão** (242 cm⁻¹, 273 cm⁻¹, 330 cm⁻¹).

Por outro, a identificação dos materiais de natureza orgânica exige o complemento analítico através de técnicas cromatográficas, no caso particular das lacas, através de HPLC (Sanyova and Reisse 2006; Rosenberg 2008; Berrie 2009; Wouters, Grzywacz et al. 2011; Manhita, Balcaen et al. 2014). Através desta técnica cromatográfica foi possível detectar a presença de garança e/ou quermes em diversos estratos de pintura, a que correspondem ao seu emprego em misturas pictóricas e/ou *glacis* de cor vermelha relativas a áreas da pintura de tonalidade vermelha, rosa, preta, cinzenta, azul, roxa e castanha (ver tabela 8-III).

Apenas nos painéis representando a *Lamentação* e a *Aparição de Cristo à Virgem* (datada 1529) foi possível detetar a presença de garança (extraída das raízes das plantas como p.e. a *Rubia tinctoria*) e quermes (extraído dos insetos fêmea *Coccus ilicis* ou *Kermes vermilio*, que se encontram em algumas espécies de *Quercus*) (Ferreira, Hulme et al. 2004; Melo, Melo et al. 2006), sendo que a presença concomitante destes dois tipos de lacas poderá estar associada aos processos de produção, indicando que as lacas poderão ter sido extraídas a partir de têxteis corados (Billinge, Campbell et al. 1997).

A análise SEM-EDS permitiu verificar a presença predominante do elemento Al³ nas lacas, e também quantidades significativas de P embora, o segundo, em quantidades relativas significativamente inferiores. Estudos anteriores (Kirby, Spring et al. 2005) mostram que quando as lacas são obtidas diretamente a partir dos insetos, as percentagens atómicas relativas de P são geralmente superiores às de Al, o que vem corroborar a hipótese das lacas terem sido obtidas através de têxteis e não diretamente de insetos, tal como era mais comum na época.

Também nos restantes painéis, cujos resultados das análises são apresentados na tabela 8-III, a presença de garança, associada a valores relativos mais elevados de Al do que P, poderá ser, da mesma forma, um indicador de um processo de produção similar aos dos painéis representando a *Lamentação* e a *Aparição de Cristo à Virgem* (onde foi frequentemente detetada a presença de dois tipos de lacas).

Por outro lado, segundo Jo Kirby et al. (Kirby, Spring et al. 2005) a presença de elementos químicos como p.e. Al, S, Si, Ca, K, Mg e Na (ver a tabela 8- III) é frequente tanto em lacas de origem vegetal como de origem animal, não viabilizando uma distinção.

Através da análise μ -FTIR de fragmentos destes estratos contendo laca vermelha, foi possível detectar frequentemente a presença de grupos sulfato, o que poderá estar relacionado com a

³ A presença de Al está usualmente associada ao substrato utilizado para a precipitação do corante, sendo o mais comum, segundo receituários que datam desde o século XII ao século XVIII, o sulfato de alumínio e potássio, AlK(SO₄)₂.12H₂O [Kirby, J., M. Spring, et al. (2005). "The technology of red lake pigment manufacture: study of the dyestuff substrate." National Gallery Technical Bulletin 26: 71-87].

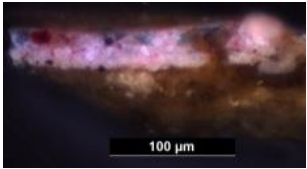
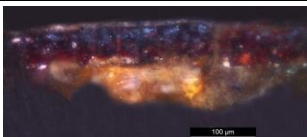
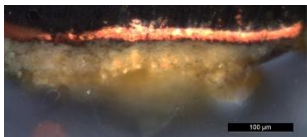
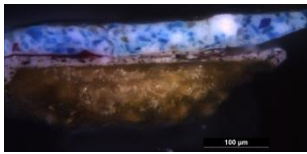
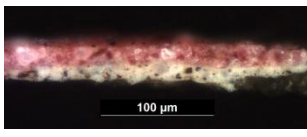
origem da laca (os insetos apresentam quantidades significativas de fosfato de cálcio e sulfato de cálcio no seu interior) ou com os processos de produção da mesma (p.e poderá significar um tingimento em fibras de lã ou poderá estar relacionado com a presença de subprodutos reacionais derivados da precipitação do corante com o sulfato de alumínio e potássio/ carbonato de cálcio). No entanto, a presença do ácido elágico⁴ numa das amostras pertencentes ao painel da *Lamentação* poderá ser um indicador de que os corantes terão sido extraídos a partir das fibras da seda tingida.

Também a presença de proteínas em estratos pictóricos contendo as lacas vermelhas, parece aqui reforçar este método de extração. Com efeito, o estudo analítico desenvolvido por Jo Kirby et al. (Kirby, Spring et al. 2005) incidindo, em particular, na análise de lacas vermelhas de uma pintura atribuída à escola Austríaca (Santíssima Trindade com Cristo Crucificado, cerca de 1410, NG3662), revelou que as lacas vermelhas preparadas através da extração de têxteis de lã ou de seda poderão conter quantidades significativas de proteínas. No estudo desenvolvido pelos autores supracitados, é também apontada a presença de sulfatos, sob a forma de gesso dihidratado, o que parece vir também de encontro aos resultados obtidos na análise das lacas vermelhas utilizadas na oficina do Espinheiro (tabela 8-III).

Os resultados obtidos através de M.O., HPLC-DAD apontam assim para a presença de garança e/ou quermes em variadas misturas pictóricas e/ou *glacis* de cor vermelha nas obras em análise. Por outro lado, através de μ -FTIR e SEM-EDS foi possível detetar a presença de grupos funcionais e elementos químicos, respetivamente, associados aos processos de extração/ produção das lacas, tendo sido possível, por comparação com estudos anteriores, colocar a hipótese destas terem sido extraídas a partir de têxteis corados (possivelmente a seda). No entanto, algumas limitações analíticas e/ou técnicas na deteção e caracterização de lacas e respetivo(s) substrato(s) aliadas aos complexos e variados processos de extração e preparação das mesmas (p.e. tipo de substrato e as várias etapas envolvidas na preparação, tipo de extração: direta ou indireta, características do meio envolvente ao material precursor) torna ainda mais difícil uma reconstituição dos processos envolventes. Algumas limitações analíticas prendem-se com p.e. a quantidade mínima de amostra necessária para análise HPLC (cerca de 300 μ g), o procedimento de separação dos estratos de pintura - dissecação manual - e que induz limitações relacionadas com contaminações de materiais de estratos próximos. Estas análises mostram ainda a necessidade de se recorrerem a outros métodos de micro-análise, como p.e. através da análise de grupos funcionais por mapeamentos, recorrendo a FTIR imaging (em corte estratigráfico), que poderia vir a corroborar/ refutar as hipóteses expostas.

⁴ Este composto encontra-se presente nas nozes de galha usadas no tratamento da seda tingida.

Tabela 8-III- Análise química elementar e molecular de lacas vermelhas presentes em estratos de pintura.

Peça/ nº inventário	Zona de amostragem	M.O. - Análise estratigráfica		Análise HPLC - lacas	SEM-EDS - Substracto	μ-FTIR (sulfatos, fosfatos)
Lamentação	Cinzeno da veste da figura representada à esquerda, segurando a mortalha de Cristo (zona de luz)	 #L8	C4 - Verniz/ <i>glacis</i> vermelho (?); C3 - rosa (13-22μm); C2 - rosa clara (15-34μm); C1 - preparação (< 97 μm)	ácido elágico* e vestígio de ácido quermésico - quermes	N.a.	Sulfatos: ν (S-O): 1068-1118 cm ⁻¹ δ (S-O): 674 cm ⁻¹ ; 695 cm ⁻¹
	Preto da veste da figura representada à esquerda segurando a mortalha de Cristo	 #L9	C4 - Verniz + pig. - intervenção (?); C3 - azul escura (27μm); C2 - vermelha escura (19μm); C1 - preparação (< 84 μm)	alizarina, purpurina e ácido quermésico - garança + quermes	N.a.	Sulfatos: ν (S-O): 1056 cm ⁻¹ , 1115 cm ⁻¹ δ (S-O): 670 cm ⁻¹ Fosfatos: ν (PO ₄ ³⁻): 1044 cm ⁻¹ , 963 cm ⁻¹
	Vermelho da veste de S. João Evangelista	 #L12	C5 - Verniz/ <i>glacis</i> vermelho (?) (7-14μm); C4 + C3 (2 estratos) - vermelhas (14-22μm); C2 - preta (4μm); C1 - preparação (< 72 μm)	purpurina e ácido quermésico - garança + quermes	Análise pontual EDS: > Al; S, Si, P, Na, Mg, K, Ca	N.d.
	Azul luz, veste da Virgem (<i>glacis</i> vermelho subjacente à camada azul)	 #L13	C5 - Verniz (4μm); C4 - azul (45-52μm); C3 - <i>glacis</i> vermelho (4-14μm); C2- rosa (14-17μm); C1 - preparação (< 92 μm)	vestígios de ácido quermésico - quermes	Análise pontual EDS: > Al; P, S, Si, Ca, K Mg	N.d.
	Rosa, manto de Nicodemos	 #L19	C3 - vermelha (13-21μm); C2 - branca (7-20μm); C1 - preparação (< 19 μm)	purpurina e ácido quermésico - garança + quermes	N.a.	Sulfatos: ν (S-O): 1046- 1119 cm ⁻¹ Fosfatos: ν (PO ₄ ³⁻): 1046 cm ⁻¹ , 960 cm ⁻¹

N.a. - não analisado; N.d. - não detetado.

Tabela 8-III - continuação

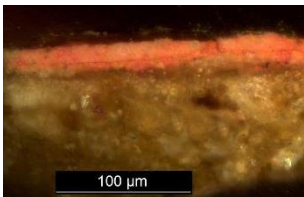
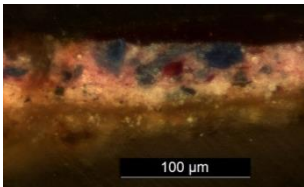
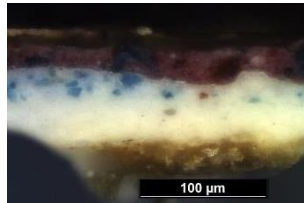
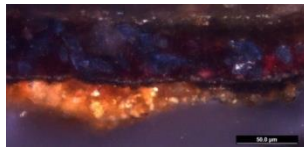
Peça/ nº inventário	Zona de amostragem	Corte estratigráfico - Análise estratigráfica	Análise HPLC - lacas	SEM-EDS Substracto	μ-FTIR (sulfatos, fosfatos)	
Aparição de Cristo à Virgem	Vermelho da veste da fig.1	 #AC3	C5 - glacis vermelho (8μm); C4 - vermelha (9-13μm); C3 - vermelha (5-9μm); C2 - branca (9μm); C1 - preparação (< 95μm)	Purpurina - garança	N.a.	N.d.
	Roxo da veste da Virgem (luz + sombra)	 #AC7	C5 - Verniz (8μm); C4 - glacis vermelho (13μm) ; C3 - rosa/ azul (26-50μm) ; C2 - rosa clara/ branca (10-13μm); C1 - preparação (< 63μm)	Purpurina e vestígios de ácido quermésico (zona de luz) - garança + quermes	Análise pontual EDS (zona de sombra): > Al; S, P , Si, Ca, Mg, K	N.d.
	Decoração, toucado da Fig.2 (roxo subjacente)	 #AC23	C6 + C5 - Laranja + orgânica - intervenção (?); C4 - Roxa (32 μm) ; C3 - azul clara (24μm) - paisagem; C2 - branca (30-42μm) - céu; C1 - preparação (< 30μm)	purpurina e vestígios de ácido quermésico - garança + quermes	N.a.	N.a.
Bom Pastor	Castanho do Manto do Bom Pastor (zona de sombra)	 #BP15	C4 - vermelha/ azul (39-54 μm) ; C3 - branca/ cinzenta clara (4 μm); C2 - desenho subjacente (4-14 μm); C1 - preparação (<40 μm)	vestígios de purpurina - garança	Análise pontual EDS: > Al, S, P , Si, Ca, K, Mg, Na	Sulfatos: ν (S-O): 1047 cm ⁻¹ , 1098 cm ⁻¹ δ (S-O): 669 cm ⁻¹

Tabela 8-III - continuação

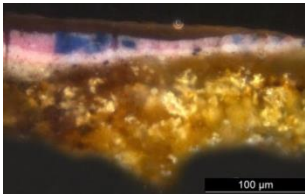
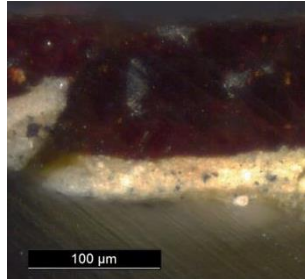
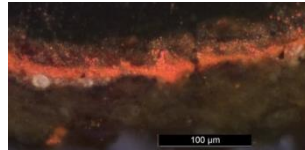
Peça/ nº inventário	Zona de amostragem	M.O. - Análise estratigráfica		Análise HPLC - lacas	SEM-EDS - Substracto	μ-FTIR (sulfatos, fosfatos)
Bom Pastor	Castanho do Manto do Bom Pastor (zona de luz)		C4 - rosa/ azul (10-22 μm); C3 - branca/ rosa clara (9 μm); C2 - branca/ cinzenta clara (14-18 μm); C1 - preparação (<126 μm)	vestígios de purpurina - garança	Mapas elementares combinados: > Al	Sulfatos: ν (S-O): 1104 cm ⁻¹ δ (S-O): 678 cm ⁻¹
	Preto, decoração do dossel		C6 - verniz (10 μm); C5 - preta/ vermelha (73-103 μm) ; C4 - branca (25-32 μm); C3 - cinzento (20 μm); C2 - (cinzento)(?) - observação à lupa binocular de um fragmento da amostra C1 (preparação) - observação à lupa binocular de um fragmento da amostra	alizarina e purpurina - garança	N.a.	Sulfatos: ν (S-O): 1046- 1119 cm ⁻¹ δ (S-O): 667 cm ⁻¹ Fosfato de cálcio (?): ν (PO ₄ ³⁻): 1046 cm ⁻¹ , 961 cm ⁻¹ δ (CO ₃ ²⁻): 873 cm ⁻¹ ν (CO ₃ ²⁻): 1404 cm ⁻¹ , 1455 cm ⁻¹ Proteína: δ (C-H):1463 cm ⁻¹ δ (C-N-H): 1558 cm ⁻¹ ν (C=O): 1659 cm ⁻¹
Natividade	Vermelho da veste de S. José (zona de sombra)		C7 - verniz (<30μm); C6 - glaciis vermelho (8 μm) ; C5 - vermelha/ castanha (14-28 μm) ; C4 - vermelha (12-21 μm); C3- branca (8 μm); C2 - desenho subjacente (6 μm); C1 - preparação (<70 μm)	Purpurina - garança	Análise pontual EDS: > Al, S, P, Si, Ca, K, Mg, Na	Sulfatos: ν (S-O): 1115 cm ⁻¹ , 1153 cm ⁻¹ δ (S-O): 674 cm ⁻¹

Tabela 8-III - continuação

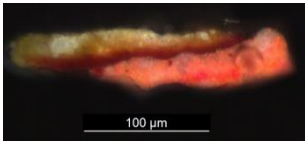


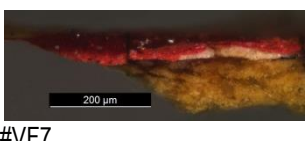
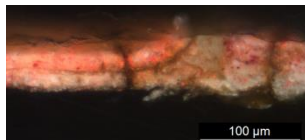
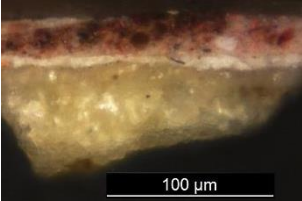
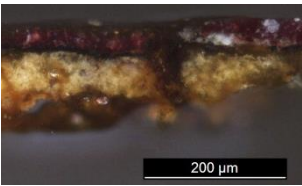
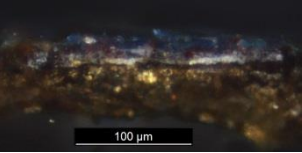
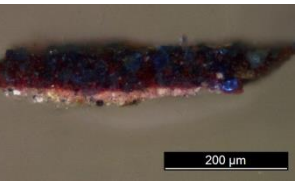
Peça/ nº inventário	Zona de amostragem	M.O. - Análise estratigráfica		Análise HPLC - lacas	SEM-EDS - Substracto	µ-FTIR (sulfatos, fosfatos)
<i>Assunção da Virgem</i>	Vermelho do manto de Cristo (zona de luz)	 #AV9	C5 - amarela/ branca (19 µm); C4 - glaciis vermelho (8 µm) ; C3 - rosa clara (13µm); C2 - vermelha/ laranja (13µm)	Purpurina - garança	N.a.	N.a.
<i>Ressurreição de Cristo</i>	Vermelho do manto de Cristo (zona de sombra)	 #RC6	C5 - verniz + pigmento - intervenção; C4 - glaciis vermelho (11-20 µm) ; C3 - vermelha/ castanha (8-11 µm) ; C2 - vermelha (20-43 µm); C1 - branca (<7 µm)	Purpurina - garança	Análise pontual EDS + mapas elementares combinados: > Al	Sulfatos: v (S-O): 1110 cm ⁻¹ , 1114 cm ⁻¹ δ (S-O): 676 cm ⁻¹ Proteína: δ (C-H):1461 cm ⁻¹ δ (C-N-H): 1568 cm ⁻¹ v (C=O): 1649 cm ⁻¹
<i>Virgem dos Figos com Cristo Abençoado no verso</i>	Frente: Vermelho da veste do anjo (faixa vermelha)	 #VF10	C5 - <i>dourada</i> (folha de Au - emolduramento - intervenção); C4 - glaciis vermelho (22 µm) ; C3 - vermelha (12 µm) ; C2 - branca (8-21 µm); C1 - preparação (<69 µm)	Purpurina - garança (Glaciis vermelho)	Análise pontual EDS: > Al, S, P , Si, Ca, K, Mg, Na	N.a.
	Frente: Vermelho do manto da Virgem	 #VF7	C5 - glaciis vermelho (19-40 µm) ; C4 - vermelha (20-28 µm); C3 - branca (19 µm); C2 - desenho subjacente (2 µm); C1 - preparação (<105 µm)	N.a.	Análise pontual EDS: > Al, S, P , Si, Ca, K, Mg, Na	Proteína (?): δ (C-H):1463 cm ⁻¹ δ (C-N-H): 1589 cm ⁻¹ v (C=O): 1643 cm ⁻¹
	Verso: Vermelho da boca de Cristo (lábios)	 #CA6	C4 - verniz; C3 - rosa (13-32 µm) ; C2 - orgânica (µm); C1 - rosa clara (21-28 µm)	Purpurina - garança	N.a.	N.a.

Tabela 8-III - continuação

Peça/ nº inventário	Zona de amostragem	M.O. - Análise estratigráfica	Análise HPLC - lacas	SEM-EDS - Substracto	μ-FTIR (sulfatos, fosfatos)	
<i>Três Santas</i>	Carnação de Santa Inês (zona de sombra)	 #TS12	C5 - Verniz (2μm); C4 - branca (8μm) ; C3 -rosa (11-25μm) ; C2 - branca (6μm); C1 - preparação (< 62μm)	Purpurina - garança	N.a.	N.d.
<i>Verónica</i>	Rosa da veste do anjo (zona de sombra)	 #V9	C4 - Verniz (10μm); C3 -glacis vermelho (23μm) ; C2 - desenho subjacente (9-17μm); C1 - preparação (< 98μm)	alizarina e purpurina - garança	Análise pontual EDS: > Al, S, P, Ca, K	N.a.
<i>Ascensão de Cristo</i>	Roxo da veste de Cristo (zona de sombra)	 #ASC4	C5- azul (10 μm); C4 - roxa, 5 μm ; C3- branca, 4 μm); C2 - desenho subjacente (5 μm C1- preparação (<61 μm)	Purpurina - garança	Análise pontual EDS: > Al, S, P, Ca, K, Mg	N.d.
	Roxo da veste da Virgem (zona de sombra)	 #ASC17	C2 - rosa/ azul (69 μm) ; C3 - rosa clara (19 μm)	alizarina e purpurina - garança	N.a.	N.d.

No que diz respeito à técnica de pintura, considerando como referência o vermelho do manto das figuras principais, verifica-se a presença de dois a três estratos de pintura a que correspondem misturas pictóricas/composição diferentes, verificando-se inclusivamente, na maioria das obras em análise, o recurso a processos técnicos similares correspondentes à transição luz-sombra.

Com efeito, nas zonas de luz, um estrato de cor vermelha à base de vermelhão e contendo pequenas adições de branco de chumbo é aplicado sobre um estrato de cor branca (à base de branco de chumbo). Sobre a camada vermelha à base de vermelhão é, por vezes, aplicada uma camada intermédia de tonalidade branca/ rosa clara e sobre esta, são frequentemente visíveis restos da aplicação de um *glacis* vermelho.


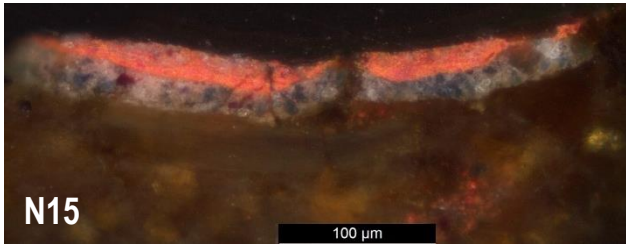
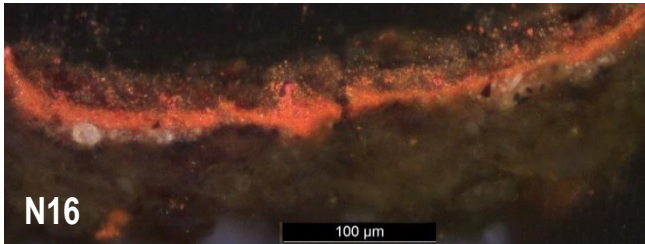

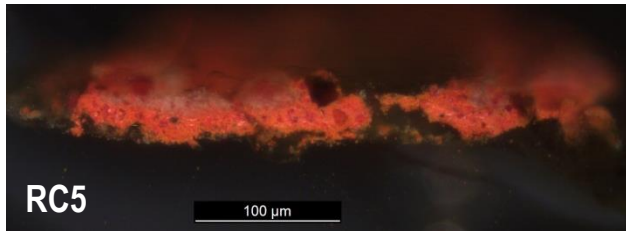
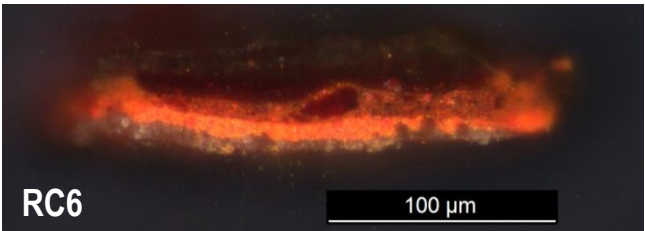
Nas zonas de sombra, a cada intermédia é enriquecida em vermelhão, laca vermelha e/ ou ocres e/ou carvão. Da mesma forma, sobre este estrato de modelação da cor, é então aplicado um *glacis* vermelho final, cuja transparência, reflete a cor dos estratos subjacentes, mais opacos, conferindo intensidade/ profundidade luminosa às áreas respetivas da pintura.

Soluções técnicas similares são encontradas p.e. nos painéis representando a *Natividade* (manto de S. José), a *Ressurreição de Cristo* (manto de Cristo), o *Triptico do Calvário* (manto de S. João) e na *Assunção da Virgem* (vermelho do manto de Cristo) (ver exemplos na tabela 8-IV).

Este tipo de expressão cromática nos mantos/ vestes das figuras principais, onde se verifica uma estratigrafia complexa - recurso geralmente a uma camada intermédia de modelação de cor cujas proporções dos pigmentos utilizados nas misturas pictóricas refletem inclusivamente ténues transições de luminosidade, e a aplicação de um *glacis* vermelho final -, pode ser também encontrado em obras de alguns dos grandes mestres Flamengos, como p.e. Jan van Eyck, Petrus Cristus, Dieric Buts, Gérard David e Hans Memling. No entanto, pequenas derivações no que diz respeito à proporção dos pigmentos nas camadas intermédias parecem refletir particularidades técnicas de cada um (p.e. Gérard David adiciona, na camada de modelação, pequenas quantidades de branco de chumbo ao vermelhão enquanto que os restantes mestres Flamengos supracitados utilizam apenas o vermelhão com estrato intermédio de modelação da cor) (Rachel Billinge 1997)

Por outro lado, podemos também assistir a processos mais diretos (aplicação do *glacis* sobre o estrato de cor vermelha, sem recurso a camadas intermédias) em motivos representados em cenas secundárias ou nas vestes/mantos de figuras de menor relevância iconográfica, como p.e. no manto vermelho de uma das Santas (na cena de exterior) na representação da *Aparição de Cristo à Virgem* (datada 1529) ou no manto de uma das figuras secundárias na representação da *Ascensão de Cristo*.

Tabela 8-IV - Análise comparativa de materiais e técnica de construção pictórica do vermelho do manto de figuras principais nas representações da *Natividade* e da *Ressurreição de Cristo*.

Obra e local de amostragem	Análise estratigráfica	
	Zona de Luz	Zona de sombra
 <p>Natividade - vermelho, manto de S. José</p>	 <p>N15</p> <p>C7 - verniz, 23µm; C6 - Glacis - velatura fina- (glacis vermelho, vest.); C5 - camada pictórica (rosa, 9-12 µm): branco de chumbo, calcite, vermelhão, laca vermelha; C4 - camada de modelação (vermelha, 5-11 µm): > vermelhão, laca vermelha, branco de Pb, carvão (vest.); C3 - sobreposição (veste azul do anjo - alteração de composição): azurite, branco de Pb, laca vermelha C2 - pré-modelação/ imprimadura? (branca, vestigial): > branco de Pb C1 - preparação (<132 µm) : gesso</p>	 <p>N16</p> <p>C7 - verniz, <30µm; C6 - Glacis - velatura final - (glacis vermelho, 8 µm): garança (?); C5 - camada pictórica (vermelha/ castanha, 14-28 µm): > ocre, , laca vermelha (garança), vermelhão, branco de chumbo (vest.), carvão (vest.); C4 - camada de modelação (vermelha, 12-21 µm): > vermelhão, laca vermelha, branco de Pb; C3- pré-modelação/ imprimadura? (branca, 8 µm): branco de Pb C2 - desenho subjacente (preto, 6 µm): tinta ferrogálica + carvão; C1 - preparação (<70 µm): gesso</p>
 <p>Ressurreição- vermelho, manto de Cristo</p>	 <p>RC5</p> <p>C4 - Glacis (glacis vermelho, vest.); C3 - camada pictórica (rosa clara, 12 µm): branco de chumbo, vermelhão, laca vermelha; C2 - camada de modelação (vermelha, 20-43 µm): > vermelhão, laca vermelha, branco de Pb, carvão (vest.); C1 - preparação (<45 µm) : gesso</p>	 <p>RC6</p> <p>C5 - verniz + pigmento - intervenção; C4 - Glacis - camada final - (glacis vermelho, 11-20 µm); C3 - camada pictórica (vermelha/ castanha, 8-11 µm): > ocre, vermelhão, laca vermelha, branco de chumbo (vest.), carvão (vest.); C2 - camada de modelação (vermelha, 20-43 µm): > vermelhão, laca vermelha, branco de Pb; C1- pré-modelação/ imprimadura? (branca, <7 µm): branco de Pb</p>

Já no painel representando o *S. Cristóvão*, foi detetada uma mistura pictórica diferente daquela que é usual na oficina de Frei Carlos. Trata-se da deteção de uma mistura contendo vermelhão e **mínio**, Pb_3O_4 , no vermelho do manto da figura representando o *S. Cristóvão*. (Fitzhugh 1986)

O correspondente estrato, contendo partículas bem individualizadas de cor vermelha (HgS) e laranja (Pb_3O_4), apresenta uma espessura aproximada de 22 μm e é aplicado diretamente sobre uma fina camada de cor branca (imprimadura?), sendo que para o efeito de luz é aplicado um estrato de cor clara (branca/ rosa, à base de ocre, branco de chumbo e vestígios de vermelhão) sobre o estrato contendo a mistura dos dois pigmentos supracitados, e sobre este é ainda aplicado um *glacis* contendo laca vermelha (ver Figura 8-9). Também para o efeito de sombra, a sequência construtiva é similar, diferindo apenas no estrato imediatamente subjacente ao *glacis* vermelho, o qual apresenta uma tonalidade vermelha escura (à base de laca vermelha e ocre). Os resultados SEM-EDS obtidos na análise de uma amostra relativa ao vermelho da luva de *S. Brás* no respetivo painel⁵ indiciam também para a presença do mínio, no entanto, no painel com a representação de *S. Cristóvão*, foram detetadas outras características que parecem distanciarlo um pouco da obra produzida no Espinheiro.

Embora o estado de conservação do painel com a figura de *S. Cristóvão* não tenha viabilizado que se estabeleçam sistemáticos pontos de comparação, esta divergência ao nível material parece ser, contudo, consistente com os resultados obtidos na análise de um painel atribuído ao Mestre da Lourinhã (*S. Jerónimo no deserto*)⁶. Esta analogia decorre das semelhanças detetadas ao nível do desenho subjacente, nomeadamente através de uma das características técnicas associadas a este outro Mestre Luso-Flamengo e que diz respeito ao esboço das mãos das figuras em forma de “garras”, como se pode verificar no caso particular da mão do Menino pousada sobre a cabeça de *S. Cristóvão* (ver secção 6). Por outro lado, processos técnicos mais diretos, nomeadamente ao nível da construção dos azuis e roxos (menor recurso a estratos intermédios de modelação da cor, p.e. uma amostra recolhida na região azul do manto de *S. Cristóvão* revelou a seguinte estratigrafia: C3- estrato espesso de cor azul, à base de azurite, C2 - fina camada de branco de chumbo, C1 - preparação) acentuam as divergências mencionadas, excetuando, a nível material, a utilização de um pigmento verde pouco usual em pintura quinhentista, a brocantite (ver secção sobre pigmentos verdes). Posto isto, poderá este painel ser mais uma evidência do contacto entre estes dois mestres Luso-Flamengos?

⁵ Uma vez que os resultados referidos no texto se encontram circunscritos à análise química de uma amostra (num painel significativamente intervencionado), seria interessante aprofundar o estudo no sentido de verificar o significado dos resultados obtidos. Seria igualmente interessante avançar com o estudo material do painel representando o *S. Vicente*, a fim de averiguar possíveis afinidades/ pontos de contacto entre estes dois painéis (ver capítulo sobre os suportes)

⁶ Dados não publicados, consulta do Processo 9-01(IJF).

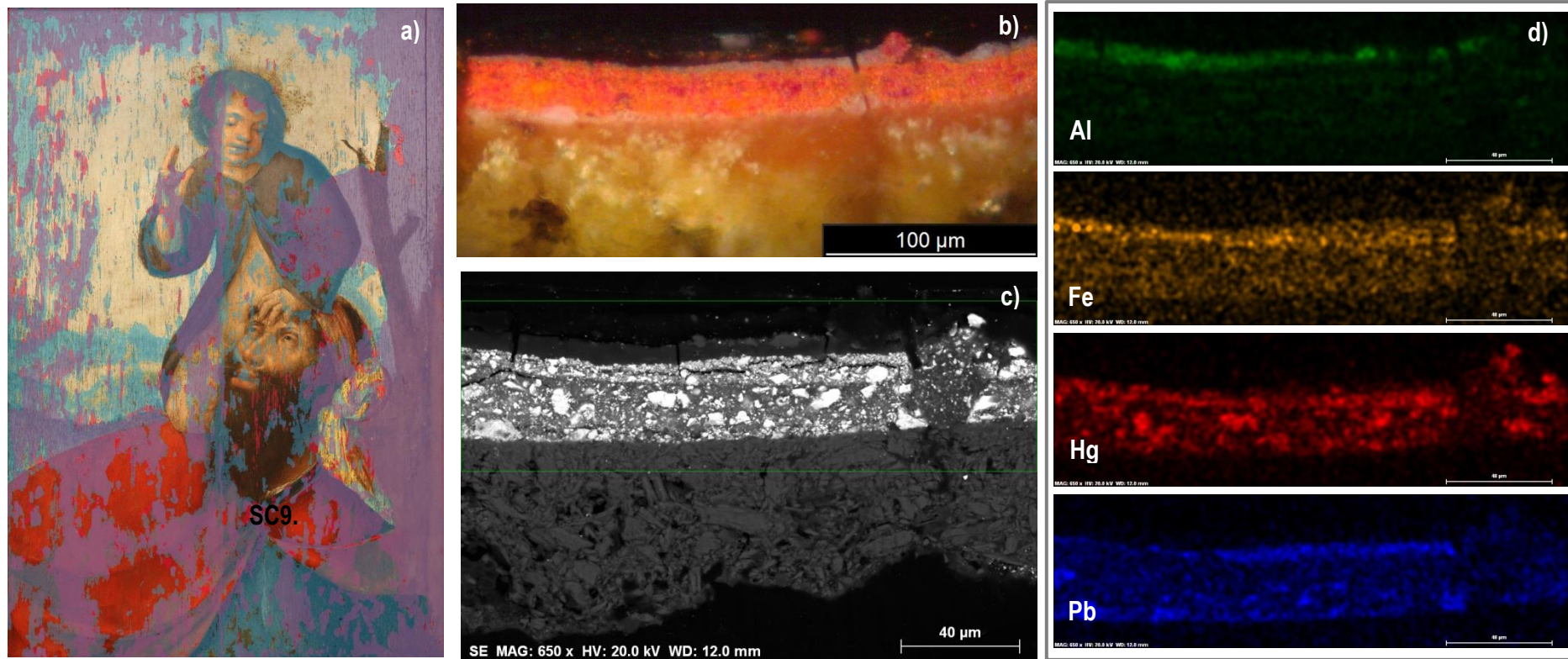


Figura 8-9 - *S. Cristóvão*: **a)** Mapeamento das intervenções (a vermelho zonas de lacuna detetadas através de RX, a azul áreas de intervenção e a roxo zonas de lacuna intervencionadas) e indicação do local de amostragem, **b)** observação ao microscópio ótico da secção transversal de uma amostra recolhida na zona do manto (#SC9, zona de luz), **c)** respetiva imagem em SEM, em modo BSE e **d)** SEM-EDS - mapas elementares compositionais.

Carnações

As carnações representam, quer a nível estilístico quer a nível do estudo técnico de uma pintura, um dos “pontos-chave” na procura de especificidades aliadas à identidade artística de um pintor. Isto porque, mesmo nos trabalhos em oficina, as carnações, sobretudo as das figuras principais (geralmente áreas de reserva - ver capítulo sobre desenho subjacente), estavam destinadas à mão do Mestre. Por outro lado, a procura destas especificidades poderá até denotar processos de colaboração entre dois ou mais Mestres (p.e grandes Retábulos). No caso de Frei Carlos, uma das características técnicas aliadas à sua personalidade artística é assinalada pelos “... límpidos toques de luz nas unhas...”(Carvalho 2013). (ver Figura 8-10).

A nível da composição pictórica (ver os exemplos da tabela 8-V), o mestre utiliza várias velaturas de branco de chumbo misturado com vermelhão e por vezes ocre, laca vermelha e carvão vegetal. Nas tonalidades mais claras e áreas e luz, a mistura pictórica mais comum é caracterizada pela predominância de branco de chumbo e pequenas adições de vermelhão e laca vermelha. Já para as zonas de sombra, a mistura é enriquecida nos pigmentos mais escuros.


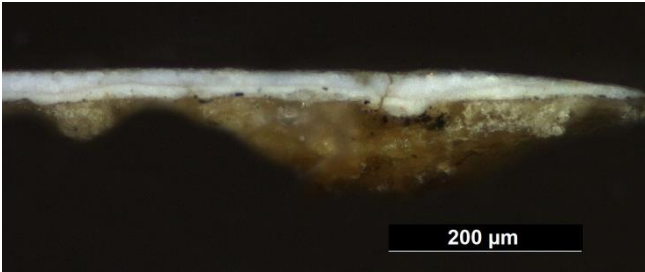

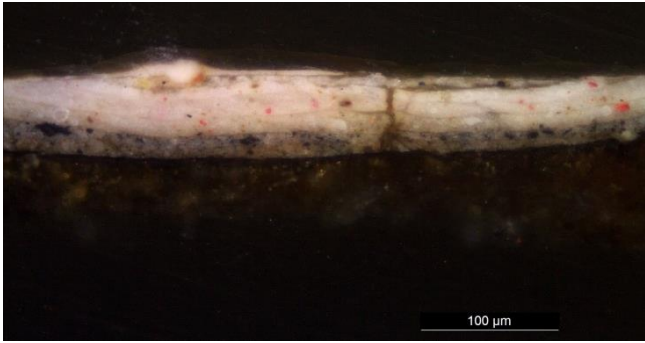

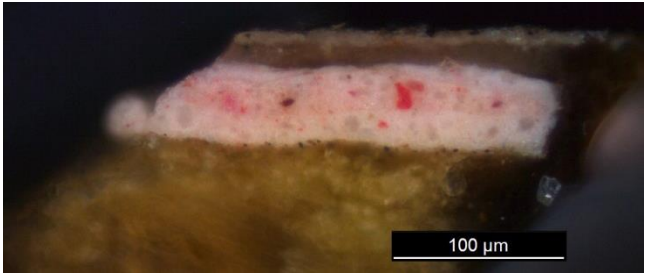
No caso de representações do Cristo morto, o artista aplica várias velaturas de branco de chumbo apenas com pequenas adições de carvão vegetal.

Já nas carnações dos anjos (p.e. nos painéis representando a *Anunciação* e a *Ascensão de Cristo*), camadas mais espessas de pintura, contendo maiores proporções de vermelhão, conferem tonalidades mais quentes do que aquelas que são representadas nas carnações da Virgem.



Figura 8-10- Imagens de pormenor (dino light, ampliação 25X) - carnações: **a)** e **b)** olhos e boca da Virgem no painel representando a *Aparição de Cristo à Virgem*, respetivamente, **c)** *Virgem dos Figs* (dedos de um anjo), **c)** *Bom Pastor* (dedos dos pés).

Tabela 8-V – Exemplos de carnações em obras atribuídas à oficina de Frei Carlos.

Obra e local de amostragem	Análise estratigráfica
	
<p><i>Lamentação:</i> #L7 (carnação, Cristo morto)</p>	<p>C4 (verniz, 4 µm); C3 (branca, 15-22 µm) – branco de chumbo; C3 (branca, 8-16 µm) – branco de chumbo, carvão; C1 (preparação, < 96 µm) - gesso</p>
	
<p><i>Natividade:</i> #N17 (Carnação luz, Virgem)</p>	<p>C10 (verniz, 13-16 µm); C9-C5 (várias camadas pictóricas de cor branca, de espessura compreendida entre 6 e 15 µm cada) – branco de chumbo, vermelhão, ocre (vest.); C4 (azul/ cinzenta escura, 11 µm) – branco de chumbo, carvão, laca; C3 (castanha clara, 8µm) – branco de chumbo, carvão, ocre; C2 (preta, ≈4 µm) – desenho subjacente: tinta ferrogálica e carvão; C1 (preparação, <76 µm) - gesso</p>
	
<p><i>Verónica:</i> #V5 (carnação, anjo)</p>	<p>C6 (rosa, 7 µm) - intervenção; C5 (verniz + pigmentos, 12-15 µm) - intervenção; C4 (branca, 10 µm) - > branco de chumbo, vermelhão, laca vermelha; C3 (rosa, 18 µm) - branco de chumbo, vermelhão, laca vermelha; C4 (branca, 16 µm) - > branco de chumbo, vermelhão, laca vermelha; C2 (preta, vest.) – desenho subjacente: carvão; C1 (preparação, <187 µm) - gesso</p>

Azuís

A análise ao M.O. de amostras recolhidas em áreas de tonalidade azul dos vinte e três painéis em estudo, nomeadamente nas zonas de paisagem (céu e montanhas), mosaicos do chão e vestes/ mantos das figuras, permitiu verificar consistentemente a presença de partículas de pigmento azul nos respetivos estratos pictóricos, cuja morfologia e cor indiciam a presença da **azurite**, $2\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$, um dos pigmentos azuis mais utilizados na Europa durante a Idade Média e o Renascimento, embora tinha já sido introduzido como material pictórico no Antigo Egipto (Gettens and Fitzhugh 1966).

Estas observações corroboram algumas das análises *in-situ* prévias, através de EDXRF, efetuadas em alguns dos painéis, onde estas regiões de tonalidade azul revelam a presença maioritária do elemento cobre o que, de acordo com a cronologia de utilização dos pigmentos ao longo da história, indicia a presença deste mineral (ver exemplo da Figura 8-11 a).

A análise microestrutural e elementar através de SEM-EDS permitiu, através de comparação com a imagem obtida por M.O., fazer associar o elemento cobre às partículas de pigmento de tonalidade azul (ver figura 8-11 c) – f).

A presença deste mineral foi confirmada, em todas as obras em estudo, através de análise μ -FTIR, cujo respetivo espectro (ver exemplo na figura 8-12) apresenta um perfil característico marcado pela forma da banda de alongação do grupo hidroxilo na estrutura interna do mineral, ν (OH), que ocorre a cerca de 3430 cm^{-1} e pela presença de bandas de resultantes dos modos de vibração do grupo carbonato, designadamente: a alongação simétrica ν_1 (CO_3) que ocorre a cerca de 1093 cm^{-1} ; a banda de alongação ν_2 (CO_3) a 838 cm^{-1} (sendo também comum surgir uma outra banda a cerca de 817 cm^{-1}); as bandas de alongação ν_3 (CO_3) que geralmente ocorrem a cerca de 1405 e 1506 cm^{-1} (em que a primeira é muito intensa e larga e a segunda surge como um ombro); e a presença de duas bandas associadas à alongação ν_4 (CO_3) as quais ocorrem a cerca de 771 e 748 cm^{-1} . A presença da banda que surge a cerca de 956 cm^{-1} poderá estar relacionada com a deformação do grupo hidroxilo δ (OH) na estrutura interna do mineral azurite. (Gettens and Fitzhugh 1993; Bruni, Cariati et al. 1999; Frost, Martens et al. 2002; Frost, Wain et al. 2007; Valadas, Candeias et al. 2013)

A análise μ -FTIR de um micro-fragmento recolhido na região do Manto azul do *Ecce Homo*, permitiu ainda identificar outros materiais presentes na mistura pictórica, nomeadamente o pigmento branco de chumbo e um aglutinante de natureza oleosa.

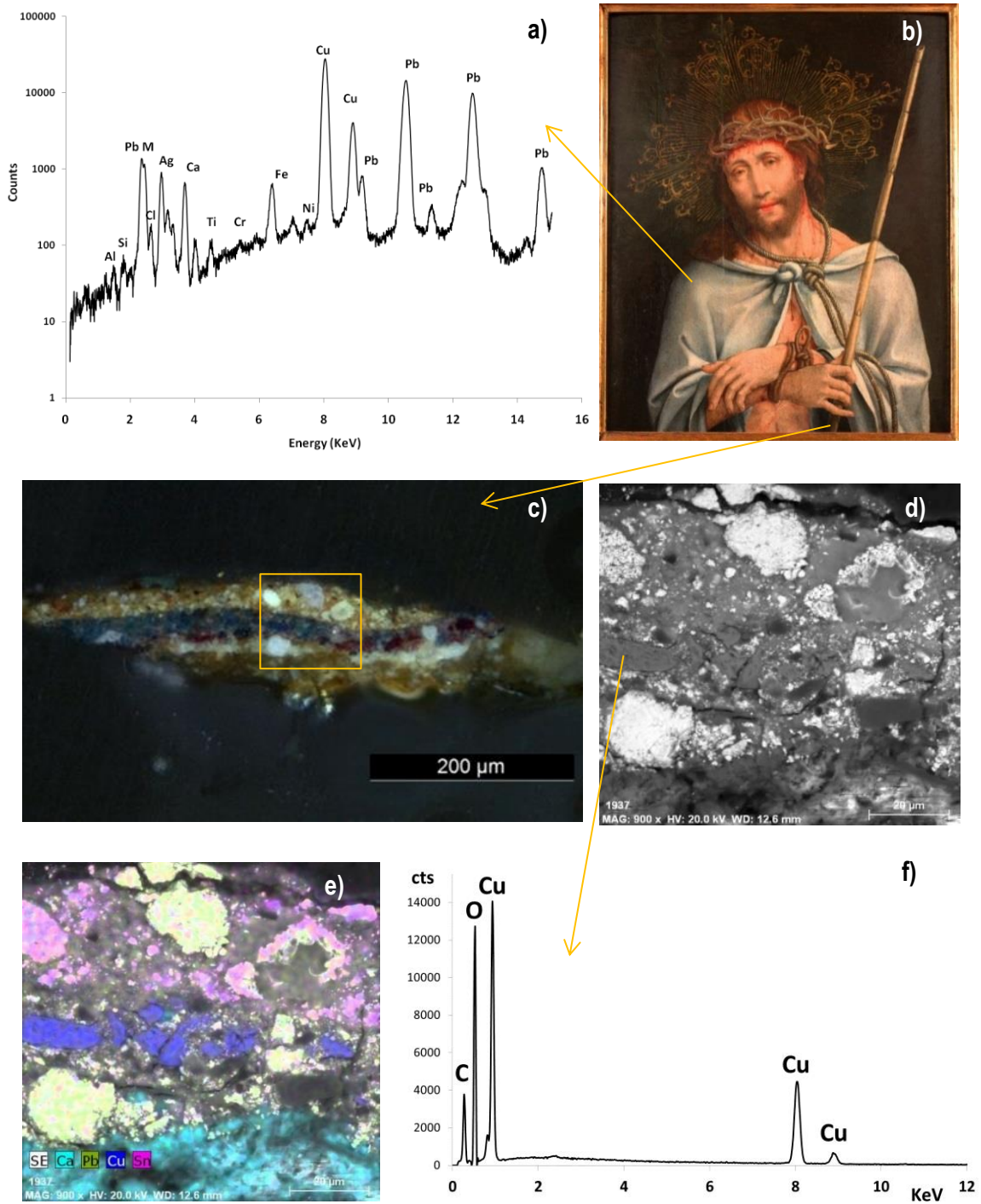


Figura 8-11 - Análise química do pequeno formato representando o *Ecce Homo*: **a)** EDXRF, **b)** fotografia do painel à luz visível com indicação dos locais de análise, **c)** corte estratigráfico obtido de uma amostra recolhida em zona próxima da rebarba, no manto azul, **d)** pormenor do corte estratigráfico em modo BSE (SEM), **e)** SEM-EDS – mapas elementares compositionais e **f)** espectro eds de uma partícula de cor azul.

Também a análise molecular por microscopia Raman aplicada de forma complementar ao estudo das camadas pictóricas, revelou a presença das bandas principais características deste mineral. Um destes exemplos diz respeito a uma das micro-amostras recolhidas na região do manto azul do painel representando o *Ecce Homo* (Figura 8-13), verificando-se que as principais bandas características deste mineral ocorrem a: 139 cm^{-1} (m), 395 cm^{-1} (vs), 759 cm^{-1} (m), 1093 cm^{-1} (s), 1427 cm^{-1} (s) e 1575 cm^{-1} (m), o que está de acordo com os resultados publicados na literatura (Bell, Clark et al. 1997; Bicchieri, Nardone et al. 2001; Frost, Martens et al. 2002; Mattei, De Vivo et al. 2008; Franquelo, Duran et al. 2009).

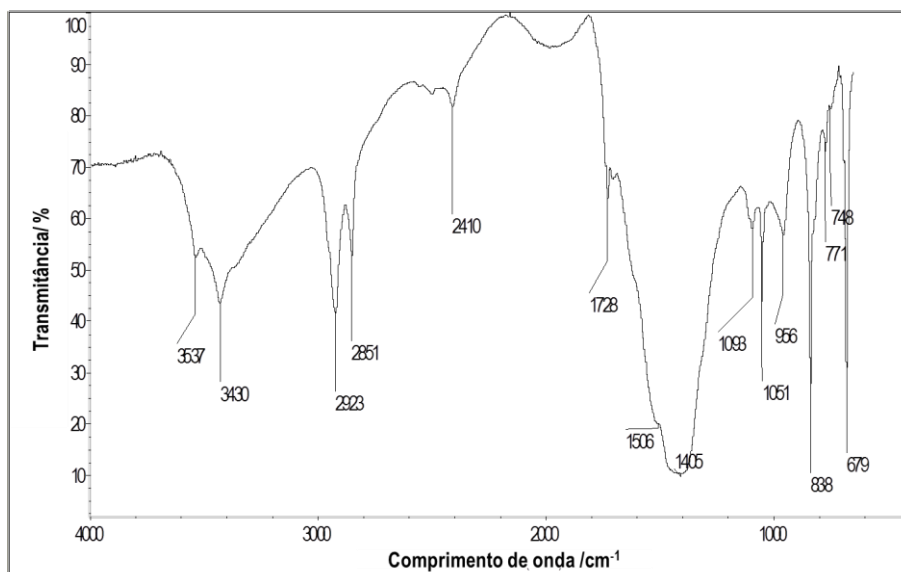


Figura 8-12 - espectro FTIR resultante da análise de um micro-fragmento correspondente ao estrato de cor azul do manto do *Ecce Homo* (# EC7) revelando uma composição em azurite, branco de chumbo e óleo.

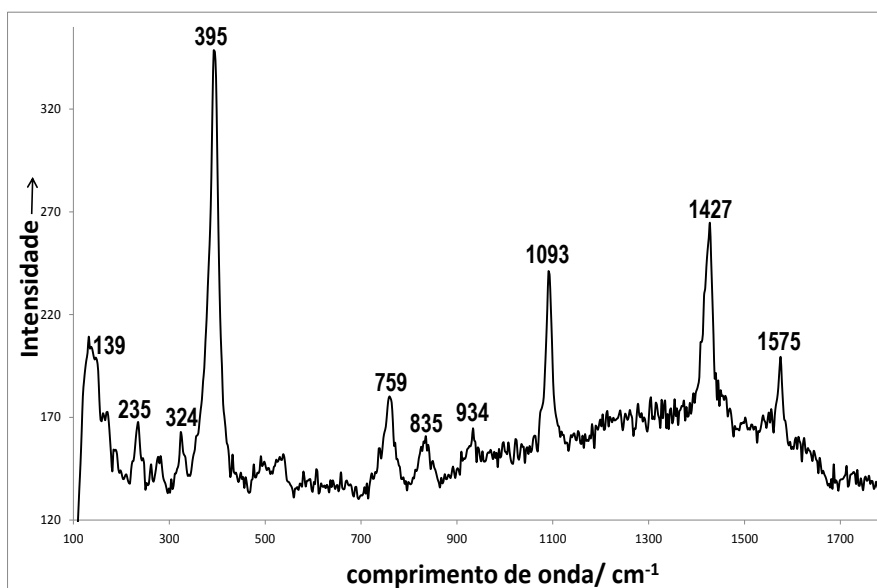


Figura 8-13 - espectro Raman resultante da análise, em corte estratigráfico, de uma partícula azul no estrato de cor verde, correspondente à cor de fundo do painel representando o *Ecce Homo* (# EC9), confirmando a presença da azurite.

A azurite, sendo o pigmento azul dominante da paleta do artista, surge em diversos motivos/ áreas da pintura para integrar várias misturas pictóricas em gamas cromáticas de azul, roxo, castanho e verde (ver descrição das misturas pictóricas nas respetivas cores desta secção).

Nos tons azuis presentes p.e. em zonas de paisagem (céu, paisagem fundo e algumas árvores de tonalidade azul-escura), nos mosaicos e nas vestes/ mantos das figuras a azurite surge geralmente em mistura com o pigmento branco de chumbo, sendo a abundância em azurite mais significativa para a zona de sombra/ tons escuros.

Em zonas de paisagem/ mosaicos, a tonalidade azul resulta da mistura pictórica supracitada usualmente disposta em 1 ou 2 estratos pictóricos, aplicados geralmente sobre a imprimadura (ver secção 7). No entanto, constitui exceção o painel representando o *Santo António e o Menino* onde, a tonalidade azul dos mosaicos é obtida através da aplicação de um estrato de tonalidade azul/ cinzenta à base de pigmento preto (carvão) e branco de chumbo (com pequenas adições de laca vermelha/castanha), sobre um estrato de cor castanha, este último enriquecido em laca castanha e branco de chumbo. Assim, as discrepâncias verificadas ao nível das misturas pictóricas aliadas à técnica de construção pictórica (ver também a secção sobre os castanhos, nesta secção), acentuam o carácter de divergência deste painel relativamente ao restante acervo em análise.

Nas vestes/mantos das figuras principais, verifica-se consistentemente o recurso a um estrato de cor intermédio (modelação da cor), de espessura geralmente inferior a 15µm, o qual apresenta variações nas proporções dos pigmentos em mistura (branco de chumbo, laca vermelha e carvão), nomeadamente na transição luz-sombra, sendo geralmente mais enriquecido nos pigmentos mais escuros para o efeito de sombra. Sobre este estrato é então aplicado um estrato pictórico final, de espessura média (geralmente compreendida entre os 20 e os 45 µm), à base de branco de chumbo e partículas de azurite de granulometria grosseira. Esta especificidade técnica foi detetada na maioria dos painéis em análise, onde a análise comparativa teve como ponto de referência o manto/ veste azul da Virgem ou de Cristo (ou de Santos em 1º plano). Através desta análise comparativa foi possível estabelecer algumas aproximações entre alguns dos painéis, como resultado das similaridades ao nível dos materiais, misturas pictóricas e técnica de construção da cor (luz versus sombra).

Uma destas aproximações reporta às duas predelas de formato horizontal, uma representando o *Casamento Místico de Santa Catarina* e a outra, as *Três Santas*, e o painel datado de 1523 com o tema da *Anunciação*. A tabela 8-VI revela as similaridades técnicas e materiais entre a peça datada e a predela representando o *Casamento Místico de Santa Catarina*.

Saliente-se ainda o facto de, em ambos os exemplos supracitados, ter sido possível verificar através da análise combinada por M.O., μ -FTIR e SEM-EDS, a presença de partículas dolomíticas em mistura com a azurite e com o branco de branco, no estrato de cor final (ver tabela 8-VII e Figuras 8-14 e 5.5-15).

A presença do mineral dolomite nestes dois painéis, surgindo como uma contaminação da azurite e contendo impurezas de Mn, Fe e Al, indicia uma proveniência comum do pigmento azul. Note-se também que as duas predelas, cujos suportes possuem uma tábua comum, têm ainda em comum com o painel da *Anunciação* a natureza do estrato preparatório (calcite, apenas presente nos estratos preparatórios destes três painéis, no par representando um, o *Santo António e o Menino* e o outro, o *S. Francisco recebendo os Estigmas* e nos dois painéis atribuídos a um seguidor de Frei Carlos) e apresentam a mesma regularidade na aplicação da imprimadura, cuja composição e estrutura é também similar em ambos.

Assim, dadas as afinidades estilísticas, técnicas e materiais⁷, poderemos colocar a hipótese de uma aproximação cronológica entre estes três painéis e, sendo um deles datado de 1523, poderemos igualmente colocar a hipótese das duas predelas terem sido executadas em data próxima do painel datado representando a *Anunciação*.

Os seguintes exemplos revelam também soluções técnicas similares, nomeadamente:

- pela utilização de uma camada de modelação da cor e técnica de construção pictórica similar em motivos idênticos, nos painéis representando a *Anunciação*, o *Casamento Místico de Santa Catarina* e a *Ascensão de Cristo* (embora neste último não tenham sido detetadas contaminações de dolomite associadas ao mineral azurite);

- nos painéis representando o *Ecce Homo* e a *Lamentação*, onde um *glacis* vermelho, subjacente ao estrato final de cor azul (à base de azurite e branco de chumbo) é utilizado como camada de modelação/ pré-modelação da cor;

- pela utilização de camadas de modelação na gama dos cinzentos, mais claros em zona de luz e mais enriquecidos em carvão para a zona de sombra, sendo disso exemplo os painéis representando a *Ascensão de Cristo*, a *Assunção da Virgem*, a *Natividade* e a *Aparição de Cristo à Virgem* (datada 1529).

⁷ Os mesmos materiais são utilizados da mesma forma em motivos/ áreas da pintura similares como por exemplo em áreas de paisagem, vestes das figuras (p.e. roxo) e motivos dourados.

Tabela 8-VI - Análise comparativa de materiais e técnica de construção pictórica do manto azul da Virgem nas representações do *Casamento Místico de Santa Catarina* e da *Anunciação*.


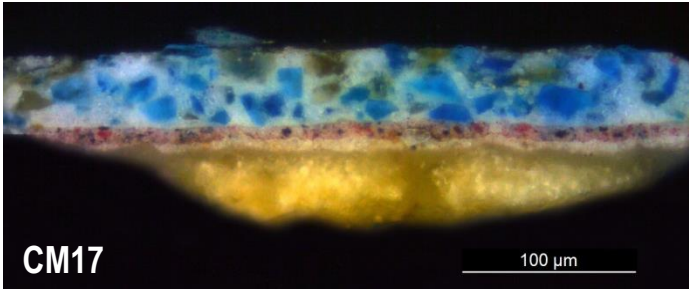
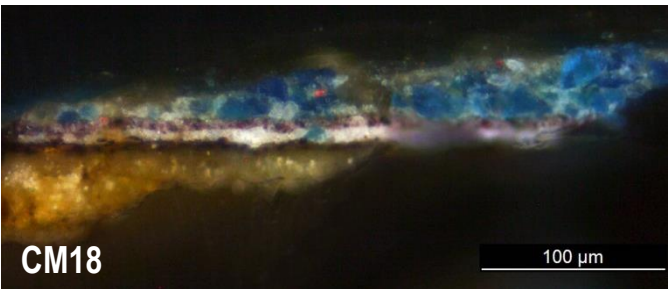

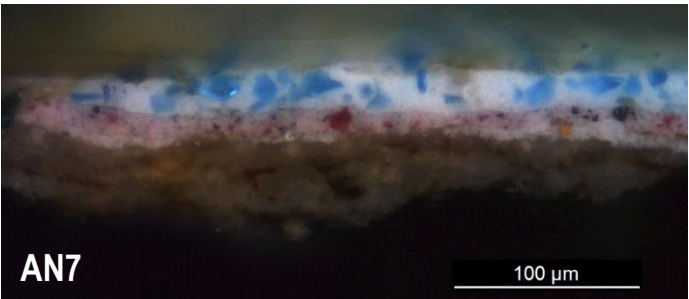
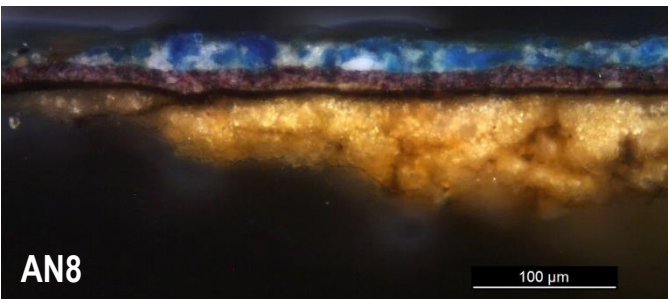
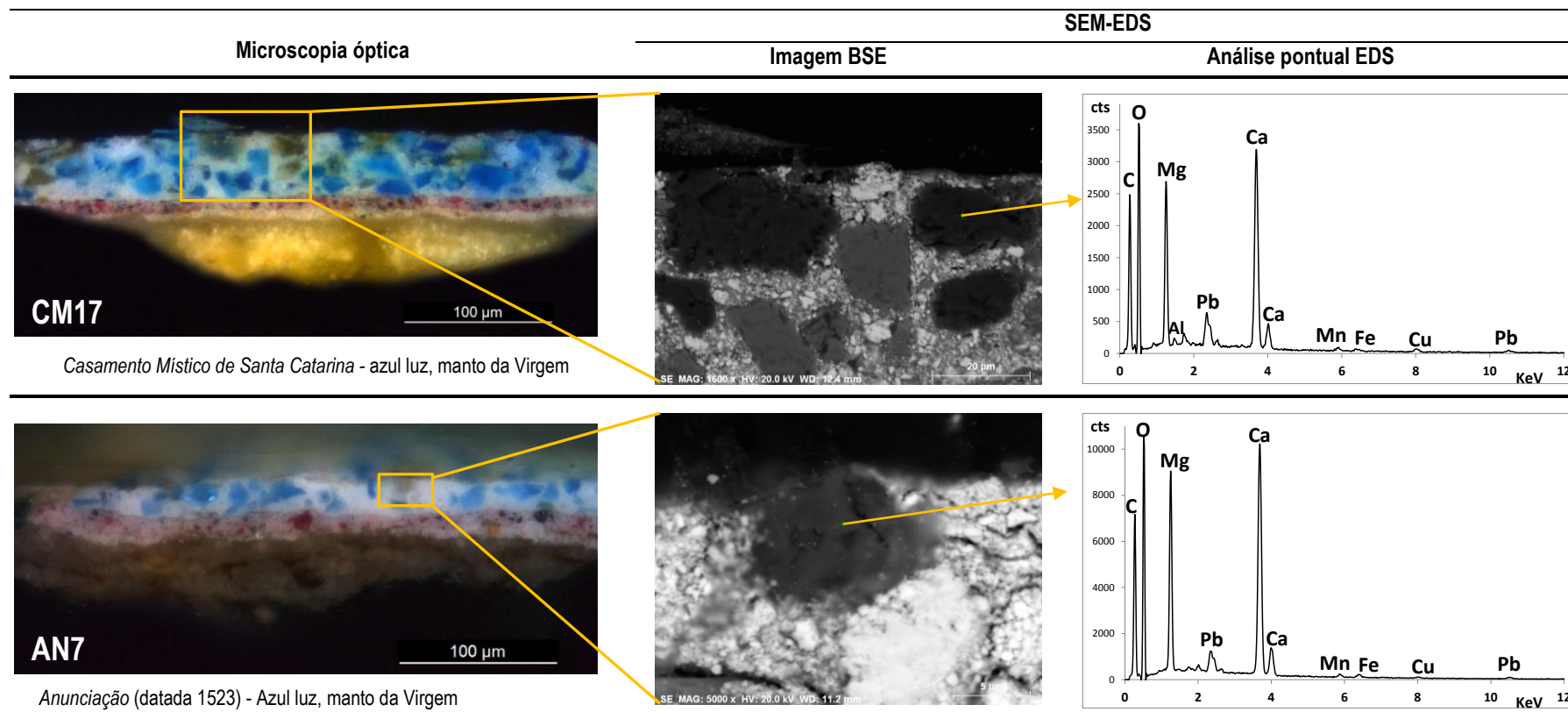
Obra e local de amostragem	Análise estratigráfica	
	Zona de Luz	Zona de sombra
 <p><i>Casamento Místico de Santa Catarina</i> - azul, manto da Virgem</p>	 <p>CM17</p> <p>C5 - azul (vest.): intervenção C4 - camada pictórica final (azul, 43 µm): branco de Pb, azurite, dolomite; C3 - camada de modelação (rosa, 8 µm): branco de chumbo, laca vermelha, carvão; C2 - imprimadura (branca, 7 µm): > branco de chumbo; C1 - preparação (< 48 µm) : calcite</p>	 <p>CM18</p> <p>C5 - camada pictórica final (azul, 32 µm): branco de Pb, azurite, dolomite; C4 - camada de modelação (roxo, 6 µm): branco de chumbo, laca vermelha, carvão; C3 - imprimadura (branca, 6 µm): > branco de Pb, azurite (vest.); C2 - desenho subjacente (5 µm.): carvão C1 - preparação (<50 µm): calcite</p>
 <p><i>Anunciação</i> (datada 1523) - azul, manto da Virgem</p>	 <p>AN7</p> <p>C4 - camada pictórica final (azul, 22 µm): branco de Pb, azurite, dolomite; C3 - camada de modelação (rosa, 13 µm): branco de chumbo, laca vermelha, carvão; C2 - imprimadura (branca, 5 µm): > branco de chumbo; C1 - preparação (<44 µm) : calcite</p>	 <p>AN8</p> <p>C5 - camada pictórica final (azul, 18-24 µm): branco de Pb, azurite, dolomite; C4 - camada de modelação (roxo, 12-16 µm): branco de chumbo, laca vermelha, carvão; C3 - imprimadura (branca, 4 µm): > branco de Pb; C2 - desenho subjacente (6 µm.): tinta ferrogálica + carvão C1 - preparação (<75 µm): calcite</p>

Tabela 8-VII - Análise comparativa, através de SEM-EDS, do pigmento azul empregado no manto azul da Virgem nas representações do *Casamento Místico de Santa Catarina* e da *Anunciação*.



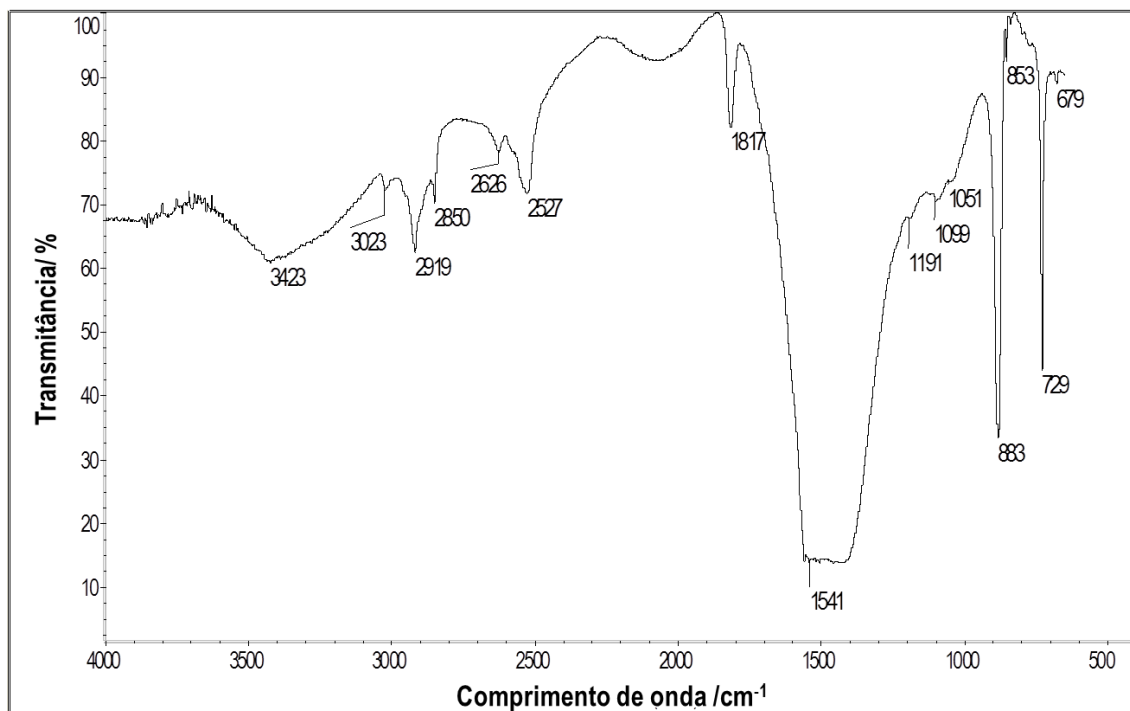


Figura 8-14 - Análise μ -FTIR de um fragmento do estrato de cor azul do manto da Virgem (análise efectuada numa região de cor branca), na representação do *Casamento Místico de Santa Catarina*, revelando a presença de dolomite (3023 cm^{-1} , 2626 cm^{-1} , 883 cm^{-1} e 729 cm^{-1})(Ji, Ge et al. 2009), branco de chumbo (cerussite), óleo e carboxilatos metálicos.

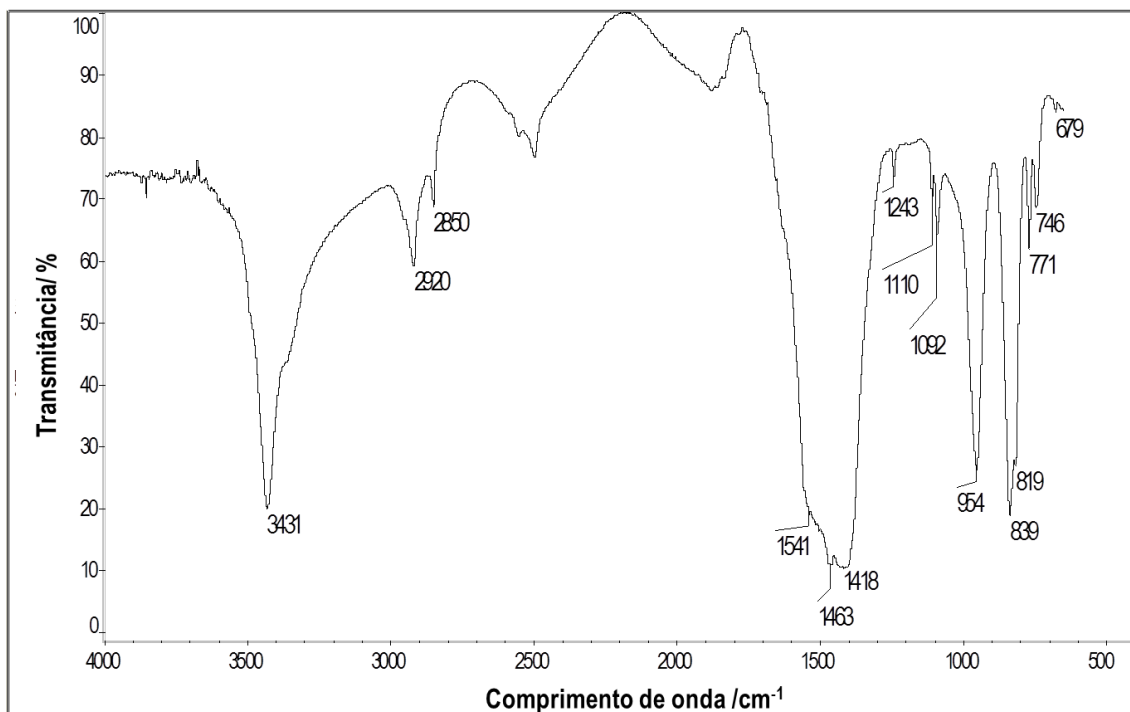


Figura 8-15 - Análise μ -FTIR de um fragmento do estrato de cor azul do manto da Virgem (análise efectuada numa região de cor azul), na representação do *Casamento Místico de Santa Catarina*, revelando a presença de azurite, branco de chumbo (vestígios), óleo e carboxilatos metálicos.

Em algumas das obras analisadas foi ainda possível detetar, nos mantos das figuras principais, a presença de uma camada de tonalidade azul sob a forma de um *glacis* final, composto por **azul Ultramarino**, disperso em matriz orgânica (possivelmente um aglutinante resinoso).

O principal componente deste pigmento, extraído da pedra semi-preciosa lápis-lazúli, é o mineral lazurite, cuja fórmula química que expressa a sua composição aproximada é: $(\text{Na}, \text{Ca})_8(\text{AlSiO}_4)_6(\text{SO}_4, \text{S}, \text{Cl})_2$, sendo fixas as proporções de Al, Si e O e as de Na e S variáveis.

Durante os séculos XIV, XV e XVI, o azul Ultramarino era importado para a Europa (via Veneza até aos países baixos) exclusivamente a partir das minas de Sar-i-Sang (Afeganistão) (Bomford and Roy 2000). A escassez deste mineral, intensamente requisitado por um comércio em expansão, aliada aos demorosos e complexos processos de extração e preparação/ purificação, tornaram este pigmento um dos mais caros da história, sendo que os seus custos eram equiparados aos do ouro. (Plesters 1993; Vermeylen 2010)

A deteção deste pigmento em obras atribuídas à oficina de Frei Carlos parece aqui reforçar um estatuto artístico e/ou posição social deste Mestre-Pintor, o qual terá tido acesso a um dos pigmentos mais caros da história, numa época em que, dentro do panorama nacional, as referências históricas apontam para a cidade de Lisboa como o centro das trocas comerciais (em que Jorge Afonso terá desempenhado um papel preponderante). (Caetano 2013)

Com efeito, constituem testemunho da utilização deste pigmento o painel de pequeno formato representando a *Virgem dos Figos* (com *Cristo Abençoado* no verso) e o grande formato com a representação da *Aparição de Cristo à Virgem* (datada 1529)⁸.

A identificação deste mineral consistiu na análise combinada através de microscopia ótica, μ -FTIR, μ -Raman e SEM-EDS. Numa primeira fase da análise laboratorial, a observação ao microscópio ótico de um corte estratigráfico correspondente ao azul do manto de Maria Madalena (em zona de decoração) no painel representando a *Aparição de Cristo à Virgem*, permitiu verificar (ver Fig. 8-16 e tabela 8-VIII):

- a existência de um estrato de cor clara aplicado sobre a preparação, podendo este corresponder à imprimadura;
- que um estrato de cor branca contendo partículas de cor azul de granulometria grosseira é aplicado sobre o estrato supracitado e que, o pigmento azul apresenta características óticas morfológicas similares àquelas exibidas pela azurite, sob a mesma técnica de examinação;

⁸ Embora esta especificidade técnica tenha sido apenas detetada em dois dos painéis em análise, não se poderá aqui excluir a hipótese de existência noutros painéis que terão também sofrido os desgastes naturais do tempo. Note-se que o azul Ultramarino, surgindo sob a forma de *glacis* final, poderá ter sido facilmente eliminado durante os cerca de quinhentos anos de existência dos painéis em estudo.

- a presença de um *glacis* aplicado sobre o estrato anterior, contendo partículas de um pigmento azul intenso e de granulometria mais fina comparativamente às partículas de cor azul do estrato subjacente;

- a presença de uma camada espessa de cor amarela, correspondente à decoração do manto, a qual terá preservado/ protegido o *glacis* original.

Esta técnica construção da cor, aparentemente diferente daquela verificada nas restantes obras em análise, indicia a hipótese de se tratar de uma das práticas usuais da pintura Flamenga e Italiana (séculos XIV-XVI) de utilização do azul Ultramarino (Coremans, Gettens et al. 1952; Coremans 1954; Kockaert 1990; Berrie 1992; Plesters 1993; Billinge, Campbell et al. 1997). Esta técnica consistia na aplicação de *glacis* contendo azul Ultramarino sobre um outro estrato também de cor azul, à base azurite e branco de chumbo, sendo que este último surge como uma camada intermédia com funcionalidades de reforço da cor, tornando mais económica a utilização do azul Ultramarino, um dos pigmentos mais caros ao longo da história.

A análise química elementar por SEM-EDS reforçou esta hipótese nomeadamente ao revelar a associação entre os elementos Al, Si, Na e Ca nas partículas de cor azul correspondentes ao *glacis*. A deteção de outros elementos químicos como o K, Mg ou Fe, poderá estar ainda relacionada com a presença de outros minerais associados à lazurite, constituindo prova de uma proveniência natural, já denunciada pela morfologia e granulometria destas partículas. A pirite (FeS_2), um dos minerais frequentemente associados à Lazurite, apresenta uma aparência prateada (ver exemplo do corte estratigráfico ilustrado na figura 8-17) e uma composição química elementar de Fe e S (embora a deteção de S seja limitada pela sobreposição espectral das linhas de emissão $k\alpha$ e $k\beta$ do S com as $M\alpha$ do Pb). Também a não-deteção da azurite através de μ -FTIR (análise em partículas de cor azul) viria a corroborar esta hipótese, indicando a utilização de um outro pigmento de cor azul. Ao invés, o espectro FTIR revelou a presença de uma banda intensa aos 1001 cm^{-1} resultante da contribuição de grupos silicato (elongação Si-O) (Van der Weerd, van Loon et al. 2005) (Figura 8-18). Através da análise por μ -Raman foi possível confirmar a presença do mineral lazurite, exibindo as bandas principais deste mineral a 541 cm^{-1} (vs) e 1094 cm^{-1} (s). É também frequente, segundo alguns autores (Burgio and Clark 2001; Correia, Clark et al. 2007; Franquelo, Duran et al. 2009), a presença de outras bandas de fraca intensidade, com os valores próximos daqueles obtidos nestas análises, designadamente a 252 cm^{-1} , 575 cm^{-1} (sh), 801 cm^{-1} e 1639 cm^{-1} , embora pequenos desvios espectrais sejam aceitáveis, dada a correlação do perfil espectral deste composto com os dados obtidos via teórica e experimental pelos vários autores supracitados.

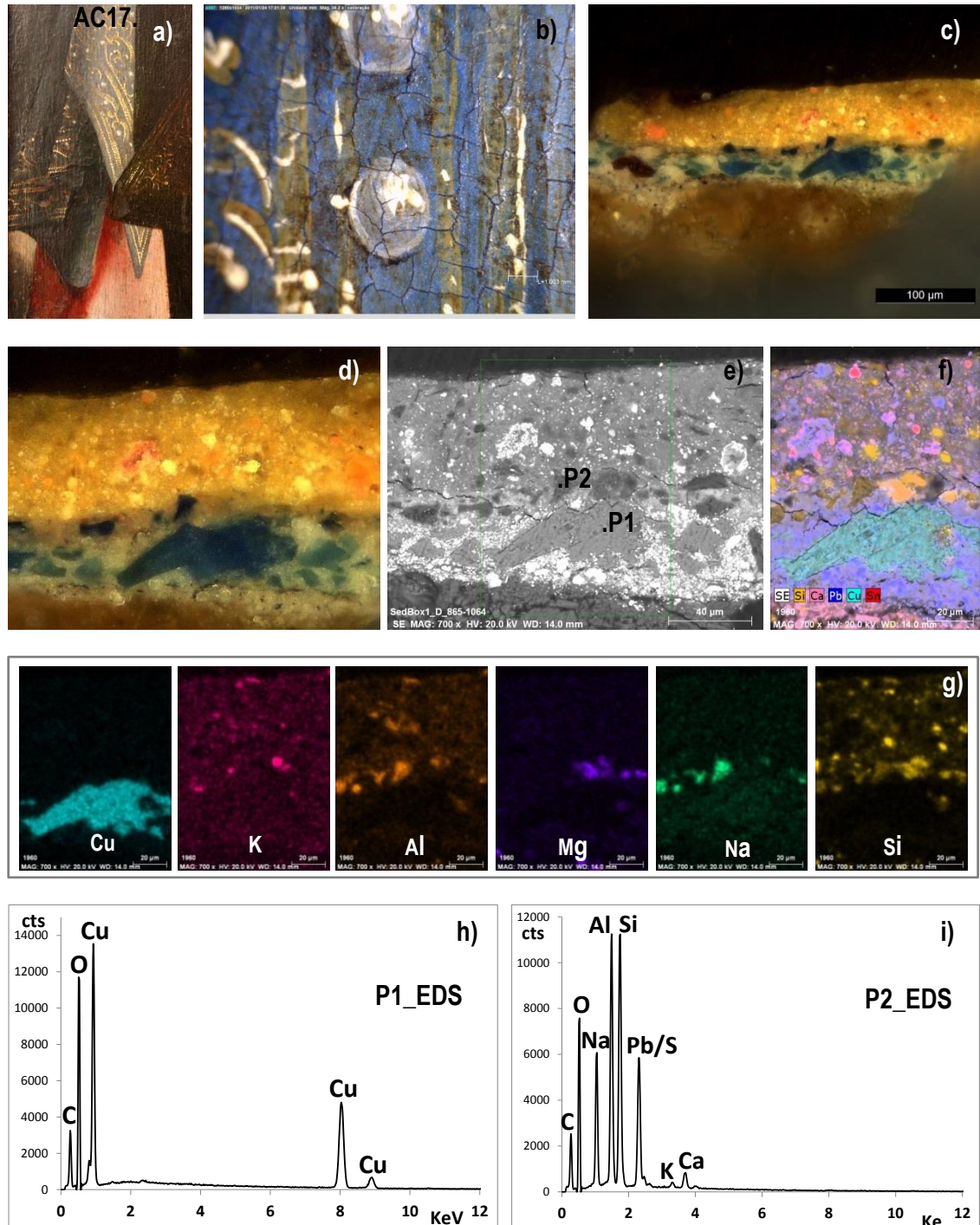


Figura 8-16 - Análise de um corte estratigráfico referente ao azul do manto da Santa (recolhida em zona da decoração) na representação da *Aparição de Cristo à Virgem* (datada 1529): **a)** local de amostragem; **b)** imagem de pormenor (25X, dino lite) da decoração da veste da Santa; **c)** e **d)** corte estratigráfico e pormenor da zona de análise através de SEM-EDS, respectivamente; **e)** - **i)** análises SEM-EDS - pormenor do corte estratigráfico em modo BSE em **e)**, mapa elementar composicional em **f)**, mapas elementares em **g)** e espectros EDS revelando diferentes composições elementares nos pigmentos azuis dos dois estratos de pintura, em **h)** e **i)**.

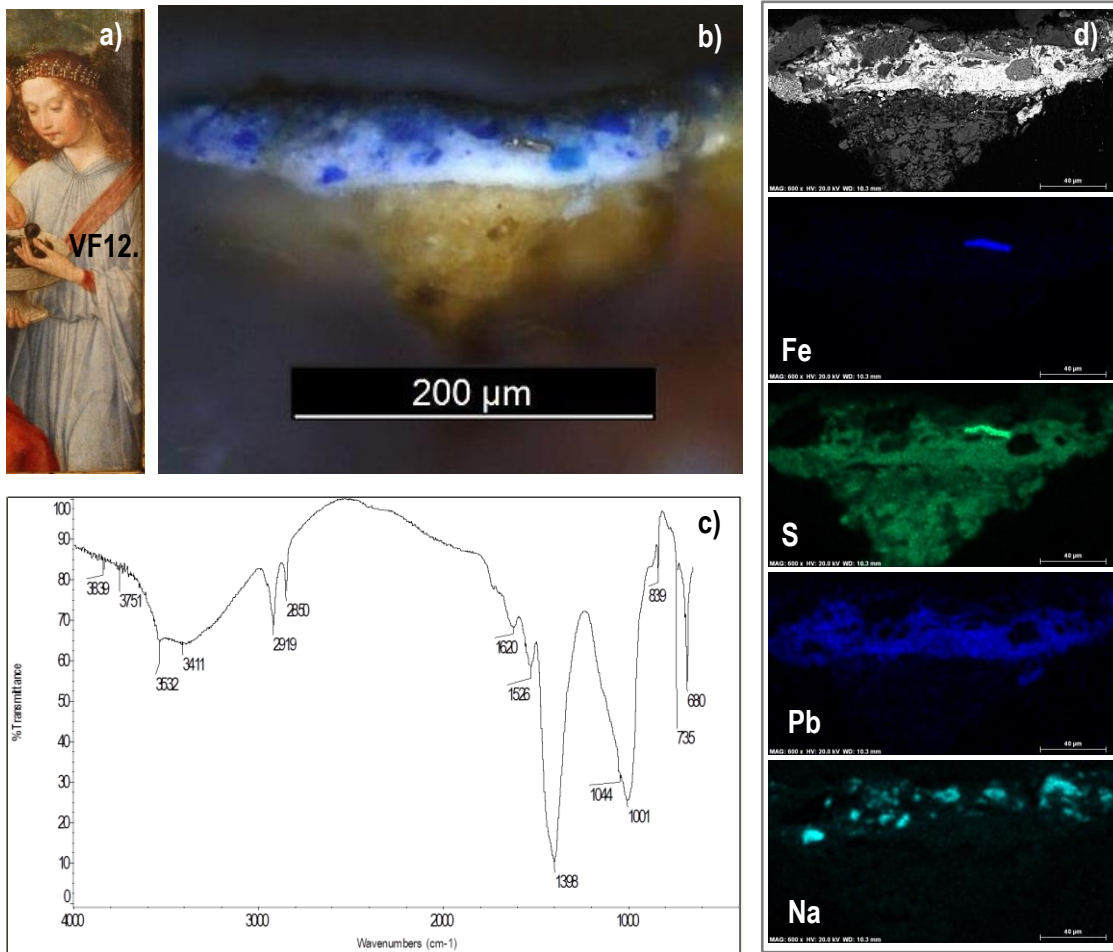


Figura 8-17 - Análise de uma amostra recolhida no azul do manto da veste do anjo na representação da Virgem dos Figos (#VF12): **a)** local de amostragem, **b)** corte estratigráfico, **c)** espectro μ -FTIR do estrato azul superior revelando a presença de branco de chumbo, óleo e possivelmente de azul Ultramarino e **d)** análise SEM-EDS revelando a imagem do corte estratigráfico em modo BSE e os mapas elementares EDS.

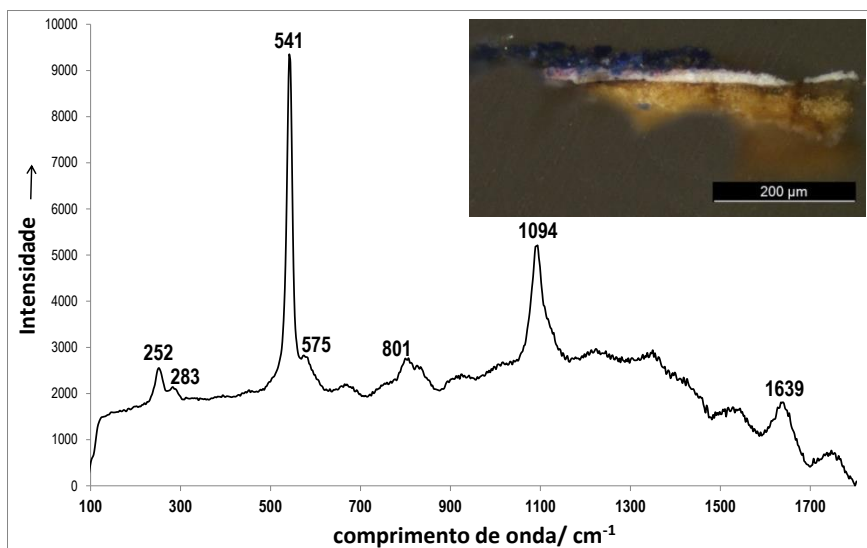

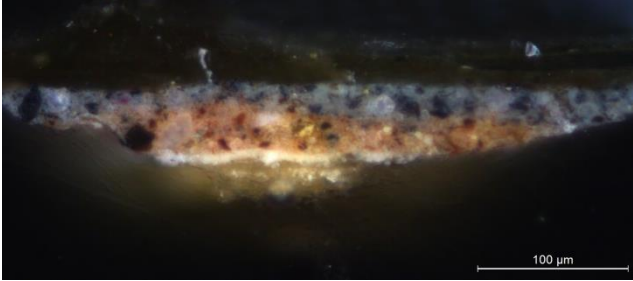

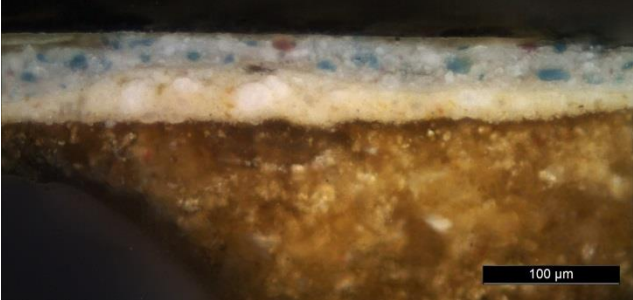

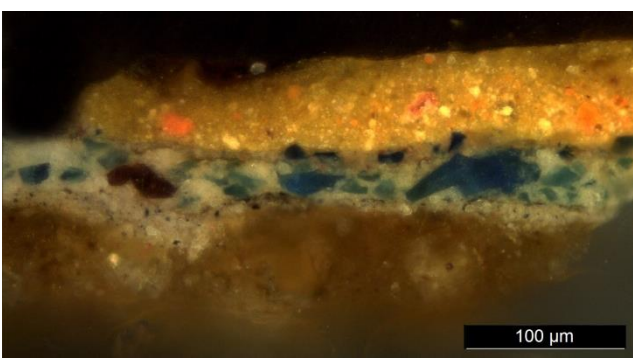


Figura 8-18 - Análise μ -raman de um fragmento do estrato de cor azul do manto da Virgem (análise efectuada numa região de cor azul), na representação da Virgem dos Figos (#VF8), confirmando a presença de lazurite.

Tabela 8-VIII – Exemplos de soluções técnicas diferenciadas relativas a áreas de cor azul em obras atribuídas à oficina de Frei Carlos.

Obra e local de amostragem	Análise estratigráfica
 <p>Santo António e o Menino: #SA2 (azul, mosaicos)</p>	 <p>C5 - verniz, <math><53 \mu\text{m}</math>; C4 (azul escura/ cinzenta, 11-27 μm) – carvão, branco de chumbo, calcite (vest.), laca (?); C3 (castanha, 23-36 μm) – branco de chumbo, laca castanha, carvão; C2 (branca, 8 μm) – \rightarrow branco de chumbo; C1 (preparação, <math><28 \mu\text{m}</math>) - calcite</p>
 <p>Bom Pastor: #BP7 (azul, mosaicos)</p>	 <p>C4 - verniz, 5-8 μm; C3 (azul clara, 12-30 μm) – branco de chumbo, azurite, ocre vermelho (?); C2 (amarela, 12-49 μm) – \rightarrow branco de chumbo, amarelo de Sn e Pb, ocre amarelo; C1 (preparação, <math><178 \mu\text{m}</math>) - gesso</p>
 <p>Aparição de Criso à Virgem (datada 1529): #AC17 (azul, manto)</p>	 <p>C6-C8 (verniz com pigmento) - intervenção; C5 (laranja, 37-64 μm) – \rightarrow branco de chumbo e amarelo de estanho e Pb; C4 (azul/ rosada, 11-14 μm) - azul Ultramarino, branco de Pb; C3 (azul, 18-30 μm) - azurite, branco de Pb; C2 (Cinzenta clara, 8-29 μm) - branco de Pb, carvão; C1 (preparação, <math><61 \mu\text{m}</math>) - gesso</p>

Verdes

Os cortes estratigráficos de amostras correspondentes às áreas verdes das pinturas foram primeiramente observados ao microscópio ótico para análise das misturas pictóricas, estratigrafia, espessura das camadas e morfologia e cor dos pigmentos.

A maioria dos cortes estratigráficos obtidos em áreas de paisagem e em mosaicos do chão revelou a presença de partículas de pigmento verde de morfologia alongada e tubular (Eastaugh 2004) (Figura 8-19), sugerindo tratar-se de partículas bem-cristalizadas e, por conseguinte, em muito similares à morfologia apresentada pelo mineral **brocantite**, $(\text{Cu}_4(\text{SO}_4)(\text{OH})_6)$.

No entanto, deverá ter-se em consideração que quando as partículas de brocantite não se encontram totalmente cristalizadas, este mineral pode ser facilmente confundido e identificado erroneamente como malaquite (Makrevski, et al., 2005) e portanto, técnicas de análise elementar e estrutural poderão dar aqui um precioso contributo na distinção destes dois minerais.

Geralmente, a presença de minerais de sulfato de cobre em obras de arte encontra-se sobretudo reportada a produtos de corrosão do bronze (Frost 2003; FitzGerald, Nairn et al. 2006; Arafat, Na'és et al. 2013). No entanto, a literatura descreve alguns exemplos do uso da brocantite como pigmento verde utilizado em pintura mural, geralmente expresso como um mineral natural associado à malaquite em minérios de cobre (Bersani, Antonioli et al. 2003) ou como resultado da degradação da malaquite (Pérez-Alonso, Castro et al. 2006; Castro, Sarmiento et al. 2008). Apesar da utilização da brocantite como pigmento não ser muito usual ao longo da história da pintura (de acordo com os resultados dos estudos técnicos), o seu emprego com esta funcionalidade foi reportado em iluminura do século XIV na Europa (Gilbert, Denoel et al. 2003) e em pintura Italiana do século XVI a óleo sobre o cobre (Pitarch, Ramón et al. 2011).

Em pintura de cavalete, o uso de pigmentos verdes à base de sulfato de cobre encontra-se geralmente associado a *glacis* verdes contendo verdigris (K.J. van den Berg, M.H. van Eikema Hommes et al. 2000) ou à presença da malaquite (Bersani, Lottici et al. 2008), como impurezas ou produtos de degradação. Apenas alguns exemplos do uso da brocantite como pigmento são relatados em pintura Italiana de cavalete do século XV (Martin 1992; Martin, Duval et al. 1995; Bersani, Lottici et al. 2008).

Deve salientar-se que a não identificação deste pigmento em muitos estudos anteriores, geralmente baseados em testes de microquímica ou análise elementar, deve-se possivelmente à proximidade da morfologia e composição deste mineral com a malaquite (são ambos pigmentos de cobre) e à interpretação que a presença de sulfato seria uma alteração deste último ou devido ao contributo das camadas preparatórias à base de sulfatos de cálcio.

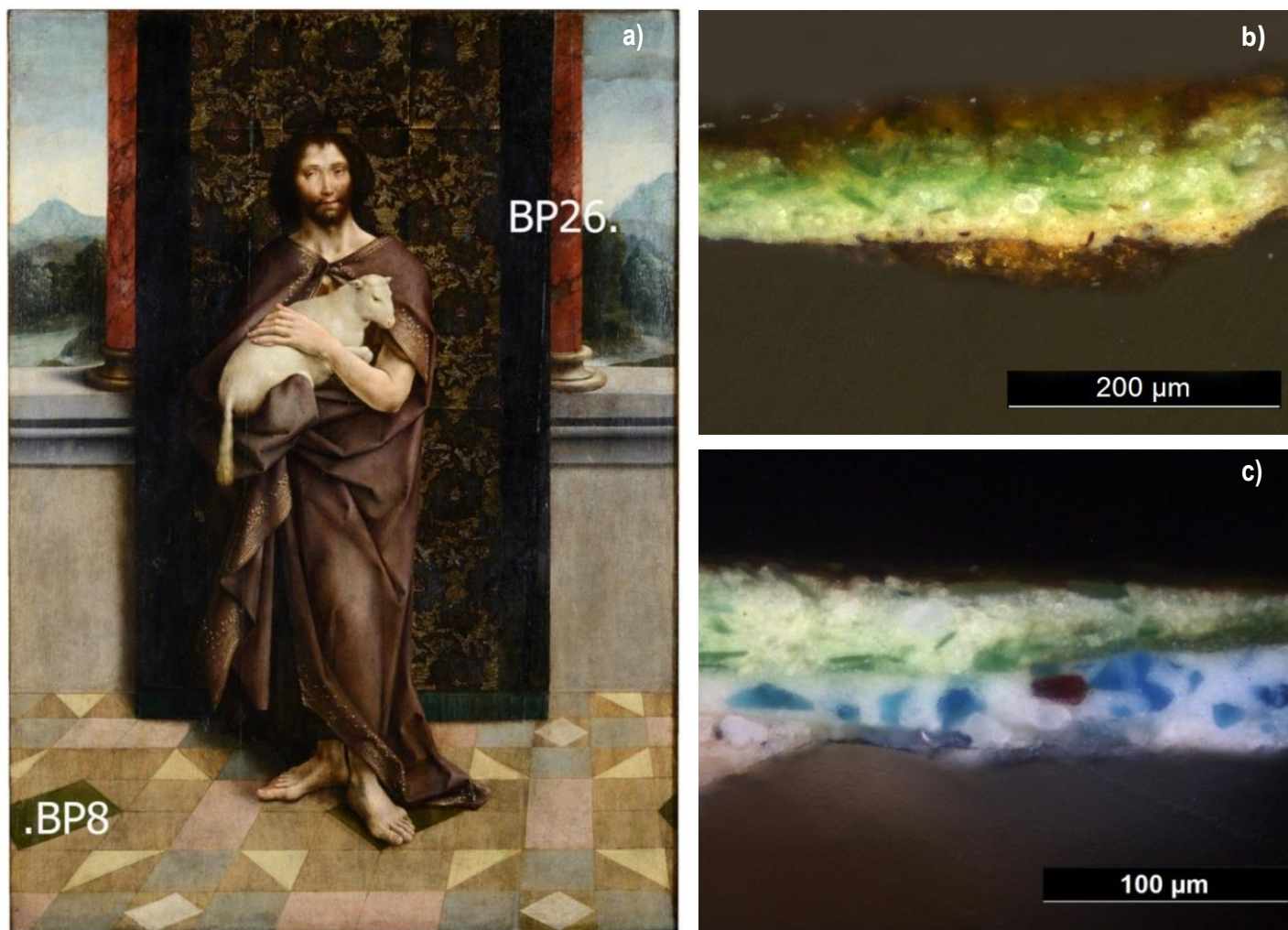


Figura 8-19 - a) Fotografia à luz normal do *Bom Pastor* com indicação dos locais de amostragem e respectivas imagens dos cortes estratigráficos obtidas através de análise por microscopia ótica em b) #BP8 e c) #BP26.

Através da análise por técnicas analíticas complementares, nomeadamente a microscopia ótica e a microscopia eletrónica de varrimento acoplada a espectrometria de energia dispersiva de raios-X (SEM-EDS) nas amostras estudadas, foi possível obter informações sobre a morfologia das partículas, tamanho e distribuição das mesmas em misturas pictóricas. A confirmação da presença deste mineral de cor verde sob a forma de partículas bem cristalizadas poderá indiciar uma proveniência natural, ao invés de um produto sintético ou de degradação (Figura 8-20 a) b) c)). A análise química elementar EDS permitiu ainda confirmar a associação entre os elementos químicos cobre e enxofre (Fig. 8- 20 d)), indicando tratar-se de um pigmento à base de sulfato de cobre.

O sulfato de cobre (II), $(\text{Cu}_4(\text{SO}_4)(\text{OH})_6)$, ocorrendo naturalmente como o mineral brocantite, pode ser facilmente identificado por espectroscopia de infravermelho (Fig. 3), devido à sua assinatura típica traduzida pela presença simultânea das bandas características de alongação do grupo hidroxilo ν (OH) que surgem a cerca de 3587 (m) e 3565 (m) cm^{-1} e às bandas de alongação antissimétrica do grupo sulfato ν (SO_4) que surgem geralmente a 1121 (m) e 1088 (m) cm^{-1} . Adicionalmente, é também frequente a presença de outras três bandas na região correspondente à alongação do grupo hidroxilo ν (OH), surgindo a 3402 (sh), 3385 (s) e 3274 (w) cm^{-1} . Na região vulgarmente designada de “impressões digitais” (região do espectro de infravermelhos compreendida entre os 1500 e 1000 cm^{-1}) é ainda possível verificar a presença das bandas de deformação do grupo hidroxilo δ (OH) da brocantite que ocorrem a: 990 (m), 943 (m), 849 (sh), 780 (m), e 732 (m) cm^{-1} . Por outro lado, a banda a 873 (s) cm^{-1} poderá estar associada à deformação do grupo hidroxilo δ (OH) do mineral brocantite ou poderá ser resultado da presença do grupo carbonato (deformação deste grupo funcional fora do plano) resultante do carbonato de chumbo também presente nesta mistura. O espectro FTIR apresentado na Figura 8-21 revela não só a presença deste mineral mas também a contribuição de bandas de outros materiais presentes na mistura, nomeadamente o branco de chumbo e de um aglutinante de natureza oleosa (embora também existam alguns indícios da presença de vestígios de um material proteico). No entanto, as bandas características do mineral brocantite são claramente evidentes no espectro ilustrado o qual apresenta uma elevada similaridade espectral com os valores teóricos (Schmidt and Lutz 1993) e os resultados experimentais (Van Der Marel and Beutelspacher 1976; Stoch, Stoch et al. 2001; Makreski, Jovanovski et al. 2005; Correia 2010) obtidos por diversos investigadores na análise espectroscópica deste mineral.

Tal como já foi referido anteriormente, a utilização do mineral brocantite em obras de arte é geralmente notado como uma impureza associada à ocorrência natural da malaquite em jazidas

de cobre (Correia 2010). No entanto, não existem evidências da utilização da malaquite nas amostras correspondentes às regiões de tonalidade verde nas obras em análise, facto que constitui mais uma prova da utilização da brocantite como pigmento, refutando inclusivamente a hipótese de se tratar de um produto de degradação ou de uma impureza. De facto, a análise material da obra atribuída à oficina de Frei Carlos permitiu constatar a presença da malaquite (vestígios) apenas em misturas pictóricas ricas em azurite, o que indicia a presença deste mineral como uma impureza associada à azurite e consequentemente poderá ser um indicador da proveniência natural do pigmento azul supracitado (Feller and Roy 1993).

O espectro Raman ilustrado na Figura 8-22 revela uma grande similaridade espectral do pigmento verde analisado com o espectro característico da brocantite, de acordo com os dados científicos publicados na literatura (Schmidt and Lutz 1993; Burgio and Clark 2001; Bouchard and Smith 2003; Frost 2003; Frost, Williams et al. 2004; Makreski, Jovanovski et al. 2005). Esta região espectral é caracterizada pelo surgimento da banda mais intensa do espectro a 974 cm^{-1} , associada à elongação simétrica (ν_1) do grupo sulfato. Na região entre 1200 e 1050 cm^{-1} , existem duas bandas de fraca intensidade, localizadas a 1099 e 1077 cm^{-1} e que estão associadas à elongação antissimétrica (ν_3) deste grupo funcional. O modo (ν_4) é representado pelas bandas Raman a 609 cm^{-1} e 620 cm^{-1} . De acordo com dados da literatura (Martens, Frost et al. 2003; Makreski, Jovanovski et al. 2005), as bandas na região 509 - 309 cm^{-1} poderão estar associadas à sobreposição de modos de elongação Cu-O com o modo de vibração (ν_2) do grupo sulfato.

Apesar da elevada correlação espectral do pigmento em análise com os valores teóricos e experimentais obtidos na caracterização do mineral brocantite através μ -Raman, existe ainda alguma discussão em curso relativamente às atribuições das bandas Raman da brocantite uma vez que existem vários minerais de sulfato de cobre que apresentam bandas Raman semelhantes, como a dolerofanite $\text{Cu}_2\text{O}(\text{SO}_4)$, antlerite $\text{Cu}_3(\text{SO}_4)(\text{OH})_4$, posnjakite $\text{Cu}_4(\text{SO}_4)(\text{OH})_6 \cdot (\text{H}_2\text{O})$, langite $\text{Cu}_4(\text{SO}_4)(\text{OH})_6 \cdot 2(\text{H}_2\text{O})$ e wroewulfite $\text{Cu}_4(\text{SO}_4)(\text{OH})_6 \cdot 2(\text{H}_2\text{O})$ (Frost 2003; Martens, Frost et al. 2003; Pérez-Alonso, Castro et al. 2006). Adicionalmente, foram realizadas análises laboratoriais complementares através de μ -XRD para a caracterização das fases cristalinas presentes nas misturas pictóricas em análise (Figura 8-23). O difractograma ilustrado na referida figura revelou os picos característicos do mineral brocantite (em mistura com a hidrocerussite), corroborando os resultados experimentais obtidos por M.O., μ -FTIR, μ -Raman e SEM-EDS.

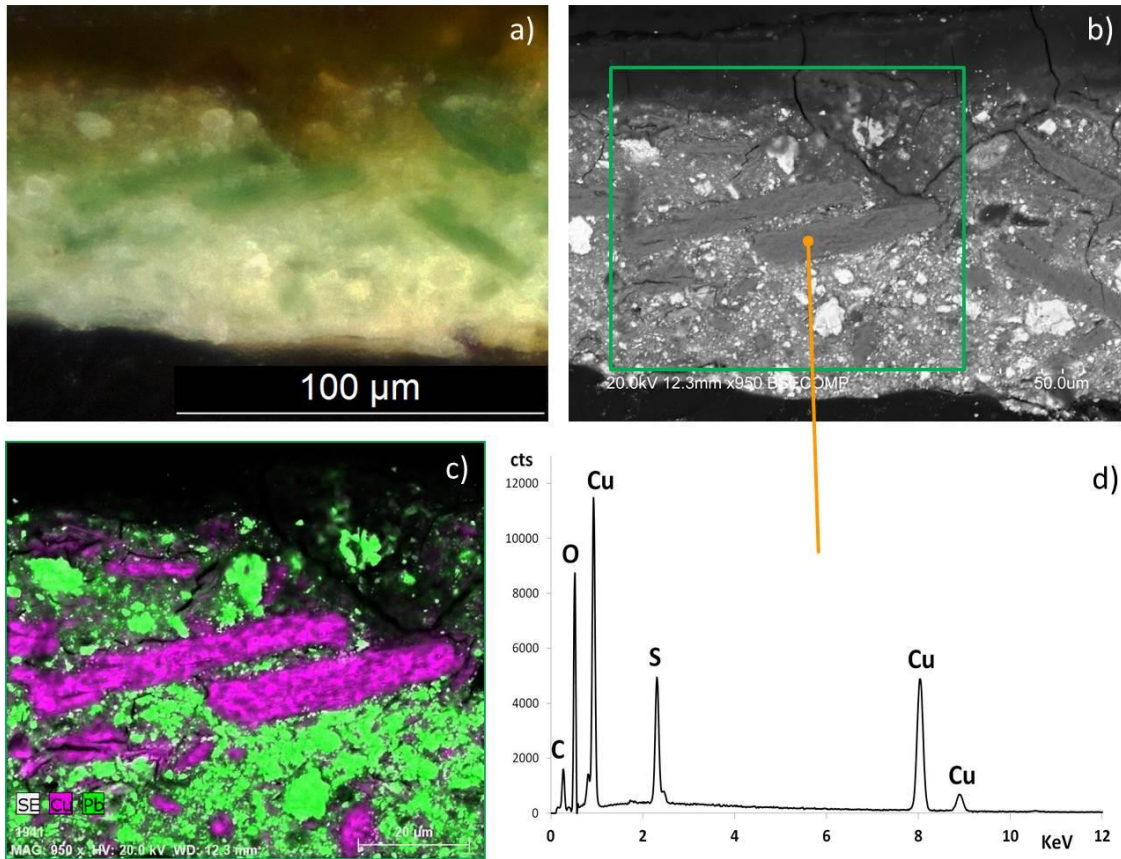


Figura 8-20 – Análise de uma amostra contendo o mineral brochantite, pertencente ao painel do *Bom Pastor* (#BP8) através de microscopia ótica **a)** e SEM-EDS: imagem em modo BSE **b)**, mapas elementares composicionais (Cu e Pb) **c)** espectro EDS de uma partícula verde **d)**.

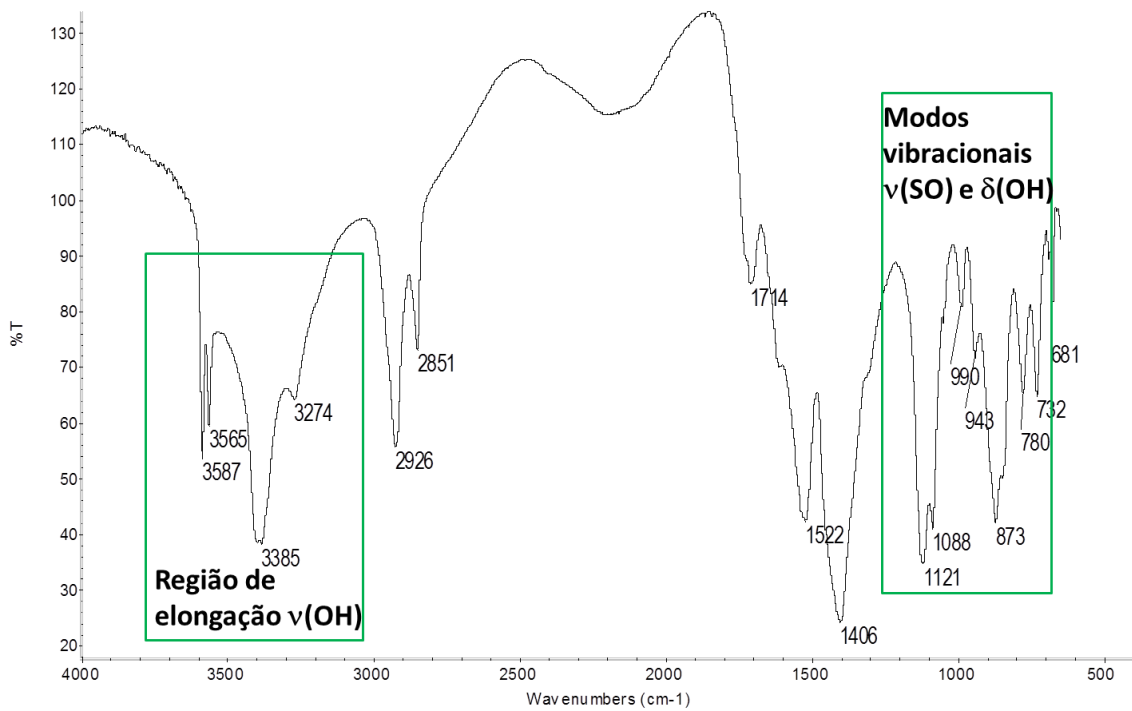


Figura 8-21 – Espectro FTIR da amostra (#BP8) revelando a presença do mineral brochantite.

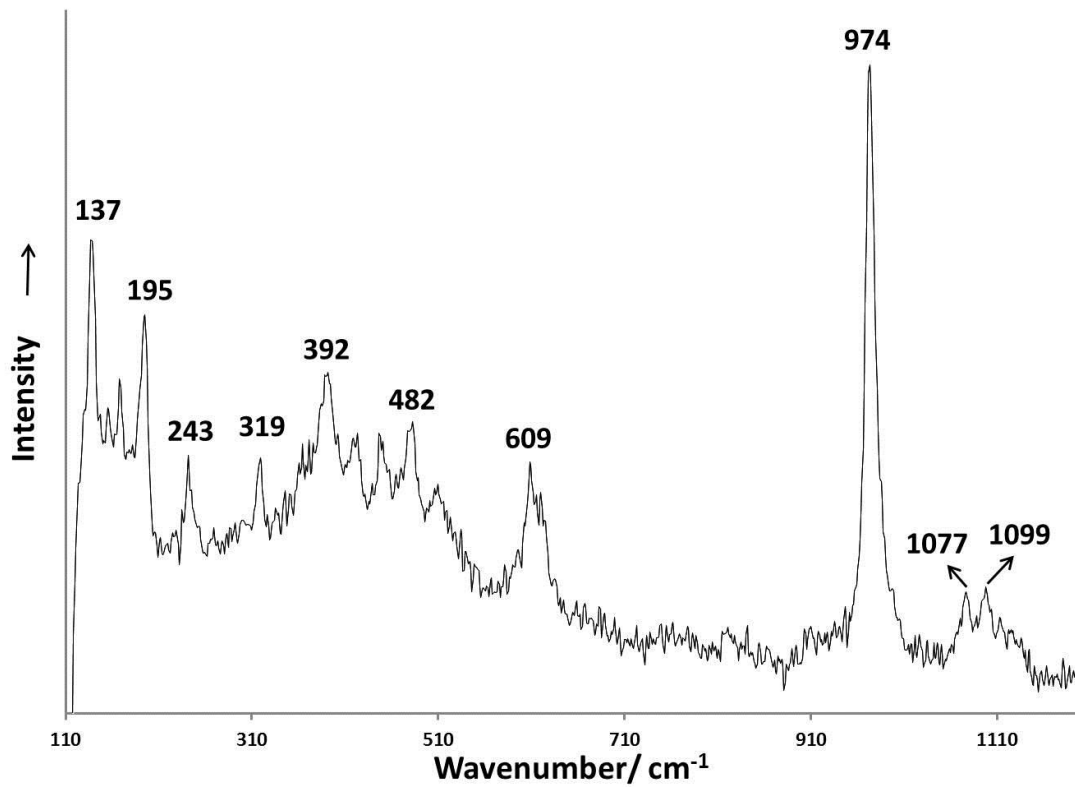


Figura 8-22 - Análise μ -Raman de uma amostra contendo brocantite, pertencente à peça com a representação do Casamento Místico de Santa Catarina (#CM19), revelando a presença de bandas comuns ao mineral brocantite.

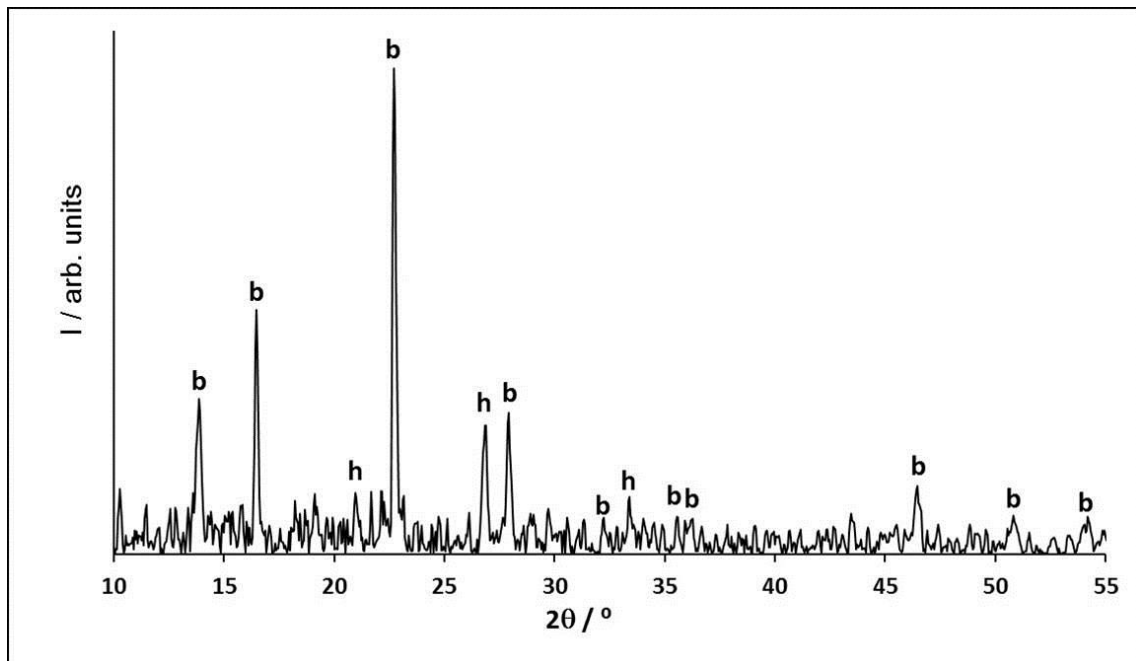


Figura 8-23 – Difractograma obtido na análise de uma camada de cor verde revelando a presença dos picos característicos da brocantite (**b**) (pigmento verde) em mistura com a hidrocerussite (**h**) (pigmento branco).

Na tabela 8-IX encontram-se sumariados os locais onde foi detetada a utilização da brocantite em diversas pinturas atribuídas à oficina de Frei Carlos (ver também os exemplos na tabela 8-X). Verifica-se uma predominância deste mineral em zonas de paisagem (vegetação e áreas rochosas), onde as variações na tonalidade verde são obtidas pela mistura da brocantite com porções variadas de outros pigmentos, como o branco de chumbo ($2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$), o amarelo de estanho e chumbo tipo I (Pb_2SnO_4) e a azurite ($\text{CuCO}_3 \cdot 2\text{Cu}(\text{OH})_2$). Em regiões próximas do céu, verifica-se a sobreposição de um estrato de tonalidade verde de espessura variável (espessura compreendida entre 12 e 53 μm), com a mistura pictórica supracitada, sobre o azul do céu.

A análise química das micro-amostras recolhidas nas áreas rochosas das obras em estudo revelou consistentemente um enriquecimento da mistura pictórica em amarelo de estanho e chumbo (tipo I), com pequenas porções de brocantite, branco e chumbo e vestígios de azurite. Por vezes, foi também possível detetar a presença de pequenas quantidades de ocre amarelo (goethite ou limonite, associada em matriz argilosa) na mistura pictórica supracitada. A análise espectroscópica através de μ -FTIR também possibilitou a deteção de antlerite ($\text{Cu}_3(\text{SO}_4)(\text{OH})_4$) em associação com a brocantite, surgindo possivelmente como uma impureza (Frost 2003). Nestas áreas da pintura, verifica-se geralmente a aplicação do estrato de tonalidade verde diretamente sobre a imprimatura, quando existente.

A utilização da brocantite é também frequente nos mosaicos das peças em análise, encontrando-se p.e. nas obras representando a *Aparição de Cristo à Virgem, o Bom Pastor* (ver Figura 8-19) e inclusivamente na representação da *Virgem com o Menino e um Anjo*, obra atribuída a seguidor de Frei Carlos (ver secção 9.1). A análise das respetivas amostras e cortes estratigráficos através de M.O. e técnicas analíticas de caracterização química complementares permitiu verificar misturas pictóricas semelhantes, onde se verifica uma predominância de brocantite e branco de chumbo, podendo no entanto conter vestígios de amarelo de estanho e chumbo (tipo I) e azurite.

Com objetivo de se compreender o significado da presença consistente da brocantite na obra atribuída à Oficina de Frei Carlos e de se verificarem possíveis relações oficinais com outros Mestres-Luso Flamengos coetâneos (Francisco Henriques e Mestre da Lourinhã), foram também analisadas algumas destas obras em regiões de tonalidade verde similares, nomeadamente em áreas de vegetação e rochedos. Os resultados deste estudo foram recentemente publicados (Valadas, Freire et al. 2014) e encontram-se apresentados em apêndice. Os resultados obtidos até então no âmbito desta investigação científica, apontam para a inexistência deste mineral nas

obras analisadas, designadamente nas representações de *Pentecostes*, *Nossa Senhoras das Neves*, *Apanha do Maná*, *Martírios de Marrocos*, *Abraão e Melquisedeque*, *Cristo no Horto e Descida da Cruz*, atribuídas a Francisco Henriques; *Santa Clara e Santa Coleta* e *S. Jerónimo no deserto*, atribuídas ao Mestre da Lourinhã e nos doze painéis do Retábulo da Sé do Funchal (Escola Luso-Flamenga) analisados no âmbito do Projeto ONFINARTS.

A ausência da brocantite nas obras Luso-Flamengas analisadas e em estudos anteriores publicados na literatura parece assim restringir a utilização deste pigmento à oficina de Frei Carlos, indiciando inclusivamente a hipótese de se tratar de uma especificidade material aliada à obra deste Mestre-pintor. No entanto, investigações futuras (p.e. aumentando o número de painéis analisados em obras atribuídas às grandes oficinas Portuguesas e luso-Flamengas dos séculos XV e XVI) poderão dar um contributo significativo na resolução desta problemática.

Já no âmbito do projeto MystiCa e tendo existido oportunidade de se cruzarem alguns resultados desta investigação com os estudos desenvolvidos pelo departamento científico da National Gallery de Londres, foi possível concluir que embora a utilização da brocantite como pigmento em pintura de cavalete do século XVI não tenha ainda sido reportada na literatura, a este pigmento parece incorporar a paleta de alguns Mestres Flamengos com atividade conhecida na primeira metade do Século XVI (Campbell Forthcoming publication). Estes resultados parecem indiciar já um historial de utilização deste mineral nas práticas de pintura Flamenga, o que parece ir de encontro aos resultados obtidos no âmbito desta investigação e que de alguma forma poderão estar relacionados com os conhecimentos e práticas de pintura do Mestre Frei Carlos, de origem Flamenga e que posteriormente desenvolveu atividade em território Nacional (Couto 1955).

No entanto, teremos de ter em consideração que o uso de minerais à base de cobre como pigmento reporta não só a uma possível influência técnica/ material mas também à disponibilidade destes minerais através das rotas de comércio europeu de cobre neste período cronológico ou à sua disponibilidade através de produção local / regional.

A relação entre este mineral, em particular, e as rotas de comércio europeu dos séculos XV e XVI é desconhecida e uma vez que a brocantite corresponde a uma forma particular de sulfato de cobre, formado em determinadas condições ambientais (climas áridos) (Zamana and Usmanov 2007; Zittlau, Shi et al. 2013), é difícil determinar a sua proveniência mineralógica. No entanto, existe uma elevada abundância de minas de cobre no sul de Portugal, nomeadamente na Faixa Piritosa Ibérica (Fernandes & Gaspar, 2012), que tem as condições ideais para a formação deste tipo de minerais de cobre. Esta abundância, juntamente com o uso discricionário

deste pigmento na Oficina de Frei Carlos poderá constituir um indicador de uma proveniência local / regional.

Tabela 8- IX– Utilização de brocantite e de verdigris em obras atribuídas à oficina de Frei Carlos e ao seu seguidor.

Título da obra / Nº de inventário	Datação	Áreas onde foi detetada a brocantite	Áreas onde foi detetado o verdigris
<i>Natividade</i> / ME1525	Séc. XVI (c.1520-1525) ⁹	Paisagem: vegetação	
<i>Bom Pastor</i> / 1pint	Séc. XVI (c. 1520-1525) ¹	Paisagem: vegetação Mosaicos	
<i>Aparecimento de Cristo à Virgem</i> / 2pint	Datada 1529 ¹	Mosaicos	Manto da Santa
<i>Lamentação</i> / 74pint	Séc. XVI (c. 1530) ¹	Paisagem: rochedos	Manga da camisola de Nicodemos
<i>Casamento Místico de Santa Catarina</i> / 54pint	Séc. XVI (c. 1517-1538) ¹⁰	Livro	Dossel
<i>Três Santas</i> / 174pint	Séc. XVI (c. 1517-1538) ²	Paisagem: vegetação Interior do Manto de Santa Inês	
<i>Verónica</i> / 51pint	1ª metade do Séc. XVI	Asas do Anjo	
<i>S. Brás</i> / ME1523	Séc. XVI (c. 1530-1535) ²	Interior do Manto	Veste de S. Brás
<i>Anunciação</i> / 677pint	Datada 1523 ¹	Interior do Manto do Anjo da Anunciação Paisagem: vegetação	
<i>S. Cristóvão</i> / ME1524	1ª metade do Séc. XVI	Veste de S. Cristóvão	
<i>Assunção da Virgem</i> / 82pint	Séc. XVI (c. 1520-1530) ¹¹	Paisagem: vegetação e rochedos	Veste da Figura 4
<i>Ascensão de Cristo</i> / 83pint	Séc. XVI (c. 1520-1530) ²	Paisagem: vegetação e rochedos	
<i>Profissão de Santa Paula</i> / 85pint	1ª metade do Séc. XVI	Paisagem: vegetação	
<i>Tríptico do Calvário</i> / 2173pint	Séc. XVI (c. 1520-1530) ²	Paisagem: vegetação e rochedos	
<i>Ressurreição de Cristo</i>	Séc. XVI (c. 1520-1530) ³	n.d.	Calças da Figura em 1º plano
<i>S. Sebastião e S. Vicente</i> / 100pint	1ª metade do Séc. XVI	Paisagem: vegetação e rochedos	
<i>Virgem com o Menino e um anjo</i> / 58pint	Séc. XVI (c. 1520-1530) ²	Paisagem: vegetação Mosaicos	

⁹ Caetano, J. O., *Mestres Luso-Flamengos em Evora – A pintura e o desenho*, in *Primitivos Portugueses 1450-1550 – O Seculo de Nuno Goncalves*, MNAA and IMC (Eds.), 2011, pp.276-293.

¹⁰ Archival Inventory database matriz net: www.matriznet.imc-ip.pt

¹¹ Carvalho, J. A. S., *Dois Mestres Luso-Flamengos: Mestre da Lourinha e Frei Carlos*, in *Primitivos Portugueses 1450-1550 – O Seculo de Nuno Goncalves*, MNAA and IMC (Eds.), 2011, pp.156- 173.

Tabela 8-X – Exemplos da utilização de brocantite em obras atribuídas à oficina de Frei Carlos.

Obra e local de amostragem	Análise estratigráfica
 <p><i>Aparecimento de Cristo à Virgem</i> (datada 1523): #AC12 (verde, mosaico)</p>	 <p>C5 - verniz, 3 µm; C4 (verde, 12 µm) – brocantite, azurite, branco de chumbo; C3 (branca, 20 µm) – branco de chumbo; C2 (branca/ cinzenta clara, 16-21 µm) – > branco de chumbo, calcite C1 (preparação, <31 µm) - gesso</p>
 <p><i>Natividade:</i> #N5 (verde, vegetação)</p>	 <p>C5 - verniz, 3 µm; C4 (verde, 12 µm) – brocantite, azurite, branco de chumbo; C3 (branca, 20 µm) – branco de chumbo; C2 (branca/ cinzenta clara, 16-21 µm) – > branco de chumbo, calcite C1 (preparação, <31 µm) - gesso</p>
 <p><i>Casamento Místico de Santa Catarina:</i> #CM19 (verde, livro)</p>	 <p>C5 - verniz, 3 µm; C4 (verde, 12 µm) – brocantite, branco de chumbo, azurite (vest.); C3 (branca, 20 µm) – branco de chumbo; C2 (branca/ cinzenta clara, 16-21 µm) – > branco de chumbo, calcite C1 (preparação, <31 µm) - gesso</p>

De acordo com os resultados apresentados na tabela 8-X verifica-se que a utilização da brocantite parece estar confinada a áreas de paisagem e de arquitetura (mosaicos), podendo ainda surgir em pequenas áreas das vestes das figuras (p.e. dobra da manga da veste/manto). No entanto, um tom verde mais escuro e de aparência translúcida é utilizado nos mantos das figuras principais, verificando-se a utilização de um *glacis* de tonalidade verde-escura/castanha, geralmente sobreposto a um estrato luminoso à base de branco de chumbo e/ou amarelo de estanho e chumbo (tipo I) - ver exemplos na tabela 8-XI. A observação direta das obras nas respetivas áreas revela inclusivamente a existência de uma patina castanha em algumas dessas áreas e uma rede de estalados usualmente associados à utilização de **resinato de cobre**, obtido a partir da mistura do **verdigris** (acetato básico de cobre (II), $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot [\text{Cu}(\text{OH})_2]_3$), (Grazénaitè, Kiuberis et al. 2014), com um aglutinante, geralmente de natureza óleo-resinosa. Também através da análise dos respetivos cortes estratigráficos ao microscópio ótico foi possível confirmar a presença de uma camada pouco espessa (na maioria dos casos inferior a 20 μm) de um material verde resinoso não contendo partículas diferenciadas de pigmento, o que, de acordo com a cronologia de utilização dos pigmentos ao longo da história e com as características macroscópicas identificadas, indicia a presença do verdigris/ resinato de cobre. Embora as características visuais macroscópicas e microscópicas apontem para a utilização deste pigmento, a caracterização química do mesmo tem sido alvo frequente de estudo aliado à complexidade e variabilidade de composição química, em parte resultante das técnicas de produção deste material e dos processos de degradação e complexação do mesmo aquando da sua aplicação em pintura (Grazénaitè, Kiuberis et al. 2014).

A análise dos cortes estratigráficos através de SEM-EDS, permitiu verificar características morfológicas similares, onde uma camada final de pintura de natureza orgânica corresponde ao *glacis* verde observado ao microscópio ótico. A análise química elementar permitiu verificar a presença do elemento cobre disperso na matriz verde orgânica, confirmando ainda a ausência de partículas isoladas de pigmento, o que parece estar relacionado com o processo de “dissolução” do verdigris com o aglutinante. A análise de grupos funcionais através de μ -FTIR permitiu verificar a ocorrência de diversas contribuições espectrais (ver exemplo ilustrado na Figura 8-24), nomeadamente (Altavilla and Ciliberto 2006; Chaplin, Clark et al. 2006; Cartechini, Miliani et al. 2008; Van Loon 2008; San Andrés, De la Roja et al. 2010; Buti, Rosi et al. 2013; Monico, Rosi et al. 2013; Conti, Striova et al. 2014; Grazénaitè, Kiuberis et al. 2014):

- verdigris na sua forma básica ou neutra, cuja absorção na região do infravermelho é comum a alguns dos sub-produtos reacionais;

- bandas resultantes da reação do verdigris com o aglutinante óleo-resinoso e da qual resultam carboxilatos de cobre característicos desta reação cujas bandas por vezes se sobrepõem às do acetato básico de cobre. Os carboxilatos de cobre geralmente exibem duas bandas resultantes da elongação simétrica e assimétrica ν (COO) que ocorrem a 1587 cm^{-1} e 1415 cm^{-1} , respetivamente;

- Por outro lado, existem também contribuições de outros produtos de degradação, nomeadamente oxalatos de cobre, cuja presença embora esteja geralmente relacionada com fatores microbiológicos, a formação destes subprodutos de reação poderá também estar relacionada com a oxidação dos materiais orgânicos (aglutinantes) (Van Loon 2008), originando sobretudo três bandas de absorção que contribuem para a sua identificação aliada sobretudo à presença do verdigris/ resinato de cobre em estratos pictóricos. Estas bandas correspondem à elongação assimétrica e simétrica ν (COO) a 1653 e 1362 cm^{-1} , respetivamente, e à deformação δ (OCO) que geralmente ocorre a cerca de 822 cm^{-1} . A banda a 1316 poderá ser devido a ambas as contribuições, nomeadamente da elongação simétrica ν (COO) do oxalato de cobre e da deformação do grupo CH na estrutura do carboxilato metálico.

- A banda que surge geralmente a cerca de 665 cm^{-1} poderá estar associada à elongação M-O (metal – oxigénio) ou, encontrando-se na região espectral geralmente associada à deformação do grupo sulfato, poderá estar relacionada com a reação do material pictórico com o dióxido de enxofre atmosférico.

Por outro lado, esta técnica espectral de análise permitiu estabelecer hipóteses acerca da natureza dos aglutinantes utilizados:

- a presença concomitante de duas bandas características da elongação ν (CH) do grupo metilo que surgem a cerca de 2920 e 2850 cm^{-1} , com a banda característica da elongação do grupo carbonilo que surge a 1705 cm^{-1} e com a banda de fraca intensidade (CH₂-rocking) a 723 cm^{-1} , sugerem a presença de um aglutinante de natureza oleosa;

- Por outro lado, existem alguns indícios da simultânea utilização de um meio resinoso. A presença da banda ν (CO) que surge a 1256 cm^{-1} , geralmente está associada à presença dos ácidos carboxílicos em resina. A banda ν (CO), surgindo a cerca de 1176 cm^{-1} poderá resultar das contribuições de ambos os aglutinantes. A sobreposição espectral dos grupos funcionais característicos da resina com os ácidos gordos do óleo leva a que apenas possa ser apontada esta hipótese, não permitindo concluir acerca da presença deste material na formulação desta tinta, tal como era comum nas práticas do Norte e Sul da Europa (Gettens, Fitzhugh et al. 1993).

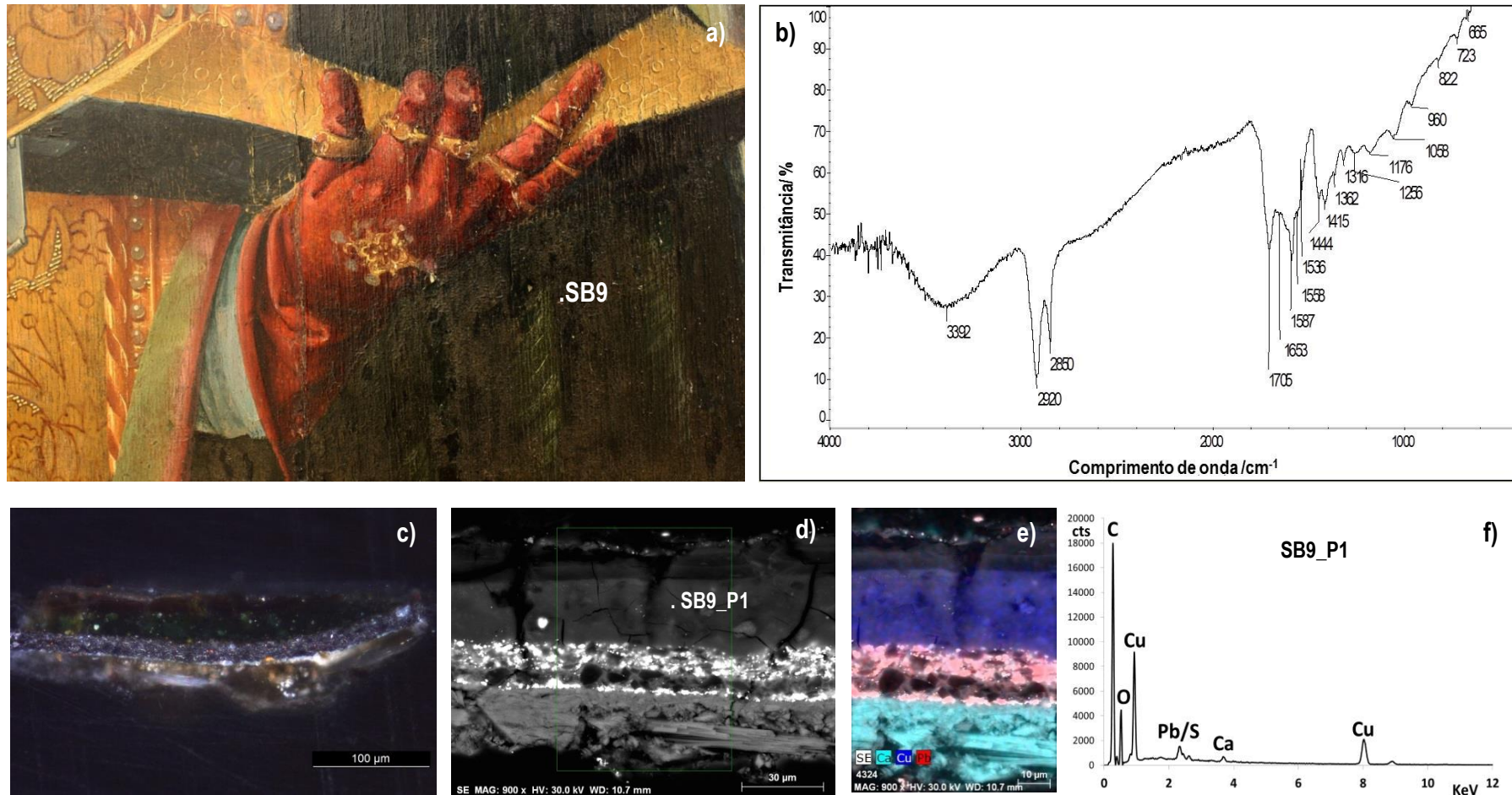
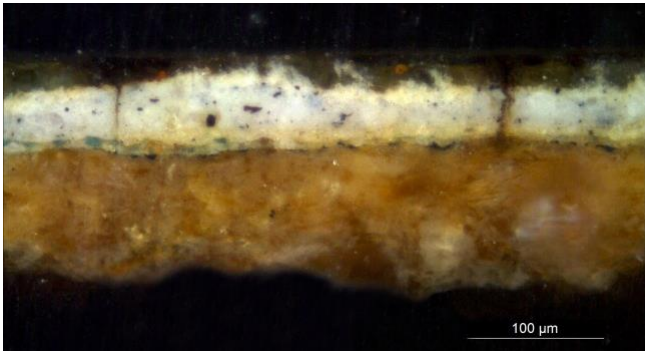



Figura 8-24 – Identificação do verdigris/ resinato de cobre no painel representando o *S. Brás* (#SB9, verde escuro da veste de *S. Brás*): **a)** Fotografia de pormenor da zona de amostragem, **b)** espectro μ -FTIR, **c)** corte estratigráfico, **d)** imagem BSE (SEM-EDS) com localização da análise pontual eds (SB9_P1), **e)** mapa elementar composicional revelando a presença de cobre no estrato de cor verde e **f)** análise pontual eds (SB9_P1).

Tabela 8-XI – Exemplos da utilização de verdigris/ resinato de cobre em obras atribuídas à oficina de Frei Carlos.

Obra e local de amostragem	Análise estratigráfica
 <p data-bbox="236 880 352 904"><i>Lamentação</i></p> <p data-bbox="236 927 528 1003">#L18 (verde, manga da camisola de Nicodemos)</p>	 <p data-bbox="676 741 1337 1025"> C8 - verniz, 5 µm; C7 (verde, 10-22 µm) – verdigris/ resinato de cobre, calcite (vest.) e branco de chumbo C6 (amarela, vest.) - branco de chumbo, amarelo de estanho e chumbo C5 (branca, 27-44 µm) –> branco de chumbo; C4 (amarela, 10 µm) –branco de chumbo, amarelo de estanho e chumbo C3 (azul, 6-12 µm) –azurite C2 (preta, 3 µm) – desenho subjacente (carvão) C1 (preparação, <110 µm) - gesso </p>
 <p data-bbox="236 1417 432 1442"><i>Ressurreição de Cristo:</i></p> <p data-bbox="236 1464 491 1541">#RC9 (verde, calças da Figura em 1º plano)</p>	 <p data-bbox="676 1417 1353 1570"> C4 (verde, 18-28 µm) – verdigris/ resinato de cobre; C3 (amarela clara, 36 µm) –branco de chumbo, amarelo de estanho e chumbo (tipo I); C2 (branca/ rosa, 10-12 µm) –branco de chumbo, ocre; C1 (preparação, <66 µm) - gesso </p>
 <p data-bbox="236 1939 448 1964"><i>Assunção da Virgem:</i></p> <p data-bbox="236 1986 544 2018">#AV16 (verde, veste da Figura)</p>	 <p data-bbox="676 1906 1150 2029"> C4 (verde, 15 µm) – verdigris/ resinato de cobre; C3 (branca, 19-28 µm) –> branco de chumbo; C2 (cinzenta clara, 10-21 µm) –> branco de chumbo; C1 (preparação, <47 µm) - gesso </p>

Embora os resultados analíticos apontem para uma predominância dos pigmentos verdes acima discriminados, nomeadamente a brocantite e o verdigris/ resinato de cobre, estas análises micro-analíticas possibilitaram ainda a deteção de algumas particularidades técnicas em motivos comuns, relacionadas com variações nas misturas pictóricas para a obtenção de tonalidades verdes.

É o caso dos verdes dos fundos das representações do *Ecce Homo*, de *Cristo Abençoado* (verso da *Virgem dos Figos*), e da *Verónica*, que apresentam, macroscopicamente, características cromáticas similares (tonalidade verde-escuro) (ver Figura 8-25).

A análise por M.O. das secções transversais das amostras recolhidas nessas áreas (ver Figura 8-26) revelou a presença maioritária de um pigmento azul (possivelmente a azurite, de acordo com as propriedades óticas que este mineral apresenta) e pequenas adições de pigmento vermelho e amarelo, aplicados sob a forma de uma camada incomumente espessa de tinta (a espessura mínima detetada foi de cerca de 56 μm , nas representações de *Cristo Abençoado* e do *Ecce Homo*). A espessura máxima detetada, de 125 μm , diz respeito a uma micro-amostra recolhida no painel da *Verónica*.

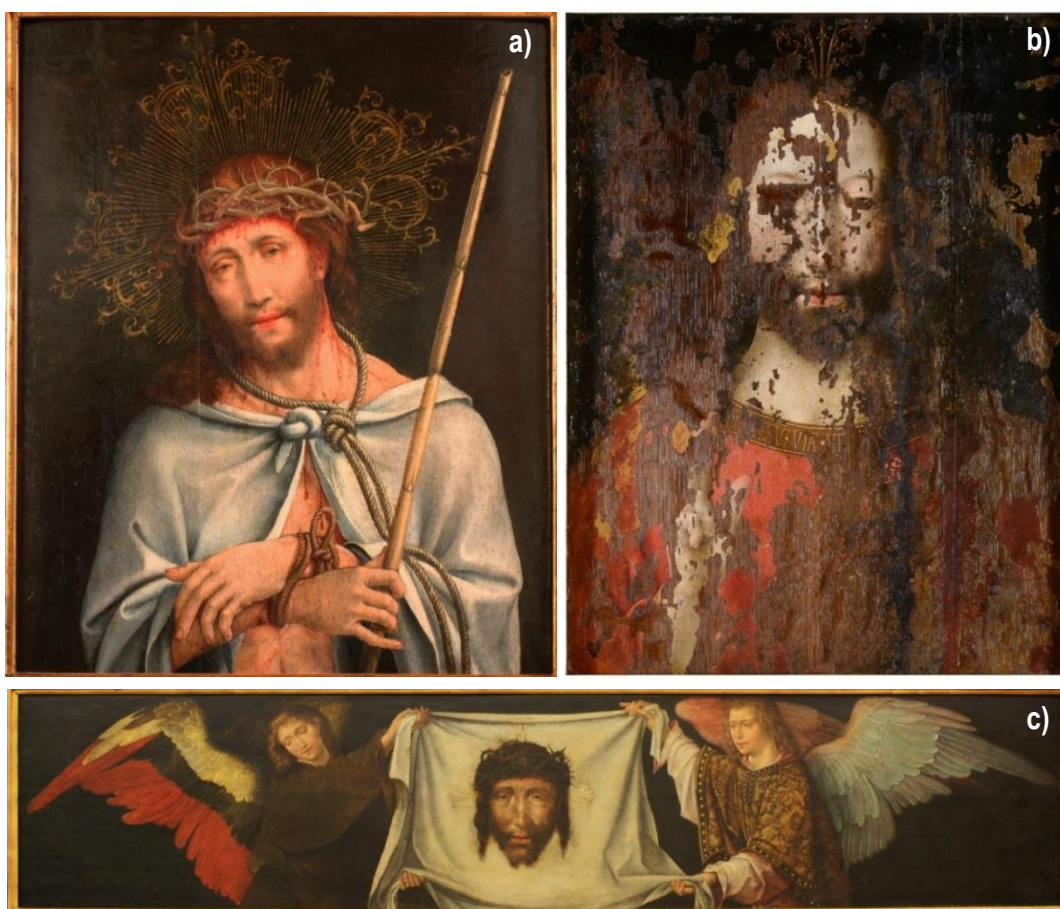
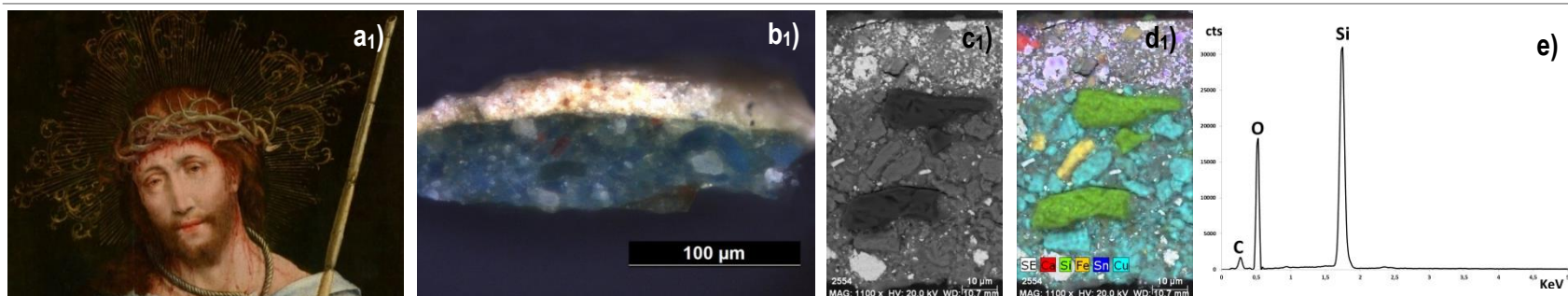
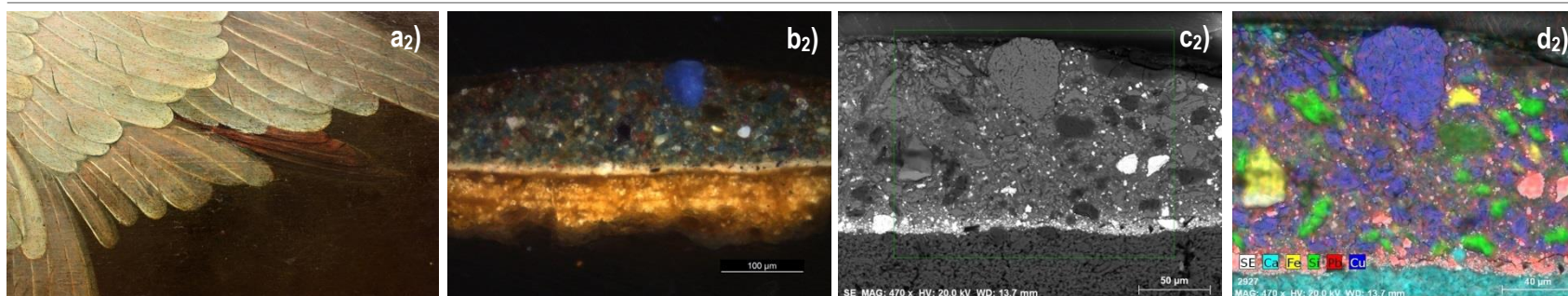


Figura 8-25 – Fotografia à luz normal (geral) dos painéis representando **a)** *Ecce Homo* (40 x 31 cm), **b)** *Cristo Abençoado* (verso da *Virgem dos figos*) (43 x 32 cm) e **c)** *Verónica* (28 x 132 cm).

Ecce Homo



Verónica



Cristo Abençoado

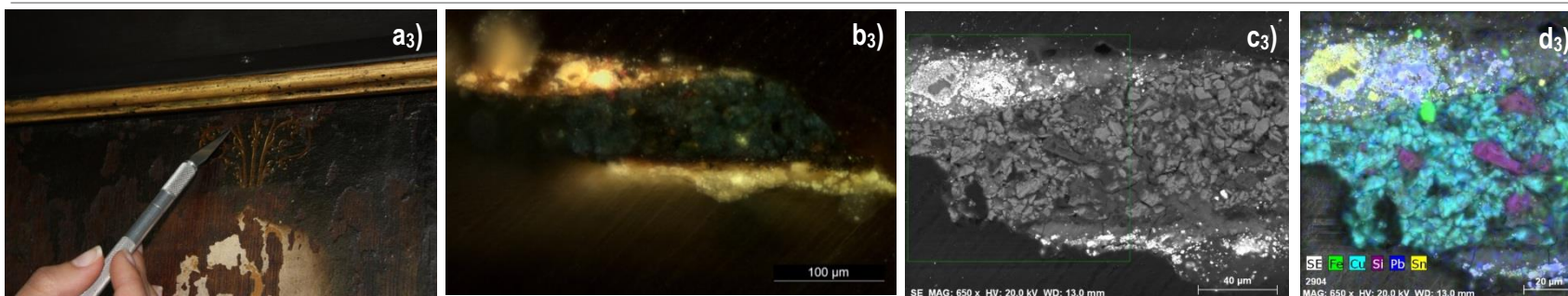


Figura 8-26 - Análise dos verdes do fundo nas representações do *Ecce Homo*, da *Verónica* e de *Cristo Abençoado*: **a1- a3)** imagens de pormenor à luz normal com indicação dos locais de amostragem, **b1- b3)** respetivo cortes estratigráficos, **c1- c3)** Imagens dos cortes estratigráficos em SEM (modo BSE), **d1 – d3)** SEM-EDS – mapas elementares composicionais e **e)** espectro eds revelando a presença de partículas amorfas de sílica.

A análise química destes estratos pictóricos através SEM-EDS e μ -FTIR viria a revelar a presença de maioritária do mineral azurite. A análise elemental EDS permitiu inclusivamente detetar a presença de partículas à base de ferro, indiciando a presença de ocre vermelho, de acordo com as observações efetuadas ao microscópio ótico. Transversal aos três casos expostos é também a presença do branco de chumbo (pequenas adições) e de partículas de à base de silício, de dimensões significativas e aparentando uma natureza vítrea. A análise pontual EDS viria a revelar que estas partículas são compostas quimicamente por silício e oxigénio, não possuindo na sua composição quaisquer outros elementos químicos indicadores da presença de vidro.

A análise química através de micro-difracção de raios X, permitiu identificar os compostos cristalinos presentes nestes estratos pictóricos de cor verde/ azul, revelando a presença de azurite, quartzo, calcite, hematite e argilas (ilite), corroborado os dados obtidos pelas análises efetuadas anteriormente. Esta técnica de análise permitiu assim detetar a presença de uma das formas cristalinas da sílica, o quartzo, como constitui exemplo o difractograma apresentado na Figura 8-27.

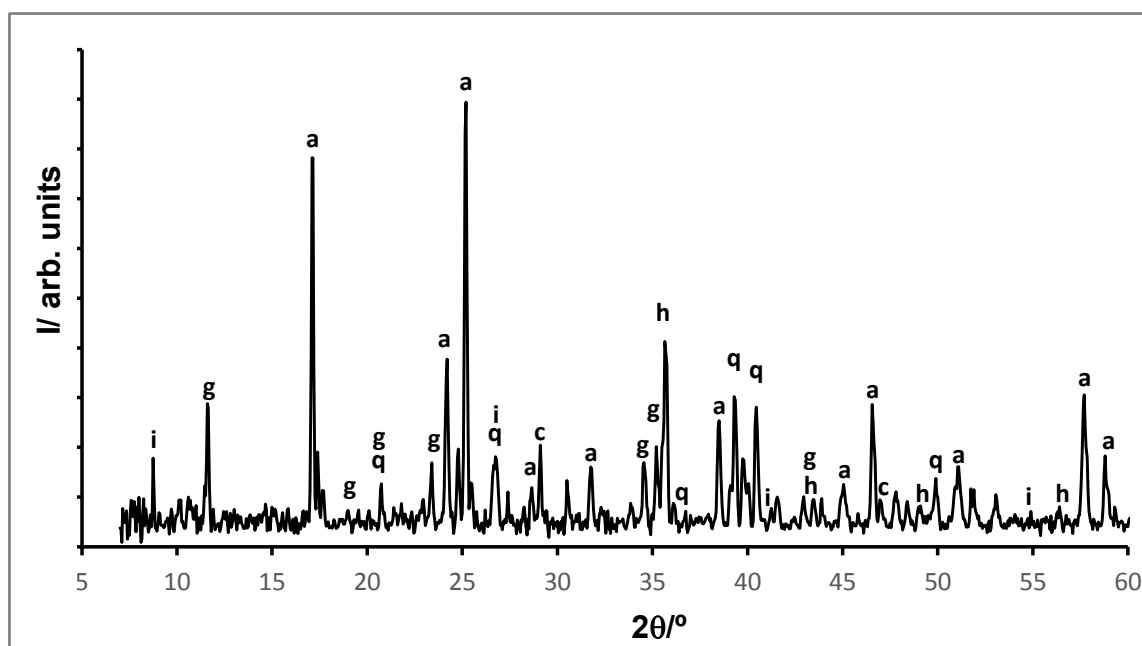


Figura 8-27 - Difractograma obtido na análise de um estrato pictórico de cor verde (#CA7), correspondente ao verde do fundo do painel representando o *Cristo Abençoado* (verso do painel com a representação da *Virgem dos figos*), revelando a presença de azurite (a), gesso (g), ilite (i), quartzo (q) e hematite (h).

Um estudo desenvolvido por Lutzenberger et al.(Lutzenberger, Stege et al. 2010), revela a utilização de vidro moído e sílica em pintura de cavalete europeia, durante os séculos XV e XVI, nomeadamente integrando a técnica de pintura de artistas Alemães, Italianos e Flamengos. Estes materiais eram utilizados não só em lacas vermelhas mas também noutras cores e em camadas preparatórias, sendo que as primeiras utilizações reportam a 1430. Por outro lado, ao estudo supracitado acresce-se pelo menos um outro, resultante das investigações científicas da National Gallery (Spring 2012), que reporta a composição de diferentes tipos de vidro através de SEM-EDS (embora não fale da sílica) e a sua utilização entre os séculos XV e XVII em pintura Italiana e Flamenga, com foco na relação entre a sua composição e os processos de manufatura e, inclusivamente, a ligação com possíveis rotas comerciais relacionadas com a produção e comércio de vidro.

Embora o vidro e a sílica sejam quimicamente diferentes, os efeitos práticos relacionadas com a sua utilização parecem ser convergentes. As fontes históricas mencionam a utilização do vidro moído essencialmente como carga, para efeitos de aceleração do processo de secagem da pintura a óleo, no entanto, ocasionalmente, este material era também utilizado para facilitar a moagem dos pigmentos ou para dar enchimento às lacas.(Spring 2012)

Assim, de acordo com os resultados expostos é verossímil considerar a hipótese da adição de sílica para efeitos secativos, num estrato de pintura que é atipicamente espesso. Esta parece ser mais uma das particularidades técnicas desta oficina de pintura, verificando-se que, para expressões cromáticas similares em motivos de ordem idêntica, são também adotadas soluções técnicas semelhantes.

Roxos e Castanhos

O agrupamento das tonalidades na gama dos castanhos, grená e roxos deve-se à proximidade que estes tons representam ao nível das misturas pictóricas identificadas e à técnica de construção pictórica.

Através da análise combinada por M.O., μ -FTIR, SEM-EDS e μ -Raman de micro-amostras recolhidas em áreas relativas a estas tonalidades, nomeadamente nos mantos e vestes das figuras em zonas de luz e de sombra, permitiu verificar que estas gamas cromáticas são obtidas através de um estrato pictórico de tonalidade predominantemente rosa/ vermelha/ azul contendo diferentes proporções de branco de chumbo, laca vermelha e azurite, aplicado sobre a imprimadura ou sobre uma camada intermédia de modelação ou pré-modelação da cor.

Para os tons claros/ zonas de luz, verifica-se uma maior proporção de branco de chumbo comparativamente aos outros pigmentos que integram a mistura pictórica supracitada, verificando-se a situação contrária para os tons escuros/ zonas de sombra.

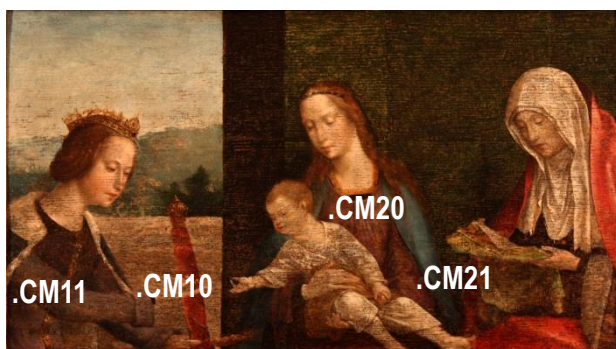
A presença de um estrato com a funcionalidade de modelação/ pré-modelação da cor poderá estar aliada à relevância iconográfica das figuras/ cenas, tendo sido frequentemente detetado em vestes/ mantos de figuras principais, como é o caso das representações das figuras da Virgem e de Cristo (p.e. nos painéis representando a *Anunciação*, *Ascensão de Cristo*, *Assunção da Virgem*, *Casamento Místico de Santa Catarina*).

Através da Tabela 8-XII, que ilustra um destes exemplos referente ao painel do *Casamento Místico de Santa Catarina*, é possível assinalar diferenças ao nível dos estratos intermédios, verificando-se que para a representação do manto da Virgem é utilizado um estrato intermédio de cor clara, obtido através da mistura de branco de chumbo com pequenas adições de laca vermelha e carvão, e que terá a funcionalidade de modelação/ pré-modelação da cor. Já no mesmo painel, duas micro-amostras recolhidas em zona de luz e de sombra no manto de Santa Catarina revelam uma aplicação direta do estrato de cor final (aqui mais enriquecida em azurite, em função da tonalidade pretendida) sobre a imprimadura.

Para os tons grená, como p.e. a veste da Virgem nas representações da *Anunciação* (datada 1523) e da *Aparição de Cristo à Virgem* (datada 1529), sobre o estrato pictórico contendo porções variáveis de branco de chumbo, azurite e laca vermelha, é aplicado um *glacis* de tonalidade vermelha (ver exemplo na Tabela 8-XIII). A tabela 8-XIII revela ainda a proximidade, ao nível dos materiais e da técnica, do castanho do manto do Bom Pastor no respetivo painel, com a tonalidade grená figurativa da veste da Virgem no painel datado de 1529.

Tabela 8-XII - Análise comparativa de técnica de construção pictórica da veste/ manto das Santas de tonalidades na gama dos roxos, na representação do *Casamento Místico de Santa Catarina*.

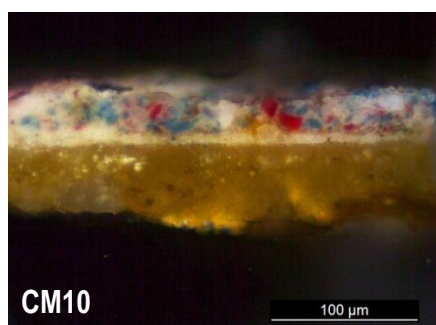
Obra/ Local de amostragem



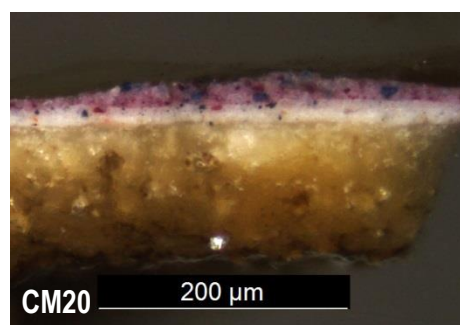
CM10 - roxo luz, veste de Santa Catarina
CM11 - roxo sombra, veste de Santa Catarina
CM20- roxo luz, veste da Virgem
CM21 - roxo sombra, veste da Virgem

Casamento Místico de Santa Catarina, Oficina de Frei Carlos

Zona de luz/ meio-tom

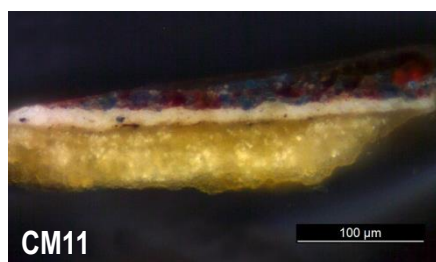


CM10
 C3 - **camada pictórica final** (azul/ vermelha, 30 µm): branco de Pb, azurite, laca vermelha;
 C2 - **imprimadura** (branca, 7µm): branco de Pb
 C1- **preparação** (<61 µm): calcite

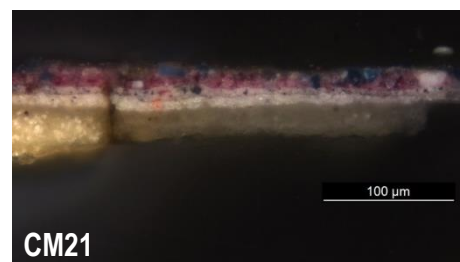


CM20
 C4 - **camada pictórica final** (rosa, 13-22 µm): branco de Pb, azurite, laca vermelha, calcite (vest.);
 C3 - **camada de modelação** (branca, 5-7 µm): branco de Pb, laca vermelha, carvão, calcite (vest.);
 C2 - **imprimadura** (branca, 4-9µm): branco Pb, calcite, carvão (vest.)
 C1- **preparação** (<224 µm): calcite

Zona de Sombra/ meio - tom


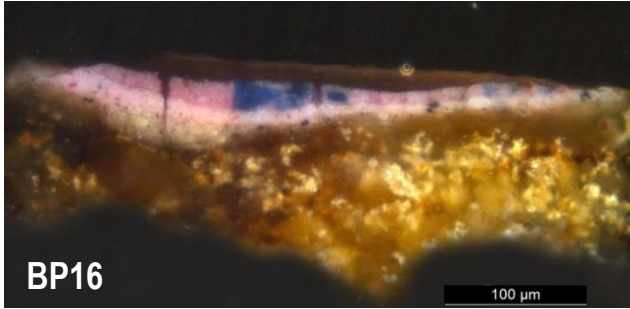
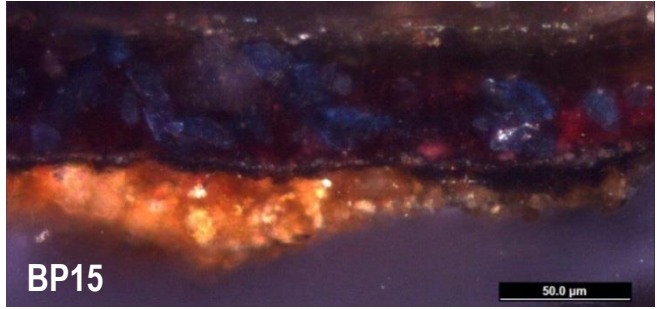

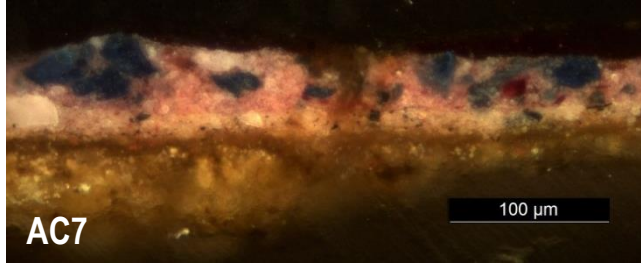
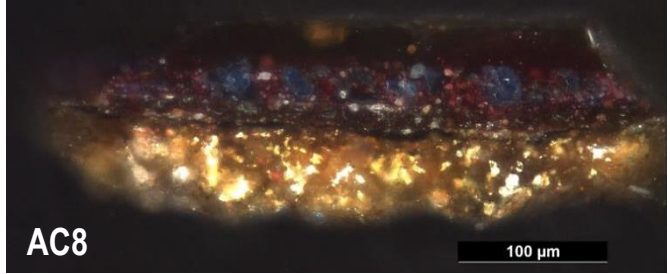


CM11
 C4 - **camada pictórica final** (azul / vermelha, 18 µm): azurite, branco de chumbo, laca vermelha, calcite (vest.);
 C3 - **imprimadura** (branca, 11µm): > branco de Pb
 C2 - **desenho subjacente** (vest.): carvão
 C1- **preparação** (<48 µm): calcite



CM21
 C4 - **camada pictórica final** (rosa, 13-15 µm): branco de Pb, azurite, laca vermelha, calcite (vest.);
 C3 - **camada de modelação** (branca, 6 µm): branco de Pb, laca vermelha, carvão, calcite (vest.);
 C2 - **imprimadura** (branca, 6-8µm): branco Pb, calcite, carvão (vest.)
 C1- **preparação** (<40 µm): calcite

Tabela 8-XIII - Análise comparativa de técnica de construção pictórica de vestes/ mantos dos Santos de tonalidades na gama dos castanhos.

Obra e local de amostragem	Análise estratigráfica	
	Zona de Luz	Zona de sombra
 <p>BP16 BP15</p> <p>Bom Pastor - Castanho, Manto</p>	 <p>BP16 100 µm</p> <p>C4 - camada pictórica final (rosa/ azul, 10-22 µm): branco de Pb, azurite, laca vermelha; C3 - camada de modelação (branca/ rosa clara, 9 µm): branco de chumbo, laca vermelha, ocre; C2 - imprimadura (branca/ cinzenta clara, 14-18 µm): branco de chumbo, ocre, carvão; C1 - preparação (<126 µm) : gesso</p>	 <p>BP15 50.0 µm</p> <p>C4 - camada pictórica final (vermelha/ azul, 39-54 µm): azurite, laca vermelha; C3 - imprimadura (branca/ cinzenta clara, 4 µm): branco de Pb, ocre; C2 - desenho subjacente (4-14 µm.): tinta ferrogálica + carvão C1- preparação (<40 µm): gesso</p>
 <p>AC8. AC7.</p> <p>Aparição de Cristo à Virgem (datada 1529) - Grená, Veste da Virgem</p>	 <p>AC7 100 µm</p> <p>C4 - velatura final - glacis (vermelho, 13 µm): laca vermelha; C3 - camada pictórica + modelação da cor (rosa/ azul, 26-50 µm): branco de chumbo, laca vermelha, azurite; C2 - imprimadura (branca/ cinzenta clara, 10-13 µm): branco de chumbo, ocre, carvão; C1 - preparação (<63 µm) : gesso</p>	 <p>AC8 100 µm</p> <p>C5 - velatura final - glacis (vermelho, 5-21 µm): laca vermelha; C4 - camada pictórica + modelação da cor (vermelha/ azul, 23-31 µm): branco de chumbo, laca vermelha, azurite; C3 - imprimadura (branca/ cinzenta clara, 11-14 µm): branco de Pb, ocre; C2 - desenho subjacente (3-4 µm.): tinta ferrogálica + carvão C1- preparação (<70 µm): gesso</p>

No entanto, estabelecendo uma análise comparativa entre os mantos dos Santos de cor castanha similar, designadamente nas representações do *Bom Pastor* (ver a tabela na página anterior) e do *Triptico do Calvário* (volante representando s. João Baptista), verificam-se diferenças significativas. No manto do Bom Pastor o tom castanho é obtido através da mistura de branco de chumbo, azurite e laca vermelha, conforme ilustrado na tabela 8-XIII.

No entanto, no manto de S. João Baptista (volante do Baptista, *Triptico do Calvário*) uma tonalidade similar é obtida através da sobreposição de um *glacis* vermelho (laca vermelha) sobre um estrato pictórico à base de branco de chumbo e carvão, contendo apenas pequenas adições de laca vermelha/ castanha (ver tabela 8-XIV).

Assim, verifica-se que para uma expressão cromática próxima, há uma solução técnica diferenciada e neste sentido o painel do *Bom Pastor* é o mais próximo tecnicamente do painel representando a *Aparição de Cristo à Virgem* (datada 1529).

Já num tom castanho mais claro surgem os mantos dos dois Santos nas representações de S. *Francisco recebendo os estigmas* e de *Santo António e o Menino*, cromaticamente similares entre si, apresentando também soluções técnicas próximas (ver também na tabela 8-XIV). A análise combinada através de M.O. e SEM-EDS permitiu verificar que, nestas duas situações em particular, a construção cromática resulta da sobreposição de duas camadas de cor de tonalidade castanha clara/ branca, obtidas através da mistura de branco de chumbo com ocres (ocre amarelo), laca vermelha e carvão. Para a sombra, é então sobreposta uma velatura num tom castanho-escuro, com a mesma composição, mas contendo uma maior concentração nos pigmentos mais escuros.

Misturas pictóricas similares, isto é, estratos de cor contendo proporções variadas de branco de chumbo, ocres, carvão e por vezes pequenas adições de laca vermelha, são também as mais comuns em arquiteturas e algumas zonas de paisagem (p.e. rochedos), tendo sido identificadas na maioria das obras em estudo onde este tipo de motivos se encontra representado.

Tabela 8-XIV – Algumas variações técnicas nos tons castanhos (manto/ veste das figuras principais) presentes em obras atribuídas à oficina de Frei Carlos.

Obra e local de amostragem	Análise estratigráfica
 <p>.SA12</p>	 <p>100 µm</p>
<p>Santo António e o Menino #SA12 (castanho luz, veste de Santo António)</p>	<p>C6 - verniz, 8 µm; C5 (branca/ castanha clara, 14-18 µm) – branco de chumbo, ocre amarelo, laca vermelha, carvão; C4 (branca, 8 µm) –> branco de chumbo; C3 (branca, 7 µm) –> branco de chumbo C2 (castanha, 3-7 µm) – orgânica C1 (preparação, <110 µm) - calcite</p>
 <p>.SE5</p>	 <p>100 µm</p>
<p>S. Francisco recebendo os estigmas: #SE5 (castanho luz, veste de S. Francisco)</p>	<p>C5 - verniz, 4 µm; C4 (branca/, 13-16 µm) –> branco de chumbo, laca vermelha e ocre amarelo (vest.); C3 (branca/ castanha clara, 12 µm) – branco de chumbo, ocre amarelo, laca vermelha, carvão; C2 (castanha, 3-7 µm) – orgânica C1 (preparação, <110 µm) - calcite</p>
 <p>TC20</p>	 <p>200 µm</p>
<p>Triptico do Calvário: #TC20 (castanho sombra, manto de S. João Baptista)</p>	<p>C7 - Verniz, 6-11 µm; C6 (amarela, 19-45 µm) – decoração do brocado: branco de chumbo, ocre amarelo, laca vermelha, carvão; C5 (laranja, 7 µm) –> branco de chumbo; C4 (glacis vermelho, 8 µm) – laca vermelha; C3 (cinzento/ azul escuro, 17 µm) –> branco de chumbo, carvão, laca(?); C2 (branca, 7 µm) –> branco de chumbo; C1 (preparação, <43 µm) - gesso</p>

Preto

Através da análise ao microscópio ótico das secções transversais obtidas de micro-fragmentos de pintura correspondentes às várias obras em análise, foi possível verificar que é frequente a presença de partículas de cor negra, geralmente de granulometria fina, nos estratos de pintura correspondentes à imprimadura e estratos de cor, incluindo camadas intermédias de modelação ou pré-modelação da cor, conforme já mencionado nesta secção.

É possível observar pequenas adições deste pigmento p.e. nas carnações e nas arquiteturas, onde uma maior abundância de pigmento preto corresponde às áreas de tonalidade mais escura ou de sombra. Também em áreas de paisagem (rochedos) e nos mosaicos se verificam pequenas adições de partículas de cor negra, podendo surgir ocasionalmente noutras áreas/motivos das pinturas em estudo.

A análise SEM-EDS destas secções transversais permitiu verificar um elevado teor em carbono associado às partículas de pigmento preto. A ausência de elementos químicos como o manganês em combinação com elementos como o Fe, Si, Al associados a estas partículas permite excluir a presença de Úmbria e de terras negras. Nas situações relativas às áreas da pintura supracitadas, a análise pontual eds permitiu verificar a ausência de cálcio e fósforo, sendo estes elementos químicos associados à presença de hidroxiapatita ($\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$, principal componente dos ossos e marfim), e consequentemente indicadores da presença do carvão animal. Também a ausência dos elementos químicos Na e K, presentes no pigmento negro de vinha, viria a excluir esta hipótese. (Winter and FitzHugh 2007; Tomasini, Siracusano et al. 2012)

Assim, tendo em conta a cronologia de utilização dos pigmentos negros ao longo da história e dado o elevado teor em carbono destas partículas e sem associação com outros elementos químicos indicadores da presença dos pigmentos supracitados, pode-se considerar a hipótese de se tratar de um **carvão de origem vegetal** (excluindo a hipótese do negro de vinha, também de origem vegetal).

No entanto, através da observação direta dos painéis em estudo verifica-se que os motivos/áreas de cor preta apresentam pouca expressividade nas obras analisadas, encontrando-se apenas em algumas situações pontuais como p.e. na decoração dos brocados dos dosséis e mantos, sapatos de figuras, elementos decorativos de áreas de arquitetura ou da indumentária das figuras (toucados e vestes dos anjos p.e.).

A análise combinada através de M.O., SEM-EDS e HPLC-DAD das micro-amostras recolhidas nas respetivas áreas da pintura revelou uma composição em laca vermelha (garança e/ou quermes) e pigmento preto (carvão vegetal) nestes estratos de cor negra.

A imagem em BSE dos respetivos cortes estratigráficos permitiu verificar a existência de partículas individualizadas de cor negra de granulometria grosseira, dispersas numa matriz orgânica enriquecida em Al, P, K e Ca (ver exemplo da Figura 8-28).

A presença concomitante destes elementos, associados a partículas de cor vermelha (translúcida) de forma irregular e sensíveis ao feixe de eletrões durante a análise eds, constitui um indicador da presença de laca (Kirby, Spring et al. 2005). Por outro lado, de acordo com estudos publicados por investigadores da National Gallery (Kirby, Spring et al. 2005) a presença de P, associado a Ca e/ou K, poderá ser também um indicador de uma laca de origem animal (inseto).

A análise HPLC-DAD viria a confirmar a presença de laca vermelha em alguns destes estratos, designadamente a garança e/ou quermes (ver tabela 8-XV).

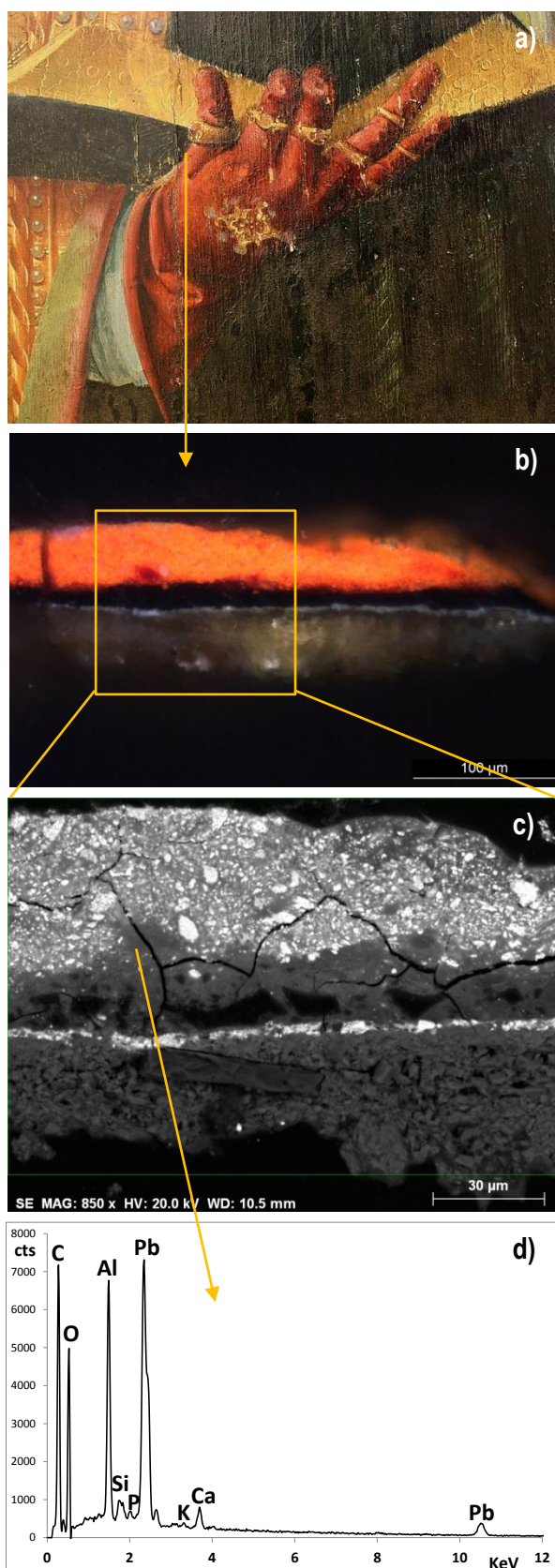


Figura 8-28 - Análise de uma micro-amostra recolhida do painel representando o *S. Brás*: **a)** local de amostragem; **b)** M.O.; **c)** e **d)** SEM-EDS, imagem em modo BSE e análise pontual eds, respetivamente.

Tabela 8-XV – Exemplos de cortes estratigráficos obtidos na análise de áreas de cor negra presentes em obras atribuídas à oficina de Frei Carlos.

Obra e local de amostragem	Análise estratigráfica
 <p data-bbox="220 882 520 940"><i>Bom Pastor</i> #BP20 (preto, brocado do dossel)</p>	 <p data-bbox="639 734 1345 954"> C6 - verniz, 10 µm; C5 (preto, 73-103 µm) – garança (alizarina e purpurina), pigmento preto (carvão vegetal?) C4 (branca, 25-32 µm) –> branco de chumbo, pigmento preto C3 (cinzento, 20 µm) –> branco de chumbo, pigmento preto C2 (cinzento)(?) - observação à lupa binocular de um fragmento da amostra C1 (preparação) - observação à lupa binocular de um fragmento da amostra </p>
 <p data-bbox="220 1413 579 1503"><i>Lamentação:</i> #L9 (preto, Manto de S. João Evangelista)</p>	 <p data-bbox="639 1335 1267 1485"> C4 (verniz + pigmento, 10 µm) – intervenção; C3 (azul escura, 27 µm) – azurite, carvão animal, cera (intervenção?) C2 (vermelha, 19 µm) – garança, quermes, pigmento preto; C2 (branca, vestigial) - imprimadura (?) C1 (preparação, <84 µm) - gesso </p>
 <p data-bbox="220 1951 579 2009"><i>Aparição de Cristo à Virgem</i> (datada 1529): #AC24 (preto, sapato da Santa)</p>	 <p data-bbox="639 1816 1345 2004"> C6 (verniz, 5 µm) C5 (Preta, 4-8 µm) -> carvão, ocre, branco de Pb (vest.); C4 (vermelha, 3 µm) – laca vermelha, carvão, ocre, vermelhão, branco de Pb; C3 (branca, 4-13 µm) – branco de chumbo; C2 (preta, 5-8 µm) – desenho subjacente (carvão + tinta ferrogálica); C1 (preparação, <85 µm) - gesso </p>

8.1.1 Os aglutinantes

No capítulo que trata sobre o estudo das preparações foi revelado o uso discriminatório do óleo de papoila para formulação dos estratos preparatórios de obras atribuídas à oficina de Frei Carlos. Uma tradição diferente parece ter seguido um outro pintor, seu seguidor, que terá utilizado o óleo de linho a formulação dos estratos preparatórios nos dois painéis que lhe estão atribuídos, designadamente o painel representando o *S. Vicente e S. Sebastião* e a *Virgem com o Menino e um anjo*.

A análise dos estratos de cor (estando as análises no entanto, confinadas aos estratos de cor branca, azul e vermelha) através de Py-GC-MS revela diferentes naturezas nos aglutinantes utilizados, nomeadamente:

- A presença do óleo de noz nas camadas cromáticas azuis e brancas nos quatro painéis analisados, nomeadamente nas representações da *Aparição de Cristo à Virgem* (datada 1529), na *Anunciação* (datada 1523), no *Santo António e o Menino* e no painel representando *S. Francisco recebendo os Estigmas* (ver a Figura 5-14 da secção 5.1.1 que revela, a título de exemplo, o pirograma obtido na análise de um estrato pictórico de tonalidade azul de uma amostra pertencente ao painel da *Anunciação*);
- A presença do óleo de papoila nas camadas cromáticas de tonalidade vermelha, inclusivamente nas carnações, nas obras atrás mencionadas (o pirograma ilustrado na Figura 8-29 revela a utilização do óleo de papoila num estrato de cor vermelha pertencente também ao painel da *Anunciação*).

Ambos os exemplos, revelam o uso discriminatório do óleo de noz nos estratos pictóricos de cor azul e branca, tal como era “recomendado” e foi também integrado nas práticas de pintura de alguns dos grandes mestres Italianos e Flamengos nos Séc. XV e XVI (p.e. Gérard David). Tal prática conota conhecimentos acerca dos efeitos secativos e óticos dos materiais utilizados, os quais são-nos transmitidos não só através do estudo material das obras de arte como também através de tratadistas como p.e. Vasari, que a este respeito recomenda: “...luego se mudem los colores y mezclan com aceite de lino o de nuez, aconsejándose especialmente el aceite de nuez porque los colores no se tornam amarillentos...”(Vasari 2005).

Relativamente aos dois painéis provenientes de *S. Vicente de Fora*, atribuídos a um seguidor de Frei Carlos, verificou-se a presença de óleo de noz numa amostra recolhida na zona do céu, no painel representando a *Virgem com o Menino e um anjo*. Já na representação de *S. Vicente e S. Sebastião*, apenas foi detetado o óleo de linho, encontrando-se presente na totalidade das amostras analisadas (4 amostras), sendo que metade destas correspondem a estratos de cor

azul e branca. Posto isto, e tendo em consideração o número restrito de dados obtidos através de Py-GC-MS, seria relevante aprofundar as investigações no sentido de esclarecer o significado dos resultados obtidos nestes dois painéis (que aqui foram inconclusivos), sendo para isso necessário alargar quantitativamente as análises químicas por esta via.

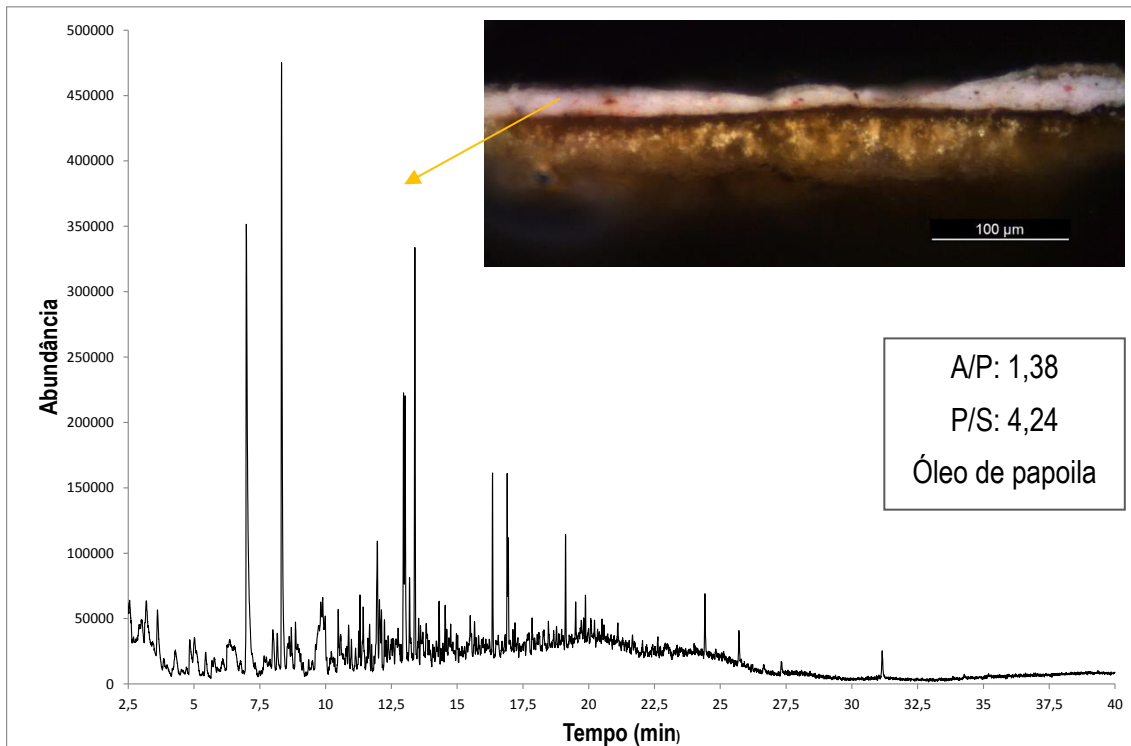


Figura 8-29 – Pirograma obtido na análise de um extrato de cor vermelha/ rosa correspondente à carnação da Virgem no painel representando a *Anunciação* (datada 1523) (#AN5), revelando a presença de um óleo secativo, designadamente o óleo de papoila.

8.2 Considerações finais sobre a paleta cromática e a sua utilização na obra atribuída à oficina de Frei Carlos

O estudo material e técnico da obra atribuída à oficina de Frei Carlos culmina com o estudo da paleta cromática e da sua utilização, onde a procura de especificidades técnicas e materiais aliadas a esta oficina, orientada naturalmente pelos resultados obtidos na análise de todos os elementos integradores de uma pintura (desde o suporte até às camadas de cor), permitiu estabelecer pontos de contacto e/ou de divergência entre as obras em estudo.

Através da análise combinada por técnicas de microanálise (microscopia, análise elementar e estrutural), nomeadamente a M.O., μ -FTIR, μ -Raman, SEM-EDS, μ -XRD, HPLC e CG-PY-MS, foi possível a identificação dos materiais que integram a paleta do artista, nomeadamente: branco de chumbo, amarelo de estanho e chumbo (tipo I), ocres (gama cromática entre os amarelos e os castanhos), vermelhão, laca vermelha (garança e quermes), azurite, azul Ultramarino, brocantite, verdigris/ resinato de cobre e carvão. Foi ainda detetada uma mistura de mónio e vermelho de chumbo nos painéis representando o *S. Brás* e o *S. Cristóvão*.

Os estratos de cor são aplicados diretamente sobre a imprimadura ou sobre o desenho subjacente (numa sequência tipológica: desenho subjacente sobre a imprimadura).

São geralmente utilizadas camadas pictóricas pouco espessas de pintura, exceto nos acabamentos em relevo dos motivos dourados (camada espessa de cor amarela à base de branco de chumbo e amarelo de estanho e chumbo tipo I) e no verde do fundo das figuras principais nos painéis representando o *Ecce Homo*, o *Cristo Abençoado* (verso da Virgem dos Figs) e a *Verónica*.

Foi também possível verificar, nas obras em estudo, que não é frequente a sobreposição de motivos, o que revela que o trabalho era previamente e meticulosamente planeado – o que vai de encontro com as características do desenho já indicadas (áreas de reserva). Apenas em zonas próximas do céu é possível verificar pequenas sobreposições de elementos decorativos sobre o azul/ branco do céu.

Considerando como ponto de referência as figuras principais foi possível verificar a utilização de uma ou duas camadas intermédias de modelação de cor, nas vestes/ mantos de tonalidade vermelha, azul, roxa e castanha. Estes estratos intermédios refletem ainda transições subtis entre as zonas de luz, meios-tons e zonas de sombra, pelo enriquecimento da mistura pictóricas nos pigmentos mais claros ou mais escuros, respetivamente. Esta técnica de construção

pictórica, expressa pelo recurso a camadas finas de pintura para a modelação da cor, numa sequência construtiva do tom mais claro para o mais escuro, reflete uma forte influência das práticas de pintura Flamenga, próxima de alguns Mestres Flamengos ativos ainda nos finais do séc. XV. Também a presença de um pigmento pouco usual na pintura quinhentista, a brocantite, mas curiosamente presente em obras de alguns dos grandes Mestres Flamengos (ativos no último quartel do séc. XV - até à 1ª metade do séc. XVI), poderá denotar tais influências ainda numa fase inicial da atividade artística. Adicionalmente, a presença de um dos pigmentos mais caros ao longo da história, o azul Ultramarino, tecnicamente integrado de forma similar àquela utilizada também pelos grandes Mestres Flamengos, poderá traduzir não só um certo estatuto social do artista como também refletir possíveis influências das oficinas nórdicas.

Com base nesta abordagem, foi possível identificar características comuns/ próximas entre algumas obras, nomeadamente no que diz respeito à técnica de construção pictórica e as misturas pictóricas presentes nos respetivos estratos de cor. Assim, de acordo com a veemência das similaridades de ordem material e técnica detetadas, foi possível estabelecer aproximações entre algumas obras, nomeadamente:

- Os painéis representando a *Anunciação* (datada 1523) e duas predelas, uma representando o *Casamento místico de Santa Catarina* e a outra as *Três Santas* - as duas predelas apresentam uma tábuca comum (madeira da mesma árvore), sendo que os suportes apresentam ainda características similares no que diz respeito à natureza e estrutura; a natureza e estrutura dos estratos preparatórios são similares nos três painéis supracitados (do agrupamento de preparações à base de calcite apenas fazem parte os dois painéis provenientes dos Lóios, nomeadamente o painel representando o *Santo António e o Menino* e o *S. Francisco recebendo os Estigmas*, e os dois painéis provenientes de S. Vicente de Fora, estes últimos atribuídos a um seguidor de Frei Carlos); o desenho subjacente observado nas duas predelas apresenta também características próximas com o painel da *Anunciação*; os resultados analíticos evidenciam a presença consistente de imprimadura nestas três obras, com características técnicas e composicionais similares; micro-amostras recolhidas no Manto/ veste da Virgem em áreas de tonalidade azul e roxa, permitiram verificar uma idêntica técnica de pintura (estratigrafia e misturas pictóricas) aliada ao recurso dos mesmos materiais pictóricos (p.e foi detetada a azurite com contaminações de dolomite);
- O painel representando o *Bom Pastor* apresenta características mais próximas do painel datado de 1529 com o tema da *Aparição de Cristo à Virgem* - mesma natureza e composição dos estratos preparatórios, estrutura e composição dos estratos de cor revelou soluções técnicas similares (p.e. castanho/ roxo do manto/ veste das Figuras principais);

- Os dois painéis datados, um com o tema da *Anunciação* (datado 1523) e o outro representando a *Aparição de Cristo à Virgem* (datado 1529) apresentam vários pontos de contacto - mesma forma de utilização de um pigmento pouco usual em pintura quinhentista, a brocantite; são frequentemente observadas algumas soluções técnicas próximas (p.e. ao nível do tratamento das carnações, vestes/ mantos das figuras principais são detetadas misturas pictóricas similares) embora um pouco divergentes ao nível das misturas pictóricas presentes nos estratos intermédios de modelação ou pré-modelação da cor; os estratos preparatórios apresentam diferente composição química nestas duas obras sendo que a calcite foi empregue no painel datado de 1523 e o gesso no painel datado 1529, refletindo uma possível transição relacionada com a adaptação aos materiais e/ou técnicas de pintura mais usuais época;

- Com características técnicas e materiais intermédias entre o painel com o tema da *Anunciação* e da *Aparição de Cristo à Virgem*, surgem os painéis representando a *Ascensão de Cristo*, a *Assunção da Virgem* (a nível do desenho subjacente foram detetadas inscrições - anotações de cor - usuais em trabalhos em oficina), a *Ressurreição* e a *Natividade*;

- Os painéis representando a *Lamentação* e o *Ecce Homo*, cuja proximidade é nitidamente evidente pelas características técnicas e materiais do desenho subjacente, apresentam ainda características materiais próximas (p.e. estratos preparatórios, estratigrafia e características materiais similares em motivos de tonalidade azul);

- Nos painéis representando o *Ecce Homo*, o *Cristo Abençoado* (verso da *Virgem dos Figos*) e a *Verónica*, figurativos de um fundo verde-escuro rodeando a(s) personagens principais, foram também detetadas características técnicas e materiais próximas, tal como as análises químicas de micro-amostras referentes ao verde do fundo dos três painéis demonstraram.

Contudo, em algumas obras foram detetadas divergências significativas relativamente aos conjuntos atrás referidos, apresentando soluções técnicas diferenciadas. Tais desvios são identificados nos painéis representando o *S. Cristóvão*, o *Santo António e o Menino*, o *S. Francisco recebendo os Estigmas* e o *Tríptico do Calvário*, indiciando possíveis colaborações entre Frei Carlos e o seu seguidor (nomeadamente no *Tríptico do Calvário*), ou com outros Mestres Luso-Flamengos. Na perspetivas de estabelecerem possíveis pontos de contacto entre Frei Carlos e o Mestre da Lourinhã, seria fulcral estender e/ou aprofundar as investigações analíticas a estas obras e a painéis atribuídas à mão do Mestre da Lourinhã.

Referências Bibliográficas

- Altavilla, C. and E. Ciliberto (2006). "Copper resinate: an XPS study of degradation." *Applied Physics A* **83**(4): 699-703.
- Arafat, A., M. Na'és, et al. (2013). "Combined in situ micro-XRF, LIBS and SEM-EDS analysis of base metal and corrosion products for Islamic copper alloyed artefacts from Umm Qais museum, Jordan." *Journal of Cultural Heritage* **14**(3): 261-269.
- Bell, I. M., R. J. H. Clark, et al. (1997). "Raman spectroscopic library of natural and synthetic pigments (pre-1850 AD)." *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* **53**(12): 2159-2179.
- Berrie, B. H. (1992). Understanding art through technical analysis inferences from pigment identification. in *MRS Proceedings*, Cambridge Univ Press.
- Berrie, B. H. (2009). "An improved method for identifying red lakes on art and historical artifacts." *Proceedings of the National Academy of Sciences* **106**(36): 15095-15096.
- Bersani, D., G. Antonioli, et al. (2003). "Raman microspectrometric investigation of wall paintings in S. Giovanni Evangelista Abbey in Parma: a comparison between two artists of the 16th century." *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* **59**(10): 2409-2417.
- Bersani, D., P. P. Lottici, et al. (2008). "Pigments and binders in "Madonna col Bambino e S. Giovannino" by Botticelli investigated by micro-Raman and GC/MS." *Journal of Cultural Heritage* **9**(1): 97-102.
- Bicchieri, M., M. Nardone, et al. (2001). "Characterization of azurite and lazurite based pigments by laser induced breakdown spectroscopy and micro-Raman spectroscopy." *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* **56**(6): 915-922.
- Billinge, R., L. Campbell, et al. (1997). Methods and Materials of Northern European Painting in the National Gallery, 1400–1550. in *National Gallery Technical Bulletin*. London, National Gallery Publications 18: 6-55.
- Bomford, D. and A. Roy (2000). Pocket Guides: Colour London, National Gallery London; Pocket edition
- Boon, J. J., F. Hoogland, et al. (2007). Chemical processes in aged oil paints affecting metal soap migration and aggregation. in *AIC Paintings Specialty Group Postprints, Providence, Rhode Island, June 16-19, 2006*, American Institute for Conservation of Historic & Artistic Works. 19: 16-23.
- Bouchard, M. and D. C. Smith (2003). "Catalogue of 45 reference Raman spectra of minerals concerning research in art history or archaeology, especially on corroded metals and coloured glass." *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* **59**(10): 2247-2266.
- Bruni, S., F. Cariati, et al. (1999). "Spectrochemical characterization by micro-FTIR spectroscopy of blue pigments in different polychrome works of art." *Vibrational Spectroscopy* **20**(1): 15-25.

- Burgio, L. and R. J. H. Clark (2001). "Library of FT-Raman spectra of pigments, minerals, pigment media and varnishes, and supplement to existing library of Raman spectra of pigments with visible excitation." *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* **57**(7): 1491-1521.
- Buti, D., F. Rosi, et al. (2013). "In-situ identification of copper-based green pigments on paintings and manuscripts by reflection FTIR." *Analytical and bioanalytical chemistry* **405**(8): 2699-2711.
- Cabral, J. M. P. (1995). Exame científico de pinturas de cavalete. in *Colóquio/Ciências : Revista de Cultura Científica* Lisboa: 60-83.
- Caetano, J. O. (1998). O melhor oficial de pintura que naquele tempo havia. in *O Tempo De Vasco Da Gama* Lisboa, CNCDP-Expo 98: 333 –345.
- Caetano, J. O. (2011). Mestres Luso-Flamengos em Évora – A pintura e o desenho. in *Primitivos Portugueses 1450-1550 – O Século de Nuno Gonçalves* Lisboa: 276-293.
- Caetano, J. O. (2013). Jorge Afonso: uma interrogação essencial na pintura primitiva portuguesa. História de Arte. Évora, Universidade de Évora. Tese de Doutoramento.
- Campbell, L. (Forthcoming publication). Catalogue of Sixteen Century Netherlandish and French Schools. National Gallery - Technical Bulletin.
- Cartechini, L., C. Miliani, et al. (2008). "X-ray absorption investigations of copper resinate blackening in a XV century Italian painting." *Applied Physics A* **92**(1): 243-250.
- Carvalho, J. A. S. (1998). Frei Carlos e o outro. Proposições sobre a pintura da Oficina do Espinheiro. Do Mundo Antigo aos Novos Mundos. Humanismo, Classicismo e notícias dos Descobrimentos em Évora 1516-1624. Lisboa, Comissão Nacional para as Comemorações dos Descobrimentos Portugueses.
- Carvalho, J. A. S. (2011). Dois Mestres Luso-Flamengos: Mestre da Lourinhã e Frei Carlos. in *Primitivos Portugueses 1450-1550 – O Século de Nuno Gonçalves* Lisboa: 156-173.
- Carvalho, J. A. S. (2013). O S. Vicente de Frei Carlos - estudo comparativo. in *Frei Carlos da América - Investigação e Crítica* Lisboa, DGPC: 40-55.
- Castro, K., A. Sarmiento, et al. (2008). "Green Copper Pigments Biodegradation in Cultural Heritage: From Malachite to Moolooite, Thermodynamic Modeling, X-ray Fluorescence, and Raman Evidence." *Analytical Chemistry* **80**(11): 4103-4110.
- Chaplin, T. D., R. J. H. Clark, et al. (2006). "Study by Raman microscopy of nine variants of the green-blue pigment verdigris." *Journal of Raman Spectroscopy* **37**(1-3): 223-229.
- Clark, R. N. (1999). Spectroscopy of rocks and minerals, and principles of spectroscopy. in *Manual of remote sensing* New York, John Wiley and Sons. 3: 3-58.
- Conti, C., J. Striova, et al. (2014). "The detection of copper resinate pigment in works of art: contribution from Raman spectroscopy." *Journal of Raman Spectroscopy* **45**(11-12): 1186-1196.
- Coremans, P. (1954). "La technique des «Primitifs flamands» Etude scientifique des matériaux, de la structure et de la technique picturale [I]." *Studies in Conservation* **1**(4): 145-161.

- Coremans, P., R. Gettens, et al. (1952). "La technique des «Primitifs flamands»." *Studies in conservation* **1**(1): 1-29.
- Correia, A. (2010). Henrique Pousão's oil paintings: Pigment study by infrared and raman microscopy. Chemistry and biochemistry. Lisbon, Lisbon University, faculty of science. PhD thesis.
- Correia, A. M., R. J. H. Clark, et al. (2007). "Pigment study by Raman microscopy of 23 paintings by the Portuguese artist Henrique Pousão (1859–1884)." *Journal of Raman Spectroscopy* **38**(11): 1390-1405.
- Couto, J. (1943). A pintura flamenga em Évora no século XVI. Variedade de estilos e de técnicas na obra atribuída a Frei Carlos. in *Cidade de Évora*. Évora, Câmara Municipal de Évora.
- Couto, J. (1955). A Oficina de Frei Carlos. in *Nova Coleção de Arte Portuguesa*, Realizações Artis. 4.
- Eastaugh, N. (2004). The pigment compendium : optical microscopy of historical pigments Oxford; Boston, Elsevier/Butterworth-Heinemann.
- Feller, R. L. and A. Roy (1993). Artists' pigments: a handbook of their history and characteristics, National Gallery of Art.
- Ferreira, E. S. B., A. N. Hulme, et al. (2004). "The natural constituents of historical textile dyes." *Chemical Society Reviews* **33**(6): 329-336.
- Figueiredo, J. d. (1924). Pintura Primitiva Portuguesa - Frey Carlos. in *Lusitania* Lisboa. 1: 39-43.
- FitzGerald, K. P., J. Nairn, et al. (2006). "Atmospheric corrosion of copper and the colour, structure and composition of natural patinas on copper." *Corrosion Science* **48**(9): 2480-2509.
- Fitzhugh, E. W. (1986). Red lead and minium. in *Artists' pigments; A handbook of their history and characteristics*, National Gallery of Art. 1: 109-139.
- Franquelo, M. L., A. Duran, et al. (2009). "Comparison between micro-Raman and micro-FTIR spectroscopy techniques for the characterization of pigments from Southern Spain Cultural Heritage." *Journal of Molecular structure* **924**: 404-412.
- Freire, L. (1922). Frey Carlos. in *Terra Portuguesa*. Lisboa: 161-165.
- Frost, R. L. (2003). "Raman spectroscopy of selected copper minerals of significance in corrosion." *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* **59**(6): 1195-1204.
- Frost, R. L., W. N. Martens, et al. (2002). "Raman spectroscopic study of azurite and malachite at 298 and 77 K." *Journal of Raman Spectroscopy* **33**(4): 252-259.
- Frost, R. L., D. L. Wain, et al. (2007). "Vibrational spectroscopy of selected minerals of the rosasite group." *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* **66**(4): 1068-1074.
- Frost, R. L., P. A. Williams, et al. (2004). "Raman spectroscopy of basic copper(II) and some complex copper(II) sulfate minerals: Implications for hydrogen bonding." *American Mineralogist* **89**(7): 1130-1137.

- Gettens, R. J. and E. W. Fitzhugh (1966). "I. Azurite and Blue Verditer." *Studies in Conservation* **11**(2): 54-61.
- Gettens, R. J. and E. W. FitzHugh (1993). Azurite and blue verditer. in *Artists' pigments: a handbook of their history and characteristics. Volume 2*, National Gallery of Art, Washington, DC, United States: 23-35.
- Gettens, R. J., E. W. Fitzhugh, et al. (1993). *Artists' pigments: a handbook of their history and characteristics*. , National Gallery of Art, Oxford University Press. 2.
- Gettens, R. J., H. Kühn, et al. (1993). Lead white. in *Artists' pigments: a handbook of their history and characteristics. Volume 2*, National Gallery of Art, Washington, DC, United States: 67-81.
- Gilbert, B., S. Denoel, et al. (2003). "Analysis of green copper pigments in illuminated manuscripts by micro-Raman spectroscopy." *Analyst* **128**(10): 1213-1217.
- Grazénaitė, E., J. Kiuberis, et al. (2014). "XRD and FTIR characterisation of historical green pigments and their lead-based glazes." *chemija* **25**(4): 199-205.
- Higgitt, C., M. Spring, et al. (2003). "Pigment-medium interactions in oil paint films containing red lead or lead-tin yellow." *National Gallery Technical Bulletin* **24**: 75-95.
- Ji, J., Y. Ge, et al. (2009). "Rapid identification of dolomite using a Fourier Transform Infrared Spectrophotometer (FTIR): A fast method for identifying Heinrich events in IODP Site U1308." *Marine Geology* **258**(1): 60-68.
- K.J. van den Berg, M.H. van Eikema Hommes, et al. (2000). On copper green glazes in paintings. *Art et Chimie, la Couleur: Actes du congrès*. J. Goupy and J.-P. M. Paris. Paris, CNRS Editions: 18-23.
- Keune, K. and J. J. Boon (2007). "Analytical imaging studies of cross-sections of paintings affected by lead soap aggregate formation." *Studies in Conservation* **52**(3): 161-176.
- Kirby, J., M. Spring, et al. (2005). "The technology of red lake pigment manufacture: study of the dyestuff substrate." *National Gallery Technical Bulletin* **26**: 71-87.
- Kockaert, L. (1990). "The Altarpiece of the Holy Sacrament by Dieric Bouts in Louvain.: A re-examination of the Paint Samples." *Bulletin IRPA*(23): 201-212.
- Lutzenberger, K., H. Stege, et al. (2010). "A note on glass and silica in oil paintings from the 15th to the 17th century." *Journal of Cultural Heritage* **11**(4): 365-372.
- Makreski, P., G. Jovanovski, et al. (2005). "Minerals from Macedonia: XIV. Identification of some sulfate minerals by vibrational (infrared and Raman) spectroscopy." *Vibrational Spectroscopy* **39**(2): 229-239.
- Manhita, A., L. Balcaen, et al. (2014). "Unveiling the colour palette of Arraiolos carpets: Material study of carpets from the 17th to 19th century period by HPLC-DAD-MS and ICP-MS." *Journal of Cultural Heritage* **15**(3): 292-299.
- Martens, W., R. L. Frost, et al. (2003). "Raman spectroscopic study of the basic copper sulphates—implications for copper corrosion and 'bronze disease'." *Journal of Raman Spectroscopy* **34**(2): 145-151.

- Martin, E., A. Duval, et al., Eds. (1995). Une famille de pigments verts mal connue TECHNE. Paris.
- Martin, E. S., Naoko; Duval, Alain R. (1992). "Contribution à l'étude des préparations blanches des tableaux italiens sur bois." *Studies in conservation* **37**(2): 82-92.
- Mattei, E., G. De Vivo, et al. (2008). "Raman spectroscopic analysis of azurite blackening." *Journal of Raman Spectroscopy* **39**(2): 302-306.
- Meilunas, R. J., J. G. Bentsen, et al. (1990). "Analysis of aged paint binders by FTIR spectroscopy." *Studies in Conservation* **35**(1): 33-51.
- Melo, J. S. d., M. J. Melo, et al. (2006). "As moléculas da cor na arte e na natureza." *Química-Boletim da Sociedade Portuguesa de Química* **101**: 44-55.
- Monico, L., F. Rosi, et al. (2013). "Non-invasive identification of metal-oxalate complexes on polychrome artwork surfaces by reflection mid-infrared spectroscopy." *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* **116**: 270-280.
- Pérez-Alonso, M., K. Castro, et al. (2006). "Investigation of degradation mechanisms by portable Raman spectroscopy and thermodynamic speciation: The wall painting of Santa María de Lemoniz (Basque Country, North of Spain)." *Analytica Chimica Acta* **571**(1): 121-128.
- Pitarch, A., A. Ramón, et al. (2011). "Characterization of "oil on copper" paintings by energy dispersive X-ray fluorescence spectrometry." *Analytical and bioanalytical chemistry* **402**(4): 1481-1492.
- Plesters, J. (1993). Ultramarine blue, natural and artificial. in *Artists' pigments: a handbook of their history and characteristics. Volume 2*, National Gallery of Art, Washington, DC, United States: 37-65.
- Rachel Billinge, L. C., Jill Dunkerton, Susan Foister, Jo Kirby, Jennie Pilc, Ashok Roy, Marika Spring and Raymond White (1997). Methods and Materials of Northern European Painting in the National Gallery, 1400–1550. in *National Gallery Technical Bulletin*. London, National Gallery Publications Limited. 18: 6-55.
- Rasti, F. and G. Scott (1980). "The effects of some common pigments on the photo-oxidation of linseed oil-based paint media." *Studies in Conservation* **25**(4): 145-156.
- Rosenberg, E. (2008). "Characterisation of historical organic dyestuffs by liquid chromatography–mass spectrometry." *Analytical and bioanalytical Chemistry* **391**(1): 33-57.
- San Andrés, M., J. M. De la Roja, et al. (2010). "Verdigris pigment: a mixture of compounds. Input from Raman spectroscopy." *Journal of Raman Spectroscopy* **41**(11): 1468-1476.
- Santos, L. R. (1940). Frei Carlos. Grande enciclopédia Portuguesa e Brasileira. s. d. Editorial Enciclopédia. Lisboa, Bertrand (irmãos), Lda. separata do volume V: 6-15.
- Sanyova, J. and J. Reisse (2006). "Development of a mild method for the extraction of anthraquinones from their aluminum complexes in madder lakes prior to HPLC analysis." *Journal of Cultural Heritage* **7**(4): 229-235.

- Schmidt, M. and H. D. Lutz (1993). "Hydrogen bonding in basic copper salts: a spectroscopic study of malachite, $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$, and brochantite, $\text{Cu}_4(\text{OH})_6\text{SO}_4$." *Physics and Chemistry of Minerals* **20**(1): 27-32.
- Serrão, V. (1992). Frei Carlos in *No Tempo das Feitorias. A Arte Portuguesa na época dos Descobrimentos (Catálogo de exposição)* Lisboa, Secretaria de Estado da Cultura, Instituto Português de Museus. II: 92-98.
- Spring, M. (2012). "Colourless Powdered Glass as an Additive in Fifteenth-and Sixteenth-Century European Paintings." *National Gallery Technical Bulletin* **33**: 4-26.
- Stoch, A., J. Stoch, et al. (2001). "FTIR study of copper patinas in the urban atmosphere." *Journal of Molecular Structure* **596**(1 - 3): 201-206.
- Tomasini, E., G. Siracusano, et al. (2012). "Spectroscopic, morphological and chemical characterization of historic pigments based on carbon. Paths for the identification of an artistic pigment." *Microchemical Journal* **102**: 28-37.
- Valadas, S., A. Candeias, et al. (2013). "A multi-analytical study of the fifteenth century mural paintings of the Batalha Monastery (Portugal) in view of their conservation." *Applied Physics A* **113**(4): 989-998.
- Valadas, S., R. Freire, et al. (2014). "On the use of the unusual green pigment Brochantite ($\text{Cu}_4(\text{SO}_4)(\text{OH})_6$) in the 16th Century Portuguese-Flemish paintings attributed to the Master Frei Carlos workshop." *Microscopy and microanalysis* **21**(2): 518-525.
- Van Der Marel, H. W. and H. Beutelspacher, Eds. (1976). *Atlas of Infrared Spectroscopy of Clay Minerals and their Admixtures*. Amsterdam, Elsevier.
- Van der Weerd, J., R. M. A. Heeren, et al. (2004). "Preparation methods and accessories for the infrared spectroscopic analysis of multi-layer paint films." *Studies in Conservation* **49**(3): 193-210.
- Van der Weerd, J., A. van Loon, et al. (2005). "FTIR studies of the effects of pigments on the aging of oil." *Studies in Conservation* **50**(1): 3-22.
- Van Loon, A. (2008). "White hazes and surface crusts on dark oil paint films." *Color Changes and Chemical Reactivity in Seventeenth-Century Oil Paintings, Molart Report* **14**: 119-204.
- Vasari, G. (2005). *Las vidas de los más excelentes arquitectos, pintores y escultores italianos desde Cimabue a nuestros tiempos*.
- Vermeulen, F. (2010). *The Colour of Money: Dealing in Pigments in Sixteenth-Century Antwerp. in Trade in Artists' Materials : Markets and Commerce in Europe to 1700*, Archetype: 356-365.
- Winter, J. and E. W. FitzHugh (2007). *Pigments Based on Carbon. in Artists' Pigments: A Handbook of Their History and Characteristics* London, National Gallery of art, Archetype Publications. 4: 1-29.
- Wouters, J., C. M. Grzywacz, et al. (2011). "A Comparative Investigation of Hydrolysis Methods to Analyze Natural Organic Dyes by HPLC-PDA-Nine Methods, Twelve Biological Sources, Ten Dye Classes, Dyed Yarns, Pigments and Paints." *Studies in Conservation* **56**(3): 231-249.

Zamana, L. V. and M. T. Usmanov (2007). "Thermodynamic and hydrogeochemical formation conditions of brochantite as a crystalline hydrate: A case of the Udokan copper deposit." *Doklady Earth Sciences* **413**(1): 269-271.

Zittlau, A. H., Q. Shi, et al. (2013). "Thermodynamics of the basic copper sulfates antlerite, posnjakite, and brochantite." *Chemie der Erde - Geochemistry* **73**(1): 39-50.

Capítulo IV – Resultados e discussão

4. Suportes

5. Preparações

6. O desenho subjacente

7. Isolamento e imprimadura

8. A paleta cromática e a sua utilização na obra atribuída à oficina de Frei Carlos

9. Sobre a atribuição de algumas obras

à Oficina de Frei Carlos

Capítulo IV: Sobre a atribuição de algumas obras à oficina de Frei Carlos.....333

9. Sobre a atribuição de algumas obras à oficina de Frei Carlos

9.1 Oficina de Frei Carlos VS seguidor de Frei Carlos.....335
 9.1.1 Comparações: estudo técnico e material.....336
9.2 Oficina de Frei Carlos VS *Casamento Místico de Santa Catarina* da National Gallery
de Londres350
 9.2.1 Comparações: estudo técnico e material.....351
9.3 Considerações finais sobre o estudo comparativo.....371
9.4 Referências bibliográficas.....374

9. Sobre a atribuição de algumas obras à oficina de Frei Carlos

9.1 Oficina de Frei Carlos VS seguidor de Frei Carlos

No âmbito desta investigação e do projeto ONFINARTS foram produzidas reflectografias de IV que permitiram, com base na análise do desenho subjacente, uma primeira separação estilística da obra de Frei Carlos e de um outro pintor, um seguidor, o qual terá colaborado com o Mestre de oficina na execução de cenas secundárias no *Tríptico do Calvário* e terá produzido, já de forma individualizada, os painéis representando o *S. Sebastião e S. Vicente* e a *Virgem com o Menino e um anjo* (Carvalho 2013).

Estes dados corroboram já as suspeitas levantadas por Luciano Freire, que publica, em 1922, a seguinte nota a propósito dos dois painéis supracitados: “Há ainda dois quadros procedentes de S. Vicente de Fora, cuja identificação se apresenta em extremo difícil, dada a afinidade absoluta da técnica, nas carnações, com a de *Frey Carlos*, mas em que as roupagens e acessórios são de artista menos perito, e representam *S. Vicente e S. Sebastião* e a *Virgem, o Menino e dois anjos*.” (Freire 1922) Também João Couto, no artigo publicado na cidade de Évora, em 1943 (Couto 1943), sublinha as divergências destes dois painéis relativamente ao restante conjunto, com base na análise dos exames radiográficos realizados pela sua “«equipe»” do Museu das Janelas Verdes. Dada a convergência dos resultados divulgados pelos autores atrás mencionados a respeito dos dois painéis provenientes de S. Vicente de Fora, ficaria por responder quais as proximidades e as divergências ao nível dos materiais e da forma como estes eram empregados na execução técnica destas obras em relação ao restante acervo dado a Frei Carlos e à sua oficina de pintura.

Tendo sido apontados, nestes dois painéis, ao nível do desenho subjacente (Carvalho 2013), processos de execução menos hábeis ou de “artista menos perito” que, ao que parece, terá seguido “(...) caracteres dos quais alguns os avizinham, mas não os identificam, com as pinturas do núcleo inicial¹.” (Couto 1943) atribuídas à “mão” do Mestre Frei Carlos, poderemos assistir, a uma herança/ influência de conhecimentos ao nível dos materiais e/ou das técnicas de produção

¹ Segundo João Couto, este agrupamento abrange as seguintes obras: *Aparecimento de Cristo à Virgem* (datada 1529), *Bom Pastor*, *Virgem do Leite*, *Virgem dos Figos com Cristo Abençoado* no verso e a *Virgem com o Menino* do Museu de Soares do Reis.

artística? E qual o contributo das novas tecnologias de exame e análise na investigação destas questões?

9.1.1 Comparações: Estudo técnico e material

Corre a década de 1940 em que, pela 1ª vez na história nacional, são publicados os resultados do confronto de observações técnicas e estilística de várias obras atribuídas a Frei Carlos com uma vasta campanha de exames laboratoriais (exames de área). Esta investigação, da autoria de João Couto (Couto 1943) contando com a colaboração de Abel de Moura (“pintor e restaurador”), Olívia Trigo de Sousa (“físico-química e radiologista”, “discípula do dr. Manuel Valadares”) e Mário Novais (“fotógrafo do Museu”), contribuiria para um primeiro confronto crítico relacionado com a autoria dos painéis provenientes de S. Vicente de Fora, os quais viriam a ser, já recentemente, definitivamente excluídos do núcleo Oficinal de Frei Carlos (Carvalho 2013).

Nestes dois painéis, um representando o *S. Sebastião e S. Vicente* e o outro a *Virgem com o Menino e um anjo*, as diferenças técnicas e estilísticas do desenho subjacente (já mencionadas anteriormente na secção 6.1.1.2) evidenciam claramente uma “outra mão”, a qual terá trabalhado no *Triptico do Calvário*, nomeadamente na construção de elementos de menor relevância iconográfica, como é o caso das paisagens, sugerindo uma colaboração com o Mestre de Oficina. (Carvalho 2013) Para além do desenho subjacente existem diversas características presentes nestas duas peças que as distinguem do restante acervo dado a Frei Carlos. Com efeito, através da análise dos suportes (secção 4) foi possível verificar que nestes dois painéis provenientes de S. Vicente de Fora foram utilizados suportes de natureza e estrutura diferentes daquelas observadas nas restantes peças atribuídas à oficina do Espinheiro. No entanto, estes dois painéis apresentam, entre si, características materiais e estruturais muito semelhantes, sugerindo poder tratar-se de um par:

- ambos os painéis apresentam suportes de madeira de castanho (*Castanea sativa* Mill), estando este tipo de suporte normalmente associado à Oficina de Viseu, Norte do País, onde existe abundância desta espécie;
- ambos os suportes apresentam dimensões gerais e parcelares próximas e sistemas de ensablagem similares - cada painel é constituído por duas tábuas de largura aproximada de 50 cm, unidas por junta viva através de três pares de taleiras simples e taleiras com travamento.

O exame radiográfico dos painéis provenientes de S. Vicente de Fora permitiu inclusivamente adicionar algumas divergências relativamente ao restante conjunto em análise, evidenciando

características técnicas que já tinham sido notadas por João Couto (e que corroboram o exame visual destes dois painéis): “E se compararmos as radiografias, então a lição é mais convincente. Vejamos em primeiro lugar, as películas das cabeças de S. Vicente, nos quadros da Costa e nos dois Santos Vicente e Sebastião. A do primeiro denuncia uniformidade da matéria empregada pelo pintor, ao passo que a do painel dos dois Santos mostra a existência de uma matéria pouco densa, igual no tratamento do rosto, mas com fortes toques de luz e marcação do pincel, dados com matéria impenetrável aos raios X (branco de chumbo), nas pálpebras, nos olhos, no lábio superior e no nariz. (...) Os mesmos resultados, ainda mais evidentes se apresentam, ao examinarmos as radiografias das cabeças de S. Sebastião.” (Couto 1943).

Processos técnicos similares ao do painel de S. *Sebastião* e S. *Vicente* (Figura 9-1) são também detetados no painel da *Virgem com o Menino e um anjo* (Figura 9-2), denunciados pela forma como são dadas as pinceladas nos pontos de luz nas carnações.

Em comparação, o exame radiográfico revelou que, em Frei Carlos, não só os pontos de luz são menos abundantes, como também surgem de forma mais subtil, traduzindo possivelmente um processo mais uniforme na aplicação dos estratos pictóricos (Figura 9-2). Considere-se o exemplo do corte estratigráfico obtido na carnação da Virgem, no painel da *Natividade* (tabela 8-V da secção 8.1), onde foi possível detetar uma prática de aplicação de velaturas enriquecidas em de branco de chumbo (e com pequenas adições de vermelhão). Da mesma forma, os pontos luminosos parecem ser conseguidos pela sobreposição de fina(s) camada(s) de pintura, cuja densidade eletrónica observada no exame radiográfico não difere significativamente da das áreas adjacentes. Esta prática, mais próxima do pincel dos grandes mestres Flamengos, parece assim justificar a “(...) uniformidade da matéria empregada pelo pintor (...)” (Couto 1943).

Já nos painéis provenientes de S. Vicente de Fora, as diferenças na densidade eletrónica verificadas nas carnações são evidentes (ver Figuras 9-1 e 9-2), podendo mesmo constituir um indício de um processo técnico mais simples e direto.

Neste sentido, a investigação centrou-se na observação das secções transversais (cortes estratigráficos) das micro-amostras recolhidas em áreas representativas da pintura, procurando abranger a totalidade da paleta cromática comparável às restantes obras em análise, e nas respetivas zonas de luz e de sombra.

A análise estratigráfica permitiu estabelecer considerações e comparações ao nível da sequenciação construtiva da pintura, do nº de camadas pictóricas e/ou velaturas e correspondentes espessuras, da cor e morfologia dos pigmentos ou mesmo assinalar a presença de lacas e a forma como estes materiais se encontram nas misturas pictóricas.

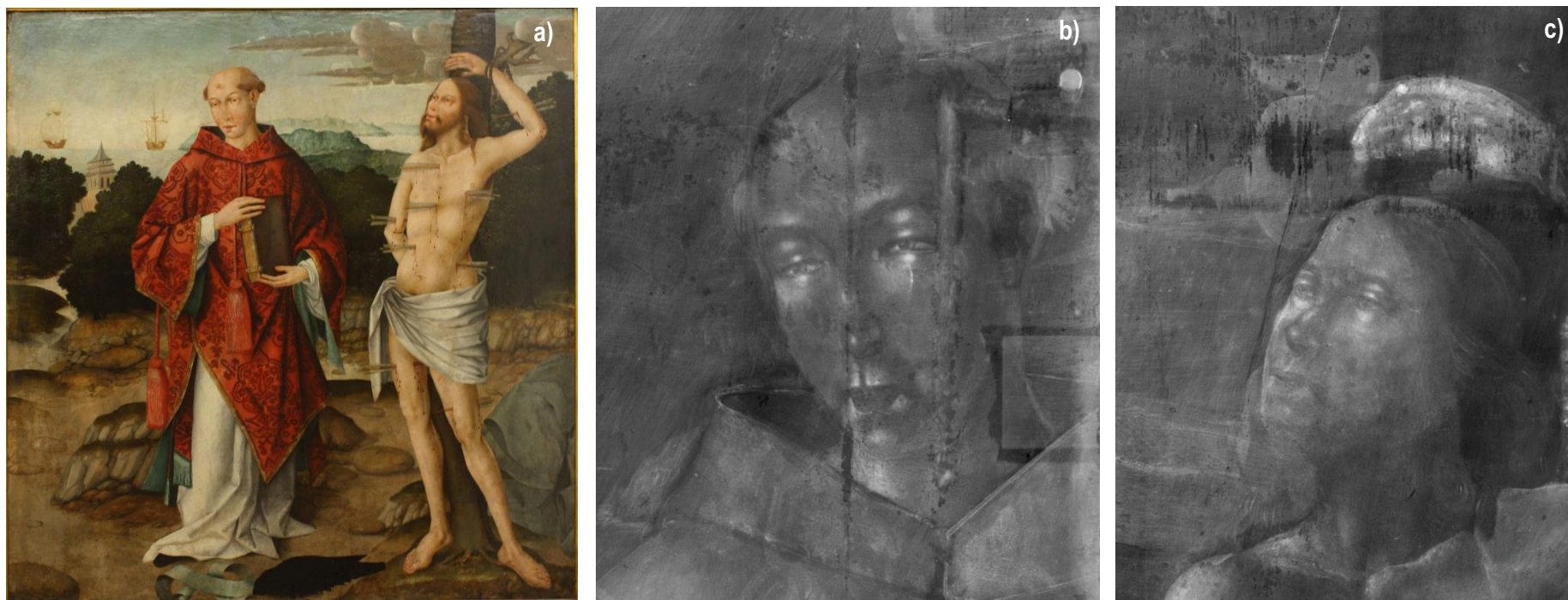
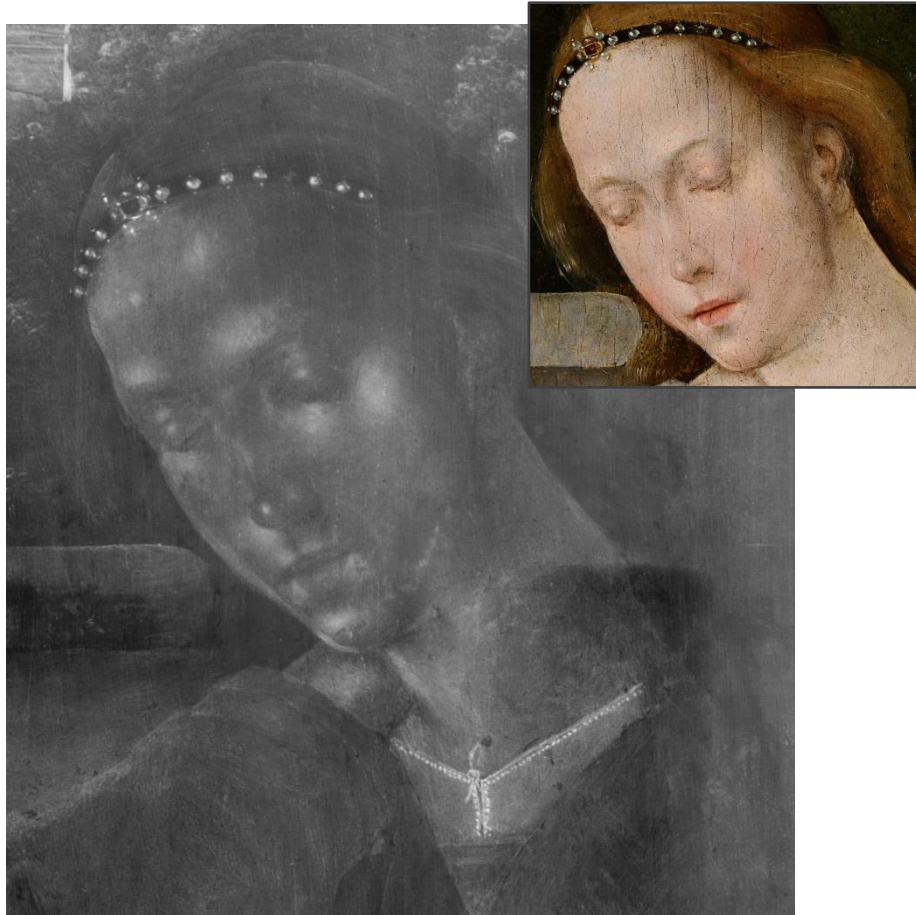


Figura 9-1 - Fotografia geral à luz visível do painel representando o *S. Vicente* e *S. Sebastião* em **a)** e pormenor da cabeça de *S. Vicente* e de *S. Sebastião* obtidos através de radiografia de raios X em **b)** e **c)**, respetivamente.

Virgem com o Menino e um anjo, seguidor de Frei Carlos



Aparição de Cristo à Virgem, Oficina de Frei Carlos



Figura 9-2 - Análise comparativa entre os painéis representando a *Virgem com o Menino e um anjo*, atribuída a um seguidor de Frei Carlos e a *Aparição de Cristo à Virgem* (datada 1529), atribuída à oficina de Frei Carlos: pormenor da cabeça da Virgem nas respetivas representações, através de fotografia à luz visível e radiografia de raios X, respetivamente.

No que diz respeito à técnica de produção artística, a análise material destes dois painéis permitiu ainda verificar que, tal como detetado nas obras atribuídas à oficina de Frei Carlos, o desenho subjacente é executado diretamente sobre o estrato preparatório, sendo assim viável considerar que a tipologia imprimadura sobre desenho subjacente terá sido também adotada.

Também a análise química de grupos funcionais através de μ -FTIR e μ -Raman combinada com a análise elementar pontual EDS e de mapeamentos elementares combinados (SEM-EDS) viria a revelar, nos dois painéis atribuídos ao seguidor de Frei Carlos, o uso de uma paleta cromática próxima daquela utilizada pelo Mestre Pintor Frei Carlos, constituindo exceção os pigmentos azul Ultramarino, verdigris/ resinato de cobre e mínio.

É ainda de salientar o recurso a um pigmento pouco usual na pintura coeva – a brocantite (Valadas, Freire et al. 2014), o qual também integra a paleta do Mestre da oficina do Espinheiro. Em ambos os painéis atribuídos ao seguidor de Frei Carlos, verificou-se a presença deste mineral, em mistura com a azurite, branco de chumbo, amarelo de estanho e chumbo (tipo I) e com vestígios de ocre, carvão vegetal e malaquite (possivelmente contaminação da azurite) para as tonalidades verdes das folhas das árvores e das zonas rochosas. Já para os mosaicos do chão na representação da *Virgem com o Menino e um anjo*, verificou-se que a tonalidade verde resulta da mistura predominante da mistura da brocantite com os pigmentos branco de chumbo (aqui em menor quantidade), azurite e amarelo de estanho e chumbo (tipo I) (Figuras 9-3, 9-4 e tabela 8-1).

Para além do recurso a este pigmento pouco usual para conferir tonalidade verde aos mosaicos e áreas de paisagem (árvores, zonas montanhosas), verificou-se que este mineral integra também misturas pictóricas próximas daquelas utilizadas na oficina do Espinheiro.

Também a azurite, o pigmento azul dominante da paleta deste seguidor de Frei Carlos, surge em mistura com o pigmento branco de chumbo na construção da paisagem (céu e zonas montanhosas), sendo também frequente a sobreposição de mais de uma camada pictórica contendo a mistura supracitada.

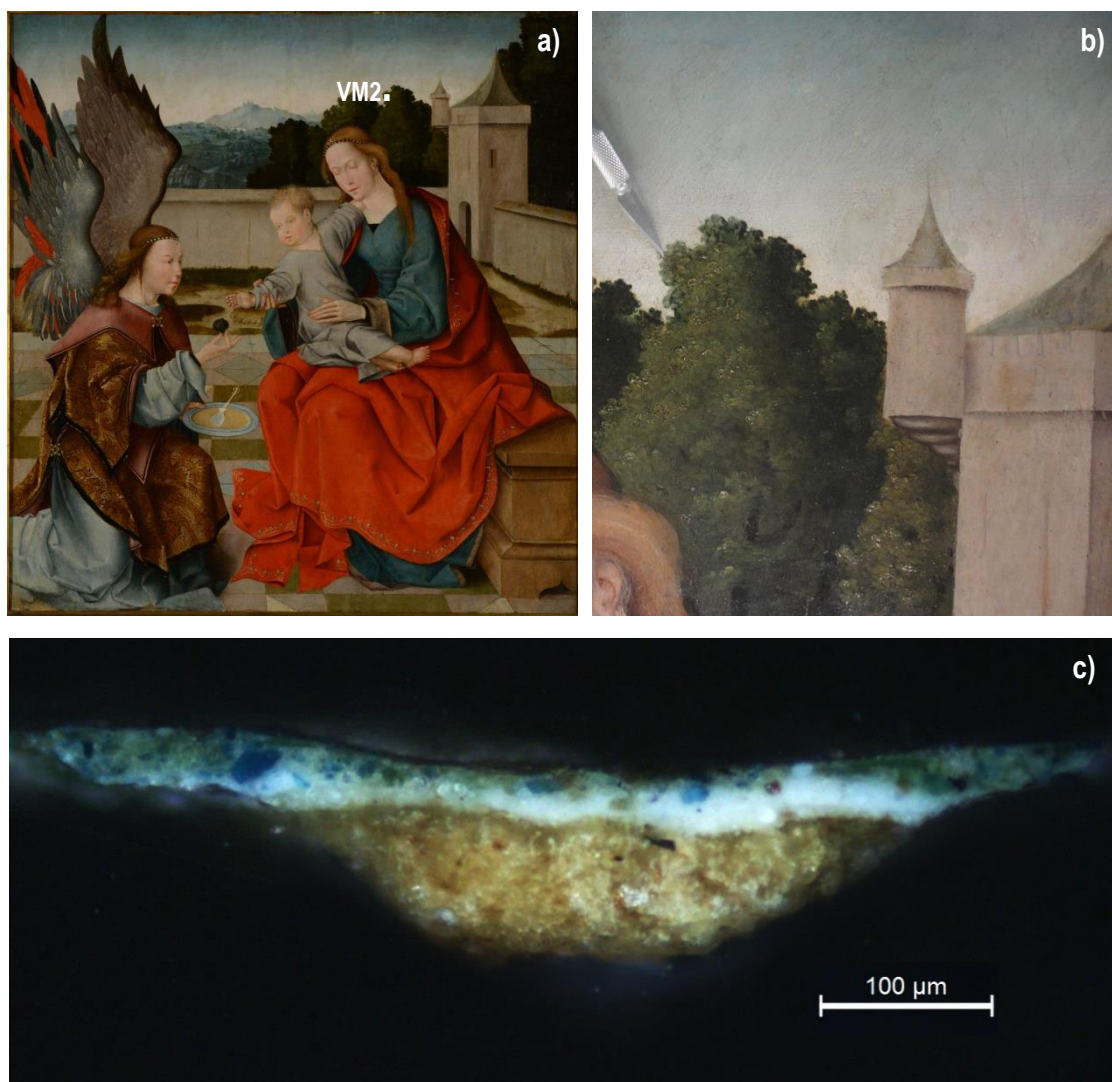
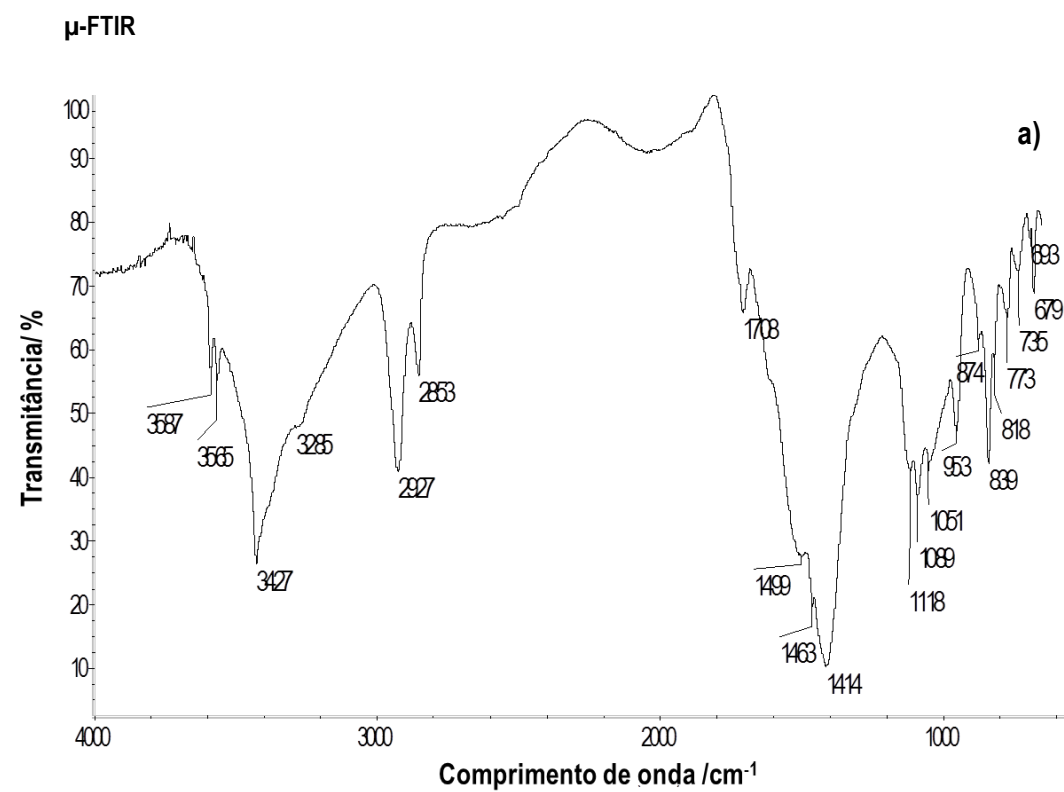


Figura 9-3- Análise de uma área de tonalidade verde na representação da *Virgem com o Menino e um anjo*: a) e b) local de amostragem da amostra #VM2 e c) corte estratigráfico da respetiva amostra.

Tabela 9-I- Análise estratigráfica da amostra #VM2 (painel representando a *Virgem com o Menino e um anjo*).

Nº Camadas	Cor	Espessura (μm)	Cor do grão	μ-FTIR + SEM-EDS
C5	verniz	≈8	orgânica	_____
C4	verde/ azul	9-32	verde, azul, preto, vermelho, branco, transparente	brocantite + azurite + branco de chumbo (cerussite) + óleo + amarelo de Sn e Pb (tipo I) + carvão vegetal (vest.) + ocre vermelho (vest.) + dolomite
C3	branca	< 15	branco, transparente	C3 + C2: branco de chumbo (cerussite e hidrocerussite) + calcite + óleo + carboxilatos metálicos
C2	branca	7-12	branco, transparente	
C1	preparação	<71	branco	calcite + aragonite + óleo



VM2 (C4 - verde azulada): brocantite + azurite + branco de chumbo (cerussite) + óleo

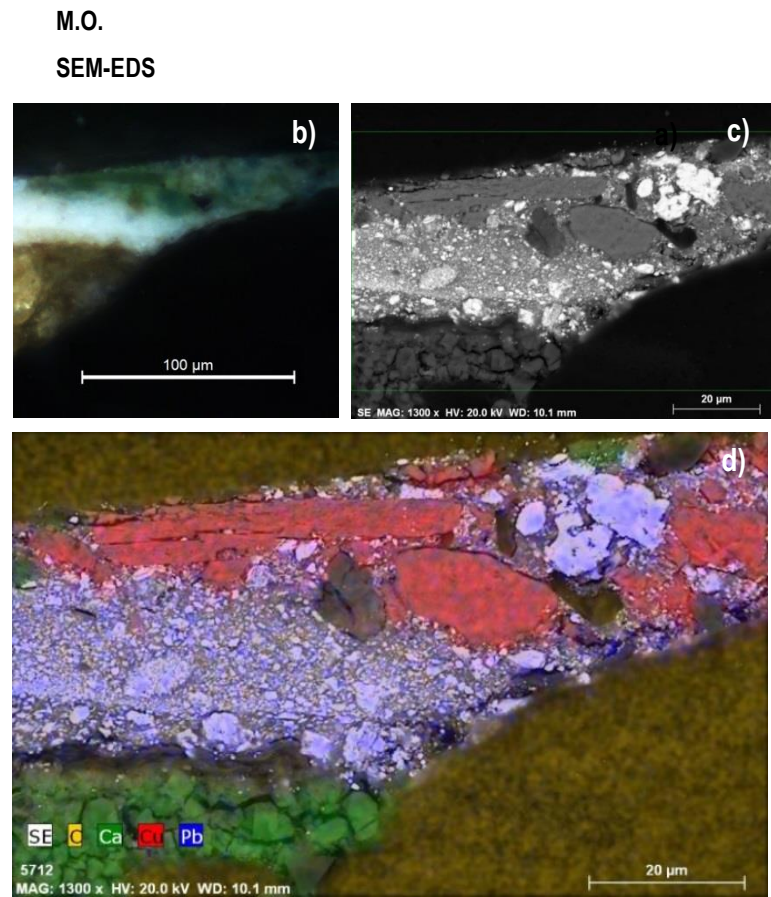


Figura 9-4 - Análise de uma área de tonalidade verde na representação da *Virgem com o Menino e um anjo*: **a)** espectro FTIR obtido na análise de um fragmento da camada pictórica de tonalidade verde da amostra VM2, **b)** pormenor do corte estratigráfico da amostra #VM2, análise SEM-EDS revelando em **c)** imagem do corte estratigráfico em modo BSE e **d)** mapa elementar composicional.

Poderá esta proximidade, sobretudo no que diz respeito às tonalidades verdes obtidas com um pigmento pouco comum em pintura quinhentista, ser um testemunho de uma herança/ troca de conhecimentos entre estes dois pintores?

A “chave” para a resolução desta questão poderá estar no *Tríptico do Calvário*, onde parecem existir “ (...) «estilemas» derivados do possível colaborador (...)” (Carvalho 2013), nomeadamente na representação de cenas secundárias como o Baptismo de Cristo, no volante representando o S. João Baptista.(Carvalho 2013)

O estudo material das microamostras recolhidas neste painel viria a reforçar esta hipótese: trata-se da detecção, em duas amostras recolhidas em zonas de vegetação (árvores e vegetação na cena do Baptismo de Cristo), do mineral brocantite, utilizado em misturas pictóricas similares àquelas detetadas na oficina de Frei Carlos e nas duas obras provenientes de S. Vicente de Fora (atribuídas ao seguidor de Frei Carlos) (Tabela 9-II).

Esta proximidade é também detetada em detalhes de motivos de tonalidade amarela, p.e. em motivos decorativos como brocados, nas coroas das figuras e em pontos de luz de objetos, onde uma camada espessa à base de branco de chumbo e amarelo de estanho e cumbo (tipo I) é dada sobre uma camada pouco espessa de tonalidade inscrita na gama dos laranjas, revelando que são adotadas soluções técnicas similares na construção deste tipo de motivos/ situações, embora com algumas diferenças ao nível das misturas pictóricas - ver tabela 9-III.

Por outro lado, as micro-amostras recolhidas em zonas de veste/manto (zona de luz vs zona de sombra) de figuras principais viria a revelar alguns pontos de divergência entre os dois painéis atribuídos ao seguidor de Frei Carlos e as obras atribuídas à Oficina de Frei Carlos.

A tabela 9-IV ilustra, a título de exemplo, alguns cortes estratigráficos obtidos nesta análise comparativa, nomeadamente nos painéis provenientes de S. Vicente de Fora, atribuídos ao seguidor de Frei Carlos (Carvalho 2013). Verificou-se que p.e., nos mantos/ vestes de tonalidade azul de figuras principais (em 1º plano), a zona de luz corresponde a um estrato final de tom claro, à base de branco de chumbo e azurite, aplicado possivelmente sobre um outro estrato muito fino à base de branco de chumbo. Já para a zona de sombra, um estrato de tonalidade azul escura à base de azurite (com pequenas adições de carvão vegetal e branco de chumbo) é aplicado de forma direta, sem cuidados de modelação ou pré-modelação da cor.

Ambos os casos denunciam que, nestes dois painéis, terão sido empregues soluções técnicas mais simplificadas na construção da cor comparativamente àquelas que caracterizam a obra atribuída à oficina de Frei Carlos (ver tabela 9-V)

Tabela 9-II - Análise comparativa: os verdes na obra atribuída à oficina de Frei Carlos e ao seu seguidor.

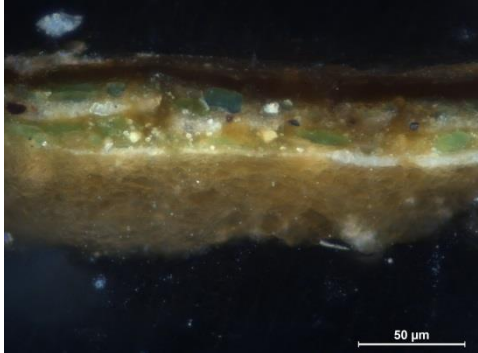
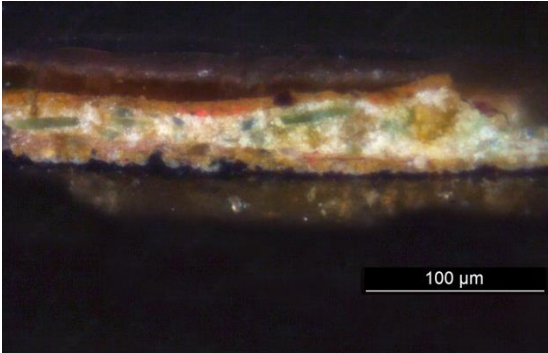
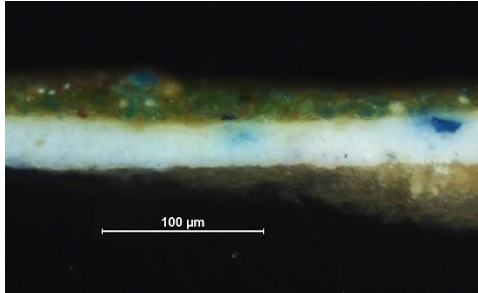
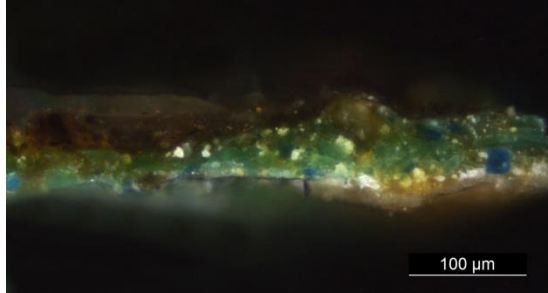
Peça/ Local de amostragem/ M.O./ composição do estrato pictórico de tonalidade verde	
Oficina de Frei Carlos	Oficina Frei Carlos/
+ Seguidor de Frei Carlos	Seguidor de Frei Carlos
<i>Triptico do Calvário</i> (volante Batista)	<i>São Brás</i> (Oficina de Frei Carlos)
TC21 - verde, vegetação (Cena do Baptismo de Cristo)	SB21 - verde, vegetação (subjacente ao cardo de ferro)
	
C3 (verde, 23-34 µm) – brocantite, branco de chumbo, amarelo de estanho e chumbo (?), azurite (?), óleo	C4 (verde, 15-27 µm) – brocantite, branco de chumbo, amarelo de Sn e Pb (tipo I), caulinite (ocres)
<i>Triptico do Calvário</i> (volante Batista)	<i>S. Vicente e S. Sebastião</i> (seguidor de Frei Carlos)
TC18 : verde escuro, árvores	SV5: verde escuro, árvores
	
C3 (verde, 13-38 µm) – brocantite, azurite, branco de chumbo (vestígios), amarelo de Sn e Pb (tipo I), ocres (vestígios), óleo	C2 (verde, < 46 µm) – brocantite, azurite, malaquite, branco de chumbo (vestígios), amarelo de Sn e Pb (tipo I), ocres (vestígios), óleo

Tabela 9-III - Análise comparativa: detalhes/ pontos de luz em motivos de tonalidade amarela na obra atribuída à oficina de Frei Carlos e ao seu seguidor.


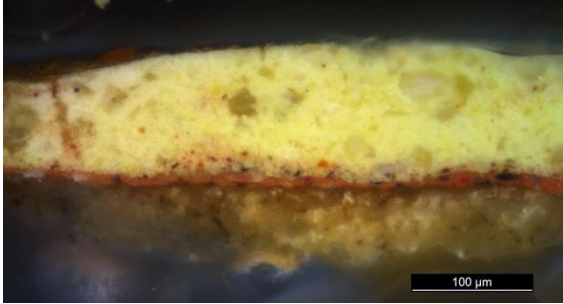

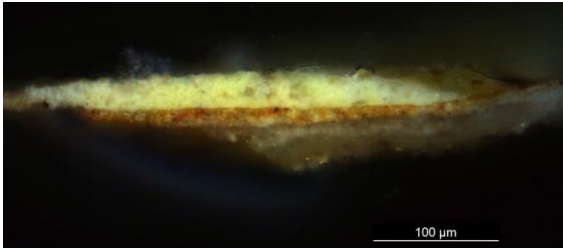


Obra e local de amostragem	Análise estratigráfica
	
<p>S. Vicente e S. Sebastião (seguidor de Frei Carlos)</p> <p>#SV17 (amarelo, livro)</p>	<p>C5 - verniz (+ intervenção), 11 µm; C4 (amarela, 102 µm) – branco de chumbo, amarelo de Sn e Pb (tipo I); C3 (branca, 11-14 µm) – branco de chumbo; amarelo de Sn e Pb (tipo I), laca, ocres (vest.), vermelho (vest.); C2 (laranja, 9 µm) – > Ocres, branco de chumbo, carvão vegetal, laca (?); C1 (preparação, <65 µm) - Calcite.</p>
	
<p>Três Santas:</p> <p>#TS10 (amarelo, livro)</p>	<p>C4 (amarela, 29 µm) – branco de chumbo, amarelo de Sn e Pb (tipo I); C3 (laranja, 15 µm) – > ocres, branco de chumbo, amarelo de Sn e Pb (tipo I), carvão vegetal (vest.); C2 (branca, vest.) – branco de chumbo; C1 (preparação, <37 µm) - calcite.</p>
	
<p>Casamento Místico de Santa Catarina:</p> <p>#CM14 (amarelo, coroa de Santa Catarina)</p>	<p>C5 - verniz, 8 µm; C4 (amarela, 64-82 µm) – branco de chumbo, amarelo de Sn e Pb (tipo I); C3 (laranja, 8-21 µm) – > ocres, branco de chumbo, amarelo de Sn e Pb (tipo I), carvão vegetal (vest.); C2 (branca, 27 µm) – branco de chumbo; C1 (branca, <15 µm) - branco de chumbo, azurite (azul, céu).</p>

Tabela 9-IV - Análise comparativa: azuis dos mantos/ vestes de figuras principais (em 1º plano) na obra atribuída ao seguidor de Frei Carlos.


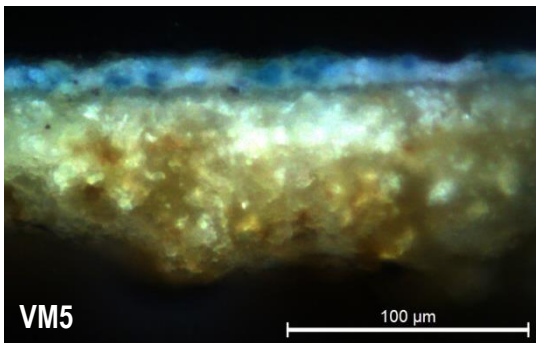
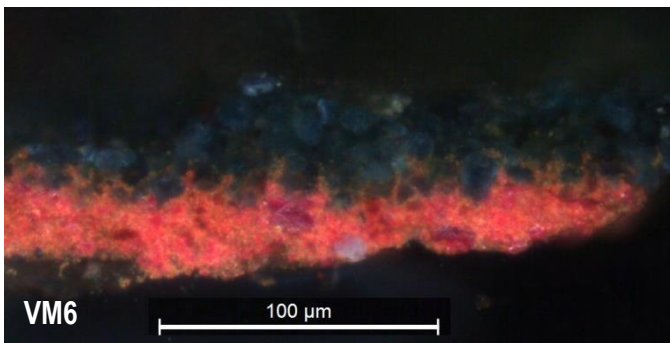

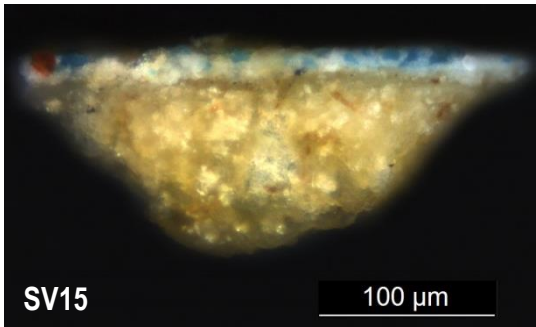
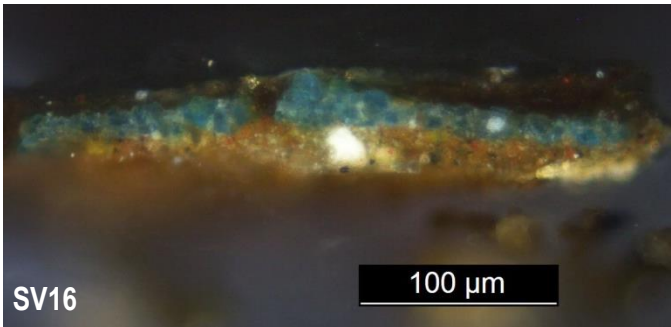

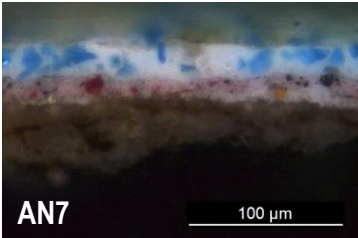
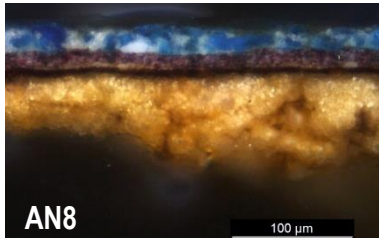

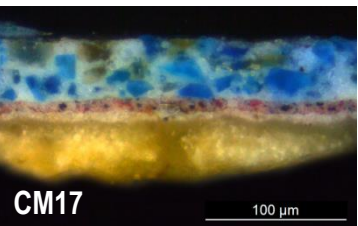
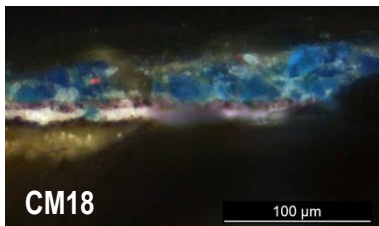

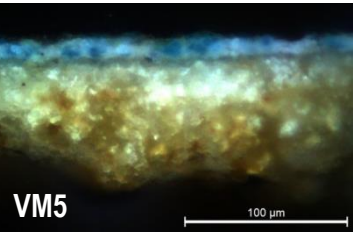
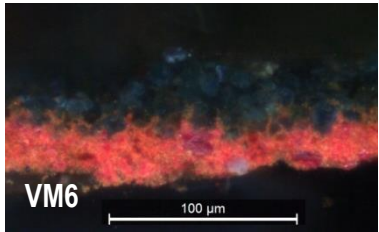
Obra e local de amostragem	Análise estratigráfica	
	Zona de Luz	Zona de sombra
 <p>Virgem com o Menino e um anjo (seguidor de Frei Carlos) - azul, veste da Virgem</p>	 <p>VM5</p> <p>100 µm</p> <p>C4 (verniz, 5 µm) C3 (branca, 8-25 µm) – azurite, branco de chumbo, ocre (vest.); C2 (branca, 6 µm) - branco de chumbo C1 (preparação, <74 µm) - calcite</p>	 <p>VM6</p> <p>100 µm</p> <p>C4 (verniz, 5 µm); C3 (azul escura, 14-32 µm) – azurite, carvão vegetal, quartzo; C2 (vermelha - do manto da Virgem, 19-29 µm) – vermelhão, laca vermelha, branco de chumbo, ocres; C1 (preparação, <13 µm) - calcite</p>
 <p>S. Vicente e S. Sebastião (seguidor de Frei Carlos) - azul, manto de S. Vicente</p>	 <p>SV15</p> <p>100 µm</p> <p>C4 (verniz, 3 µm) C3 (branca, 19 µm) – branco de chumbo (?), azurite (?); C2 (branca, vestigial)? C1 (preparação, <101 µm) - calcite</p>	 <p>SV16</p> <p>100 µm</p> <p>C3 (verniz, 19 µm) C2 (azul, 16-28 µm) – azurite, branco de chumbo; C1 (castanha - do chão/ rochedos, 25 µm) - branco de chumbo, silicatos - ocre (?), calcite</p>

Tabela 9-V - análise comparativa: azul do manto/ veste da Virgem na obra atribuída à oficina de Frei Carlos e ao seu seguidor.

Peça/ atribuição	M.O./ estudo da técnica	
	Azul do manto/ veste da Virgem Zona de luz	Azul do manto/ veste da Virgem Zona de sombra
 <p><i>Anunciação</i> (datada 1523), Oficina de Frei Carlos</p>	 <p>AN7</p> <p>C4 - camada pictórica final (azul clara, 22 µm): branco de Pb, azurite; C3 - camada de modelação (rosa, 13 µm): branco de Pb, laca vermelha, carvão; C2 - imprimadura (branca, 5µm): branco Pb C1- preparação (<44 µm): calcite</p>	 <p>AN8</p> <p>C5 - camada pictórica final (azul escura, 18-24 µm): branco de Pb, azurite; C4 - camada de modelação (roxa, 12-16 µm): branco de Pb, laca vermelha, carvão; C3 - imprimadura (branca, 4µm): branco Pb C2 - desenho subjacente (meio fluído): tinta ferrogálica, carvão C1- preparação (<75 µm): calcite</p>
 <p><i>Casamento Místico de Santa Catarina</i>, Oficina de Frei Carlos</p>	 <p>CM17</p> <p>C4 - camada pictórica final (azul clara, 43 µm): branco de Pb, azurite; C3 - camada de modelação (rosa, 8 µm): branco de Pb, laca vermelha, carvão; C2 - imprimadura (branca, 7µm): branco Pb C1- preparação (<48 µm): calcite</p>	 <p>CM18</p> <p>C5 - camada pictórica final (azul escura, 32 µm): branco de Pb, azurite, vermelhão (vestigial); C4 - camada de modelação (roxa, 6 µm): branco de Pb, laca, carvão; C3 - imprimadura (branca, 6µm): branco Pb C2 - desenho subjacente (meio fluído): carvão C1- preparação (<50 µm): calcite</p>
 <p><i>Virgem com o Menino e um anjo</i>, seguidor de Frei Carlos</p>	 <p>VM5</p> <p>C3 - camada pictórica final (azul clara, 8-25 µm): azurite, branco de chumbo, ocre (vest.); C2 - imprimadura (branca, 6µm): branco Pb C1- preparação (<74 µm): calcite</p>	 <p>VM6</p> <p>C3- camada pictórica final (azul escuro, 14-32 µm): azurite, carvão vegetal, quartzo; C2 - sobreposição de motivos (vermelho do manto da Virgem, 19-29 µm): vermelhão, laca vermelha, branco de chumbo, ocres; C1- preparação (<13 µm): calcite</p>

Também a análise dos materiais orgânicos utilizados na representação de *S. Vicente* e *S. Sebastião* e na *Virgem com o Menino e um anjo* por Py-GC-MS viria a acentuar a “ideia” de seguidor, contribuindo como fator essencial de divergência ao revelar o recurso ao óleo de linhaça como aglutinante dos estratos preparatórios e de alguns estratos pictóricos analisados (ver na secção 5, as Figuras 5-15 e 5-16), em vez do óleo de noz ou óleo de papoila como parece ter sido prática corrente na oficina de Frei Carlos.

Por outro, parece também existir um uso discriminado dos aglutinantes nos estratos pictóricos, nomeadamente na construção dos tons azuis, onde, através da análise por Py-GC-MS, foi detetado o óleo de Noz como aglutinante (ver Figuras 9-5 e 9-6).

Através do estudo material e de técnica foi possível identificar fatores de proximidade e de divergência entre a obra atribuída à oficina de Frei Carlos e ao seu seguidor, sendo que as afinidades estilísticas, técnicas e materiais (sobretudo pela utilização de um pigmento pouco comum, designadamente a brocantite) evidenciam uma possível herança de conhecimentos decorrentes de um período de colaboração entre estes dois pintores em que, o *Tríptico do Calvário* constitui um testemunho deste contacto.

No entanto, as divergências verificadas nos dois painéis provenientes de *S. Vicente de Fora* relativamente à obra atribuída à oficina de Frei Carlos, como p.e. ao nível dos aglutinantes e pela adoção de soluções técnicas mais simplificadas, denotam processos técnicos próprios de um pintor/seguidor que, adaptando práticas de pintura /materiais resultantes do contacto direto com a obra do Mestre Frei Carlos, terá produzido já de forma individualizada os dois painéis supracitados.

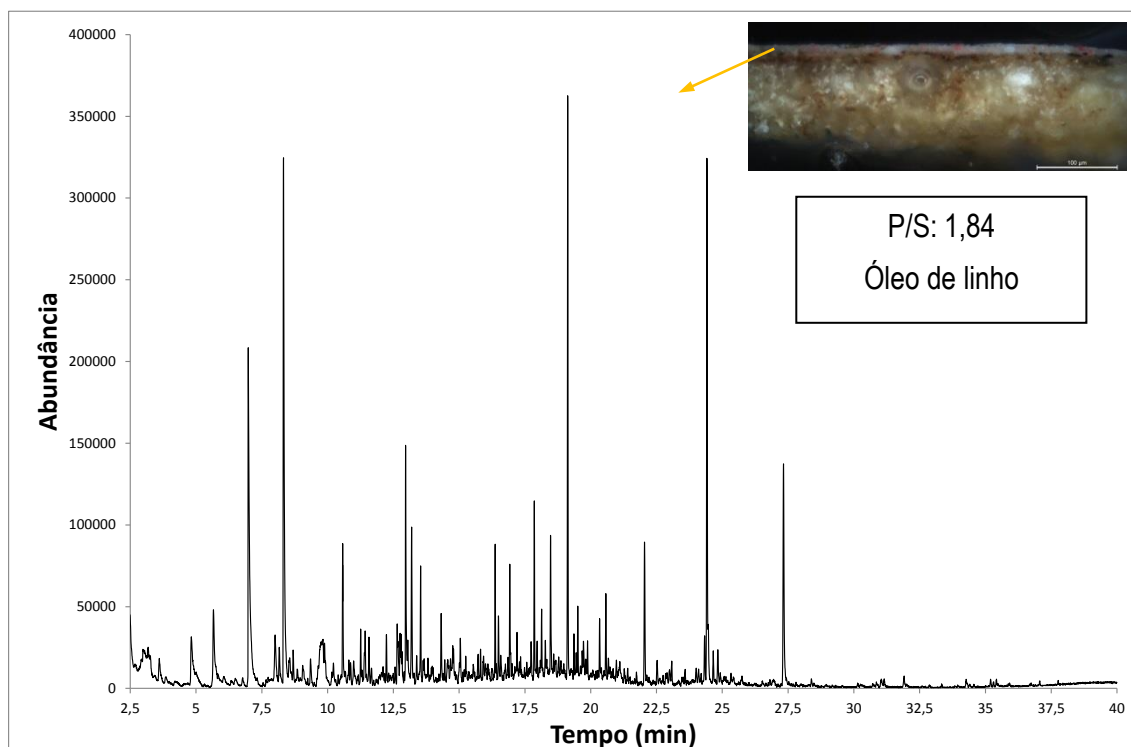


Figura 9-5 - Pirograma obtido na análise da camada pictórica de tonalidade da amostra VM10, recolhida numa zona de carnação (mistura pictórica: branco de chumbo e vermelhão), tendo sido detetado o de óleo de linho como aglutinante deste estrato.

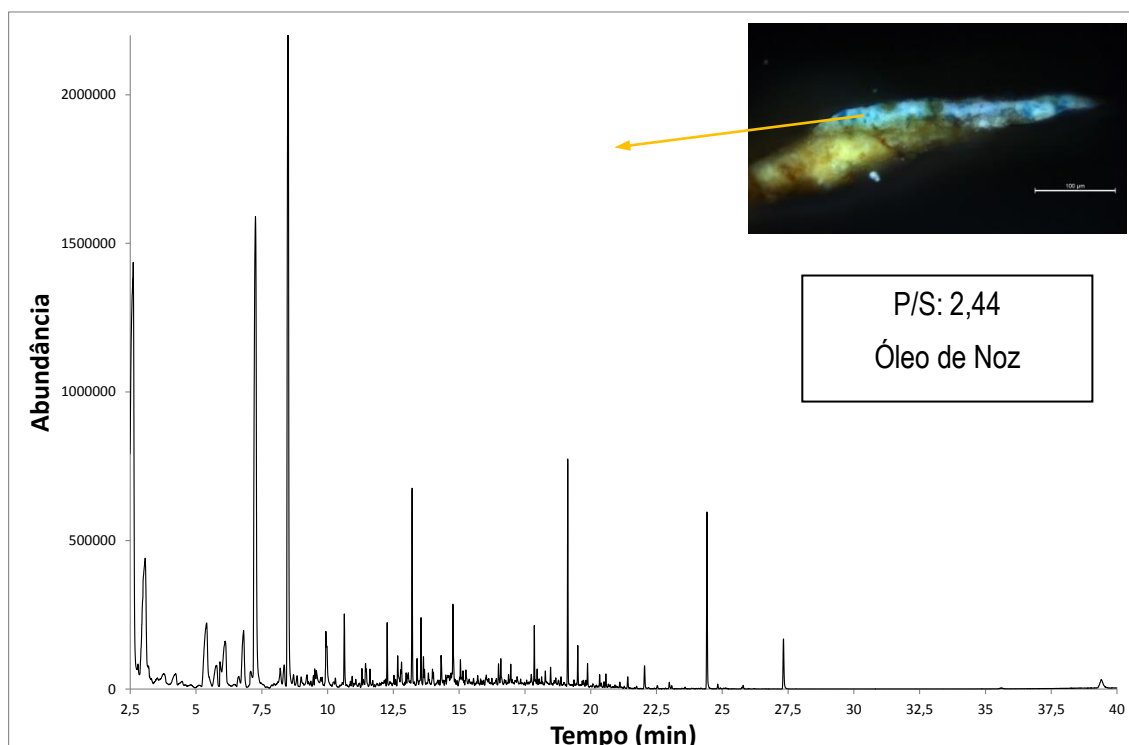


Figura 9-6 - Pirograma obtido na análise da camada pictórica de tonalidade da amostra VM1, recolhida na zona do céu (mistura pictórica: branco de chumbo e azurite), tendo sido detetado o de óleo de noz como aglutinante deste estrato.

9. 2 *Oficina de Frei Carlos VS Casamento Místico de Santa Catarina* da National Gallery de Londres

Fora do território Nacional, o acervo dado à Oficina de Frei Carlos inclui uma representação do *S. Vicente* (peça pertencente ao MET e que figurou na exposição com o mesmo tema no MNAA, em 2013, local onde atualmente se encontra em depósito) e um painel de pequeno formato com a representação do *Casamento Místico de Santa Catarina*, a qual integra a coleção da National Gallery de Londres (inv. NG5594). (Carvalho 2004)

Através da plataforma de acesso transnacional ARCHLAB (CHARISMA) foi possível desenvolver um projeto de investigação em parceria com o departamento científico da National Gallery de Londres, intitulado “MystiCa” (“The *Mystic Marriage of Saint Catherine*”), cujo objetivo se centrou no estudo comparativo entre o painel representando o *Casamento Místico de Santa Catarina* do Museu de Londres e a obra atribuída à oficina de Frei Carlos, envolvendo um estudo multidisciplinar e internacional na análise crítica autoral do referido painel.

O projeto MystiCa desenvolveu-se em duas fases distintas:

1ª fase - análise da obra atribuída à oficina de Frei Carlos, incidindo em particular num outro painel representando o mesmo tema (inv.: MNAA 54pint) e na outra predela representando as *Três Santas* (inv.: MNAA 174pint), ambas em depósito no ME, e que cuja investigação científica decorreu em território Nacional, em particular através da parceria Laboratório HERCULES- IMC-LJF. Já o estudo material e técnico do painel Londrino ficou ao encargo das investigadoras Marika Spring e Rachel Billinge, que efetuaram as análises técnicas e científicas no laboratório da National Gallery.

2ª fase - integração dos resultados obtidos por ambas as equipas e estudo técnico comparativo, a qual decorreu num período de 4 dias, no departamento científico da National Gallery. Esta colaboração permitiu estabelecer comparações entre o painel Londrino e a obra atribuída à Oficina de Frei Carlos, introduzindo novas perspetivas acerca da referida obra, e possibilitando inclusivamente estabelecer pontos de contacto entre as práticas e materiais de pintura aliadas ao Mestre Luso-Flamengo Frei Carlos e algumas obras atribuídas aos grandes Mestres Flamengos (no período compreendido entre a 2ª metade do Séc. XV e a 1ª do XVI).

Os resultados obtidos através deste projeto de investigação irão ser publicados, motivo pelo qual as imagens e gráficos apresentados nesta secção têm direitos de copyright reservados (National Gallery) e não poderão ser copiados nem editados (tendo sido cedidos pelas investigadoras da National Gallery exclusivamente para incorporar nesta dissertação).

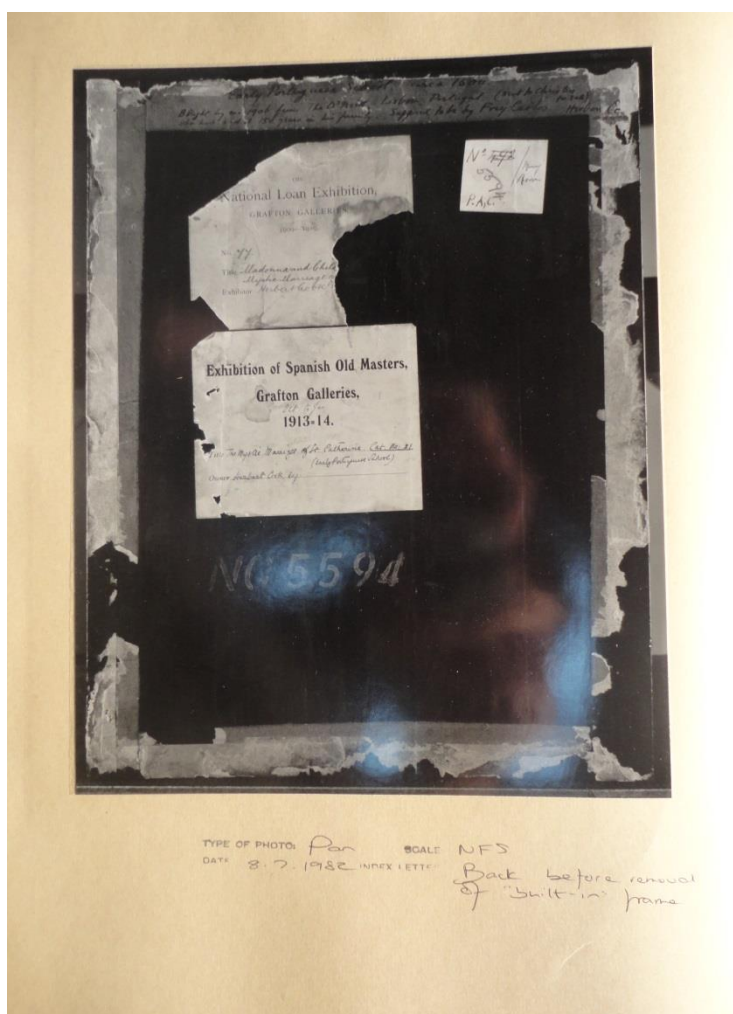
9.2.1 Comparações: Estudo técnico e material

O painel representando o *Casamento Místico de Santa Catarina* (Figura 9-7), atualmente pertencente à National Gallery (inv. NG5594), foi adquirido em Portugal no ano de 1906 tendo posteriormente integrado a coleção (Sir) Herbert Cook (Santos 1940) e apenas seria vendido à National Gallery no ano de 1945, data a partir da qual figurou na exposição de pintura internacional do referido Museu.



Figura 9-7 - Casamento Místico de Santa Catarina (33 X 26 cm), pintura a óleo sobre tábuas, inv. NG5594, National Gallery (Londres). CF⁵

Apesar deste painel se encontrar, na National Gallery, genericamente atribuído à escola Portuguesa de pintura Antiga (início do Século XVI), na história de arte portuguesa este tem sido tradicionalmente incluído no espólio dado a Frei Carlos (Santos 1940; Couto 1943; Couto 1955; Carvalho 2004). Uma das referências mais reveladoras diz respeito a uma nota publicada no ano de 1940 pelo historiador de arte Luís Reis Santos, referindo que “Além das obras mencionadas há ainda painéis de Frei Carlos em coleções particulares. De entre esses deve destacar-se o *Casamento místico de Santa Catarina*. Esta tábuca, que é das mais pequenas de Frei Carlos (33 X 26 cm), está atualmente na preciosa coleção de «Sir» Herbert Cook (Doughty House) em Richmond, próximo de Londres.”(Santos 1940).



A análise do processo de restauro do referido painel permitiu verificar a existência de uma nota escrita nos restos de fita adesiva colada sobre uma lâmina de madeira (intervenção antiga) unida ao verso do painel (Figura 9-8), provavelmente resultante do período que incorporou a coleção Cook, onde se pode ler “bought by me 1906 from the O’Neill. Lisbon. Portugal. (...) supposed to be by Frey Carlos. Herbert Co(...), referindo-se à compra do painel pelo próprio «Sir» Herbert Cook no ano de 1906.

Figura 9-8- Fotografia de documentação do Processo de restauro do painel representando o *Casamento Místico de Santa Catarina* (inv. NG5594, National Gallery, Londres), com imagem do verso do painel antes da intervenção da década de 1980.

No processo de restauro consta inclusivamente uma proposta de intervenção e o respetivo relatório de conservação e restauro (intervenção realizada por A. Reeve e D. Thomas durante julho de 1982 a fevereiro de 1983), descrevendo o tratamento do suporte do painel na remoção da lâmina de madeira não original (madeira da espécie *Dalbergia*, comumente designada Jacarandá, segundo consta no catálogo de 1970) deixando visível as duas tábuas verticais de madeira de carvalho utilizadas para a pintura. No entanto, nos espaços periféricos entre os bordos da pintura e o emoldramento continuam presentes as tiras de madeira de carvalho (não original), já descritas no catálogo de 1970.

Através de exame radiográfico foi possível verificar a ausência de meios de ensablagem ou malhetes, o que indicia que a união das duas tábuas deverá dever-se a um processo de colagem das mesmas através de junta viva, tal era comum na época e que também se pode assistir em alguns dos pequenos e médios formatos da oficina de Frei Carlos. Por outro lado, a largura das tábuas é um pouco inferior aos valores médios encontrados no restante acervo em análise (tábua I - aproximadamente 10 cm; tábua II - cerca de 16 cm).

No entanto, é na superfície pintada que as divergências se acentuam, sobretudo na matéria cromática, cujos tons “desmaiados” levam a crer que ou terá existido uma escolha/ produção de cariz acentuadamente monocromático ou que os materiais utilizados pelo artista terão sofrido algum tipo de alteração/ degradação química (ver Figura 9-7).

Embora também se possam assistir a características visuais monocromáticas no par representando o *S. Francisco recebendo os Estigmas* e no *Santo António e Menino*, as tonalidades dominantes diferem muito daquelas apresentadas no painel Londrino. Enquanto que nos dois painéis que constituem um par se verifica o domínio dos tons verdes e castanhos (tons luminosos), no painel representando o *Casamento Místico de Santa Catarina* da National Gallery, dominam tons os azuis e rosa (aqui tonalidades opacas).

Consultando a documentação técnica existente, designadamente a imagem do painel obtida através de reflectografia de infravermelhos (Osiris, NG) foi possível verificar inclusivamente divergências acentuadas ao nível do desenho subjacente. Verifica-se que no painel pertencente à NG o desenho é totalmente executado através de transposição recorrendo à técnica de estresido, onde os pontos são unidos originando linhas contínuas (a carvão) - ver Figura 9-9. É possível verificar na Figura 9-9, b) e c) que esta é técnica é inclusivamente estendida para a representação da paisagem, da arquitetura e das dobras das vestes, o que indica que a pintura terá sido executada a partir de um modelo pré-existente, transposto para o painel por esta via. Já nos painéis em território Nacional dados à Oficina Eborense, verifica-se o recurso à técnica de estresido exclusivamente para os brocados das vestes das Figuras (ver secção 6.1.1).

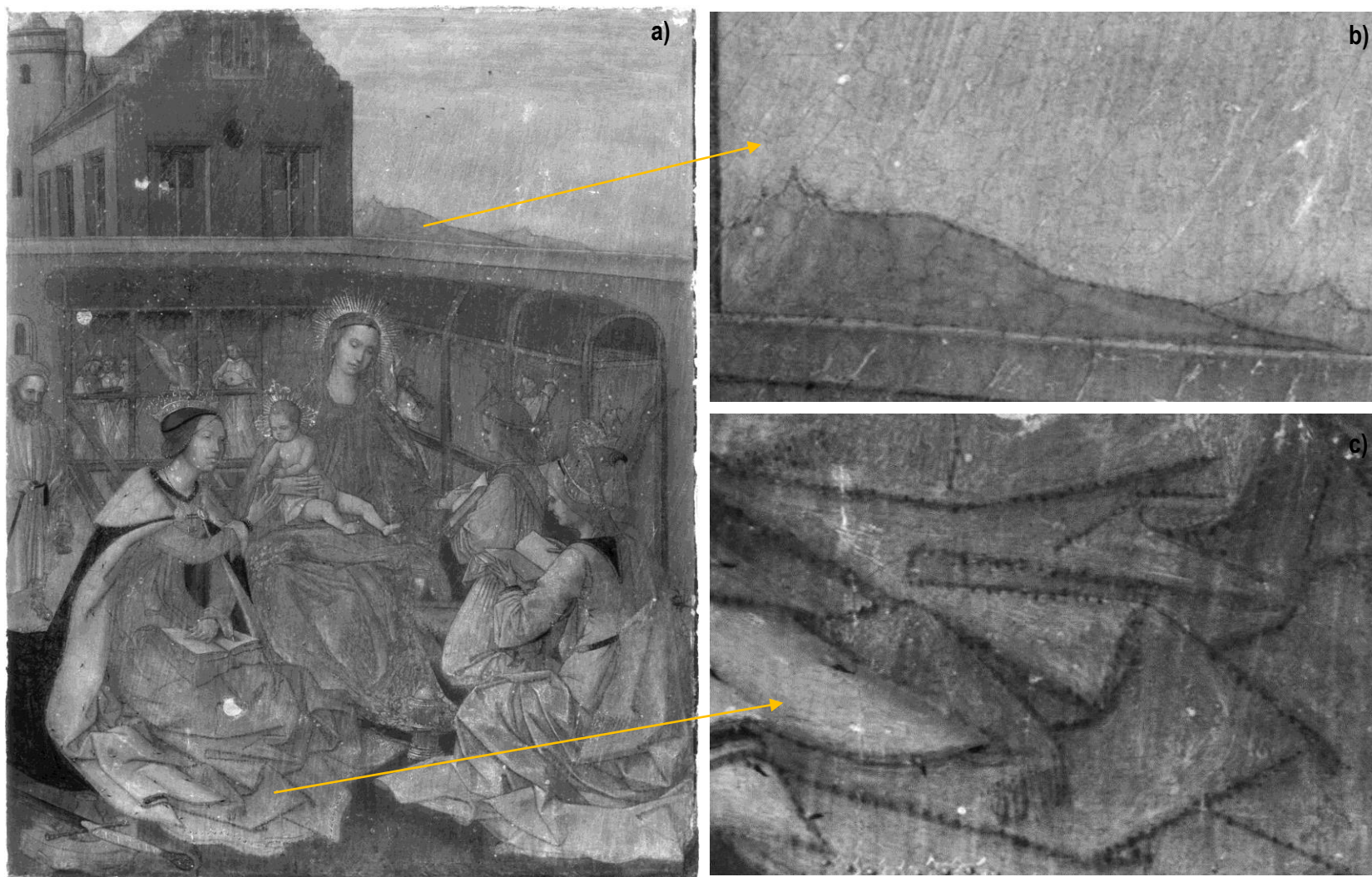


Figura 9-9 - Reflectografia de infravermelhos do painel representando o *Casamento Místico de Santa Catarina*, da National Gallery: **a)** imagem geral, **b)** pormenor do estresido na paisagem e **c)** pormenor do estresido no drapeado do Manto da Virgem. CF⁵

Também a análise do painel Londrino através da lupa estereoscópica (National Gallery) permitiu estabelecer alguns pontos de divergência relativamente ao restante conjunto, nomeadamente no que diz respeito à sequência de construção pictórica aliada ao estilo de execução técnica.

Na Figura 9-10 encontram-se ilustrados alguns pormenores das mãos das figuras principais nas representações do painel Londrino em comparação com algumas obras dadas a Frei Carlos pertencentes à coleção de pintura quinhentista do MNAA. Nos painéis do MNAA, é possível verificar alguns detalhes da execução artística sendo "... marcadamente característicos, em Frei Carlos, os límpidos toques de luz nas unhas..."(Carvalho 2013). Também as linhas de contorno, presentes nas carnações das figuras, em tom acastanhado, são uma constante na obra atribuída a esta oficina de pintura. Já no painel pertencente à National Gallery, são visíveis as marcas do pincel na finalização dos dedos das mãos do menino, não existindo desenho de contorno nem representação das unhas, revelando um processo técnico mais rápido e menos rigoroso. Também no rosto das figuras principais é possível verificar uma finalização mais rápida e com menos detalhe no painel Londrino, como constituem exemplo as macrofotografias ilustradas na Figura 9-11. Estas imagens permitem também assinalar diferenças relativamente à rede de estalados, o que poderá indiciar diferenças ao nível dos materiais utilizados na execução destas pinturas (pigmentos e aglutinantes). No caso das obras analisadas pertencentes aos museus nacionais, as obras apresentam uma rede de estalados mais apertada e menos profunda em comparação com o painel Londrino, no entanto, em ambos se verifica a direção preferencial dos estalados no sentido dos veios da madeira (Bucklow 1996; Bucklow 1997).

A representação da coroa de Santa Inês (Figura 9-12), surge, no painel Londrino, numa tinta de base de tom vermelho "tijolo", a qual é decorada com jóias, enfiadas de pérolas de cor branca, e linhas que definem motivos trabalhados também com cor branca e que são executadas em pinceladas simples, sem linhas de contorno e sem recurso a efeitos luminosos ou de sombra.

Já nas obras pertencentes aos museus nacionais, os motivos com efeitos dourados presentes p.e. nas coroas das Santas (ver exemplo na Figura 9-12), brocados dos mantos, capitéis das colunas, báculo pastoral e cruz processional, são obtidos geralmente através de uma camada espessa de tonalidade amarela, à base de branco de chumbo, $2 \text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb(OH)}_2$, e amarelo de estanho e chumbo (tipo I), Pb_2SnO_4 , e que confere relevo sob a forma de um "acabamento dourado", tal com descrito anteriormente na secção 8. Esta camada pictórica final, espessa, é aplicada sobre uma outra de tonalidade na gama dos laranjas, e que confere um tom quente de base através do qual se processa a transição luz-sombra de efeito dourado.

A análise micro-analítica (secção 8, Figura 8-3) da camada subjacente às decorações mencionadas, revelou que a tonalidade laranja/ castanha se deve à presença maioritária do ocre

vermelho e castanho, em mistura com o pigmento amarelo de estanho e chumbo (tipo I) e pequenas adições de branco de chumbo.

O pormenor da coroa da Santa Catarina ilustrado na Figura 9-12 revela também que esta é ornamentada com fiadas de pérolas, de tonalidades desde o cinzento claro ao cinzento-escuro, refletindo a transição de zona de luz para a sombra. Mesmo os pontos de reflexão do brilho das pérolas apresentam variações cromáticas, surgindo de cor branca nas zonas de luz e apresentando tonalidades cinzentas que gradualmente são escurecidas refletindo a transição das zonas de maior incidência luminosa luz para as zonas de sombra.

Já as douragens com folha/ pó de ouro encontram-se reservadas a pequenas áreas da pintura, designadamente aos resplendores das figuras representando a Virgem ou Cristo, como constitui exemplo a Figura 9-13 (painel representando a *Aparição de Cristo à Virgem*). Resultados similares foram obtidos na análise química elementar dos resplendores da Virgem e de Cristo nas representações da *Ascensão de Cristo*, *Ressurreição de Cristo* e *São Cristóvão*, verificando-se tipicamente a seguinte estratigrafia e composição²:

- folha de ouro (análise eds revelou uma percentagem atómica de Au compreendida entre 92 e 98%, podendo conter até cerca de 3% de Cu e/ou Ag);
- estrato de tonalidade laranja subjacente à folha de ouro, com espessura compreendida entre 5 e 36 μm , contendo na sua composição uma componente inorgânica à base de ocre (sobretudo ocre amarelo e castanho) e pequenas adições de branco de chumbo, dispersos numa matriz orgânica;
- por baixo deste estrato de tonalidade laranja surge um outro, de natureza orgânica e sem aparente adição de pigmentos, de espessura compreendida entre 4 e 12 μm ;
- camadas pictóricas (sobreposição da douragem com outros motivos/ áreas pintadas, revelando que este tipo de decoração terá sido realiza numa das etapas finais da produção artística, apresentando um carácter tipicamente de finalização).

Dada a proximidade com resultados obtidos em estudos anteriores (R. Billinge 1997) é verossímil considerar a hipótese de se tratar de douragem a mordente, onde, a presença de branco de chumbo na camada laranja subjacente à folha de ouro poderá atuar como agente secativo, num estrato enriquecido em aglutinante e contendo proporções significativas de ocre³. Também a camada orgânica, relativamente espessa (4-12 μm), subjacente ao estrato de

³ no entanto, neste tipo de técnica de douragem é ainda frequente a presença de outros pigmentos como a azurite, o vermelho de chumbo e o carvão, colocando-se a hipótese de se tratarem de excedentes de materiais de menor qualidade utilizados na pintura.

tonalidade laranja, poderá ser um indício desta técnica, pois, segundo Rachel Billinge (R. Billinge 1997) esta parece ser uma das características deste tipo de douragem⁴.

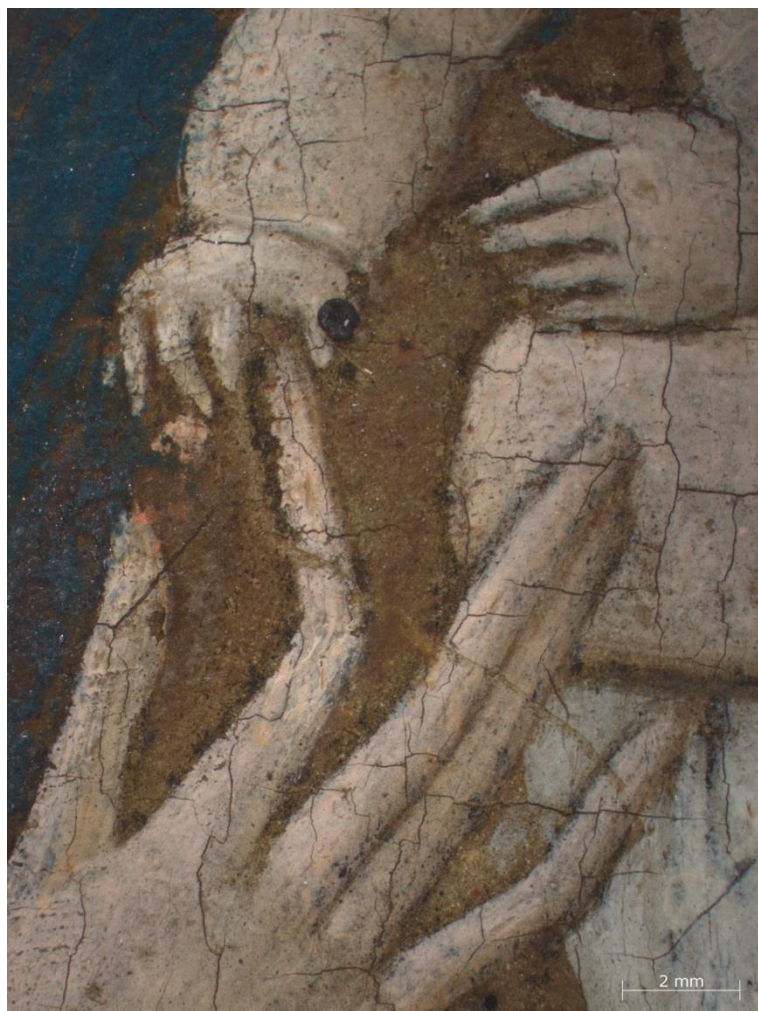
No painel Londrino, a douragem com folha metálica/ pó metálico parece estar também confinada ao mesmo tipo de motivos, surgindo exclusivamente nos resplendores da Virgem e do Menino. Embora não tenha sido possível identificar o tipo de douragem (douragem a água ou com mordente), a Figura 9-13 revela uma grande divergência relativamente à cor do mordente/ *bolus* (?), que aparece no painel Londrino num tom vermelho escuro, e aos procedimentos técnicos adotados, neste caso, menos rigorosos e detalhados.

A Figura 9-14 permite assinalar processos técnicos sequenciais distintos nas peças em análise, nomeadamente na análise comparativa entre o painel Londrino e as obras dadas a Frei Carlos pertencentes ao acervo nacional. Na peça pertencente à National Gallery verifica-se um pormenor do manto azul da Virgem, o qual se sobrepõe ao cabelo, revelando ter sido esta a ordem sequencial na execução técnica. Já na representação da Virgem no painel com a mesma temática do painel Londrino pode-se observar o oposto, sendo este um procedimento transversal às várias obras em análise pertencentes aos museus Nacionais, o que revela uma estrutura de trabalho consistente, mas diferente daquela observada no painel de Londres.

No painel pertencente à National Gallery verifica-se que as flores são executadas com pinceladas rápidas sob a forma de pequenos apontamentos coloridos em forma de “V” (ver Figura 9-15). Também as folhas apresentam processos mais simplificados do que aqueles que podemos assistir nas obras dadas à oficina Eborense em território nacional, apresentando a folhagem colorida com um verde-escuro a qual é, ora dividida ao centro por uma pincelada longitudinal ora dando um ligeiro efeito luminoso nas pontas, num tom verde mais claro e que se sobrepõe ao tom de base. Já nos outros painéis dados a Frei Carlos (como é exemplo o painel com a representação da *Virgem dos Figos*, cujo pormenor da vegetação é ilustrado também na Figura 9-15) - verifica-se uma construção tecnicamente mais elaborada, onde as zonas de luz/ pontos de luz são dados com tonalidades amarelas, sendo que é também esta tonalidade a utilizada para os contornos e nervuras das folhagens. Uma ligeira variação cromática (amarelo - laranja) é também dada em função da transição das zonas de luz para as zonas de sombra. Já as flores são cuidadosamente elaboradas, apresentando características morfológicas que permitem a associação à família e/ou género biológico que representam (no caso do painel ilustrado na Figura 9-15, pode-se facilmente constatar que se tratam de representações de flores pertencentes à família *Rosaceae*, género *Rosa L.*, comumente designadas de rosas).

⁴ Fica, no entanto, por confirmar a natureza da componente orgânica destes estratos (p.e. através de μ -FTIR imaging), a qual viria irrefutavelmente solucionar a hipótese colocada.

Casamento Místico de Santa Catarina, National Gallery

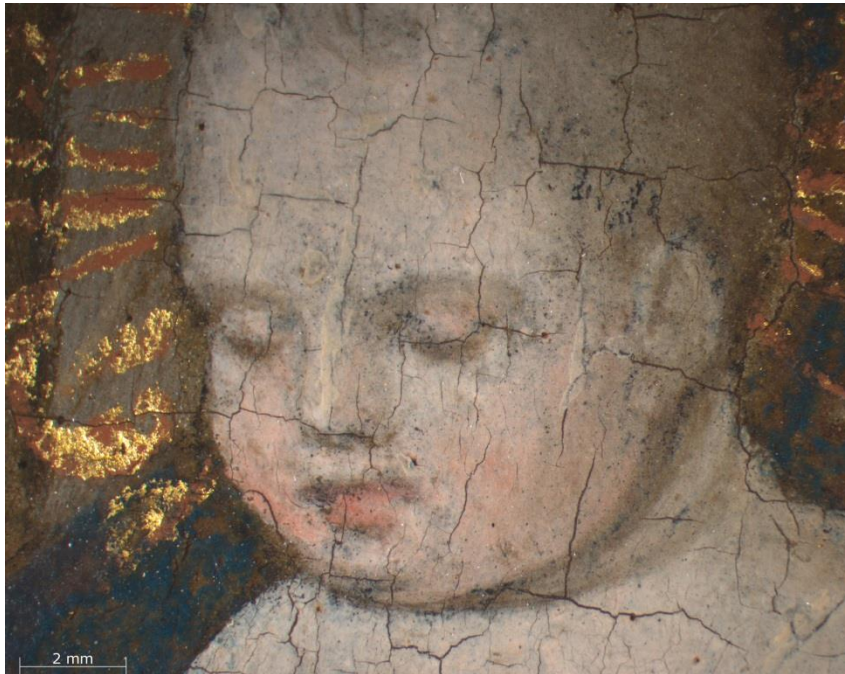


Oficina de Frei Carlos, MNAA



Figura 9-10 - Análise comparativa entre o painel representando o *Casamento Místico de Santa Catarina* da National Gallery de Londres e algumas obras pertencentes à coleção de pintura quinhentista do MNAA: pormenores das mãos das Figuras principais nas respetivas representações. CF^{5,1}

Casamento Místico de Santa Catarina, National Gallery



Virgem dos figos (com *Cristo abençoado* no verso), MNAA

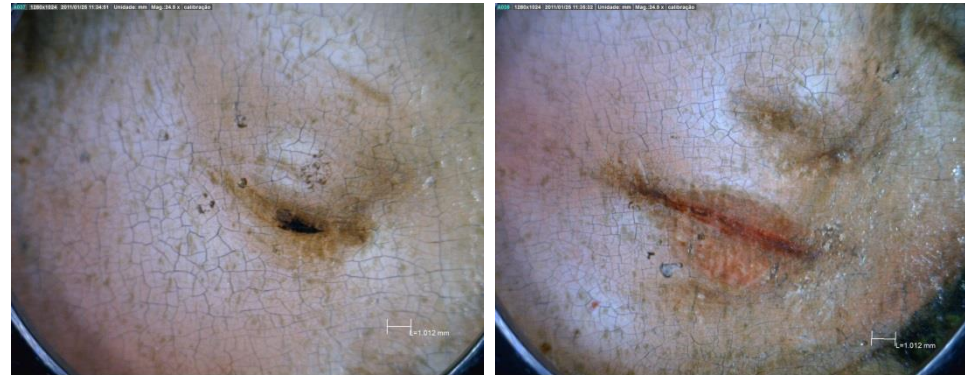


Figura 9-11 - Análise comparativa entre o painel representando o Casamento Místico de Santa Catarina da National Gallery de Londres e Londres e do painel representando a *Virgem dos figos* (com *Cristo abençoado* no verso) pertencente à coleção de pintura do MNAA. Macrofotografias revelando pormenores do rosto do Menino em ambas as representações e fotografia de pormenor do painel pertencente à coleção do MNAA. CF^{5,1}

Casamento Místico de Santa Catarina, National Gallery



Figura 9-12 - Análise comparativa entre os painéis representando o *Casamento Místico de Santa Catarina*, da National Gallery de Londres e da coleção de pintura do MNAA: pormenor da coroa de Santa Inês nas respetivas representações, através de macrofotografia e fotografia de pormenor, respetivamente. CF^{5,1}

Casamento Místico de Santa Catarina, MNAA



Análise estratigráfica:

- C5 - Verniz;
- C4 - amarela, 64-82μm;
- C3 - laranja, 8-21μm;
- C2 - branca, 27 μm;
- C1 - branca, < 15 μm (azul do céu)

Casamento Místico de Santa Catarina, National Gallery

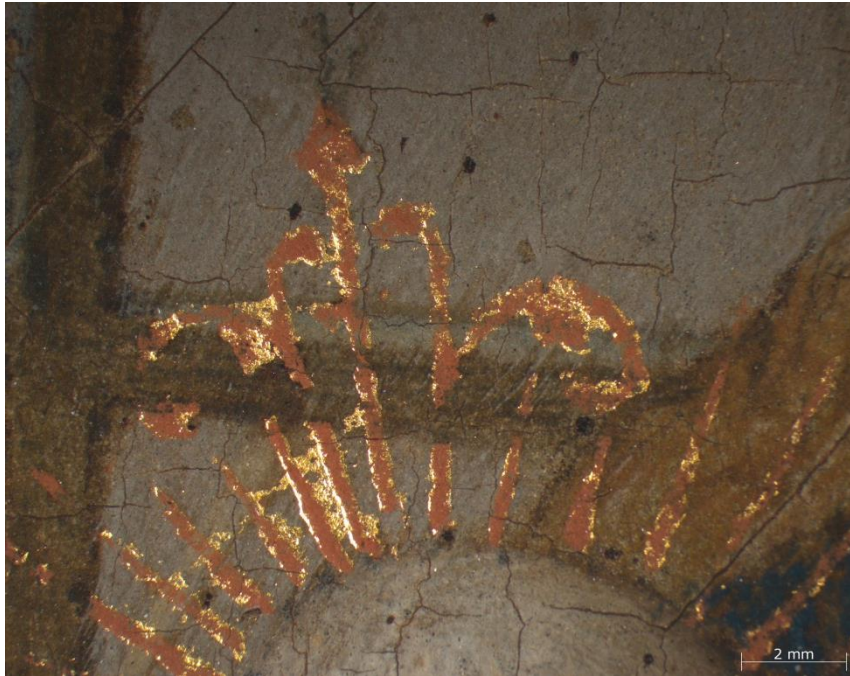
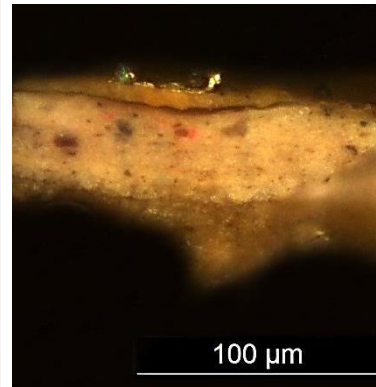
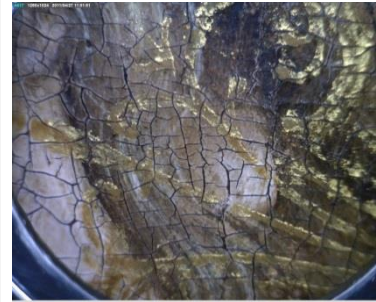


Figura 9-13 - Análise comparativa entre os painéis representando o *Casamento Místico de Santa Catarina* da National Gallery de Londres, e a *Aparição de Cristo à Virgem* da coleção de pintura do MNA: pormenores do resplendor do Menino e do resplendor de Cristo nas respetivas representações (macrofotografia e fotografia de pormenor). É ainda ilustrado um corte estratigráfico (e respetiva análise estratigráfica) correspondente ao resplendor de Cristo do painel datado de 1529 (oficina de Frei Carlos). CF^{5,1}

Aparição de Cristo à Virgem (datada 1529), MNA

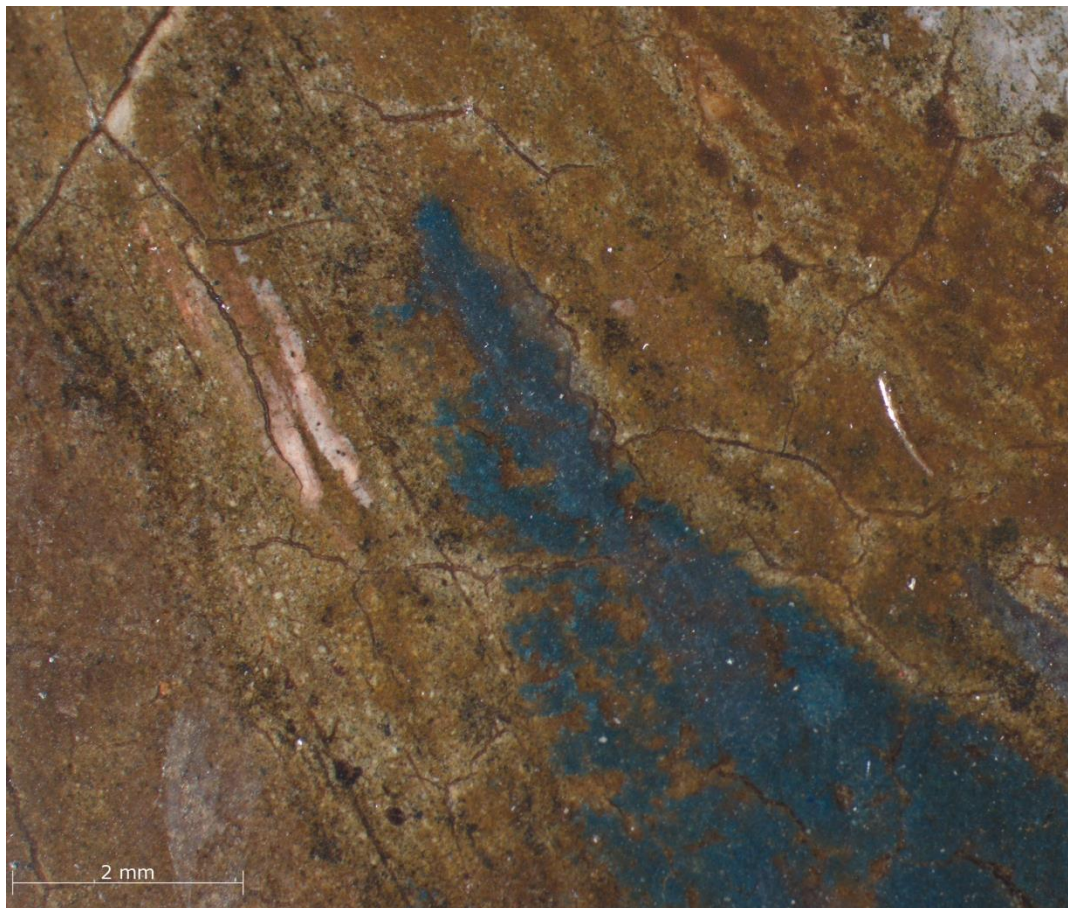


Análise estratigráfica:

- C7 - (dourado, 2 µm) - folha de ouro;
- C6 (laranja, 5 µm) – ocre, branco de chumbo
- C5 (orgânica, 4 µm)
- C4 (rosa clara, 11 µm)
- C3 (rosa clara, 12 µm)
- C2 (branca, 11 µm)
- C1 (preparação, <41 µm) - gesso



Casamento Místico de Santa Catarina, National Gallery



Casamento Místico de Santa Catarina, MNAA

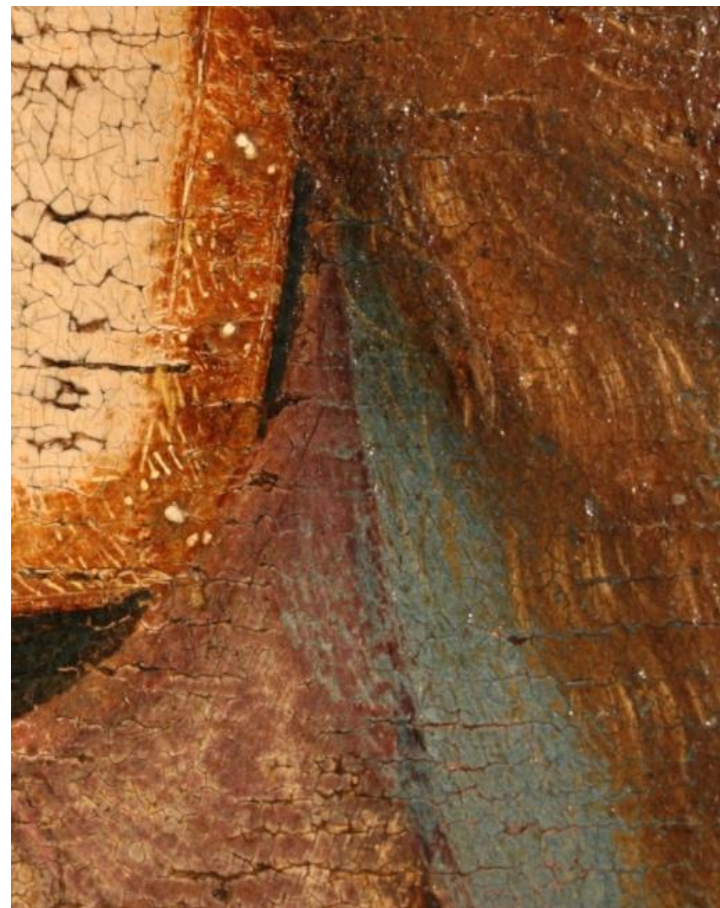


Figura 9-14 - Análise comparativa entre os painéis representando o *Casamento Místico de Santa Catarina*, da National Gallery de Londres e da coleção de pintura do MNAA: pormenor do manto azul e do cabelo da Virgem nas respetivas representações, através de macrofotografia e fotografia de pormenor, respetivamente. CF^{5,1}

Casamento Místico de Santa Catarina, National Gallery



Virgem dos figos (com *Cristo abençoado* no verso), MNAA

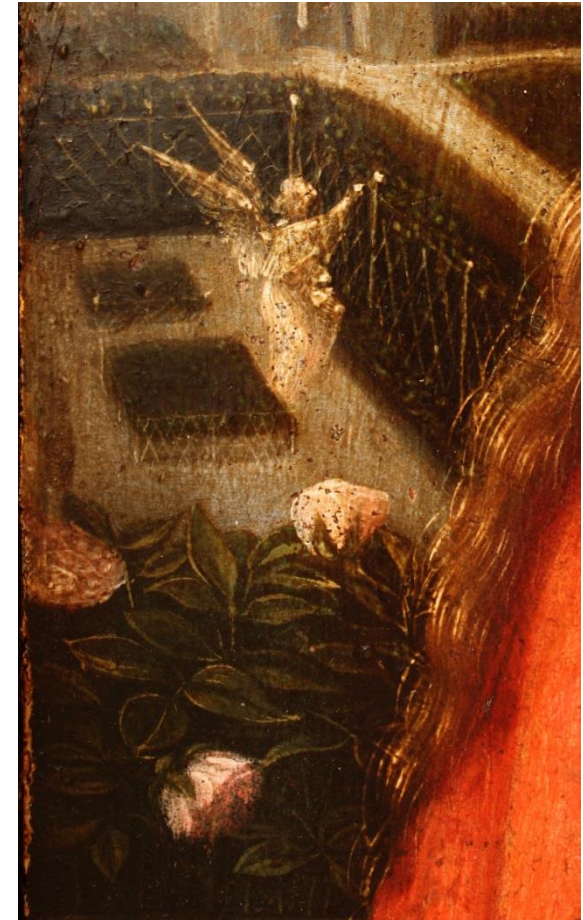


Figura 9-15 - Análise comparativa entre o painel representando o *Casamento Místico de Santa Catarina* da National Gallery de Londres e do painel representando a *Virgem dos figos* (com *Cristo abençoado* no verso) pertencente à coleção de pintura do MNAA: pormenores da vegetação em ambas as representações, através de macrofotografia e fotografia de pormenor, respetivamente. CF^{5,1}

Através da observação direta e à lupa estereoscópica da peça representando o *Casamento Místico de Santa Catarina* pertencente à coleção de pintura da National Gallery foi possível constatar a presença, em zonas de lacuna ou de desgaste da camada cromática, de uma camada de tonalidade acastanhada, subjacente às camadas cromáticas e aparentemente aplicada em toda a extensão da área da pintura, a qual poderá corresponder à imprimatura ou à preparação.

Duas micro-amostras recolhidas em zona de lacuna cromática ou de *craquelé* profundo, viabilizaram a análise da estratigrafia das mesmas e a caracterização química dos materiais constituintes.

Uma destas amostras foi recolhida na zona da vegetação, sendo que da observação ao microscópio ótico do respetivo corte estratigráfico foi possível concluir que a camada de tonalidade acastanhada atrás mencionada corresponde à imprimatura (Figura 9-16). Este estrato, aplicado sobre a preparação à base de gesso, apresenta uma espessura de cerca de 150 μm . A caracterização material consistiu na análise química elementar através de SEM-EDS (Figura 9-16), onde as análises pontuais às diferentes partículas de pigmento presentes no estrato, tendo como referência a M.O., permitiram verificar uma mistura de branco de chumbo, partículas de granulometria grosseira de carvão (possivelmente carvão vegetal), ocres (amarelo, vermelho e castanho) e um pigmento verde à base de cobre (translúcido, possivelmente o verdigris).

A análise do painel Londrino à vista desarmada e à lupa permitiu verificar que sobre esta camada espessa de imprimatura é executado o desenho subjacente, este também, frequentemente visível à vista desarmada, sobretudo em zona de tonalidade clara onde predomina o branco de chumbo e a formação de sabões de chumbo por reação com o aglutinante oleoso altera as propriedades químicas e físicas do composto inicial, tornando estas áreas mais translúcidas e portanto com menor poder de cobertura⁵ (ver secção 8).

Já nas obras analisadas em território Português, verifica-se que a imprimatura, quando existente, é aplicada sob a forma de uma fina camada (geralmente compreendida entre 2 e 15 μm) à base de branco de chumbo (podendo conter, no entanto, pequenas porções de outros pigmentos) (ver secção 7). Outra característica de divergência relevante diz respeito à sequência de construção da pintura, sendo a tipologia imprimadura sobre desenho subjacente, uma característica constante na oficina de Frei Carlos.

⁵ Por outro lado, dada a frequente visibilidade do desenho subjacente através da superfície cromática, deverá considerar-se que este terá que ter sido executado sobre a imprimatura, pois se o oposto sucedesse, a camada espessa de imprimatura dificilmente deixaria o desenho subjacente tão visível à vista desarmada.

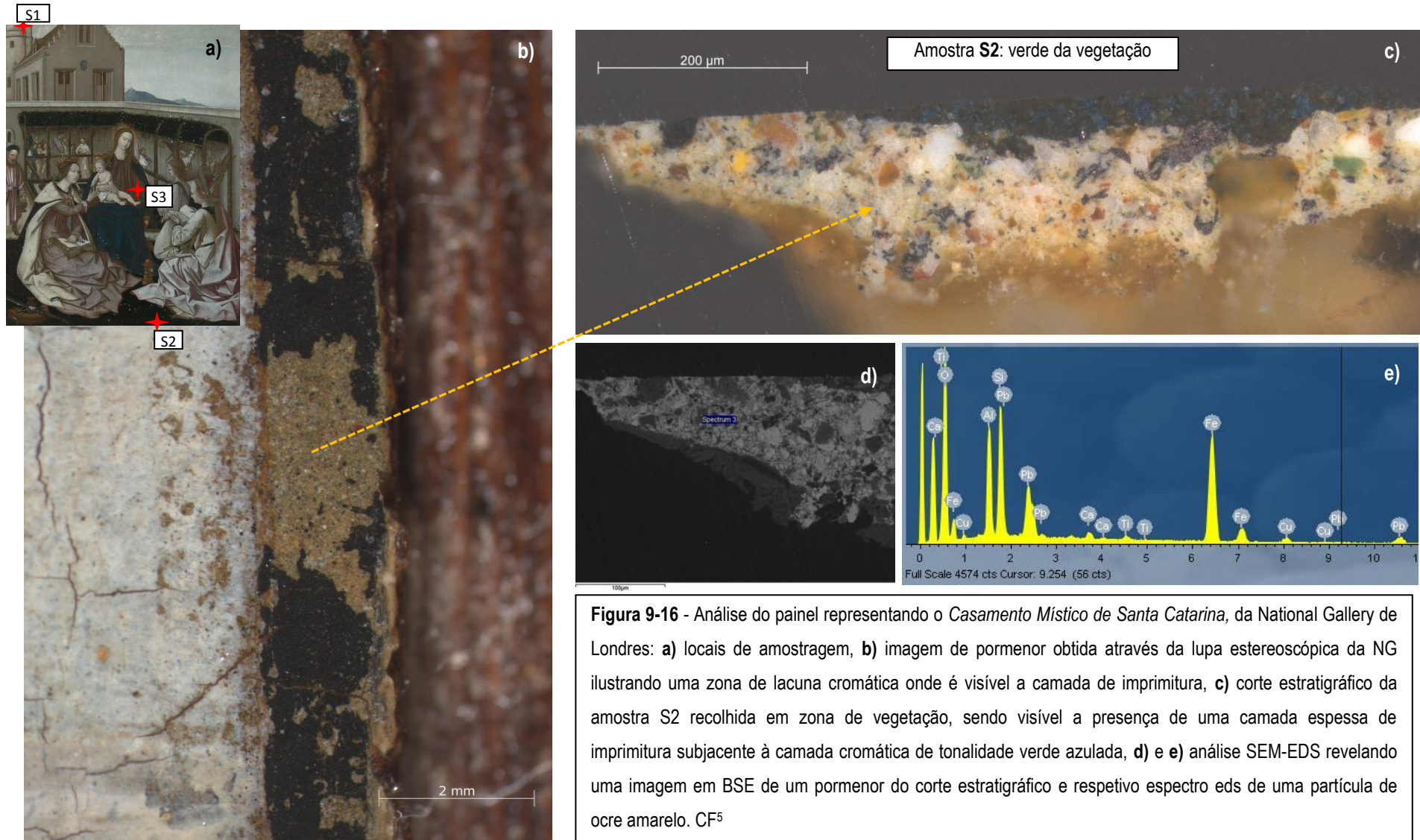


Figura 9-16 - Análise do painel representando o *Casamento Místico de Santa Catarina*, da National Gallery de Londres: **a)** locais de amostragem, **b)** imagem de pormenor obtida através da lupa estereoscópica da NG ilustrando uma zona de lacuna cromática onde é visível a camada de imprimatura, **c)** corte estratigráfico da amostra S2 recolhida em zona de vegetação, sendo visível a presença de uma camada espessa de imprimatura subjacente à camada cromática de tonalidade verde azulada, **d)** e **e)** análise SEM-EDS revelando uma imagem em BSE de um pormenor do corte estratigráfico e respetivo espectro eds de uma partícula de ocre amarelo. CF⁵

A análise combinada através de M.O. e SEM-EDS da amostra recolhida em zona de vegetação (amostra S2 - **Figura 9-16**) permitiu ainda verificar que a tonalidade verde foi obtida através de uma mistura pictórica enriquecida em partículas de tonalidade azul à base de carbonato de cobre (provavelmente azurite) com pequenas adições de laca amarela (em substrato de carbonato de cálcio).

Em algumas das zonas de vegetação (relvado e folhas), parece existir uma fina camada de um verde translúcido (possivelmente verdigris) e que se sobrepõe ao estrato pictórico supracitado.

Já o verde do manto do anjo (à direita) parece corresponder a uma mistura de pigmento amarelo com terra verde ou com verdigris sendo que, em algumas zonas foi possível verificar que o pigmento amarelo apresenta características óticas/ morfológicas comuns ao ocre amarelo. Algumas partículas de um pigmento verde parecem também incorporar a mistura pictórica utilizada na arquitetura.

Já nas obras dadas a Frei Carlos e à sua oficina de pintura pertencentes ao acervo nacional, verifica-se que nas áreas de tonalidade verde da vegetação, paisagem e nos mosaicos são utilizadas frequentemente misturas pictóricas à base de brocantite/ antlerite (Valadas, Freire et al. 2014), branco de chumbo, e amarelo de estanho e chumbo, podendo conter, por vezes, pequenas adições de ocre vermelho e de azurite. Já nas vestes da Figuras é comum a aplicação final de um *glacis* verde à base de verdigris/ resinato de cobre sobre um estrato de tonalidade branca ou amarela.

Tal como referido anteriormente, a pintura atribuída a Frei Carlos pertencente ao espólio da National Gallery, apresenta tonalidades monocromáticas sendo a hipótese mais viável a presença de pigmentos que sofrem alteração química (descoloração) originando alteração da cor original. Este fenómeno químico é mais evidente: na veste da Virgem, de tonalidade castanha avermelhada mas que geralmente é representada com coloração violeta / azul; no manto de Maria Madalena (à direita) e na veste de Santa Catarina (à esquerda), que aqui, de forma pouco usual, apresentam uma tonalidade cromática rosa clara. Estas situações evidenciam uma possível presença do pigmento azul esmalte, que encontrando-se em mistura pictórica poderia conferir tonalidades na gama do violeta-azul às vestes/ mantos das figuras principais, tal como era frequente nas representações das Santas na pintura renascentista.

O exame deste pequeno formato à lupa estereoscópica acentuou esta hipótese, revelando p.e. que o azul do céu, exibindo uma coloração acinzentada, consiste numa mistura de pigmento branco com partículas de tonalidade azul, algumas com características morfológicas similares à azurite e outras de natureza vítrea e de tonalidade azul mais clara, fazendo antever uma possível utilização do pigmento azul esmalte, cujos processos químicos de degradação têm sido alvo

frequente de investigação científica (Mühlethaler and Thissen 1969; Plesters 1969; Giovanoli and Mühlethaler 1970; Thissen 1993; Boon, Keune et al. 2001; Burnstock, Jones et al. 2002; Spring, Higgitt et al. 2005; Santopadre and Verità 2006; Barilaro, Crupi et al. 2008; Robinet, Spring et al. 2011; Valadas, Candeias et al. 2011).

Estas hipóteses foram confirmadas através da análise SEM-EDS de uma amostra recolhida nesta região (amostra S1 - Figura 9-17), revelando a aplicação de um estrato pictórico sobre a imprimitura onde partículas siliciosas degradadas surgem em mistura com branco de chumbo e azurite. Sobre este estrato pictórico é ainda aplicado um outro, num tom azul “pálido”, resultante da mistura do esmalte degradado com branco de chumbo, conferindo a tonalidade acinzentada observada na análise da pintura à vista desarmada.

Assim, correlacionando os resultados analíticos supracitados com a análise da obra à lupa estereoscópica, foi possível associar a presença de partículas vítreas aos motivos/ áreas que aparentemente sofreram alteração de cor e concluir que a utilização do pigmento azul esmalte, que sofreu alteração química originando a descoloração, terá sido o responsável pela aparência monocromática da pintura.

A deteção exclusiva do pigmento azul esmalte no painel Londrino constitui, assim, mais um fator de diferenciação relativamente à obra atribuída a Frei Carlos e à sua oficina de pintura pertencente ao espólio nacional, onde a ausência deste mineral em vinte e três obras analisadas permitiu concluir que este não integra a paleta do Mestre-pintor Frei Carlos.

Já um outro pigmento azul de cobre, a azurite, integra a paleta utilizada em todas as obras analisadas, a qual é aplicada sobretudo em mistura com o branco de chumbo para colorir as áreas montanhosas e os mantos e vestes das figuras de tonalidade azul.

Apesar deste mineral surgir transversalmente nas várias obras analisadas nos motivos supracitados, os exames analíticos realizados permitiram assinalar algumas diferenças relacionadas com o seu emprego em misturas pictóricas e na sequência da construção pictural.

Nas obras pertencentes ao acervo nacional, verificou-se que a azurite é utilizada nos motivos vegetalistas conforme referido anteriormente, nas áreas de tonalidade azul em mistura com o branco de chumbo e por vezes com pequenas adições de laca vermelha. É também esta mistura, que em diferentes proporções de azurite, branco de chumbo, laca vermelha (e por vezes pequenas adições de carvão e de vermelhão) confere as tonalidades violetas e castanhas aos mantos/ vestes das Figuras na maioria das obras analisadas (ver secção 8).

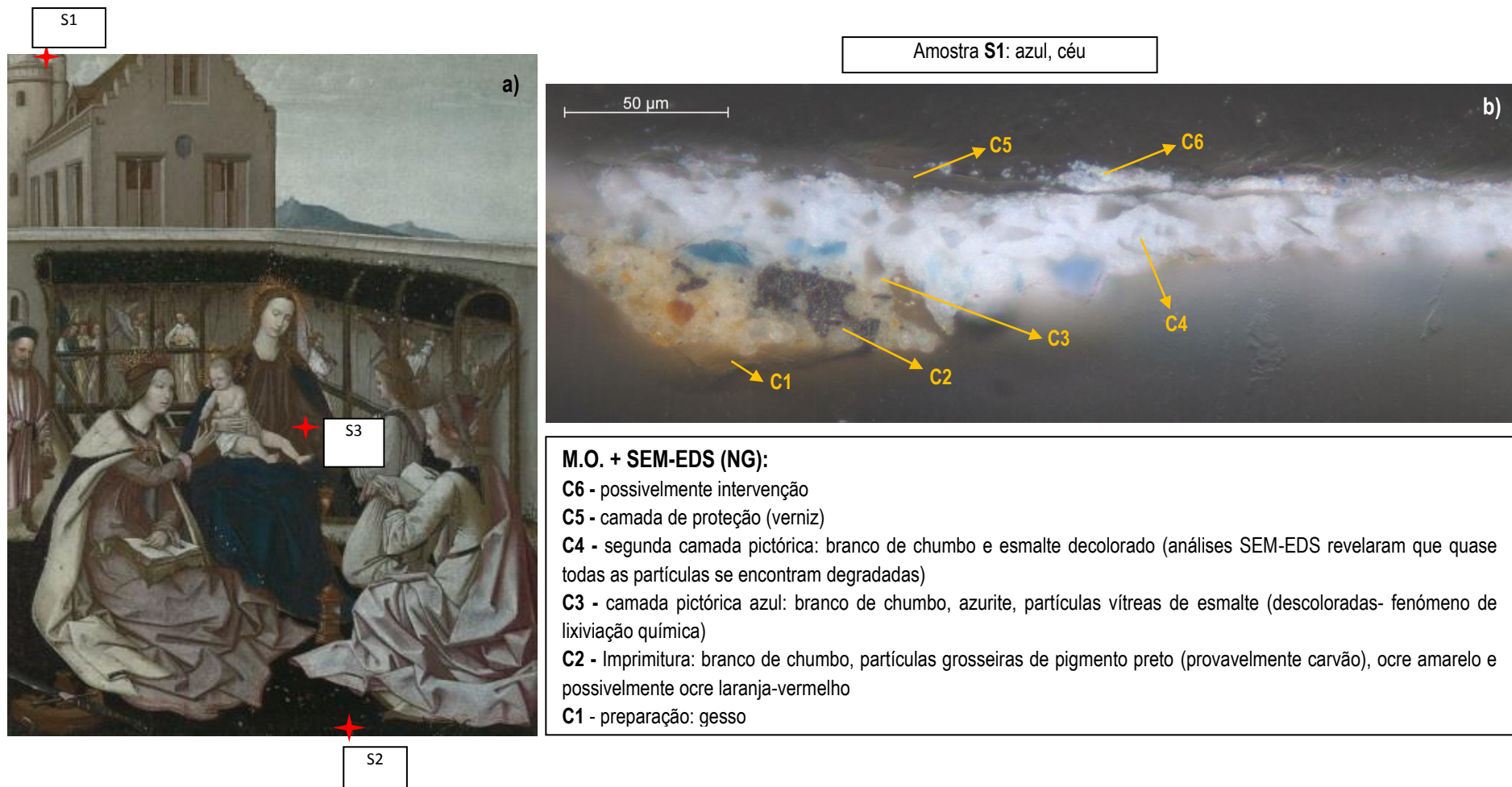


Figura 9-17 - Análise do painel representando o *Casamento Místico de Santa Catarina*, da National Gallery de Londres: **a)** locais de amostragem, **b)** corte estratigráfico da amostra S1 recolhida numa zona do céu, e **c)** descrição da análise estratigráfica (M.O.) e dos resultados obtidos através de SEM-EDS. CF⁵

Verificou-se inclusivamente que é frequente a existência de uma a duas camadas intermédias de pré-modelação da cor, conforme demonstrado na secção 8 (ver como exemplo a tabela 8-VI na página 287).

Em algumas das obras analisadas foi ainda possível verificar o recurso a um dos pigmentos mais caros da história, o azul Ultramarino, aplicado sob a forma de *glacis* final nos mantos das figuras principais, segundo a tradição da técnica Flamenga (*glacis* à base de azul Ultramarino aplicado sobre um outro também de tonalidade azul, à base de azurite e branco de chumbo).

Por outro lado, embora o azul Ultramarino não tenha sido detetado no painel da NG, há que ter em consideração que este dado, por si só, não constitui critério de distinção uma vez que a maioria das obras dadas a Frei Carlos, para além do desgaste do tempo (lembrando que se tratam de pinturas com mais de quinhentos anos), terão sido submetidas a diversos processos de intervenção, onde, finas velaturas, poderão ter sido facilmente eliminadas/removidas. Também neste painel, para além do uso exclusivo do pigmento azul esmalte verifica-se uma diferente utilização da azurite. A análise técnica e material deste painel permitiu concluir que o esmalte é o pigmento azul dominante na paleta do artista, verificando-se p.e. que nas vestes/mantos das Santas a azurite é substituída pelo azul esmalte, sendo exceção o azul do manto da Virgem (à base de azurite com pequenas adições de branco de chumbo). Assim, considerando o fenómeno de degradação do pigmento azul esmalte, as vestes de Maria Madalena e Santa Catarina apresentariam inicialmente tonalidades entre o azul- violeta e castanho, obtidas assim, em misturas pictóricas diferentes (esmalte, branco de chumbo e laca vermelha) daquelas detetadas na oficina de Frei Carlos.

Neste painel, verificou-se inclusivamente que a laca vermelha parece ser o pigmento vermelho dominante da paleta do artista, encontrando-se presente p.e. no manto de S. José, em mistura com o pigmento branco de chumbo; no toucado vermelho de Maria Madalena; e em mistura com os pigmentos azul esmalte e branco de chumbo em alguns motivos que atualmente apresentam tonalidades rosa/ vermelha acastanhada como resultado de alteração cromática devido à degradação do pigmento azul (mantos e vestes das Figuras principais, conforme descrito anteriormente).

Já nas pinturas pertencentes ao acervo Nacional, a laca vermelha encontra-se reservada sobretudo aos mantos das Figuras principais de tonalidade vermelha (ex. painéis representando o *Casamento Místico de Santa Catarina* e as *Três Santas*, a *Natividade*, a *Ressurreição*, a *Virgem dos Figos*), aplicada sob a forma de *glacis* final, que se sobrepõe a uma ou duas camadas vermelhas à base de vermelhão em mistura com pequenas adições de branco de chumbo e por vezes com pequenas porções de laca vermelha. Os pigmentos vermelhos que

integram a paleta do Mestre-Pintor Frei Carlos, designadamente o vermelhão, a laca vermelha e o ocre vermelho são também frequentemente detetados em áreas de tonalidade amarela/laranja, castanha, nas carnações e inclusivamente nas tonalidades azuis- violetas dos mantos das Figuras principais, conforme descrito na secção 8.

Para além das diferenças ao nível dos materiais e na forma como estes são aplicados, são ainda evidentes acentuadas discrepâncias ao nível das técnicas produção artística, tal como mencionado anteriormente na análise das obras à vista desarmada e à lupa estereoscópica. Foi, assim, possível concluir que, em comparação com a análise das obras dadas a Frei Carlos e à sua Oficina de pintura em território Nacional, o painel Londrino apresenta acentuadas divergências na execução técnica da pintura, sendo de destacar:

- o estilo e técnica na execução do desenho subjacente (desenho integralmente transposto para o painel através da técnica de estresido, ver Figura 9-9);
- a sequência técnica na construção da pintura (tipologia desenho subjacente sobre a imprimatura, a qual apresenta características materiais e estruturais muito diferentes do restante conjunto);
- a paleta cromática e a sua utilização (os resultados obtidos apontam significativas discrepâncias nos materiais utilizados e na forma como estes são utilizados nas misturas pictóricas e nos motivos/ áreas em que são aplicadas as misturas);
- os pormenores de finalização menos elaborados e elementos decorativos mais simplificados, numa técnica de execução mais rápida e direta, sendo frequentemente visíveis as marcas deixadas pelo pincel, conforme exemplificado nas Figuras 9-10 e 9-15;
- transição luz/ sombra mais direta e rápida, sem evidente recurso a meios-tons e sem cuidados de elaboração técnica de finalização (ex. Figura 9-15);
- que neste painel são apresentadas soluções técnicas mais simplificadas, sendo o mais comum a aplicação direta da cor final sobre a imprimatura (bem visível nas zonas de lacuna ou de desgaste da camada cromática) ou sobre uma camada intermédia (ex. amostra S1, recolhida em zona do céu) a qual, por sua vez, parece corresponder mais frequentemente à sobreposição de motivos⁶ (ver exemplos das Figura 9-14 e 9-15).

Assim, dadas as discrepâncias técnicas e materiais do painel Londrino com a obra atribuída à Oficina de Frei Carlos, **é verossímil refutar a hipótese de uma autoria comum.**

⁶ A R.I. permitiu verificar a ausência de áreas de reserva ao nível do desenho subjacente. A análise do painel à lupa estereoscópica permitiu confirmar uma frequente a sobreposição de motivos com demonstrado nesta secção.

9.3 Considerações finais sobre o estudo comparativo

O estudo material e técnico da obra atribuída à Oficina de Frei Carlos permitiu um conhecimento mais aprofundado acerca dos materiais e das práticas de pintura, permitindo estabelecer pontos de contacto e/ou divergência com outras obras apontadas de autoria comum.

É o caso de dois painéis provenientes de S. Vicente de Fora, atribuídos, até há bem pouco tempo, à oficina de Frei Carlos. No decurso desta investigação e como resultado de uma colaboração multidisciplinar integrada no projeto ONFINARTS (Caetano 2011; Candeias 2011; Carvalho 2011), o historiador de arte Alberto Seabra viria, com base na análise do desenho subjacente, a acentuar as características de divergência destes dois painéis, já indiciadas por João Couto (Couto 1943), atribuindo-os a um seguidor de Frei Carlos (Carvalho 2013).

O estudo técnico e material da obra atribuída à oficina de Frei Carlos introduz um conhecimento mais aprofundado acerca das práticas de pintura. O conhecimento dos materiais que eram utilizados e a forma como estes eram aplicados constituem elementos integradores característicos da expressão artística. Assim, o estudo técnico e material, ao introduzir/ reforçar o conhecimento de elementos associados à personalidade artística, permitiu assinalar pontos de contacto e de divergência entre diversas obras, constituindo testemunho desta examinação os dois painéis provenientes de S. Vicente de Fora.

As maiores divergências apontadas nesta dissertação dizem respeito à natureza e estrutura dos suportes, à técnica de construção pictórica e no tipo de aglutinantes utilizados para os estratos de preparação e para aglutinar os pigmentos nos estratos de cor.

A caracterização material das camadas pictóricas revelou-se de especial importância pelo facto de corroborar a “ideia” de um seguidor do Mestre Frei Carlos ao revelar o uso de similar paleta, incluindo o recurso a um pigmento pouco usual – a brocantite (Valadas, Freire et al. 2014) – e, de algumas características de construção pictórica correntes na oficina de Frei Carlos, no entanto, expressas numa técnica mais direta, sem recurso a camadas intermédias de modelação ou pré-modelação da cor.

Também a análise dos ligantes utilizados nas representações de *S. Vicente e S. Sebastião* e na *Virgem com o Menino e um anjo* através de Py-GC-MS viria a acentuar o carácter de divergência destes dois painéis relativamente ao restante acervo em análise. Esta técnica cromatográfica viria assim a revelar o recurso ao óleo de linhaça, inclusive como aglutinante dos estratos preparatórios, em vez do óleo de noz ou óleo de papoila como parece ter sido prática corrente na oficina de Frei Carlos.

O exame técnico e material dos dois painéis provenientes de S. Vicente de Fora viria a reforçar o carácter de proximidade deste pintor com a obra atribuída à oficina de Frei Carlos, sendo que o contacto com a obra de produzida em âmbito oficial parece ser a justificação das afinidades técnicas e estilísticas verificadas nestes painéis, denotando uma possível herança de conhecimentos. O *Triptico do Calvário* parece ser aqui o elemento integrador desta hipótese, constituindo testemunho da colaboração deste seguidor com o Mestre Frei Carlos, essencialmente na execução de cenas secundárias. No entanto, este seguidor terá produzido de forma já individualizada os dois painéis provenientes de S. Vicente de Fora, adaptando práticas de pintura e materiais resultantes de um contacto direto com a obra de Frei Carlos.

O estudo comparativo entre a obra atribuída à oficina de Frei Carlos e o painel representando o *Casamento Místico de Santa Catarina* pertencente à coleção de pintura da National Gallery de Londres introduziu uma revisão crítica autoral do painel londrino.

Este estudo comparativo, resultante de uma colaboração com as investigadoras Marika Spring e Rachel Billinge da National Gallery que realizaram o estudo técnico e material do referido painel, viria a revelar acentuadas divergências entre o painel londrino e aquelas que são consideradas as características técnicas do Mestre-Pintor Frei Carlos.

As discrepâncias verificadas estão especificamente relacionadas com:

- a aparência monocromática do painel pertencente à NG, relacionada com fenómenos de degradação dos materiais utilizados (p.e. descoloração do esmalte e da laca), em extensas áreas da pintura;
- diferenças técnicas e estilísticas, reveladas com recurso a fotografias de pormenor e microfotografias, verificando-se p.e. no painel de Londres, uma execução técnica mais direta, com menor recurso à modelação da cor para efeitos de transição luz, meios-tons e sombra;
- diferenças ao nível da execução técnica do desenho subjacente, verificando-se p.e. que no painel londrino este é totalmente executado através de estresido (nas obras atribuídas à oficina de Frei Carlos esta técnica é empregue exclusivamente nos brocados e o desenho, à mão-levantada é bastante abundante e expressivo);
- a sequenciação técnica de execução da pintura (p.e. foi detetada a tipologia desenho subjacente sobre a imprimadura, ao contrário do que se verificou consistentemente nas obras atribuídas à oficina de Frei Carlos);
- a estrutura invulgar da imprimadura no painel de Londres (camada muito espessa contendo misturas pictóricas complexas);

- os materiais utilizados (paleta, p.e. a utilização do pigmento azul esmalte no painel londrino), misturas pictóricas e a forma como estas eram aplicadas na execução técnica da pintura.

A combinação destes resultados revelou uma tal ordem de divergência entre o painel pertencente ao acervo da NG e a obra atribuída à oficina de Frei Carlos que, levou a que, desta forma, seja refutada a hipótese do painel Londrino ter sido feito pela mesma “mão” que terá produzido, “à maneira Flamengo”, os painéis do Espinheiro, Santa Marinha da Costa e dos Jerónimos.

9.4 Referências Bibliográficas

- Barilaro, D., V. Crupi, et al. (2008). "Characterization of blue decorated Renaissance pottery fragments from Caltagirone (Sicily, Italy)." *Applied Physics A* **92**(1): 91-96.
- Boon, J. J., K. Keune, et al. (2001). "Imaging microspectroscopic, secondary ion mass spectrometric and electron microscopic studies on discoloured and partially discoloured smalt in cross-sections of 16th century paintings." *CHIMIA International Journal for Chemistry* **55**(11): 952-960.
- Bucklow, S. (1997). "The description of craquelure patterns." *Studies in Conservation* **42**(3): 129-140.
- Bucklow, S. L. (1996). Formal connoisseurship and the study of paintings techniques. in *ICOM committee for conservation, 11th triennial meeting in Edinburgh, Scotland, 1-6 September 1996: Preprints*, James & James (Science Publishers) Ltd.
- Burnstock, A. R., C. G. Jones, et al. (2002). "Morphology of the Blue Artist's Pigment Smalt using Scanning Electron Microscopy'." *Art* 2002.
- Caetano, J. O. (2011). Mestres Luso-Flamengos em Évora – A pintura e o desenho. in *Primitivos Portugueses 1450-1550 – O Século de Nuno Gonçalves* Lisboa: 276-293.
- Candeias, A., Piorro, L., Valadas, S., Dias, C. and Mirão, J. (2011). Não há de encoberto que não venha a ser descoberto, nem de oculto que não venha a ser revelado. Considerações sobre a técnica de reflectografia de infravermelhos. in *Primitivos Portugueses 1450-1550 – O Século de Nuno Gonçalves* Lisbon: 294-298.
- Carvalho, J. A. S. (2004). Cores, figura e luz. Pintura Portuguesa do século XVI na coleção do Museu Nacional de Soares dos Reis (cat. exp.). Lisboa, IPM - Museu Nacional de Soares dos Reis: 16-27.
- Carvalho, J. A. S. (2011). Dois Mestres Luso-Flamengos: Mestre da Lourinhã e Frei Carlos. in *Primitivos Portugueses 1450-1550 – O Século de Nuno Gonçalves* Lisboa: 156-173.
- Carvalho, J. A. S. (2013). O S. Vicente de Frei Carlos - estudo comparativo. in *Frei Carlos da América - Investigação e Crítica* Lisboa, DGPC: 40-55.
- Couto, J. (1943). A pintura flamenga em Évora no século XVI. Variedade de estilos e de técnicas na obra atribuída a Frei Carlos. in *Cidade de Évora*. Évora, Câmara Municipal de Évora.
- Couto, J. (1955). A oficina de Frei Carlos. in *Nova Coleção de Arte Portuguesa* Lisboa. IV.
- Freire, L. (1922). Frey Carlos. in *Terra Portuguesa*. Lisboa: 161-165.
- Giovanoli, R. and B. Mühlethaler (1970). "Investigation of discoloured smalt." *Studies in Conservation* **15**(1): 37-44.
- Mühlethaler, B. and J. Thissen (1969). "Smalt." *Studies in Conservation* **14**(2): 47-61.
- Plesters, J. (1969). "A preliminary note on the incidence of discolouration of smalt in oil media." *Studies in Conservation* **14**(2): 62-74.

- R. Billinge, L. C., J. Dunkerton, S. Foister, J. Kirby, J. Pilc, A. Roy, M. Spring and R. White (1997). *Methods and Materials of Northern European Painting in the National Gallery, 1400–1550. in National Gallery Technical Bulletin*. London, National Gallery Publications Limited. 18: 6-55.
- Robinet, L., M. Spring, et al. (2011). "Investigation of the discoloration of smalt pigment in historic paintings by micro-X-ray absorption spectroscopy at the Co K-edge." *Analytical chemistry* **83**(13): 5145-5152.
- Santopadre, P. and M. Verità (2006). "A study of smalt and its conservation problems in two sixteenth-century wall paintings in Rome." *Studies in Conservation* **51**(1): 29-40.
- Santos, L. R. (1940). Frei Carlos. Grande enciclopédia Portuguesa e Brasileira. s. d. Editorial Enciclopédia. Lisboa, Bertrand (irmãos), Lda. **separata do volume V**: 6-15.
- Spring, M., C. Higgitt, et al. (2005). "Investigation of pigment-medium interaction processes in oil paint containing degraded smalt." *National Gallery Technical Bulletin* **26**: 56-70.
- Thissen, J. B. (1993). Smalt. *in Artists Pigments: A Handbook of their History and Characteristics*, Cambridge University Press. volume 2: 113-130.
- Valadas, S., A. Candeias, et al. (2011). "Study of Mural Paintings Using In Situ XRF, Confocal Synchrotron μ -XRF, μ -XRD, Optical Microscopy, and SEM-EDS: The Case of the Frescoes from Misericórdia Church of Odemira." *Microscopy and Microanalysis* **17**(05): 702-709.
- Valadas, S., R. Freire, et al. (2014). "On the use of the unusual green pigment Brochantite ($\text{Cu}_4(\text{SO}_4)(\text{OH})_6$) in the 16th Century Portuguese-Flemish paintings attributed to the Master Frei Carlos workshop." *Microscopy and microanalysis* **21**(2): 518-525.

Capítulo V: Conclusão.....	377
----------------------------	-----

10. Conclusão

10.1 Conclusões gerais.....	379
11. Perspetivas futuras.....	383

10. Conclusão

10.1 Conclusões gerais

Professou no Mosteiro de Santa Maria do Espinheiro um monge chamado Carlos, “de Lisboa framengo”, conforme atesta o documento autógrafo da Profissão de Fé com data de 12 de Abril de 1517. Várias referências cronistas mais tardias associam a este monge um vasto espólio de pintura de cavalete de qualidades/ inspirações claramente Flamengas, muito provavelmente resultantes de uma atividade artística nórdica antecedente, de onde este Monge-Pintor terá provindo.

A sua sumária biografia deixa muito por desvendar acerca do seu percurso histórico-artístico e, acrescentando a ausência de peças assinadas dadas ao acervo de Frei Carlos (sendo incomum na época que os Mestres assinassem as suas obras), as atribuições têm sido essencialmente fundamentadas nas documentações históricas existentes e nas observações/ comparações estilísticas no campo da história de arte. Por outro lado, também a extinção das ordens religiosas (em 1834) terá tido um contributo significativo neste campo, onde a dispersão dos bens artísticos móveis e a incompleta inventariação alargou o campo das hipóteses, sobretudo na tentativa de se fazer corresponder o acervo artístico aos retábulos conventuais originais. No entanto, a historiografia terá contribuído decisivamente para a compreensão de alguns destes processos/ percursos, sendo hoje fato assente que este Monge-Pintor terá produzido obra não só para o Mosteiro de Santa Maria do Espinheiro, onde terá professado, mas também para outros mosteiros da mesma ordem (ordem dos Jerónimos), como o Mosteiro de Belém e o Mosteiro de Santa Maria da Costa.

Estas investigações viriam a ser aprofundadas quando, a par do que acontecia nos grandes Museus da Europa (p.e. Louvre, National Gallery), se implementou na nossa nação um laboratório para examinação de obras de Arte, no Museu das Janelas Verdes (hoje, DGPC-Laboratório José de Figueiredo). Neste sentido, o primeiro contributo seria de João Couto que, com base em exames de área viria a verificar a existência de *variedades e estilos na obra atribuída a Frei Carlos*, provavelmente como resultado de trabalhos de cariz oficial, sendo também possível admitir colaborações com outros Mestres. Contudo, ficaria por responder quais os contornos destes processos.

Já na década de 90 novos dados viriam a ser introduzidos pelo historiador de José Alberto Seabra que, com base na análise do desenho subjacente, detetou duas tipologias distintas,

aparentemente sem relação com os agrupamentos das obras dados até então, o que alargaria ainda mais a heterogeneidade da obra atribuída a Frei Carlos.

Parte destas interrogações ficariam resolvidas quando, o historiador José Alberto Seabra, com base na análise do desenho subjacente (exames efetuados através de reflectografia de infravermelhos - Osiris, resultado de colaboração no Projeto OFINARTS) atribui os dois painéis provenientes de S. Vicente de Fora a um seguidor de Frei Carlos.

Neste sentido, a investigação científica que aqui se apresenta, reforça esta recente atribuição, sendo que as provas apresentadas têm como base a análise comparativa entre os painéis que são dados, sem reservas, à oficina de Frei Carlos e as duas obras provenientes de S. Vicente de Fora, uma representado a *Virgem com o Menino e um anjo* e a outra, *S. Vicente e S. Sebastião*. Estas provas, assentes num exaustivo estudo material e técnico elaborado com base em exames de área e técnicas analíticas de ponta, demonstram inclusivamente a importância da aplicação das ciências exatas ao estudo das obras de arte. E neste sentido, **os métodos e técnicas de exame e análise combinados de forma complementar permitiram introduzir novas perspetivas sobre a obra atribuída a Frei Carlos**, possibilitando estabelecer novas conclusões/hipóteses, entre as quais (apresentadas como “considerações finais” no final de cada secção desta dissertação) é de salientar:

- que as duas predelas, uma representando o *Casamento Místico de Santa Catarina* e a outra, as *Três Santas* apresentam características materiais e estruturais muito similares àquelas detetadas no painel da *Anunciação* (datada 1523), pelo que não se deverão distanciar cronologicamente deste painel datado;

- que o painel datado de 1529, representando a *Aparição de Cristo à Virgem*, apresenta algumas variações materiais relativamente ao painel datado de 1523, nomeadamente no que diz respeito à natureza do estrato preparatório, verificando-se a transição de estratos preparatórios à base de carbonato de cálcio para o sulfato de cálcio, possivelmente relacionadas com uma adaptação a práticas/materiais em contexto nacional. Contudo, de uma forma geral, e no que diz respeito à técnica de construção pictórica, são empregues soluções técnicas próximas;

- que o painel representando o *Bom Pastor* apresenta características muito idênticas ao painel datado de 1529, com o tema da *Aparição de Cristo à Virgem*, inclusivamente ao nível dos estratos de modelação/ pré-modelação da cor e dos materiais empregues, pelo que sugere uma maior aproximação cronológica a este;

- que a maioria das obras analisadas apresenta características comuns no que diz respeito aos materiais empregues (sendo de sublinhar o recurso a um pigmento pouco usual na pintura

quinhentista, a brocantite) e às soluções técnicas adotadas, apresentando características técnicas, materiais e estilísticas compreendidas entre as duas obras datadas. Neste sentido, tais aproximações são mais evidentes (pelos pontos de comparação comuns e possíveis de analisar) nos painéis representando a *Ascensão de Cristo*, a *Assunção da Virgem*, a *Ressurreição*, a *Natividade*, embora diversos pontos de contacto sejam transversais ao restante acervo em análise, excetuando os painéis representando o *S. Cristóvão*, o *Santo António e o Menino*, o *S. Francisco recebendo os Estigmas* e o *Triptico do Calvário*, indiciando possíveis colaborações entre Frei Carlos e o seu seguidor (nomeadamente no *Triptico do Calvário*), ou com outros Mestres Luso-Flamengos.

Por outro lado, são também notórias as influências Flamengas na obra atribuída a esta oficina Eborense, não só ao nível estilístico, como também pelas características expressas ao nível do desenho subjacente e pelas soluções técnicas adotadas, verificando-se não só uma tipologia estratigráfica similar àquela encontrada em obras de grandes Mestres Flamengos dos séc. XV e até à 1ª metade do século XVI, como também o recurso a uma paleta cromática expressa em soluções técnicas próximas. Tais influências nórdicas verificam-se ainda ao nível da técnica de construção pictórica, marcada pela aplicação de várias velaturas em que, os estratos intermédios desempenhando funções de modelação e/ou pré-modelação da cor, refletem ténues transições luz- meio-tom - sombra. Adicionalmente, assistimos a efeitos óticos gerados pela construção da cor do claro para o escuro, onde a aplicação frequente de um estrato muito fino à base de branco de chumbo - a imprimadura (aplicada após a execução do desenho subjacente, tendo sido detetada sobre este ou sobre o estrato preparatório), desempenha um papel fulcral ao refletir a luminosidade nos estratos que lhe sobrepõem, conferindo inclusivamente conceções de profundidade.

Já no que diz respeito às características heterogéneas da obra transmitidas pela análise do desenho subjacente, foi possível dar resposta à problemática existente combinando os resultados obtidos através de exames de área, nomeadamente a fotografia e reflectografia de infravermelhos, com exames de ponto, através de técnicas microanalíticas de análise química elementar e estrutural, concluindo-se que:

- Foram utilizados diferentes materiais na execução do desenho subjacente, nomeadamente a tinta ferrogálica e/ou o carvão, cuja resposta à radiação infravermelha (R.I. vs F.I.V.) está relacionada com a natureza dos mesmos;
- Utilizando c.d.o. mais baixos se consegue uma melhor resposta ao nível do desenho subjacente executado com tinta ferrogálica, e foi por este meio possível concluir que nestas

situações o desenho é mais abundante e expressivo do que os exames efetuados até então revelavam, apresentando características similares àquelas que caracterizam a mão do Mestre-pintor, como constitui evidente testemunho o painel representando a *Virgem dos Figos* (apresentando no verso uma representação de *Cristo Abençoado*)

Por outro lado, e tirando partido das capacidades instrumentais da reflectografia de infravermelhos e da fotografia de infravermelhos acoplando filtros de baixo c.d.o., foi possível comprovar a existência de uma oficina de pintura, de que constitui prova o painel da Assunção da Virgem onde foram detetadas inscrições referentes, muito provavelmente a indicações de cor (possivelmente ao nível dos estratos intermédios). Também algumas particularidades técnicas, como p.e. a existência de áreas de reserva para a construção das figuras principais e o recurso a modelos pré-padronizados (modelos de brocado aplicados através da técnica de estresido), apontam nesse sentido, evidenciando um trabalho meticulosamente organizado em núcleo oficial. Recorrendo a esta técnica de examinação foi ainda possível detetar a presença de um escudo eclesiástico no painel representando a *Profissão de Santa Paula*, cuja representação evidencia a ligação deste Mestre-Pintor à ordem hieronimita, para a qual produziu a maior parte da sua obra.

O estudo material e técnico das diversas obras em análise permitiu ainda concluir que as *variedades e estilos na obra atribuída a Frei Carlos*, apontadas já por João Couto, deverão estar relacionados com formas diversas de elaboração desta oficina de pintura, possivelmente relacionadas com a organização do trabalho em oficina (onde diversos colaboradores e/ou aprendizes poderão ter prestado contributo sobretudo ao nível de cenas secundários ou de estratos pictóricos intermédios), com a ampla herança de conhecimentos deste Mestre-Pintor aliada às práticas da pintura Flamenga e com algumas adaptações a um novo contexto (nacional) e com possíveis processos colaborativos com outros Mestres-Luso Flamengos.

No decurso desta investigação foi ainda possível desenvolver um Projeto em colaboração com o departamento científico da National Gallery (Londres), intitulado *MystiCa*, e que consistiu no estudo material e técnico de uma das peças pertencentes à coleção de pintura quinhentista deste Museu, nomeadamente o painel representando o *Casamento Místico de Santa Catarina* (inv. NG5594), atribuído a Frei Carlos. A par desta colaboração científica, a investigação centrada no estudo material e técnico da obra atribuída à oficina de Frei Carlos integrada em território nacional, introduziu um fator de “referência” que permitiu estabelecer comparações entre as referidas obras, contribuindo decisivamente para uma revisão crítica autoral do painel Londrino, permitindo refutar a hipótese de uma autoria comum.

10.2 Perspetivas futuras

No decurso desta investigação foi possível explorar diversos “caminhos”, relacionados com:

- a caracterização material e técnica da obra atribuída a Frei Carlos e ao seu seguidor, visando inclusivamente dar resposta às problemáticas existentes;
- a influência das práticas flamengas e possíveis adaptações ao contexto nacional;
- a resolução de questões relacionadas com autenticidade/ atribuição e possíveis colaborações, procurando pontos de contacto e/ou de divergência entre as diversas obras analisadas.

Contudo, estes contributos introduzem novas questões, e com elas novos caminhos a explorar, os quais poderão constituir motivo impulsionador de futuras investigações.

De entre as diversas questões já mencionadas ao longo desta dissertação, pela relevância para o conhecimento das práticas de pintura e desta oficina Eborense do percurso histórico-artístico do Mestre-Pintor Frei Carlos, distingue-se a necessidade de uma investigação científica através de exames complementares *in-situ* e laboratoriais:

- ao painel representando o *S. Vicente*, averiguando a hipótese deste painel e do painel representando o *S. Brás* serem um conjunto (poderia ser o “pendant” que Reis Santos refere numa carta, a propósito do painel de *S. Vicente*?). Neste sentido seria também fulcral o exame radiográfico do painel com a figura de *S. Vicente*, o estudo dendrocronológico (efetuando inclusivamente a comparação dos gráficos das tábuas de ambos os painéis a fim de averiguar uma possível existência de tábuas comuns) e o estudo material e técnico (procurando pontos de contacto/ divergência ao nível dos materiais e das técnicas de produção artística);
- ao painel representando o *S. Vicente*, *S. Martinho* e *S. Sebastião* (atualmente no Museu Nacional Soares dos Reis) uma vez que existem referências históricas que apontam a execução deste painel num período mais tardio da atividade artística deste Mestre-Pintor (c. 1530), o qual já teria sido sepultado em 1540, segundo fontes documentais recentes. Neste sentido seria especialmente relevante a procura de pontos de contacto/ divergência com o painel datado de 1529 com o tema da Aparição de Cristo à Virgem, particularmente pela aproximação cronológica proposta no campo da historiografia.

Por outro lado, seria igualmente relevante dar continuidade e/ou aprofundar os estudos no campo das ciências exatas e da história de arte no sentido de se explorarem os contornos de

possíveis colaborações entre os três grandes Mestres Luso-Flamengos ativos na 1ª metade do século XVI, Frei Carlos, Francisco Henriques e Mestre da Lourinhã.

As investigações no âmbito dos estudos do Património artístico, envolvem necessariamente estudos multidisciplinares cujos contributos das diversas áreas do conhecimento são assinalados desde a observação direta da obra, passando pela aplicação de diversas metodologias e técnicas de exame e análise para a identificação de materiais e técnicas de produção artística, até ao cruzamento de resultados visando dar resposta p.e. a questões relacionadas com autenticidade/ atribuição.

Estas investigações contribuem significativamente para o conhecimento e valorização de uma obra de arte ou de um conjunto de obras que definem a personalidade artística de um Mestre ou de uma oficina de pintura e, no caso particular da oficina de Frei Carlos, o legado deixado pelo pincel do(s) artista(s) testemunha também uma parte da herança do nosso Património artístico e cultural aliada a uma época em que, a par das expansões marítimas se introduzia também em Portugal, no campo das artes, o gosto por aquilo que de melhor se fazia na Europa - a pintura Flamenga.

A Pintura Flamenga em Évora no século XVI: novas perspectivas sobre a obra atribuída a Frei Carlos

[2.ª SESSÃO / MATERIAIS E PROCESSOS LABORATORIAIS]

Sara Valadas^{1,2}, Ana Cardoso¹, José Mirão^{1,3}, Cristina Dias^{1,2}, Rita Freire^{1,4}, António Candeias^{1,2,5}

¹Laboratório HERCULES, Universidade de Évora, Largo Marquês de Marialva 8, 7000-671, Évora, Portugal

²Centro de Química e Departamento de Química, Universidade de Évora, R. Romão Ramalho 59, 7000-671 Évora, Portugal

³Centro de Geofísica e Departamento de Geociências, Universidade de Évora, R. Romão Ramalho 59, 7000-671 Évora, Portugal

⁴CHALA, Universidade de Évora, Largo Marquês de Marialva 8, 7000-671 Évora, Portugal

⁵Laboratório José de Figueiredo, Direcção-Geral do Património cultural, Rua das janelas verdes 37, 1300-001 Lisboa, Portugal

ABSTRACT

This research focuses on the application of microanalytical techniques to the material analysis and technical study of the preparation of twenty-one easel paintings attributed to the Frei Carlos workshop, one of the most important Portuguese-Flemish painters, active between 1517 and 1539-1540.

The study of the work attributed to Espinheiro's workshop began with the macroscopic observation of the paintings and area exams. The analytical study was based primarily on the identification of inorganic and organic materials that compose these preparatory layers by optical microscopy (OM), FTIR- μ e SEM-EDS. This study aims to establish a new perspective of the Espinheiro's workshop by the relationship between the nature of the preparations (2 types of preparation: calcium sulfate and calcium carbonate) and its relationship to European techniques of artistic production.

INTRODUÇÃO

No início do século XVI, os estilos e técnicas de pintura em voga em Portugal foram fortemente influenciados pelos novos movimentos artísticos provenientes da Flandres, veiculados através das intensas relações comerciais que se estabeleceram entre os dois países. Os materiais eram essencialmente importados de Bruges e Antuérpia, enquanto mestres portugueses e flamengos alternavam-se entre os dois países introduzindo em Portugal o estilo e técnica flamenga (SANTOS 1971).

Frei Carlos, um dos mais importantes pintores luso-flamengos, professou no Convento hieronimita de Nossa Senhora do Espinheiro, em Évora, no dia 12 de abril de 1517 (COUTO 1943; CARVALHO 2006). Este monge-pintor “terá dirigido a execução de uma importante encomenda do rei D. Manuel para dotar com novos retábulos a capela-mor e as colaterais da Igreja do Espinheiro, devendo integrar-se nessa empreitada os dois painéis datados que se expõem no Museu Nacional de Arte Antiga – *Anunciação*, de 1523, e *Aparecimento de Cristo à Virgem*, de 1529 -, os quais, além de um bom número de outras pinturas, provêm deste Convento” (CARVALHO 1997).

Frei Carlos e a sua Oficina de pintura neste convento produziram quase em exclusivo para casas da mesma Ordem, essencialmente no sul do país, constituindo o Mosteiro de Santa Marinha da Costa uma relevante excepção (CARVALHO 2004).

Este trabalho de investigação integra o estudo material e de técnica da obra atribuída à Oficina de Frei Carlos e tem como referência o trabalho pioneiro publicado por João Couto em 1943 intitulado “A Pintura Flamenga em Évora no século XVI – Variedades e Estilos na obra atribuída a Frei Carlos”. João Couto baseou-se em exames de área, nomeadamente fotografias à luz normal, rasante, ultra-violeta e infra-vermelho e radiografias para justificar as atribuições. Este autor concluiu que as diferenças técnicas e estilísticas não mostram a evolução de apenas um artista, admitindo parcerias/colaborações na Oficina do Mestre Frei Carlos (COUTO 1943).

Através da análise de resultados provenientes de documentação histórica e fotografias de infravermelho, Seabra Carvalho identificou dois tipos de desenho preparatório na obra atribuída à Oficina de Frei Carlos, individualizando um outro mestre que trabalharia a seu lado e que provisoriamente designou *Mestre da Lamentação do Espinheiro* (CARVALHO 1988-1993; CARVALHO 1998; CARVALHO 2006).

Ambos os autores salientam a importância de uma análise científica por métodos químicos (COUTO 1943) e físicos na resolução de questões relacionadas com atribuição e “conhecimento das formas de laboração e de organização interna desta oficina de pintura” (CARVALHO 1988-1993).

Através da aplicação de novas metodologias e técnicas de exame e análise, este estudo pretende dar continuidade ao trabalho desenvolvido pelos referidos autores. Em particular, este artigo encontra-se direccionado para a caracterização das preparações no contexto do estudo material e de técnica da obra atribuída a esta oficina e das práticas de pintura europeia da época.

MÉTODOS DE EXAME E ANÁLISE

O estudo material e de técnica da obra atribuída a Frei Carlos envolveu numa primeira fase a observação das peças à vista desarmada e a recolha de informação através de exames de área nomeadamente, fotografias à luz normal, rasante e ultra-violeta, radiografia, reflectografia de infravermelhos (CANDEIAS, Piorro *et al.* 2011) e fotografia de infravermelhos. Estes exames foram complementados com exames de ponto *in-situ*, nomeadamente a XRF, possibilitando a selecção de áreas representativas para a microamostragem e viabilizando assim o estudo técnico-material comparativo entre as diversas obras da Oficina do Espinheiro.

Dos vinte e um painéis (tabela 1) foram recolhidas microamostras em zonas de lacuna cromática e/ou bordos das peças e/ou zonas de *craquelé* profundo. Os microfragmentos recolhidos foram preparados em cortes estratigráficos de forma a expor as secções transversais para observação ao microscópio óptico e análise microanalítica.

A observação dos cortes estratigráficos e a análise estratigráfica foram efectuadas através de um microscópio petrográfico da Leica DM2500 equipado com câmara fotográfica Leica DFC 290HD.

De cada um dos painéis, foram analisadas pelo menos cinco amostras da preparação através de micro-espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (μ -FTIR), variando o número de análises de acordo com a concordância entre os resultados obtidos. Foi utilizado um espectrómetro IV Nexus® 670 FTIR, acoplado a um microscópio Nicolet Continuum e a um detector DMCT, ambos da Thermo Nicolet. Cada um dos estratos pictóricos e preparatórios foi separado com o auxílio de um bisturi e de um estilete sob lupa binocular e cada um dos fragmentos foi submetido a compressão entre duas células de diamante para a referida análise espectroscópica. A área analisada foi de $100 \times 100 \mu\text{m}^2$. Os espectros foram obtidos no intervalo entre 4000 e 600 cm^{-1} , com 256 ciclos cada um e com uma resolução de 4 cm^{-1} .

Pelo menos cinco amostras de preparação de cada painel foram seleccionadas para análise microanalítica por microscopia eletrónica de varrimento acoplada a um espectrómetro de dispersão em energia de raios X (SEM-EDS), sendo o número de amostras seleccionadas variável de acordo com a corroboração de resultados observada. Os cortes estratigráficos foram examinados num microscópio electrónico Hitachi S3700N com um detector Bruker XFlash 5010 SDD acoplado. As análises foram realizadas sem recurso à metalização, com ar na câmara (40 Pa) com uma corrente de 20 kV .

RESULTADOS E DISCUSSÃO

No estudo material da obra atribuída à Oficina de Frei Carlos foram identificadas os dois tipos de preparações que têm vindo a ser associados a técnicas de produção artística do Norte (1) e Sul da Europa (2) (RIDDERBOS, Buren *et al.* 2004) (tabela 1):

- (1) Preparação de calcite
- (2) Preparação de gesso

Ao grupo (1) corresponde um núcleo menor de peças quando comparado com o grupo de peças em que foi utilizado gesso no preparo, no entanto, em cada uma das situações há uma peça que se encontra datada (quadro 1). Esta situação reveste-se de especial importância pelo facto de poder constituir uma referência cronológica, que relaciona os materiais e técnicas utilizadas e a Oficina do Espinheiro.

Do primeiro núcleo, fazem parte a *Anunciação*, datada de 1523; duas predelas, uma delas representando o *Casamento Místico de Santa Catarina* e a outra *Três Santas*; duas predelas, uma representando o *Santo António e o Menino* e a outra *S. Francisco recebendo os Estigmas*; a *Virgem com o menino e dois anjos* e *S. Sebastião e S. Vicente*.

As preparações brancas de calcite apresentam uma espessura até $220 \mu\text{m}$, no entanto, geralmente essas espessuras não costumam ser superiores a $100 \mu\text{m}$ sendo, contudo difícil de calcular uma vez que não foi observada a presença de vestígios de suporte nas respectivas amostras. Em algumas amostras, parecem existir dois estratos com características morfológicas semelhantes, sugerindo duas aplicações do mesmo material.

A aplicação de técnicas de microanálise ao estudo das preparações possibilitou também concluir que a composição material das camadas preparatórias parece ser transversal nestas sete peças.

A PINTURA FLAMENGA EM ÉVORA NO SÉCULO XVI:
NOVAS PERSPECTIVAS SOBRE A OBRA ATRIBUÍDA A FREI CARLOS

Sara Valadas, Ana Cardoso, José Mirão, Cristina Dias, Rita Freire, António Candeias

Quadro 1

Composição material das preparações nas pinturas atribuídas à Oficina de Frei Carlos

TÍTULO DA OBRA / Nº INVENTÁRIO	DATAÇÃO	COMPOSIÇÃO MATERIAL DA PREPARAÇÃO
"Anunciação" / 677pint	Datada 1523	Calcite, Aragonite, Proteína
"Casamento Místico de Santa Catarina" / 54pint	1.ª metade do Século XVI (c.1517- 1538) ¹	Calcite, Aragonite, Silicatos (vestígios), Óleo, Proteína
"Três Santas" / 174pint	1.ª metade do Século XVI (c.1517- 1538) ¹	Calcite, Aragonite, Silicatos (vestígios), Óleo, Proteína
"S. Sebastião e S. Vicente" / 100pint	1.ª metade do Século XVI	Calcite, Aragonite, Silicatos (vestígios), Óleo
"Virgem com o menino e um anjo" / 58pint	1.ª metade do Século XVI (c.1520- 1530) ¹	Calcite, Aragonite, Silicatos, Óleo
"Santo António e o Menino" / 64pint	Séc. XVI (c.1520- 1530) ²	Calcite, Aragonite, Silicatos, Óleo, Proteína
"S. Francisco recebendo os Estigmas" / 276pint	Séc. XVI (c.1520- 1530) ²	Calcite, Aragonite, Silicatos, Óleo, Proteína
"Aparecimento de Cristo à Virgem" / 2pint	Datada 1529	Gesso dihidratado, Anidrite, Calcite, Dolomite, Silicatos, Proteínas
"Verónica" / 51pint	1.ª metade do Século XVI	Gesso dihidratado, Anidrite, Dolomite Silicatos (vestígios), Óleo, Proteína
"Natividade" / ME1525	Séc. XVI (c.1520- 1525) ³	Anidrite, Dolomite, Silicatos (vestígios), Óleo, Proteína
"Bom Pastor" / 1pint	Séc. XVI (c. 1520-1525) ³	Gesso dihidratado, Anidrite, Dolomite, Silicatos, Óleo (vestígios), Proteína
"Assunção da Virgem" / 82pint	Séc. XVI (c. 1520- 1530) ²	Anidrite, Dolomite, Calcite, Silicatos, Óleo, Proteína
"Ascensão de Cristo" / 83pint	1.ª metade do Século XVI (c. 1520- 1530) ¹	Anidrite, Dolomite, Silicatos, Óleo, Proteína
"Profissão de Santa Paula" / 85pint	1.ª metade do Século XVI	Anidrite, Calcite, Silicatos, Óleo, Proteína
"Tríptico do Calvário" / 2173pint	1.ª metade do Século XVI (c.1520- 1530) ¹	Gesso dihidratado, Anidrite, Calcite (vestígios), Óleo, Proteína (vestígios)
"Ressurreição de Cristo" / 73pint	Séc. XVI (c.1520- 1530) ²	Anidrite, Silicatos, Óleo, Proteína
"Virgem dos Figos" com "Cristo Abençoado" no verso / 1179pint	Séc. XVI (c. 1525) ³	Gesso dihidratado, Anidrite, Dolomite (vestígios), Silicatos (vestígios), Óleo, Proteína
"Ecce Homo" / 2184pint	Séc. XVI (c. 1530) ³	Gesso dihidratado, Dolomite (vestígios), Silicatos (vestígios), Proteína
"Lamentação" / 74pint	Séc. XVI (c. 1530) ³	Gesso dihidratado, Anidrite, Dolomite (vestígios), Silicatos (vestígios), Óleo, Proteína
"S. Brás" / ME1523	1.ª metade do Século XVI (c.1530- 1535) ¹	Anidrite, Gesso dihidratado, Dolomite, Silicatos, Óleo, Proteína
"S. Cristóvão" / ME1524	1.ª metade do Século XVI (c.1530- 1535) ¹	Gesso dihidratado, Anidrite, Calcite, Dolomite (vestígios), Silicatos, Óleo, Proteína

(1) Ficha de inventário matriz net: www.matriznet.imc-ip.pt(2) Carvalho, J. A. S., Dois Mestres Luso-Flamengos: Mestre da Lourinhã e Frei Carlos, in *Primitivos Portugueses 1450-1550 – O Século de Nuno Gonçalves*, MNAA and IMC (Eds.), 2011, pp.156- 173(3) Caetano, J. O., Mestres Luso-Flamengos em Évora – A pintura e o desenho, in *Primitivos Portugueses 1450-1550 – O Século de Nuno Gonçalves*, MNAA and IMC (Eds.), 2011, pp.276-293.

A análise elementar por SEM-EDS (Figura 1) combinada com micro-espectroscopia de infravermelho (μ -FTIR) do estrato preparatório permitiu identificar calcite como a sua componente maioritária.

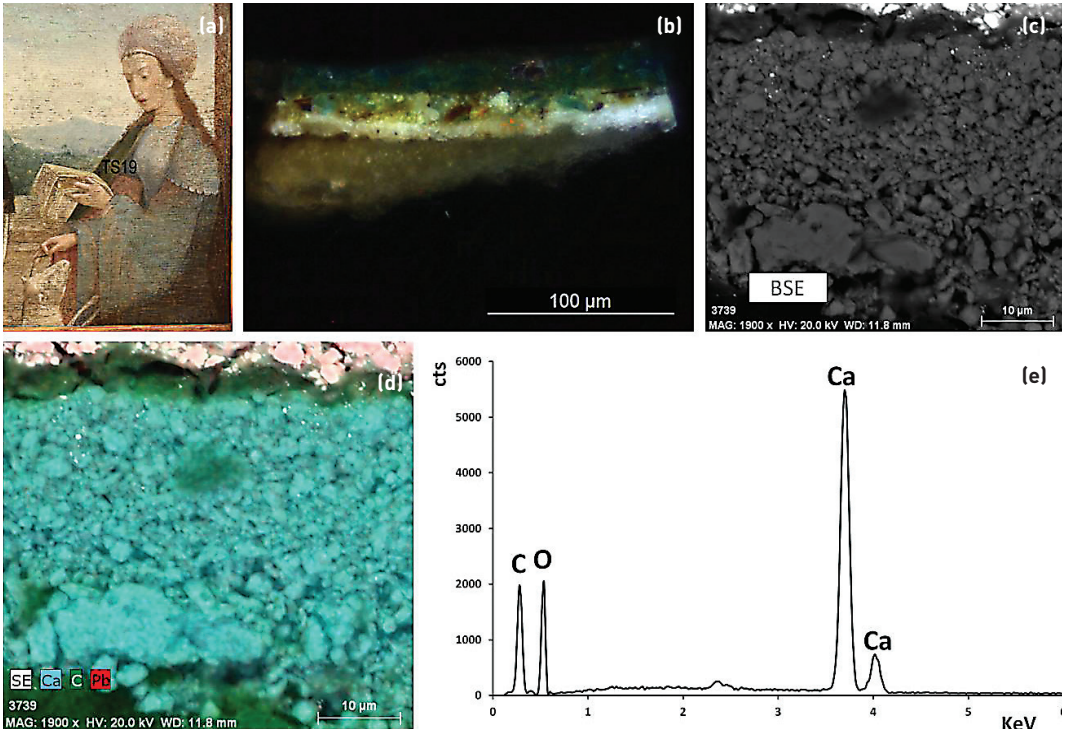


Figura 1

Preparação de carbonato de cálcio (exemplo *Três Santas*) | a. local de amostragem | b. corte estratigráfico | SEM-EDS: c. pormenor da preparação em BSE | d. mapa combinado eds | e. espectro eds.

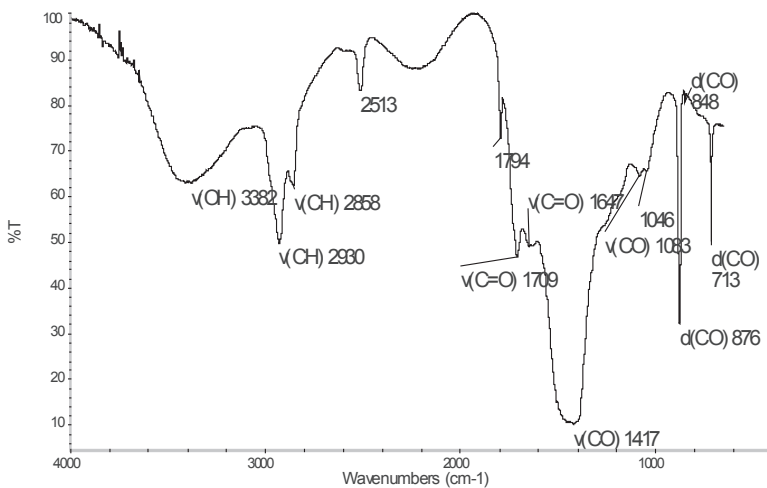


Figura 2

Espectro FTIR de uma amostra recolhida da peça *Três Santas* (verde sombra) na zona da preparação: Calcite, Aragonite, Óleo e Proteína.

Através desta técnica espectroscópica foi ainda possível constatar a presença de aragonite nas preparações (Figura 2), marcada pela presença da banda característica $\nu(\text{CO})$ a 1083 cm⁻¹ (MAREL 1976; CHOI and Kim 2000; ZHANG, Xie *et al.* 2012). Este mineral é comum em formações geológicas carbonatadas, resultando de eventuais contributos biológicos (ex. conchas de moluscos) aquando da sua deposição ou de processos de dissolução-recristalização de calcite (BILLINGE, Campbell *et al.* 1997). A técnica de FTIR possibilitou ainda concluir acerca do meio aglutinante, revelando terem sido utilizados meios oleosos e/ou proteicos. De acordo com as técnicas utilizadas no Norte da Europa, aos painéis de madeira de carva-

A PINTURA FLAMENGA EM ÉVORA NO SÉCULO XVI:
NOVAS PERSPECTIVAS SOBRE A OBRA ATRIBUÍDA A FREI CARLOS

Sara Valadas, Ana Cardoso, José Mirão, Cristina Dias, Rita Freire, António Candéias

lho eram inicialmente aplicadas várias camadas de cola animal, a quente, de forma a garantir a adesão da preparação e dos estratos pictóricos ao painel. A preparação, uma mistura de calcite com cola animal, era depois aplicada em várias camadas de forma a ocultar as irregularidades do suporte (BOMFORD and Kirby 1977; BILLINGE, Campbell *et al.* 1997; RIDDERBOS, Buren *et al.* 2004).

A presença de proteínas deverá assim estar relacionada com a utilização da cola animal como meio aglutinante do estrato preparatório podendo, contudo, também estar relacionada com a absorção da cola proveniente da encolagem pelo estrato preparatório. Simultaneamente, foi detectado, na maioria das amostras, um aglutinante oleoso cuja presença poderá advir do material orgânico dos estratos pictóricos através de um processo de impregnação ao longo dos vários estratos até à preparação. Por outro lado, a presença de óleo nas preparações poderá ainda estar relacionada com a absorção deste material proveniente das camadas de isolamento, que consistem na aplicação de um material oleoso sem adição de pigmento sobre a preparação e cuja função con-

siste sobretudo em evitar a absorção dos aglutinantes dos estratos pictóricos pelos estratos preparatórios porosos (DIETZ, Autzen *et al.* 2011).

A maioria das peças que estão atribuídas a esta Oficina revelaram pertencer ao segundo grupo de preparações: o grupo das preparações à base de gesso (tabela 1). Neste grupo, inclui-se, entre outras obras, o *Aparecimento de Cristo à Virgem*, obra datada de 1529.

De uma forma geral, as preparações de gesso apresentam duas camadas de diferentes granulometrias, correspondendo a primeira ao “gesso grosso” e a segunda ao “gesso sottile”, traduzindo a prática habitual de preparação de esculturas e painéis das escolas do Sul da Europa (GETTENS R. J. 1954; GETTENS 1954; MARTIN 1992), de acordo com as indicações de Cennini no *libro dell’Arte della Pittura* (CENNINI 1933), embora esta prática seja já considerada uma herança bizantina (HAWTHORNE 1979).

Se por um lado as imagens obtidas por SEM-EDS, em modo BSE (electrões retrodifundidos), proporcionaram conclusões acerca da microstru-

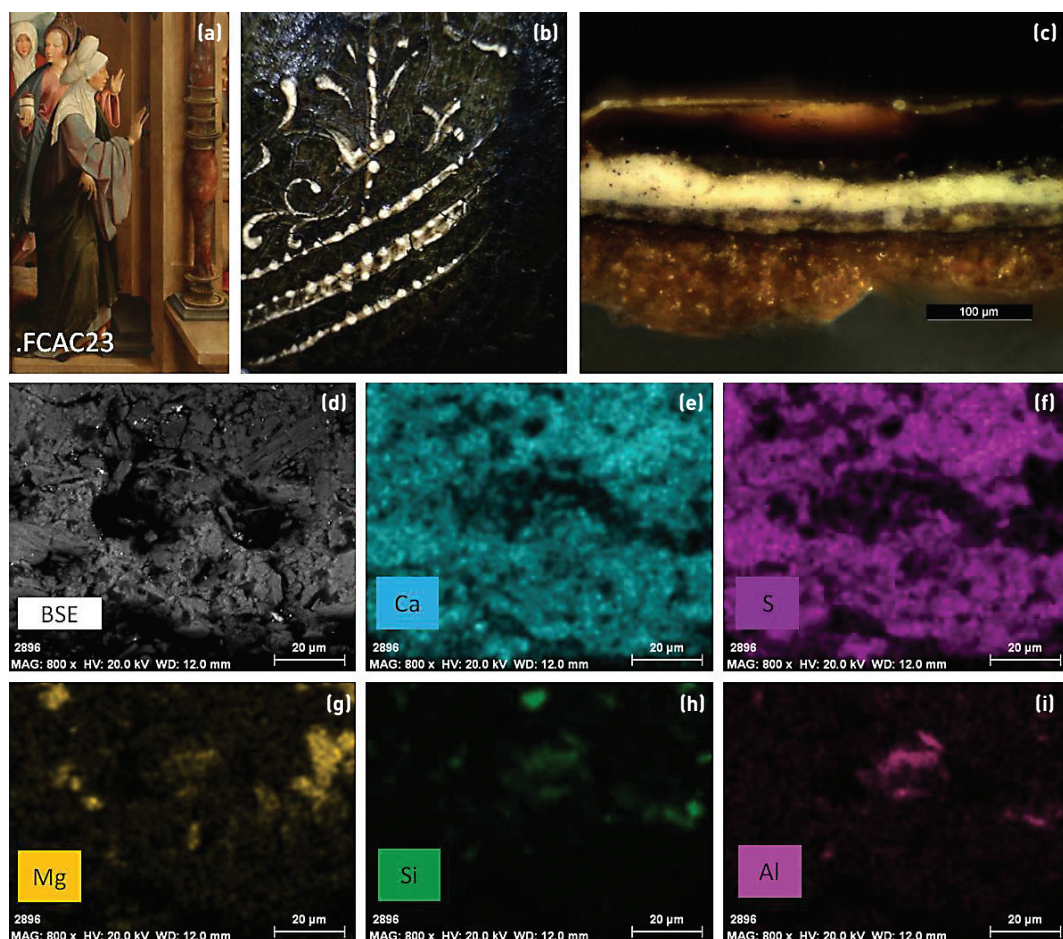


Figura 3

Preparação de gesso (exemplo *Aparecimento de Cristo à Virgem*) | a. local de amostragem | b. detalhe com dino-lite (25x) | c. corte estratigráfico | SEM-EDS: d. pormenor da preparação em BSE | e. f. g. h. e i. mapas elementares eds.

tura das preparações, a análise EDS possibilitou ainda levantar hipóteses bem fundamentadas acerca da natureza das partículas que compõem estes estratos. Mapas elementares EDS (Figura 3) mostram associações entre elementos químicos que indicam a presença de gesso (associação de Ca e S - componente maioritária), aluminossilicatos (Al e Si) e a presença de partículas com Mg e Ca, cuja análise EDS combinada com microscopia de infravermelho confirmou a correspondência com o mineral dolomite (GENESTAR 2002; JI, Ge *et al.* 2009). A presença deste tipo de carbonato associado ou não ao carbonato de cálcio deve ser interpretada com uma impureza, vulgar nos depósitos sedimentares de gesso.

Esta técnica de análise estrutural possibilitou ainda complementar a análise elementar proporcionada por SEM-EDS pelo que foi possível distinguir entre fases com composição química semelhante: sulfato de cálcio dihidratado (i.e. gesso) e sulfato de cálcio anidro (i.e. anidrite). As diferenças espectrais entre estes compostos têm vindo a ser extensamente discriminadas na literatura, sendo assinaladas essencialmente nas regiões correspondentes à absorção das moléculas de água e aos grupos sulfato, reflectindo diferentes estruturas de coordenação (MELO, Cruz *et al.* ; MANDAL and Mandal 2002; ROSI, Daveri *et al.* 2010). O espectro FTIR de uma amostra de preparação à base de gesso, encontra-se apresentado na Figura 4, revelando a presença destas duas fases mineralógicas, em conjunto com aglutinantes de natureza proteica e oleosa. A presença destes compostos proteicos deverá estar relacionada, da mesma forma como acontece nas preparações à base de carbonato de cálcio, com a utilização de cola animal como meio aglutinante, podendo adicionalmente reflectir a impregnação da encolagem nestes estratos. Simultaneamente, a componente oleosa parece estar relacionada com a sua utilização nas camadas pictóricas como meio aglutinante para pigmentos e lacas e/ou resultar da impregnação das camadas de isolamento.

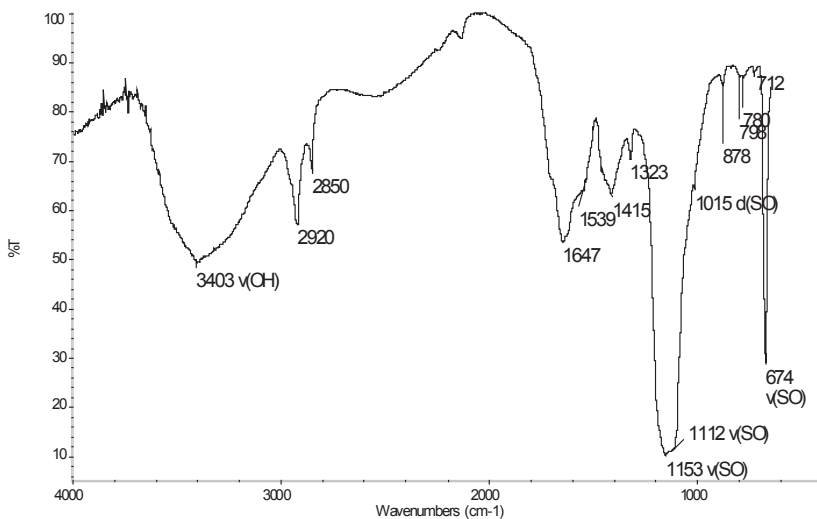


Figura 4

Espectro FTIR de uma amostra recolhida da peça *Aparecimento de Cristo à Virgem*: Gesso dihidratado, Anidrite, Calcite, Silicatos, Proteína.

Relativamente às componentes inorgânicas identificadas, nomeadamente o gesso e a anidrite, estudos recentes (MELO, Cruz *et al.* ; GENESTAR 2002; MANDAL and Mandal 2002; LIU 2009; ROSI, Daveri *et al.* 2010) mostram que a técnica de FTIR é uma poderosa ferramenta na discriminação destes compostos, reflectindo-se sobretudo em pequenos desvios espectrais das bandas de alongação e deformação dos grupos sulfato nas regiões $669-675\text{ cm}^{-1}$ e $1016-1005\text{ cm}^{-1}$, respectivamente. Por outro lado, estas investigações associam ao “gesso grosso” uma predominância composicional em anidrite enquanto que finas partículas de sulfato de cálcio dihidratado parecem ser a componente maioritária do “gesso *sottile*”, apesar de ambas as fases se encontrarem ao longo de todo o estrato preparatório.

A abundância destes compostos está relacionada com os processos de preparação e de aplicação do gesso, o que está de acordo com a tecnologia aplicada no sul da Europa, segundo as indicações de Cennini (CENNINI 1933). Assim, na primeira camada preparatória seria aplicado o “gesso grosso” que era obtido por calcinação do gesso, em que a falta de controlo do processo de calcinação iria produzir uma mistura com menor, mas variável grau de hidratação, promovendo uma abundância em anidrite. Este material era depois triturado e imerso em excesso de água até à sua precipitação sob a forma de sulfato de cálcio dihidratado que era então aplicado como “gesso *sottile*”. (GETTENS R. J. 1954; MARTIN 1992; GÓMEZ 2006)

**A PINTURA FLAMENGA EM ÉVORA NO SÉCULO XVI:
NOVAS PERSPECTIVAS SOBRE A OBRA ATRIBUÍDA A FREI CARLOS**

Sara Valadas, Ana Cardoso, José Mirão, Cristina Dias, Rita Freire, António Candeias

A morfologia destes cristais em forma de agulha e com menor granulometria tem permitido facilmente a distinção destas duas fases nos estratos preparatórios. No entanto, considerações sobre a natureza química das preparações inclusive relações semi-quantitativas envolvem necessariamente estudos multi-analíticos.

No decurso desta investigação, os resultados experimentais apontam para o uso de dois tipos de preparações - preparação de calcite e preparação à base de gesso - cuja utilização se encontra cronologicamente associada ao seu emprego em duas obras datadas, a *Anunciação* (calcite), datada de 1523 e o *Aparecimento de Cristo à Virgem* (gesso), datada de 1529.

Os resultados deste estudo material apontam para uma variedade de técnicas na obra atribuída à Oficina do Espinheiro, que por um lado se encontram associadas às práticas de preparação de painéis do Norte da Europa, utilizadas por exemplo pelos grandes mestres flamengos, tais como Memling e Gerard David (COUTO 1943) (MARTIN Wyld 1979; BILLINGE, Campbell *et al.* 1997). Por outro lado, parece existir uma predominância da utilização do gesso nas preparações das obras atribuídas a esta Oficina, de acordo com a técnica utilizada no Sul da Europa. Este tipo de preparações parece ter sido o mais comum no nosso país (SERRANO 1999; OLIVEIRA, Delgado *et al.* 2010) sem contudo, constituir carácter exclusivo, existindo alguns exemplos da utilização de calcite em preparações de peças atribuídas a oficinas nacionais (MOURA 1974).

Esta variedade de técnicas na preparação dos painéis poderá estar associada à diversidade de processos oficinais, tal como foi sugerido anteriormente por João Couto e Seabra Carvalho (COUTO 1943). No entanto, só através da interligação destes resultados com a técnica de produção artística aliada ao estudo material, se podem chegar a novas conclusões e/ou levantar novas questões.

CONCLUSÕES

O estudo material da obra atribuída a esta oficina revelou a utilização dos dois tipos de preparações que usualmente reflectem a prática das escolas do Norte da Europa (calcite) e Sul da Europa (gesso). No conjunto de obras atribuídas à oficina do Espinheiro apenas duas peças se encontram datadas, as quais revelaram preparações com diferentes composições, tendo sido essa transição efectuada da preparação à base de calcite para a utilização de gesso.

Este artigo procura investigar a obra atribuída à Oficina de Frei Carlos sob o ponto de vista do estudo material, criando uma nova perspectiva sobre esta obra que poderá ser fundamental para a compreensão das práticas oficinais.

AGRADECIMENTOS

Os autores prestam agradecimento à Fundação para a Ciência e Tecnologia pela bolsa de doutoramento (SFRH/BD/66068/2009) e pelo Projecto ONFINARTS - PTDC/EAT-HAT/115692/2009) através do programa QREN-POPH-tipologia 4.1., co-participado pelo fundo social europeu (FSE) e o fundo nacional MCTES.

Os autores agradecem ao Museu de Évora, ao Museu Nacional de Arte Antiga, aos historiadores de arte Dr. Joaquim Caetano e ao Dr. José Alberto Seabra, pelo acesso e apoio no estudo das obras de arte que se encontram sob investigação científica.

REFERÊNCIAS

- BILLINGE, R., L. Campbell, *et al.* (1997). *Methods and Materials of Northern European Painting in the National Gallery, 1400–1550*. National Gallery Technical Bulletin. London, National Gallery Publications **18**: 6-55.
- BOMFORD, D. and J. Kirby (1977). "Two Panels by the Master of Saint Giles." *National Gallery Technical Bulletin* **1**: 46–56.
- CANDEIAS, A., L. Piorro, *et al.* (2011). "Não há de encoberto que não venha a ser descoberto, nem de oculto que não venha a ser revelado". Considerações sobre a técnica de reflectografia de infravermelhos. *Primitivos Portugueses 1450-1550 – O Século de Nuno Gonçalves*. MNAA and IMC: 294-298.
- CARVALHO, J. A. S. (1988-1993). *Pintura luso-flamenga em Évora no início do século XVI. O Mestre da Lamentação da Oficina do Espinheiro*. A Cidade de Évora. Évora, Câmara Municipal de Évora: 75-104.
- CARVALHO, J. A. S. (1997). *Frei Carlos. Francisco Henriques. Um Pintor em Évora no tempo de D. Manuel I*. C. N. p. a. c. d. Portugueses. Lisboa e Évora.
- CARVALHO, J. A. S. (1998). *Frei Carlos e o outro. Proposições sobre a pintura da Oficina do Espinheiro*. Do Mundo Antigo aos Novos Mundos. Humanismo, Classicismo e notícias dos Descobrimentos em Évora 1516-1624. c. d. exposição. Lisboa, Comissão Nacional para as Comemorações dos Descobrimentos Portugueses.

- CARVALHO, J. A. S. (2004). Dois Pintores luso-flamengos. Cores, Figura e Luz. Pintura Portuguesa do séc XVI na coleção do Museu Nacional de Soares dos Reis E. Soares and J. A. S. Carvalho. Porto.
- CARVALHO, J. A. S. (2006). Frei Carlos pintor no Convento. Convento do Espinheiro, Memória e Património. SPPTH.
- CENNINI, C. d. A. (1933). The Craftsman's Handbook. The Italian 'Il Libro dell' Arte' New York, Dover Publications.
- CHOI, C.-S. and Y.-W. Kim (2000). "A study of the correlation between organic matrices and nanocomposite materials in oyster shell formation." *Biomaterials* 21(3): 213-222.
- COUTO, J. (1943). A pintura flamenga em Évora no século XVI. Variedade de estilos e de técnicas na obra atribuída a Frei Carlos. Cidade de Évora. Évora, Câmara Municipal de Évora.
- DIETZ, S., H. Autzen, *et al.* (2011). Studying the Graue Passion of Hans Holbein the Elder. Studying old master paintings: technology and practice - the National Gallery Technical Bulletin 30th anniversary conference postprints
- M. Spring, H. Howard, C. Christensen *et al.* London Archetype Publications: in association with the National Gallery: 89-94.
- GENESTAR, C. (2002). "Characterization of grounds used in canvas and sculpture." *Materials Letters* 54(56): 382-388.
- GETTENS R. J., M. M. E. (1954). "Calcium Sulphate Minerals in the Grounds of Italian Paintings." *Studies in Conservation* 1(4): 174-189.
- GETTENS, R. J. (1954). "A Visit to an Ancient Gypsum Quarry in Tuscany." *Studies in Conservation* 1(4): 190-192.
- GÓMEZ, S. S. (2006). Las preparaciones de yeso en la pintura sobre tabla de la Escuela Española. Departamento de Pintura. Madrid, Universidad Complutense de Madrid, Facultad de Bellas Artes. **Doctoral**.
- HAWTHORNE, J. G., C. S. Smith (1979). Theophilus: On Divers Arts. The Foremost Medieval Treatise on Painting, Glassmaking and Metalwork. New York, Dover Publications.
- Jl, J., Y. Ge, *et al.* (2009). "Rapid identification of dolomite using a Fourier Transform Infrared Spectrophotometer (FTIR): A fast method for identifying Heinrich events in IODP Site U1308." *Marine Geology* 258(14): 60-68.
- LIU, Y. W., A.; Freeman, J. J. (2009). Raman, MIR, and NIR Spectroscopic Study of Calcium Sulfates: Gypsum, Bassanite, and Anhydrite. 40th Lunar and Planetary Science Conference. Woodlands, Texas.
- MANDAL, P. K. and T. K. Mandal (2002). "Anion water in gypsum (CaSO₄·2H₂O) and hemihydrate (CaSO₄·1/2H₂O)." *Cement and Concrete Research* 32(2): 313-316.
- MAREL, H. W. V. d. B., H. (1976). Atlas of infrared spectroscopy of clay minerals and their admixtures. Amsterdam, Elsevier.
- MARTIN, E. S., Naoko; Duval, Alain R. (1992). "Contribution à l'étude des préparations blanches des tableaux italiens sur bois." *Studies in conservation* 37(2): 82-92.
- MARTIN Wyld, A. R. a. A. S. (1979). Gerard David's 'The Virgin and Child with Saints and a Donor'. National Gallerym Technical Bulletin London, Order of the Trustees, Publications department National Gallery. 3: 51-65.
- MELO, H. P., A. J. Cruz, *et al.* "Problems of Analysis by FTIR of Calcium Sulphate-Based Preparatory Layers: The Case of a Group of 16th-Century Portuguese Paintings." *Archaeometry*: n/a-n/a.
- MOURA, A. d. (1974). Trabalho de Síntese. Estudo da técnica da pintura portuguesa do século XV. Lisboa, Instituto José de Figueiredo: 13-28.
- OLIVEIRA, M. J., D. Delgado, *et al.* (2010). A camada cromática do Tríptico de Santa Clara. Cadernos de Conservação e restauro - O tríptico de Santa Clara. Lisboa, Instituto dos Museus e da Conservação: 31-50.
- RIDDERBOS, B., A. v. Buren, *et al.* (2004). Early Netherlandish Paintings : Rediscovery, Reception and Research. Amsterdam, Amsterdam University Press.
- ROSI, E., A. Daveri, *et al.* (2010). "On the Use of Overtone and Combination Bands for the Analysis of the CaSO₄-H₂O System by Mid-Infrared Reflection Spectroscopy." *Appl. Spectrosc.* 64(8): 956-963.
- SANTOS, A. V. (1971). Pintura Luso-Flamenga. Dicionário de Pintura Universal - Pintura Portuguesa. Lisboa, Estúdios Cor. III.
- SERRANO, M. d. C. M. (1999). Sto. António Pregando aos peixes e S. Bernardo, estudo técnico-científico. Estudo da pintura Portuguesa Oficina de Gregório Lopes. I. J. d. Figueiredo. Lisboa.
- ZHANG, Z., Y. Xie, *et al.* (2012). "Transformation of amorphous calcium carbonate into aragonite." *Journal of Crystal Growth* 343(1): 62-67.



On the Use of the Unusual Green Pigment Brochantite ($\text{Cu}_4(\text{SO}_4)(\text{OH})_6$) in the 16th-Century Portuguese-Flemish Paintings Attributed to The Master Frei Carlos Workshop

Sara Valadas,¹ Rita V. Freire,^{1,2} Ana Cardoso,¹ José Mirão,¹ Cristina B. Dias,¹ Peter Vandenabeele,³ and António Candeias^{1,4,*}

¹Évora University, HERCULES Laboratory, School of Sciences and Technology, Largo Marquês de Marialva 8, 7000-809 Évora, Portugal

²Évora University, CHAIA- Centro de História de Arte e Investigação Artística, Largo Marquês de Marialva 8, 7000-809 Évora, Portugal

³Department of Archaeology, Ghent University, Sint-Pietersnieuwstraat 35, B-9000 Ghent, Belgium

⁴Jose de Figueiredo Lab., General Directorate of Cultural Heritage, Rua das Janelas Verdes 37, 1300-001 Lisbon, Portugal

Abstract: This paper reports an unusual green pigment, brochantite ($\text{Cu}_4(\text{SO}_4)(\text{OH})_6$), on 16th-century Portuguese-Flemish paintings, attributed to the Master Frei Carlos workshop. This green mineral is usually identified as an impurity or alteration product in the green pigments verdigris ($\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot n\text{Cu}(\text{OH})_2$) or malachite ($\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$). However, after thorough investigation with a broad range of analytical techniques, it became clear that, in this case, brochantite was applied as a pigment. The abundance, pigment granulometry, and pigment morphology suggest intentional use by this Portuguese-Flemish Master as a natural pigment rather than its accidental use as an alteration product. This seems to be a distinguishable feature to other painters (Flemish and Portuguese) working in Portugal at the beginning of the 16th century.

The multi-analytical study of these easel paintings was first performed by physical imaging techniques and material characterization was carried out by optical microscopy, micro-Fourier-transform infrared-spectroscopy, micro-Raman spectroscopy, scanning electron microscopy coupled with energy dispersive X-ray spectrometry, and micro-X-ray diffraction analysis (XRD).

Key words: microanalysis, easel paintings, green pigment, brochantite

INTRODUCTION

Green Pigments in Paintings

In treatises and research works covering medieval and renaissance painting techniques (Cennini, 1933; Doerner, 1934; Gettens & Stout, 1947), generally three green mineral pigments are mentioned: green earths (a general term for Cu and Fe containing silicate materials, like chrysocolla), malachite ($\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$) and verdigris ($\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot n\text{Cu}(\text{OH})_2$). Malachite is a green mineral that is typically associated with the blue mineral pigment azurite ($2\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$), while verdigris is a general term for a group of copper acetates that differ in chemical composition and hue. Some verdigris samples have a more blueish hue, while others are more green. They were synthesised according to different recipes, e.g., by exposing strips of metallic copper to acetic acid fumes. From the conservation point of view these acetates are a serious threat to the artwork as their functional groups can react and cause serious damage, such as holes in medieval parchments. In some cases, verdigris reacts in an

oil or resinous paint medium, thus forming a copper soap or copper resinate, a paint that over time often turns dark brown due to oxidation.

It is well known that copper and copper salts may react to form a series of copper corrosion or alteration products. These products include, amongst others, sulphates (e.g., antlerite ($\text{Cu}_3(\text{SO}_4)(\text{OH})_4$), chalcantite ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$), brochantite ($\text{Cu}_4(\text{SO}_4)(\text{OH})_6$) or posnjakite ($\text{Cu}_4(\text{SO}_4)(\text{OH})_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$)), chlorides (e.g., atacamite ($\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$), clinoatacamite ($\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$), botallackite ($\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$), calumetite ($\text{Cu}(\text{OH},\text{Cl})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) or phosphates (e.g., libethenite ($\text{Cu}_2\text{PO}_4\text{OH}$), or pseudomalachite ($\text{Cu}_5(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_4$)) (Bouchard & Smith, 2003). As these minerals are often reaction products or degradation products, they are frequently found on artworks associated with copper materials or pigments.

Copper sulphate minerals in works of art are usually associated with corrosion products in bronzes (Frost, 2003; FitzGerald et al., 2006; Arafat et al., 2013). In the literature a few examples of the presence of brochantite in green pigment in mural paintings, usually interpreted as a natural mineral associated to malachite in copper ores (Bersani et al., 2003) or as the result of malachite degradation are

mentioned (Pérez-Alonso et al., 2006; Castro et al., 2008). Although this pigment was not frequently identified, its use was also reported in illuminations from the 14th century in Europe (Gilbert et al., 2003) and 16th-century Italian oil paintings on copper (Pitarch et al., 2011).

In easel paintings, the use of green copper-sulphate pigments is usually associated with verdigris green glazes (van den Berg et al., 2000) or malachite (Bersani et al., 2008) as impurities or degradation products. Intentional use of brochantite as a pigment have been reported in a few 15th-century Italian easel paintings (Martin & Eveno, 1992; Martin et al., 1995; Bersani et al., 2008) and more recently in 16th-century Netherlandish paintings (Campbell, forthcoming).

In this paper, we describe a multi-analytical approach to prove the intentional use of brochantite, $(\text{Cu}_4(\text{SO}_4)(\text{OH})_6)$, as a green pigment by Frei Carlos, one of the Portuguese-Flemish Masters that settled in Portugal during the Reign of King Manuel I (1495–1521). It is extremely important to combine this data with the material, technical and historical study of the works attributed to this workshop in order to relate it to his Flemish (Coremans et al., 1952; Coremans, 1954) and Portuguese influence.

Historical Context—16th-Century Portuguese-Flemish Painting and The Master Frei Carlos Workshop

In the early 16th century in Portugal painting techniques and styles were changing, mainly due to the influence of intense trading with Flanders, which introduced the new artistic movement that was developing there. Artistic objects were imported from Bruges and Antwerp, while Portuguese and Flemish masters were travelling between the two countries, bringing the Flemish style and technique to Portugal.

“Portuguese-Flemish Painting” is a common expression used in Portuguese Art History to describe the work of Flemish masters who settled in Portugal during the reign of King Manuel (1495–1521) contributing decisively to the process of renewal of Portuguese painting in the first third of the 16th century (Santos, 1971).

The most important Flemish masters that worked in Portugal during this period include King Manuel’s favorite painter Francisco Henriques (active between 1506–1518) (Caetano, 1997, 1998), a master known as Mestre da Lourinhã (active between 1520–1540) (Batoreo, 2004) and Frei Carlos, a monk in the Convent of Espinheiro in Évora (active between 1517–1544) (Carvalho, 1993, 1998; Carvalho, 2006).

Master Frei Carlos left a large number of works mainly coming from the Espinheiro’s Convent where he made the Profession of Faith (in 1517). The first step to understand Frei Carlos’ work was the study by Couto (Couto, 1943) about the Espinheiro workshop in Evora. In this study, visual examination was combined with radiography and raking light photography of the paintings attributed to Frei Carlos. Couto concluded that the technical and stylistic differences did not show changes in the way of painting of a single master, but instead were the result of collaboration of several official

painters. The most recent critical review was done by Seabra Carvalho (Carvalho, 1993, 1998; Carvalho, 1998, 2011, 2013), expanding the available historical and technical documentation combined with laboratory infrared (IR) photographs.

METHODS AND MATERIALS

This study encompasses the analytical and technical research of fifteen paintings attributed to Frei Carlos’ workshop (Table 1), with a special focus on the study of green areas. This study was also extended to seven paintings attributed to Francisco Henriques, two paintings attributed to Master of Lourinhã, and the twelve paintings from the Funchal Cathedral altarpiece (Madeira, Portugal) that have been attributed to the same group of Masters by different art historians (Table 2).

The selection of representative areas for micro-sampling was supported by physical imaging techniques, namely standard light photography, UV fluorescence photography, and IR reflectography. Microfragments were collected and mounted in epoxy resin for the study of the stratigraphy of the paint layers.

Optical microscopy and the corresponding photographic documentation were performed with a dark field microscope DM2500 (100× and 200× magnifications) equipped with a DFC 290HD camera, both from Leica (Leica Microsystems, Wetzlar, Germany).

Micro-Fourier transform infrared spectroscopy (μ -FTIR) was performed with a Nexus 670 FTIR spectrometer coupled to a Nicolet Continuum microscope by Thermo Nicolet (Thermo Fisher Scientific, Waltham, MA, USA), in the range $600\text{--}4,000\text{ cm}^{-1}$, with an IR source, KBr beam splitter, and a DMCT detector for MIR measurements. Individual layers of samples were obtained by physical dissection and thin sections were obtained by squeezing each sample between two diamond cells. For each sample 256 scans were recorded with a resolution of 4 cm^{-1} . The FTIR experiments were performed in order to permit the assignment of characteristic absorption bands of functional groups associated, allowing us to identify green copper-sulphate pigments.

Cross-sections of green areas of the paintings were analyzed with a Horiba Xplora confocal micro Raman spectrometer (Horiba Ltd., Kyoto, Japan) equipped with an Olympus BX41 microscope and CCD detector. In the study of the green pigments a He–Ne laser operating at 632.8 nm was used. Non-destructive analyses were ensured by combining density filters (maximum 10%) and a 100× objective, resulting in a power at the sample of $\sim 1\text{ mW}$.

Scanning electron microscopy coupled with energy dispersive X-ray spectrometry (SEM-EDX) was carried out using a Hitachi S-3700 N SEM (Hitachi High Technologies, Berlin, Germany), coupled with a Bruker XFlash 5010 SDD Detector (Bruker Nano Analytics, Berlin, Germany). The samples were analysed through low vacuum, at 40 Pa and the current used was 20 kV. Microsamples mounted in epoxy resin were polished in order to distinguish between the different layers and to easily identify the composition of particles with back-scattered electron imaging and also to obtain good quality

Table 1. Location of Brochantite in Paintings Attributed to the Frei Carlos Workshop.

Painting's Title/No. Inventory	Date	Location of Brochantite in Painting
<i>Nativity</i> /ME1525	16th century (c. 1520–1525) ^a	Landscape (vegetation)
<i>Good Shepherd</i> /1pint	16th century (c. 1520–1525) ^a	Landscape (vegetation): floor tiles
<i>Appearance of Christ to the Virgin</i> /2pint	Dated 1529 ^a	Floor tiles
<i>Lamentation</i> /74pint	16th century (c. 1530) ^a	Landscape (rocky area)
<i>Mystic marriage of Saint Catherine</i> /54pint	16th century (c. 1517–1538) ^b	Book
<i>Three Saints</i> /174pint	16th century (c. 1517–1538) ^b	Landscape (vegetation) Sta Inês: inner of the mantle
<i>Verónica</i> /51pint	First half of 16th century	Angels' wings
<i>St. Brás</i> /ME1523	16th century (c. 1530–1535) ^b	Inner of the mantle
<i>Anunciation</i> /677pint	Dated 1523 ^a	Angel Gabriel: inner of the mantle
<i>St. Sebastian e St. Vicent</i> /100pint	First half of 16th century	Landscape: vegetation and rocky area
<i>Assumption of the Virgin</i> /82pint	16th century (c. 1520–1530) ^c	Landscape: vegetation and rocky area
<i>Ascension of Christ</i> /83pint	16th century (c. 1520–1530) ^b	Landscape: vegetation and rocky area
<i>Profession of Sta Paula</i> /85pint	First half of 16th century	Landscape (vegetation)
<i>Calvary Triptych</i> /2173pint	16th century (c. 1520–1530) ^b	Landscape: vegetation and rocky area
<i>Virgin with a child and an angel</i> /58pint	16th century (c. 1520–1530) ^b	Landscape (vegetation): floor tiles

^aCaetano (2011).^bArchival Inventory database matriz net: www.matriznet.imc-ip.pt^cCarvalho (2011).**Table 2.** List of Paintings from which Material Characterization of Green Areas was Performed.

Artist	Painting's Title/No. Inventory	Place of Origin	Date
Francisco Henriques	<i>The Pentecost</i> /801 pint	S. Francisco Church (Évora, Portugal)	1508–1511 ^a
Francisco Henriques	<i>Our Lady of the Snows</i> /358 pint	S. Francisco Church (Évora, Portugal)	1508–1511 ^a
Francisco Henriques	<i>The Gathering of the Manna</i> /92 pint	S. Francisco Church (Évora, Portugal)	1508–1511 ^a
Francisco Henriques	<i>Martyrs of Morocco</i> /89 pint	S. Francisco Church (Évora, Portugal)	1508–1511 ^a
Francisco Henriques	<i>Abraham and Melquisedec</i> /93 pint	S. Francisco Church (Évora, Portugal)	1508–1511 ^a
Francisco Henriques	<i>Christ in the Garden</i> /97 pint	S. Francisco Church (Évora, Portugal)	1508–1511 ^a
Francisco Henriques	<i>The Descent from the Cross</i> /95 pint	S. Francisco Church (Évora, Portugal)	1508–1511 ^a
Master of lourinhã	<i>Saint Claire and Saint Coleta</i> /1823 pint	Madre Deus Monastery (Lisbon, Portugal)	c. 1515–1520 ^b
Master of Lourinhã	<i>St. Jerome in the Desert</i> /52 pint	Penha Longa Monastery (Sintra, Portugal)	c. 1520 ^d
	<i>Abraham and Melquisedec</i>		
	<i>Last Supper</i>		
	<i>Mass of Saint Gregory</i>		
	<i>The Gathering of the Manna</i>		
Portuguese/Flemish school	<i>The Annunciation</i>	Cathedral of Funchal (Madeira, Portugal)	First half of the
	<i>The Nativity</i>		16th century ^c
	<i>The Pentecost</i>		
	<i>The Assumption of the Virgin</i>		
	<i>Christ in the Garden</i>		
	<i>The Calvary</i>		
	<i>The Descent from the Cross</i>		
	<i>The Resurrection of Christ</i>		

^aCaetano (1998).^bCasa perfeitíssima (2009–2010).^cFerreira (1963).^dCarvalho (2011).

X-ray spectra and two-dimensional compositional maps. The images allowed identification of the underlying layers, the chemical elements present, and their distribution. When combined with optical properties (color, morphology) obtained by optical microscopy, SEM-EDX proved to be an important tool for identification of the pigments present.

In order to confirm the mineralogical phases of the green pigments, micro-X-Ray diffraction (μ -XRD) was

performed using a BRUKER AXS D8 Discover diffractometer (Bruker AXS, Karlsruhe, Germany) with a Cu K α radiation source and a BRUKER LynxEye energy-dispersive one-dimensional detector. The diffractogram was obtained in the interval 5–60° 2 θ , step of 0.050, time per step of 4 s. The identification was performed with EVA software using the ICDD PDF X-ray patterns database.

RESULTS AND DISCUSSION

Identification

Cross-sections of selected green areas were first observed by optical microscopy in order to evaluate the presence of pigment mixtures, the sample's morphology, and its stratigraphy. The green pigment particles (Fig. 1) showed characteristic tabular and elongated morphology (Eastaugh, 2004) suggesting well-crystallized particles, in agreement with the known morphology of brochantite. However, one has to take into consideration that when brochantite appears as crystals that are not well-formed, it can be easily mistaken and misidentified as malachite (Makreski et al., 2005). Therefore, elemental and structural techniques should be used to distinguish between these two minerals. In fact, ongoing studies (Campbell, forthcoming) have revealed the use of brochantite in the 16th-century paintings from The Netherlands that was overlooked or wrongly identified in previous analytical studies.

Complementing optical microscopy analysis, SEM-EDX on the samples provided additional information about the particle morphology, size, and distribution. SEM-EDS showed well-crystallized green minerals suggesting they were of a natural origin, rather than a synthetic or degradation product (Figs. 2a–2c). Moreover, elemental analysis confirmed the correlation between copper and sulphur (Fig. 2d) indicating a copper sulphate-based pigment.

The green anhydrous basic copper II sulphate, $\text{Cu}_4(\text{SO}_4)(\text{OH})_6$, naturally occurring as the mineral brochantite, can be easily identified by IR spectroscopy (Fig. 3) owing to its

characteristic doublet bands $\nu(\text{OH})$ hydroxyl stretching bands) at 3,587 (m) and 3,565 (m) cm^{-1} and to its sulphate $\nu(\text{SO}_4)$ antisymmetric stretching bands at 1,121 (m) and 1,088 (m) cm^{-1} . Other bands arising owing to typical $\nu(\text{OH})$ hydroxyl stretching mode appear at 3,402 (sh), 3,385 (s), and 3,274 (w) cm^{-1} . The fingerprint region reveals the $\delta(\text{OH})$ hydroxyl bending modes of brochantite at: 990 (m), 943 (m), 849 (sh), 780 (m), and 732 (m) cm^{-1} . On the other hand, the band at 873 (s) cm^{-1} can be due to the $\delta(\text{OH})$ bending mode of the mineral brochantite or a carbonate out-of-plane bending vibration arising from the lead carbonate also present in this mixture. The spectrum contains not only bands due to the pigment (brochantite), but also bands of linseed oil, lead white (probably added as pigment or siccative), and traces of a proteinaceous media. However, the characteristic bands of brochantite are clearly visible in the spectra and they are very similar to theoretical (Schmidt & Lutz, 1993) and experimental results (Van Der Marel & Beutelspacher, 1976; Stoch et al., 2001; Makreski et al., 2005; Correia, 2010).

In general, brochantite in artworks is usually observed as an impurity and is associated with malachite (Correia, 2008). However, no evidence of malachite was found in the spectra of green samples from these paintings where brochantite was identified. This tends to support the thesis that the artist deliberately used brochantite as a pigment, opposite to the idea that we might identify brochantite as a degradation product of other pigments. In the artworks from Frei Carlos, the presence of malachite is only observed as an impurity associated with azurite, which tends to indicate a natural

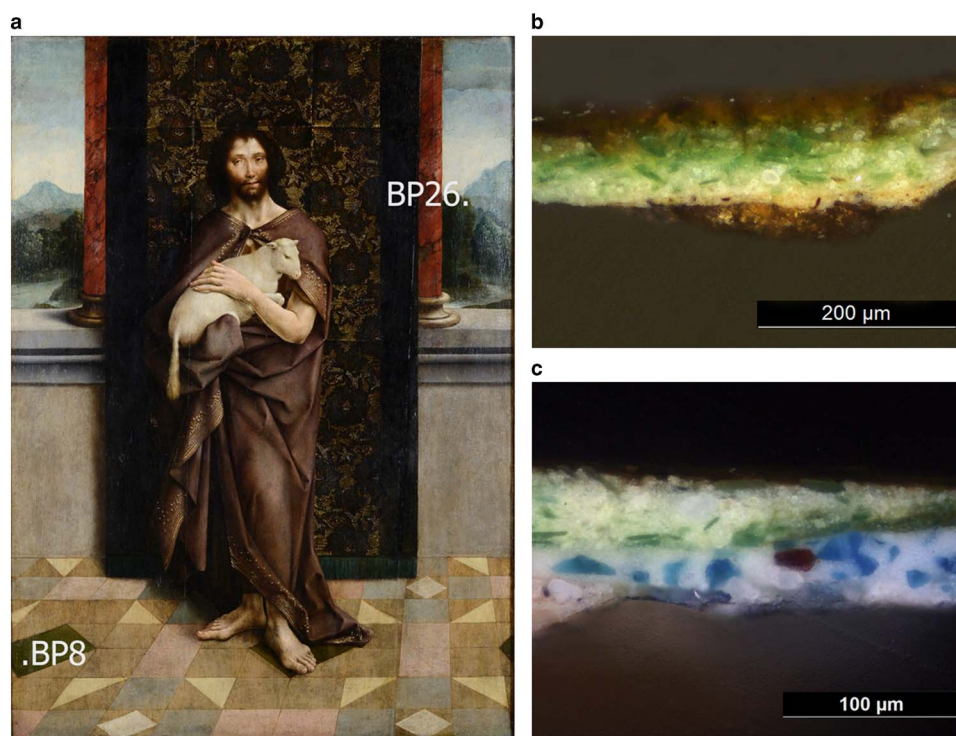


Figure 1. a: The *Good Shepherd* by light photography showing the point sampling (#BP8 and #BP26) and cross-sections with an optical microscope (b) #BP8, and (c) #BP26.

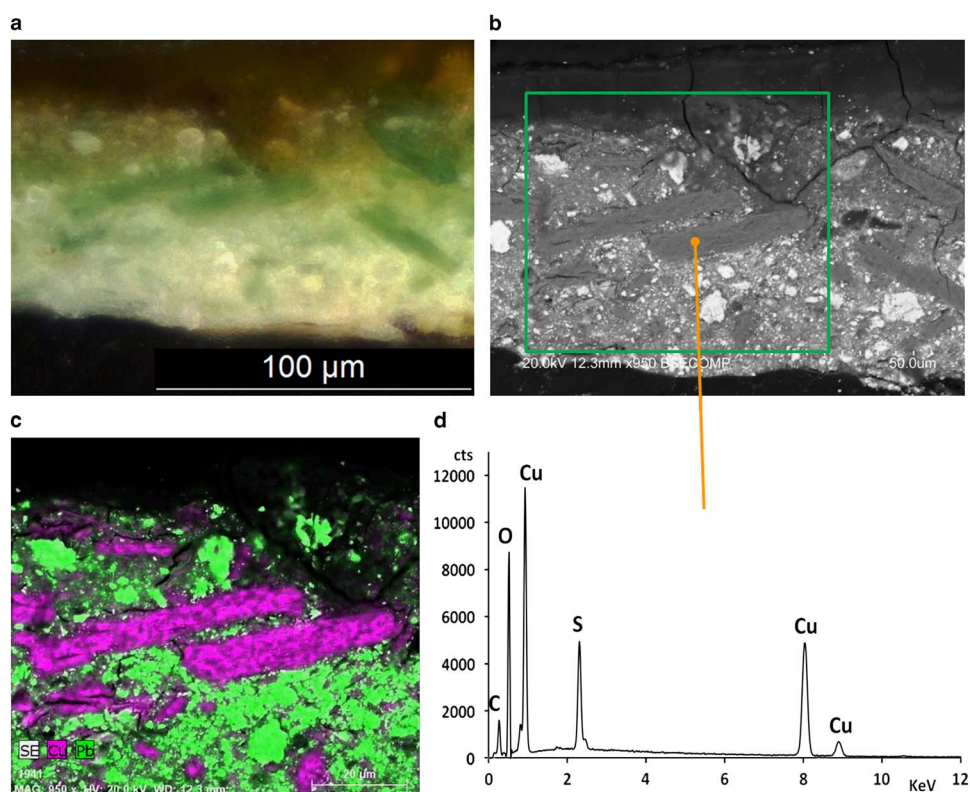


Figure 2. Detail of sample #BP8 revealing green pigment (brochantite) by optical microscopy (a) and scanning electron microscopy: backscattered electron image (b) energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDS) elemental mapping (c) and EDS spectrum of a particle (d).

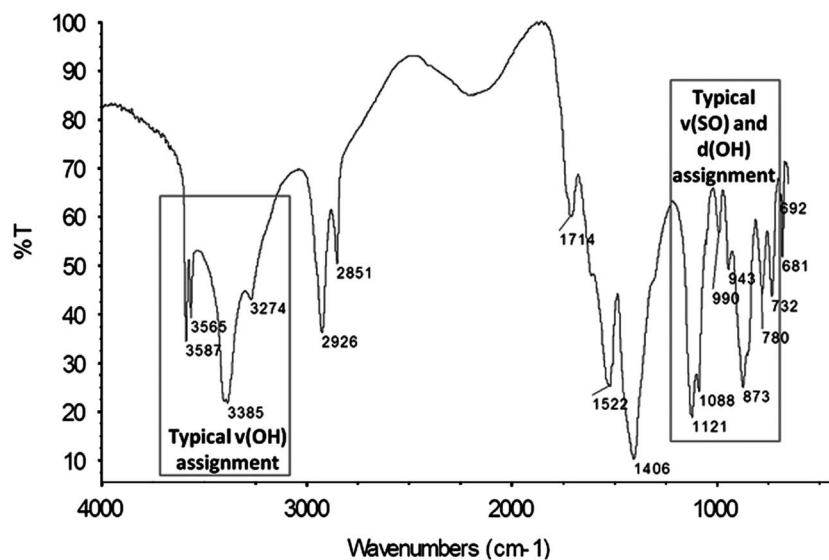


Figure 3. Fourier-transform infrared-spectroscopy spectrum showing typical assignment of brochantite (#BP8).

origin of azurite rather than a possible degradation of malachite (Feller & Roy, 1993).

The Raman spectrum of the low wave number region of the green pigments studied (Fig. 4) shows high similarity with published brochantite spectra (Schmidt & Lutz, 1993; Burgio & Clark, 2001; Bouchard & Smith, 2003; Frost, 2003; Frost et al., 2004; Makreski et al., 2005). This spectral region is

characterized by the most intense Raman band at 974 cm^{-1} , which is associated with the $(\nu-1)$ sulphate symmetric stretch. In the region between $1,200$ and $1,050\text{ cm}^{-1}$ there are two weak bands at $1,099$ and $1,077\text{ cm}^{-1}$ associated with the $(\nu-3)$ sulphate anti-symmetric stretching mode. The $(\nu-4)$ mode is represented by the Raman bands at 609 and 620 cm^{-1} . According to the literature (Martens et al., 2003;

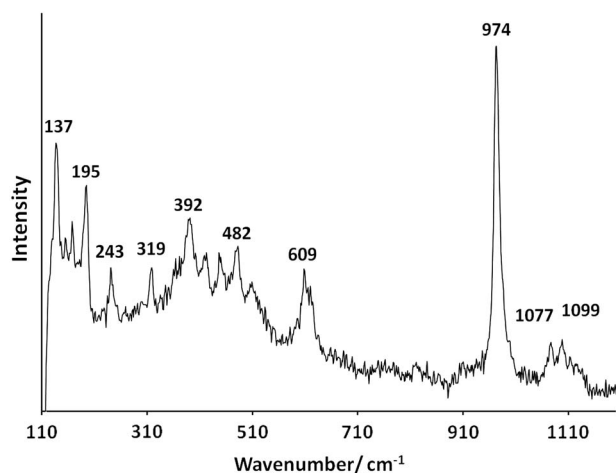


Figure 4. Raman spectrum showing typical assignment of brochantite (#CM19).

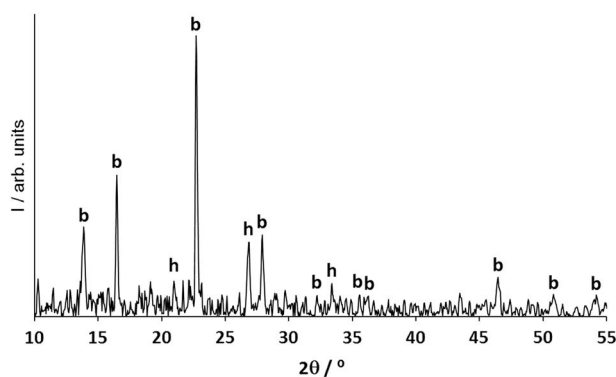


Figure 5. Micro-X-ray diffraction pattern of green layer exhibiting the peaks of brochantite (green pigment) and hydrocerussite (lead white).

Makreski et al., 2005), the bands in the region $509\text{--}309\text{ cm}^{-1}$ could be due to the overlapping of Cu-O stretching modes or the $(\nu-2)$ mode of the sulphate group. Moreover, at lower frequencies, the bands are very difficult to assign as they are generally associated with characteristic bands of copper sulphate minerals (Martens et al., 2003) and to lattice vibrations.

However, we must mention that there is some discussion going on about the tentative assignments of the brochantite Raman bands. There are several related minerals, such as dolerophanite $\text{Cu}_2\text{O}(\text{SO}_4)$, antlerite $\text{Cu}_3(\text{SO}_4)(\text{OH})_4$, posnjakite $\text{Cu}_4(\text{SO}_4)(\text{OH})_6 \cdot (\text{H}_2\text{O})$, langite $\text{Cu}_4(\text{SO}_4)(\text{OH})_6 \cdot 2(\text{H}_2\text{O})$, and wroewulfite $\text{Cu}_4(\text{SO}_4)(\text{OH})_6 \cdot 2(\text{H}_2\text{O})$ (Frost, 2003; Martens et al., 2003; Pérez-Alonso et al., 2006) that show similar Raman bands. Therefore, μ -XRD was applied to characterize crystalline phases in the pigment layer (Fig. 5). This revealed the characteristic XRD peaks of brochantite, hence confirming the data from the previous techniques.

Occurrence

The positive identification of brochantite used as a pigment in several paintings attributed to the Frei Carlos' workshop is listed in Table 1. There is a significant predominance of

brochantite in landscapes (vegetation and rocky areas) where the hue is often modified by mixing this mineral with different amounts of lead white ($2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$), lead tin yellow type I (Pb_2SnO_4), and azurite ($\text{CuCO}_3 \cdot 2\text{Cu}(\text{OH})_2$). Generally, the rocky areas show an enrichment in lead tin yellow added to brochantite and lead white, while azurite usually appears only as a trace mineral. Sometimes in the rocky areas, small amounts of yellow ochre (goethite or limonite, associated with a silicate matrix) were also detected. Traces of antlerite are also present sometimes, probably as an impurity, along with brochantite (Frost, 2003). The use of brochantite is also relatively common in paintings in which floor tiles are present such as *Good Sheppard* (Fig. 1), *Appearance of Christ to Virgin*, and *Virgin with a child and an angel*. The stratigraphic analysis, combined with material characterization of green floor tiles revealed relatively similar pigment mixtures, mainly composed of brochantite and lead white, some traces of lead tin yellow, and azurite. The use of brochantite in related paintings is also restricted to landscapes, floor tiles and some other green details (see Table 1), although it is also possible to find a green hue composed of a mixture of blue and yellow pigments for similar purposes. However, brochantite was not detected in areas with more iconographic significance, e.g., green draperies of main figures where an organic copper green pigment is present as a glaze (probably verdigris). These results may indicate a trend of hierarchical use of these green pigments.

Comparable green areas of several paintings attributed to Francisco Henriques and Master of Lourinhã, were also analyzed (see Table 2), in order to try to identify similar approaches between these Portuguese-Flemish masters. The fact that brochantite was not identified in paintings attributed to other 16th-century Portuguese-Flemish masters, suggests that this mineral was only used in the Espinheiro workshop and can therefore be considered as a characteristic feature of the Frei Carlos technique.

Although the use of this green copper-sulphate mineral is not common in easel paintings, it was found in 16th-century Flemish paintings (Campbell, forthcoming). This could be related to this research considering Frei Carlos' Flemish origin (Couto, 1955). On the other hand, studies have shown that brochantite was also used as a green pigment, in the 15th-century Italian easel paintings (Martin & Eveno, 1992; Martin et al., 1995; Bersani et al., 2008) in other European workshops.

Nevertheless, one has to take into consideration that the use of copper minerals as pigments was not only due to the master's influence but also to their availability through the copper European trade (Westermann, 1999) or by local/regional production.

The relationship between this particular copper sulphate and to the copper trade is not well-known since these pigments correspond to a particular product in copper ores, formed in special environmental conditions (arid climates) (Zamana & Usmanov, 2007; Zittlau et al., 2013) with no known mention to it in the 15th and 16th century treatises making comparisons nearly impossible. Moreover, and in the particular case of

the Frei Carlos workshop, one has to take the abundance of Portuguese copper ores in the Southern Portugal Iberian Pyritic Belt (Fernandes & Gaspar, 2012), which has the ideal conditions for the formation of this type of copper minerals, into consideration. This abundance, together with the discrete use of this pigment by the Frei Carlos workshop in specific motifs of the paintings also raises the hypothesis of a local/regional source of supply of this pigment.

CONCLUSION

This paper reports the application of a multi-analytical study, including surface examinations and elemental and structural analytical tools, in the study of 16th-century Portuguese-Flemish paintings attributed to the Master Frei Carlos workshop. The work focuses, in particular, on the characterization of an unusual green pigment, namely brochantite ($\text{Cu}_4(\text{SO}_4)(\text{OH})_6$).

The use of this pigment in the works attributed to the Frei Carlos workshop seems to be related to a hierarchical use of green pigments as it is present in landscapes and floor areas, but absent in areas with more iconographic importance. The fact that this pigment has not been found in other 16th-century Portuguese or Portuguese-Flemish paintings may raise the hypothesis of the exclusive use of this material by the Frei Carlos workshop, which could give a distinctive material signature to this Master.

The use of brochantite by Espinheiro's workshop could be related to the master's influence and its availability through the copper European trade. It may also be that this workshop had access to local sources of this green pigment, owing to the proximity to local/regional copper mines, while other workshops, mainly from the Lisbon area, had access to pigments coming from traditional trade routes. Further studies will be performed to ascertain the material's provenance and pigment source.

The discovery of this unusual green pigment, brochantite, on the 16th-century Portuguese-Flemish paintings attributed to the Master Frei Carlos workshop and also the new findings on its use by other Netherlandish painters (Campbell, forthcoming) could establish a new perspective on the use of this pigment workshop practice in Portugal and in Europe.

ACKNOWLEDGEMENTS

The authors wish to acknowledge the Fundação para a Ciência e Tecnologia for financial support (PhD grant SFRH/BD/66068/2009 and project ONFINARTS—PTDC/EAT-HAT/115692/2009) through program QREN-POPH-typology 4.1., co-participated by the Social European Fund (FSE) and MCTES National Fund. The authors wish to thank to CHARISMA project Archlab application for financial support allowing the collaboration with the scientific team of the National Gallery in the Project MystiCa and to Marika Spring and Rachel Billingue for scientific support. The research team also wishes to thank Elisabeth Martin for data and to the HERCULES Lab and José de Figueiredo Lab teams for

collaboration, especially to the physics Maria José Oliveira. The authors also wish to thank the Évora Museum and National Ancient Art Museum (Lisbon), in particular to art historians Joaquim Caetano and José Alberto Seabra, for granting access to the paintings and technical collaboration.

REFERENCES

- ARAFAT, A., NÄES, M., KANTARELOU, V., HADDAD, N., GIAKOU MAKI, A., ARGYROPOULOS, V., ANGLOS, D. & KARYDAS, A.-G. (2013). Combined in situ micro-XRF, LIBS and SEM-EDS analysis of base metal and corrosion products for Islamic copper alloyed artefacts from Umm Qais museum, Jordan. *J Cultur Herit* **14**(3), 261–269.
- BATOREO, M. (2004). *Pintura Portuguesa do Renascimento. O Mestre da Lourinhã*. Casal de Cambra: caleidoscópio.
- BERSANI, D., ANTONIOLI, G., LOTTICI, P.P. & CASOLI, A. (2003). Raman microspectrometric investigation of wall paintings in s. Giovanni Evangelista Abbey in Parma: A comparison between two artists of the 16th century. *Spectrochim Acta A: Mol Biomol Spectrosc* **59**(10), 2409–2417.
- BERSANI, D., LOTTICI, P.P., CASOLI, A. & CAUZZI, D. (2008). Pigments and binders in “Madonna col Bambino e S. Giovannino” by Botticelli investigated by micro-Raman and GC/MS. *J Cultur Herit* **9**(1), 97–102.
- BOUCHARD, M. & SMITH, D.C. (2003). Catalogue of 45 reference Raman spectra of minerals concerning research in art history or archaeology, especially on corroded metals and coloured glass. *Spectrochim Acta A Mol Biomol Spectrosc* **59**(10), 2247–2266.
- BURGIO, L. & CLARK, R.J.H. (2001). Library of FT-Raman spectra of pigments, minerals, pigment media and varnishes, and supplement to existing library of Raman spectra of pigments with visible excitation. *Spectrochim Acta A Mol Biomol Spectrosc* **57**(7), 1491–1521.
- CARVALHO, J.A.S. (2009–2010). *Casa perfeitíssima: Celebrating 500 years of the foundation of the Convent of Madre de Deus—1509–2009*. Lisboa: Museu nacional do Azulejo, Ministério da Cultura, Instituto dos Museus e da Conservação. pp. 273–276.
- CAETANO, J.O. (1997). Quatro painéis do retábulo da Sé de Viseu. In *Francisco Henriques, Um Pintor Em Évora No Tempo De D. Manuel I*, pp. 185–188. [Lisbon]: CNCDP.
- CAETANO, J.O. (1998). O melhor oficial de pintura que naquele tempo havia. In *O Tempo De Vasco Da Gama*, Difel (Ed.), pp. 333–345. Lisboa: CNCDP.
- CAETANO, J.O. (2011). Mestres Luso-Flamengos em Évora—A pintura e o desenho. In *Primitivos Portugueses 1450–1550—O Seculo de Nuno Goncalves*, IMC/MNAA Athena/Babel (Eds.), pp. 276–293. Lisboa: IMC/MNAA.
- CAMPBELL, L. (forthcoming). Catalogue of sixteen century Netherlandish and French schools. *New catalogue—National Gallery Publications*.
- CARVALHO, J.A.S. (1988–1993). Pintura luso-flamenga em Évora no início do século XVI. O Mestre da Lamentação da Oficina do Espinheiro. In *A Cidade de Évora*, Câmara Municipal de Évora, pp. 75–104. Évora: C.M.
- CARVALHO, J.A.S. (1998). Frei Carlos e o outro. Proposições sobre a pintura da Oficina do Espinheiro. In *C. D. Exposição Do Mundo Antigo Aos Novos Mundos. Humanismo, Classicismo E Notícias Dos Descobrimientos Em Évora 1516–1624*, Mafalda Soares da Cunha, 155–169. Lisboa: CNCDP.
- CARVALHO, J.A.S. (2006). Frei carlos pintor no convento. In *Convento do Espinheiro, Memória e Património*, SPPTH (Ed.), pp. 186–231. Évora: Convento do Espinheiro Heritage Hotel & SPA.

- CARVALHO, J.A.S. (2011). Dois mestres luso-flamengos: mestre da lourinha e frei carlos. In *Primitivos Portugueses 1450-1550—O Seculo de Nuno Goncalves*, mnaa & Athena/Babel (Eds.), pp. 156-173. Lisboa: IMC/ MNAA.
- CARVALHO, J.A.S. (2013). O São Vicente de Frei Carlos. In *O Frei Carlos da América: Investigação e crítica*, MNAA, 41-55. Lisboa: Museu Nacional de Arte Antiga.
- CASTRO, K., SARMIENTO, A., MARTÍNEZ-ARKARAZO, I., MADARIAGA, J.M. & FERNÁNDEZ, L.A. (2008). Green copper pigments biodegradation in cultural heritage: From malachite to moolooite, thermodynamic modeling, X-ray fluorescence, and Raman evidence. *Anal Chem* **80**(11), 4103-4110.
- CENNINI, C.d.A. (Ed.) (1933). *The Craftsman's Handbook. The Italian 'Il Libro dell' Arte*. New York: Dover Publications.
- COREMANS, P. (1954). 'La technique des "primitifs flamands"', part III. *Stud Conserv* **1**(4), 145-161.
- COREMANS, P., GETTENS, R.J. & THISSEN, J. (1952). La techniques des «primitifs flamands». *Stud Conserv* **1**(1), 1-29.
- CORREIA, Andreia M. et al. (2008). Characterization of Pousão Pigments and extenders by micro-X-ray diffractometry and infrared and Raman microspectroscopy. *Analytical chemistry* **80**(5), 1482-1492.
- COUTO, J. (1943). A pintura flamenga em Évora no século XVI. Variedade de estilos e de técnicas na obra atribuída a Frei Carlos. In *Cidade de Évora*, Câmara Municipal de Évora, 3-19. Évora: C.M.
- COUTO, J. (1955). A Oficina de Frei Carlos. *Nova Coleção de Arte Portuguesa*, Lisboa: Artis.
- DOERNER, M. (1934). *The Materials of The Artist: And Their Use in Painting With Notes on The Techniques of The Old Masters*. New York: Harcourt, Brace and Company.
- EASTAUGH, N. (2004). *The Pigment Compendium: Optical Microscopy of Historical Pigments*. Oxford/Boston: Elsevier/Butterworth-Heinemann.
- FELLER, R.L. & ROY, A. (1993). *Artists' Pigments: A Handbook Of Their History and Characteristics*. Washington, DC: National Gallery of Art.
- FERNANDES, G. & GASPAR, M. (2012). Supergene copper alteration at miguel vacas mine, Ossa-Morena zone, Portugal, 2-6 september 2012. European Mineralogical Conference (Frankfurt am Main, Germany) Vol. 1, EMC2012-661-1, 2012.
- FERREIRA, M.J.P. (1963). *A Sé do Funchal*. Funchal: Junta Geral do Distrito Autónomo do Funchal. pp. 239-243.
- FITZGERALD, K.P., NAIRN, J., SKENNERTON, G. & ATRENS, A. (2006). Atmospheric corrosion of copper and the colour, structure and composition of natural patinas on copper. *Corrosion Sci* **48**(9), 2480-2509.
- FROST, R.L. (2003). Raman spectroscopy of selected copper minerals of significance in corrosion. *Spectrochim Acta A Mol Biomol Spectrosc* **59**(6), 1195-1204.
- FROST, R.L., WILLIAMS, P.A., MARTENS, W., LEVERETT, P. & KLOPROGGE, J.T. (2004). Raman spectroscopy of basic copper(II) and some complex copper(II) sulfate minerals: Implications for hydrogen bonding. *Am Mineralogist* **89**(7), 1130-1137.
- GETTENS, G.L. & STOUT, R.J. (1947). *Painting Materials, A Short Encyclopedia*. New York: D. Van Nostrand Co.
- GILBERT, B., DENOEL, S., WEBER, G. & ALLART, D. (2003). Analysis of green copper pigments in illuminated manuscripts by micro-Raman spectroscopy. *Analyst* **128**(10), 1213-1217.
- MAKRESKI, P., JOVANOVSKI, G. & DIMITROVSKA, S. (2005). Minerals from macedonia: xiv. Identification of some sulfate minerals by vibrational (infrared and Raman) spectroscopy. *Vibrational Spectrosc* **39**(2), 229-239.
- MARTENS, W., FROST, R.L., KLOPROGGE, J.T. & WILLIAMS, P.A. (2003). Raman spectroscopic study of the basic copper sulphates—implications for copper corrosion and 'bronze disease'. *J Raman Spectrosc* **34**(2), 145-151.
- MARTIN, E., DUVAL, A. & EVENO, M. (1995). *Une famille de pigments verts mal connue*. TECHNÉ, n°2, Réunion des musées nationaux. Paris: Laboratoire de recherche des musées de France.
- MARTIN, E. & EVENO, M. (1992). Contribution to the study of old green copper pigments in easel paintings. In *3rd International Conference on Non-destructive Testing, Microanalytical Methods and Environment Evaluation for Study and Conservation of Works of Art*, M. G. Gimma (Ed.), pp. 481-491. Viterbo.
- PÉREZ-ALONSO, M., CASTRO, K. & MADARIAGA, J.M. (2006). Investigation of degradation mechanisms by portable Raman spectroscopy and thermodynamic speciation: The wall painting of Santa María de Lemoniz (Basque Country, North of Spain). *Analytica Chimica Acta* **571**(1), 121-128.
- PITARCH, A., RAMÓN, A., ÁLVAREZ-PÉREZ, A. & QUERALT, I. (2011). Characterization of "oil on copper" paintings by energy dispersive X-ray fluorescence spectrometry. *Anal Bioanal Chem* **402**(4), 1481-1492.
- SANTOS, A.V. (1971). Pintura Luso-Flamenga. In *Dicionário de Pintura Universal—Pintura Portuguesa*, volume III, Lisboa: Estúdios Cor.
- SCHMIDT, M. & LUTZ, H.D. (1993). Hydrogen bonding in basic copper salts: A spectroscopic study of malachite, $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$, and brochantite, $\text{Cu}_4(\text{OH})_6\text{SO}_4$. *Phys Chem Miner* **20**(1), 27-32.
- STOCH, A., STOCH, J., GURBIEL, J., CICHOCINSKA, M., MIKOLAJCZYK, M. & TIMLER, M. (2001). FTIR study of copper patinas in the urban atmosphere. *J MolStruct* **596**(1-3), 201-206.
- VAN DEN BERG, K.J., VAN EIKEMA HOMMES, M.H., GROEN, K.M., BOON, J.J. & BERRIE, B.H. (2000). On copper green glazes in paintings. In *Art et Chimie, la Couleur: Actes du congrès*, Goupy J. & Paris J.-P. M. (Eds.), pp. 18-23. Paris: CNRS Editions.
- VAN DER MAREL, H.W. & BEUTELSPACHER, H. (Eds.) (1976). *Atlas of Infrared Spectroscopy of Clay Minerals and their Admixtures*. Amsterdam: Elsevier.
- WESTERMANN, E. (1999). Copper production, trade and use in Europe from the end of the fifteenth century to the end of the eighteenth century. In *Copper As Canvas: Two Centuries of Masterpiece Paintings on Copper 1575-1775*, Phoenix Art Museum, 117-130. New York: Oxford University Press, Inc.
- ZAMANA, L.V. & USMANOV, M.T. (2007). Thermodynamic and hydrogeochemical formation conditions of brochantite as a crystalline hydrate: A case of the Udokan copper deposit. *Doklady Earth Sci* **413**(1), 269-271.
- ZITTLAU, A.H., SHI, Q., BOERIO-GOATES, J., WOODFIELD, B.F. & MAJZLAN, J. (2013). Thermodynamics of the basic copper sulfates antlerite, posnjakite, and brochantite. *Chemie der Erde—Geochemistry* **73**(1), 39-50.



New insight on the underdrawing of 16th Flemish-Portuguese easel paintings by combined surface analysis and microanalytical techniques



S. Valadas^a, R. Freire^{a,b}, A. Cardoso^a, J. Mirão^a, P. Vandenaabeele^c, J.O. Caetano^d,
A. Candeias^{a,e,*}

^a Évora University, HERCULES Laboratory, School of Sciences and Technology, Largo Marquês de Marialva 8, 7000-809 Évora, Portugal

^b Évora University, CHAIA—Centre for Art History and Artistic Research, Largo Marquês de Marialva 8, 7000-809 Évora, Portugal

^c Ghent University, Archaeology Department, Sint-Pietersnieuwstraat 35, B-9000 Ghent, Belgium

^d National Ancient Art Museum, General Directorate of Cultural Heritage, Rua das Janelas Verdes, 1300-001 Lisbon, Portugal

^e Jose de Figueiredo Laboratory, General Directorate of Cultural Heritage, Rua das janelas verdes 37, 1300-001 Lisbon, Portugal

ARTICLE INFO

Article history:

Received 1 December 2015

Received in revised form 13 March 2016

Accepted 14 March 2016

Available online 17 March 2016

Keywords:

Underdrawing

Easel paintings

16th century portuguese-Flemish workshop

Infrared surface exams

SEM-EDX

μ -Raman spectroscopy

ABSTRACT

This paper focusses on the study of the underdrawings of 16th century easel paintings attributed to the workshop of the Portuguese-Flemish Master *Frei Carlos*. This investigation encompasses multidisciplinary research that relates the results of surface exams (infrared reflectography, standard light photography and infrared photography) with analytical investigations.

The surface analysis of *Frei Carlos*' underdrawings by infrared reflectography has shown heterogeneous work, revealing two different situations: (1) an abundant and expressive underdrawing, revealing a Flemish influence and (2) a simple and outlined underdrawing. This preliminary research raised an important question related to this Portuguese-Flemish workshop and to the analytical approach: Is the underdrawing's heterogeneity, as observed in the reflectograms, related to different artists or is this rather an effect that is produced due to the use of different materials in the underdrawing's execution? Consequently, if different materials were used, how can we have access to the hidden underdrawings? In order to understand the reasons for this dissemblance, chemical analysis of micro-samples collected in underdrawing areas and representing both situations were carried out by optical microscopy, micro Fourier transform infrared spectroscopy (μ -FTIR), scanning electron microscopy coupled with energy dispersive X-ray spectrometry (SEM-EDX) and micro-Raman spectroscopy (μ -Raman). Taking into account the different possibilities and practical and theoretical limitations of surface and punctual examinations in the study of easel painting underdrawings, the methodology of research was adjusted, sometimes resulting in a re-analysis of experimental results. This research shows the importance of combining multispectral surface exams and chemical analysis in the understanding of the artistic creative processes of 16th century easel paintings.

© 2016 Elsevier Ltd. All rights reserved.

1. Introduction

Underdrawings are the preliminary drawings on the panels (or canvas) and much of interest in this study lies in what they reveal about the creative processes of the artist, providing important information about workshops and developments in a certain time period (Bomford et al., 2002; Kammerer et al., 2007).

Infrared reflectography has been the technique most widely used for revealing and studying underdrawings. Since its development in the late of 60s of the twentieth century by the Dutch physicist Van Asperen de Boer (Boer, 1968, 1970), the infrared reflectography technique has been an important tool for the *in situ* analysis and diagnosis of works of art (Faries, 2005), allowing to reveal the underdrawings under layers of paint through selective reflection/absorption of infrared radiation by the various constituent materials. Drawing, strokes, signatures, inscriptions, mechanical transfer processes, *pentimenti* and changes of composition hidden beneath layers of paint can be observed and revealed, allowing a deeper knowledge of the technique of an artist or

* Corresponding author at: Évora University, HERCULES Laboratory, School of Sciences and Technology, Largo Marquês de 8, Évora, Marialva, 7000-809, Portugal.
E-mail address: candeias@uevora.pt (A. Candeias).

workshop. Another important aspect concerns to the style of the underdrawing, whether the underdrawing is a simple sketch, free-hand or rather methodical and orderly. Finally, another important issue concerns to the identification of the materials and drawing tools used in the creation of the underdrawing (Bomford et al., 2002; Fischer and Kakoulli, 2006; Kammerer et al., 2007; Candeias et al., 2011).

The nature of materials used in the underdrawings execution usually involves analytical research, which includes micro-sampling, microscopy observations and micro-analysis. It is not always possible to collect micro-samples and, even when it is possible, very small amounts of sample are obtained and even much smaller amounts of underdrawing material are available for analysis. Additionally, one has to take into account the fact that the underdrawing is located between paint layers and therefore one has to consider the nature of materials present in adjacent layers, which could not only hamper its visibility through infrared imaging tools but also they could compromise somehow the analytical data. On the other hand, a number of materials used to create underdrawing designs are based on some form of carbon and sometimes, even with a deeper chemical analysis, it is not possible to distinguish between them (Bomford et al., 2002). At this level, both surface analysis by infrared light and micro-analytical research should be complemented by each other, giving information on the response of the drawing materials at infrared light (e.g. visible or not visible, dry or fluid) and relating this to their optical properties and chemical composition (Bomford et al., 2002). More difficult is the identification of carbon and metal-based inks, as it has poor response in infrared reflectography. This hinders the micro-sampling process and also, due to the complexity of compounds that could be present (e.g. iron gall inks and respective gallatonate compounds), its chemical characterization. These seem to be the major reasons why very few, and extraordinary, analytical studies of these materials have been published (Dunkerton and Roy, 1986; Spring et al., 2009).

The characterization of the underdrawing in all those aspects could contribute, at the limit, to answer some questions related to the attribution and authentication of works of art.

This paper presents an extensive research based on the technical and material characterization of the underdrawing of sixteen century Portuguese-Flemish easel paintings attributed to *Frei Carlos' Workshop*.

Frei Carlos, one of the most important “Portuguese-Flemish Painters”, working in the region of Évora (active between 1517 and 1539–40), left a large number of works that come mainly from the Espinheiro's Convent where he made the Profession of Faith (in 1517). “Portuguese-Flemish Painting” is a common expression used in the History of Portuguese art of the first third of the sixteenth century and in its most basic meaning it designates the work of Flemish Masters who settled in Portugal during the reign of King Manuel (1495–1521) contributing decisively to the process of renewal of Portuguese painting at the time (Santos, 1971). However, the designation surpasses this simple and objective perspective when it tends to transform it into a concept with higher operating interpretative ambitions, as for example, when it is suggested that such Flemish masters “adapted their work processes to the aesthetic concepts and spiritual climate prevailing in the workshops of the Portuguese masters, but without losing the qualities and technical skills acquired in the Flemish workshops where they did the learning” (Santos, 1971). Or, going further, when one considers that the “fusion of the characteristics of the two schools”, Portuguese and Flemish, originated “a style, which is commonly called the Portuguese-Flemish” (Santos, 1971).

It is of utmost importance to do research that will deliver fundamental new data about the techniques of artistic production and the materiality of the works. Ultimately, it will allow us to identify possible similarities with works of Flemish painters of their

time, opening up chances to determine the centres (Bruges, Ghent, Antwerp, or others) where they might have started their careers before arriving to Portugal and that the documental sources omit.

The first step to understand the *Frei Carlos' workshop* was the pioneering work of Couto (Couto, 1943) which based his attributions by combining visual examinations with surface exams, concluding that the technical and stylistic differences did not show changes in the way of painting of a single Master but instead were the result of collaboration of several official painters. A critical review of these arguments was later done by the Art Historian Seabra Carvalho (Carvalho, 1988–1993, 1998, 2006, 2011) which concluded that two types of pictorial preparatory drawing seemed to appear in the workshop creation, perhaps indicating a more complex internal structure. More recently, new data obtained by infrared reflectography confirm the heterogeneous creative process of this workshop and the need of a deeper resource based on the chemical composition of the materials (Candeias et al., 2011; Carvalho, 2013).

A deep investigation of this Master workshop and practices is being developed through multi-disciplinary teams combining historical research on documental sources with surface examination and material characterization using state-of-art analytical techniques. The results obtained so far highlight several similarities between *Frei Carlos' workshop* and Flemish schools, regarding materials and some particularities of the technique of artistic production (Valadas et al., 2013, 2014).

This investigation brings new perspective of the work attributed to this workshop, thought the technical and material characterization of the first sketch of an artist when he starts his work, the underdrawing.

2. Materials and methods

2.1. Surface analysis

The study of 16th Century Portuguese-Flemish paintings attributed to the Master *Frei Carlos' workshop* started with the visual examination of the paintings and surface exams, namely standard light photography, U.V. fluorescence photography, infrared reflectography, infrared photography and X-ray radiography.

Standard light photography was performed with a high resolution digital camera Nikon D3100 equipped with a CMOS sensor (DX format, 14.2 effective megapixel) and lenses AF-S DX zoom-Nikkor 18–55 mm f/3.5–5.6G ED II. Two lamps with tungsten light bulbs and 3200 K colour temperature were used to uniformly illuminate each of the paintings. The details were realized with a Nikon AF-S DX Micro Nikkor 40 mm f/2.8 lens.

The reflectograms were obtained by using a high resolution infrared reflectography camera (Osiris) with an InGaAs detector allowing a wavelength response from 900 to 1700 nm, and equipped with a $16 \times 16 \text{ cm}^2$ tile system which allows an image size of 4096×4096 pixels. The camera comes with a longpass filter Schott RG850, allowing to transmit infrared wavelength and block the undesired shorter wavelength until 850 nm. The reflectograms were performed for $45 \times 45 \text{ cm}^2$ painting area.

Infrared photography was performed with a digital camera Nikon D3100 that was made sensitive to infrared radiation by removing the low-pass filter and operating with lenses AF-S DX Micro Nikkor 40 mm f/2.8G. The infrared radiation starts on the visible radiation limit above red till hertzian waves, from 730 to 10^5 nm however, only a part can be registered by photography: the near infrared that goes till 1100 nm. This system was also coupled with low-pass infrared filters X-Nite 780, 850 and 1000 nm,

Table 1
Analysis of the underdrawings in the paintings attributed to Frei Carlos workshop and his follower.

Title of painting/inventory number	Date	Provenance	Underdrawing identification			
			Best response area exams	Technique	Material	
Anunciation	MNAA 677 pint	Dated 1523 ^a	St. Maria do Espinheiro Monastery	IRR+IRP	FH: fluid media	C + IG
Mystic marriage of Saint Catherine	MNAA 54pint	c. 1517–1538 ^b	St. Maria do Espinheiro Monastery (?)	IRR	T: pouncing (brocade)	C
	Three Saints	MNAA 174pint	St. Maria do Espinheiro Monastery (?)	IRR	FH: fluid media	C
St. Francis receiving the stigmata	MNAA 276pint	c. 1520–1530 ^c	Lóios Monastery	IRR	FH: fluid media;	C
St. Anthony and the Child	MNAA 64pint	c. 1520–1530 ^c	Lóios Monastery	IRR	Dry drawing media	C
St. Sebastian e St. Vicent (Follower of Frei Carlos ^d)	MNAA 100pint	c. 1530–1540 ^d	St. Vicente de Fora Monastery	RX	Metal-point	–
				IRR	FH: fluid media; T: pouncing (brocade)	C
Virgin with the Child and an angel (Follower of Frei Carlos ^d)	MNAA 58pint	c. 1530–1540 ^d	St. Vicente de Fora Monastery	IRR	FH: fluid media; T: pouncing (brocade)	C
Appearance of Christ to the Virgin	MNAA 2 pint	Dated 1529	St. Maria do Espinheiro Monastery	RX	Metal-point	–
				<IRR	FH: fluid media	C + IG
Verónica	MNAA 51pint	1st half of 16th century	St. Maria do Espinheiro Monastery	IRR	FH: fluid media; T: pouncing (brocade)	C
Profession of St. Paula	MNAA 85pint	1st half of 16th century	St. Maria do Espinheiro Monastery (?)	IRR	FH: fluid media	C
Assumption of the Virgin	MNAA 82pint	1st half of 16th century	St. Maria do Espinheiro Monastery	RX	Metal-point	–
				IRP	FH: fluid media	C + IG
Ascension of Christ	MNAA 83pint	1st half of 16th century	St. Maria do Espinheiro Monastery	IRP	FH: fluid media	C + IG
Ecce Homo	MNAA 2184pint	c. 1530 ^a	Unknown	IRR	T: pouncing (brocade)	C
				IRR	FH: fluid media	C
St. Brás	ME1523	c. 1520–1530 ^d	Santa Maria do Espinheiro Monastery (?)	<IRR	FH: fluid media	C + IG
St. Cristóvão	ME1524	1st half of 16th century	St. Maria do Espinheiro Monastery (?)	IRR	T: pouncing (brocade)	C
Nativity	ME1525	c. 1520–1525 ^a	St. Maria do Espinheiro Monastery	<IRR	FH	–
				IRR	FH: fluid media;	C + IG
Lamentation	MNAA 74pint	c. 1530 ^a	St. Maria do Espinheiro Monastery	IRR	FH: Dry drawing media	C
				IRR	FH: fluid media; T: pouncing (brocade)	C
Good Shepherd	MNAA 1pint	c. 1520–1525 ^a	St. Maria do Espinheiro Monastery	IRP	FH: fluid media	C + IG
				IRR	FH: Dry drawing media;	C
Resurrection	MNAA 73pint	1st half of 16th century	St. Maria do Espinheiro Monastery	RX	T: pouncing (brocade)	–
				IRR+IRP	FH: fluid media	C + IG
Virgin with a child and two angels (front) and Christ Blessing (back)	MNAA 1179pint	1st half of 16th century	St. Maria de Belém Monastery	IRP	FH: fluid media	C + IG
Calvary Triptych	MNAA 2173pint	c. 1520–1530 ^d	Quinta da Palmeira, Seixal	IRR	FH: fluid media	C
				RX	Metal-point	–

IRR—better by infrared reflectography; IRR + IRP—combination of IRR with IRP; IRP—better response with infrared photography; <IRR—low response by IRR; RX—detected by X-ray radiography. FH—freehand; T—Transfer process. C—carbon; IG—iron-gall ink; MP—metal-point.

^a Caetano, J.O., *Mestres Luso-Flamengos em Évora – A pintura e o desenho*, in *Primitivos Portugueses 1450–1550—O Seculo de Nuno Gonçalves*, MNAA and IMC (Eds.), 2011, pp. 276–293.

^b Archival inventory database matriz net: www.matriznet.imc-ip.pt.

^c Carvalho, J.A.S., *Dois Mestres Luso-Flamengos: Mestre da Lourinhã e Frei Carlos*, in *Primitivos Portugueses 1450–1550—O Século de Nuno Gonçalves*, MNAA and IMC (Eds.), 2011, pp. 156–173.

^d Carvalho, J.A.S., 2013. *O S. Vicente de Frei Carlos—estudo comparativo. Frei Carlos da América—Investigação e Crítica*. MNAA. Lisboa, DGPC: 40–55.

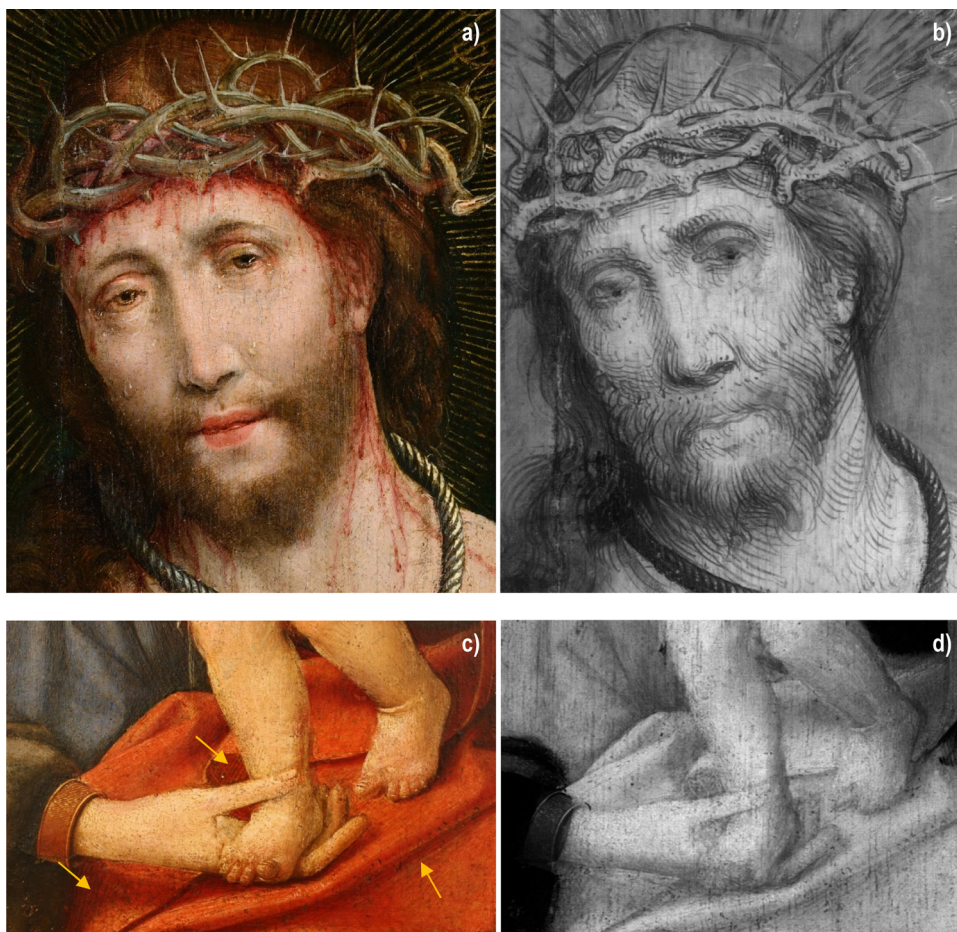


Fig. 1. Surface exams: (a) and (b) detail of *Ecce Homo* by standard light photography and infrared reflectography, respectively, showing an abundant and expressive underdrawing (representative of situation (a)); (c) and (d) detail of *Virgin with the Child and two angels* through standard light photography and infrared reflectography, respectively (the arrows indicate the regions where underdrawing is well visible at naked eye). Photographic credits: (a) and (b) Sónia Costa, (c) Rita Freire and Sara Valadas, (d) Luís Piorro.

that block 50% of the infrared light and allows infrared light to pass until the limit of detection of the camera.

2.2. Micro-analytical techniques

This study encompasses the analytical and technical research of twenty one paintings attributed to *Frei Carlos'* workshop (see [Table 1](#)), focusing on the study of the underdrawings. The selection of representative underdrawing areas for microsampling was supported by imaging techniques. Microfragments were collected and mounted in epoxy resin in order to expose the paint layers for further analysis.

Optical microscopy observations ($\times 100$ and $\times 200$ magnifications) and the corresponding photographic documentation were obtained by a dark-field microscope (Leica DM2500, equipped with a Leica DFC 290HD camera).

Scanning electron microscopy coupled with energy dispersive X-ray spectroscopy (SEM-EDX) were carried out using a Hitachi S-3700N scanning electron microscope coupled with a Bruker XFlash 5010 SDD detector. The samples (cross-sections) were analysed through low vacuum, at 40 Pa and the voltage used was 20 kV. This analytical setup allowed the identification of particles with different composition by combining electron backscattering imaging with EDS analysis, and also provided good quality X-ray compositional maps.

The Molecular analysis of underdrawing materials started with a Nexus[®] 670 μ -FTIR coupled to a Nicolet Continuum microscope

by Thermo Nicolet, in the range $600\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$, with an IR source, KBr beam splitter and a DMCT detector for MIR measurements. Individual sample layers were obtained by physical dissection and thin-sections were obtained by squeezing each sample between two diamond cells. For each sample 256 scans were recorded with a resolution of 4 cm^{-1} .

Cross-sections of underdrawing areas were analysed by a Horiba Xplora confocal micro Raman spectrometer, which is equipped with an Olympus BX41 camera and a CCD detector. The characterization of underdrawing materials was performed by using a He-Ne laser operating at 785 nm. Non-destructive analyses were ensured by combining density filters (maximum 10%) and a $100\times$ objective, resulting in a power at the sample of approximately 1 mW.

3. Results

3.1. Surface analysis

Several historical and technical questions ([Caetano, 2011; Carvalho, 2011, 2013](#)) related to the characterization of the underdrawings in Espinheirois workshop could be solved by extensive research based on the combination of standard light photography and infrared reflectography. Through the analysis of the paintings surfaces by naked eye, one can see that the underdrawing seems to be very abundant. This is clear on several areas such as carnations, light areas or damaged areas. However, the combined results obtained in this way revealed the following situations ([Fig. 1](#)):

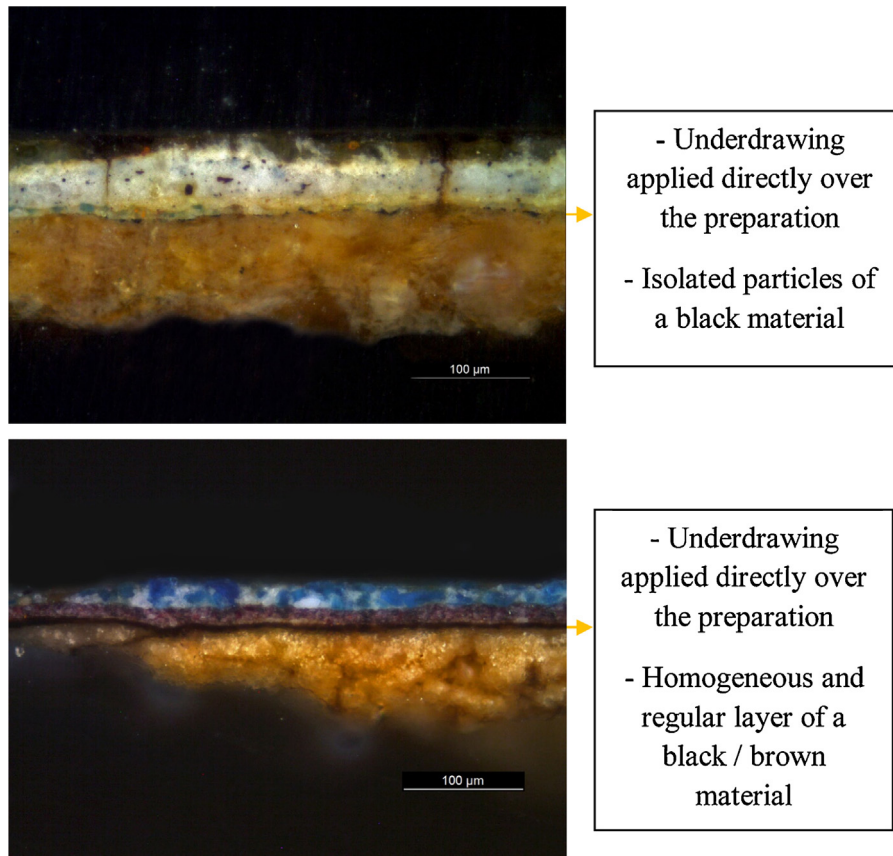


Fig. 2. Optical microscopy of cross sections containing underdrawing, where (a) correspond to situation (c) and (b) illustrates situation (d).

- a) In several paintings, infrared reflectography revealed an abundant and expressive underdrawing, pointing to the use of a wet medium. Sometimes it is also possible to see droplets at the ends of strokes, which seems to confirm this;
- b) In other situations, although one can even see by naked eye hatched and cross-hatched underdrawing at the paintings surface, the reflectograms only revealed a thin and outlined underdrawing.

X-ray radiography and infrared reflectography have shown previously the existence of reserved areas, an abundant and expressive underdrawing present in several paintings and the lack of changes in composition that revealed how the work was meticulously planned. Considering this workshop practice, it was expected that similar work would be present in the other paintings attributed to the same workshop where the underdrawing is not detectable by infrared reflectography. Furthermore, previous studies (Billinge et al., 1997; Bomford et al., 2002; Finaldi and Garrido, 2006; Tamarit, 2006; Verri and Higgitt, 2010) developed on fifteen and sixteen century Flemish and Italian easel paintings indicate that when artists use non-carbonaceous-based inks, underdrawing is not visible or is poorly visible in infrared surface exams. A similar situation could be the reason for the unconformity of the data found, pointing to a material issue that can only be settled with supplementary analytical investigations.

3.2. Microanalysis

Concerning the underdrawing detection by infrared reflectography, two situations took place as mentioned before (situations (a) and (b)). The analytical study of these underdrawings relied on the data obtained by surface examinations and the possibility to col-

lect microsamples in specific areas. The latter, however, is highly dependent on the museum context in which the paintings are and their state of conservation.

Due to the thinness of the underdrawing layers, analytical research started with the preparation of the micro-samples in cross-sections and dark field microscopical observation. The stratigraphic analysis revealed some optically distinguishable properties in the underdrawings layers (Fig. 2):

- c) In most cases, the underdrawing layer appears as an irregular/not continuous line containing either isolated black particles or distinguished deposits of a black material applied over the preparation layer;
- d) Sometimes, it is possible to distinguish a continuous and homogeneous dark brown/black layer applied over the preparation layer, pointing to the use of a fluid material, corroborating the use of a wet technique.

By comparing all above situations we can suggest that when the underdrawing is well visible through infrared reflectography, it seems to be more likely to correspond to situation (c) and the black isolated or agglomerated particles should contain some carbonaceous material. Nevertheless, when the situation (d) occurs, it seems to correspond to those cases where the underdrawing is poorly/not visible by infrared reflectography (situation (b)), pointing to the use of a different material applied in a wet medium. Despite the mentioned correlations, sometimes it is hard to distinguish between them, since they are not exclusive from each other. On the other hand, the characterization of the underdrawing layers through optical properties lets us exclude the use of common materials such as some coloured chalks, as cited in literature (Bomford et al., 2002; Finaldi and Garrido, 2006).

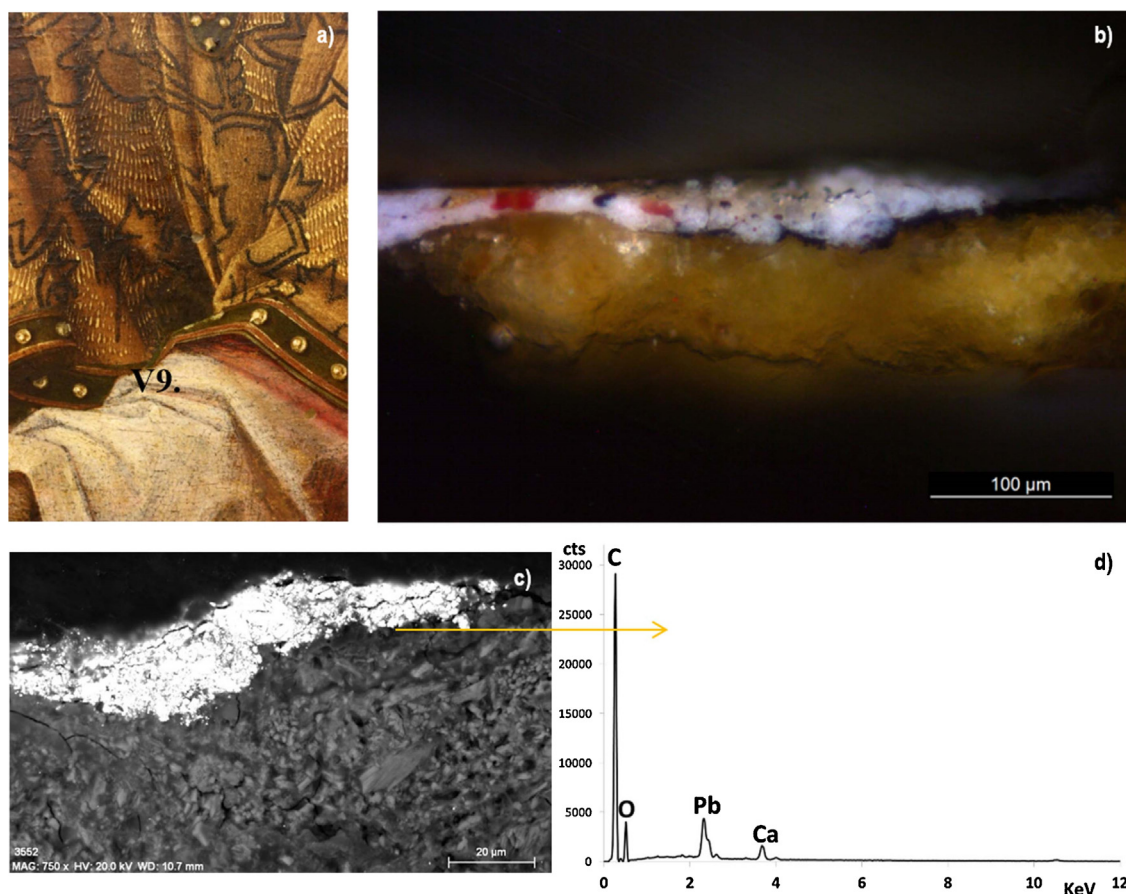


Fig. 3. Analysis of an underdrawing region (microsample collected from the *Veronica*): microsampling area (a) and respective cross-section (b); and SEM-EDX analysis showing BSE image with indication of punctual EDX analysis (c) and the respective EDX spectrum of the underdrawing area (d).

In conclusion, although optical microscopy gave some clues about the technique and the nature of the materials used in the underdrawings execution it remains to answer which material is responsible for the invisibility of the underdrawing in situation (b). In this particular case, stratigraphic analysis also advanced a possible match of this material demonstrating that it seems to be applied in a wet medium and, taking into account, there is a high probability of the use of an iron gall ink (Campbell, 1998; Bomford et al., 2002).

Further analytical research was carried out in order to ascertain the nature of this material. Cross-sections representative for both situations and containing relatively high amounts of underdrawing material, were selected and submitted to SEM-EDX analysis, giving some indications about the nature of the materials used in the underdrawings execution.

Elemental analyses revealed the use of a carbon based material (probably carbon black) in paintings where the underdrawing is well visible by infrared reflectography (situation (a) see Fig. 3), as expected.

On the other hand, SEM-EDX analysis revealed an enrichment in iron (Fe) in the paintings where the underdrawing is not visible or is barely visible by infrared reflectography, related to situations (b), (Fig. 4). According to previous studies based on SEM-EDX analysis of easel paintings' underdrawings (Dunkerton and Roy, 1986; Spring et al., 2009) we can propose the hypothesis of the use of iron gall ink. Besides the iron content, SEM-EDX analysis also revealed the presence of magnesium and aluminum as minor elements (Fig. 4g) and sometimes it also revealed some traces of copper which, according to several studies on historical manuscripts, could be associated to iron sulphate contaminations in the ink formulation (Hahn et al.,

2004). Several studies (Camera, 2004; Hahn et al., 2004; Kolar et al., 2006) on the characterization of iron gall inks in historical manuscripts through elemental analysis (SEM-EDX and/or PIXE) also refer the possible presence of other elements such as zinc, manganese, sulfur, calcium, potassium, sodium, cobalt, nickel and silica. Although punctual analysis also points to the presence of calcium in the underdrawing area (Fig. 4c) and g), one has to take the nature of nearby layers into consideration where this element could be present, e.g. the preparation layer consists of a calcium based material (e.g. calcite or gypsum) (Valadas et al., 2013), raising some doubts about its presence as a contaminant of the ink.

Compositional elemental mappings also revealed a high content of carbon and oxygen in the underdrawing layers, suggesting an addition of an organic material, probably coming from the binding media used in the ink formulation. Moreover, this analytical technique also revealed in some cases the addition of noticeable isolated carbon particles to the iron based material, appearing partially mixed and pointing to a possible existence of a third material used by this workshop in the underdrawings execution.

Additionally, despite the presence of iron and copper in metal-gall inks (Aceto et al., 2008), these elements can also occur as metal impurities in carbon-based inks. Although the metal concentration is often a good indicator of the metal source, full discrimination is only possible if complemented by molecular information about the ink organic/organometallic components (tannins and metal-complexes). The infrared images of the paintings might suggest certain molecular species, but are not conclusive. The answer to these rising hypotheses can therefore be provided by techniques for structural analysis in the study of non-carbon-based underdrawings.

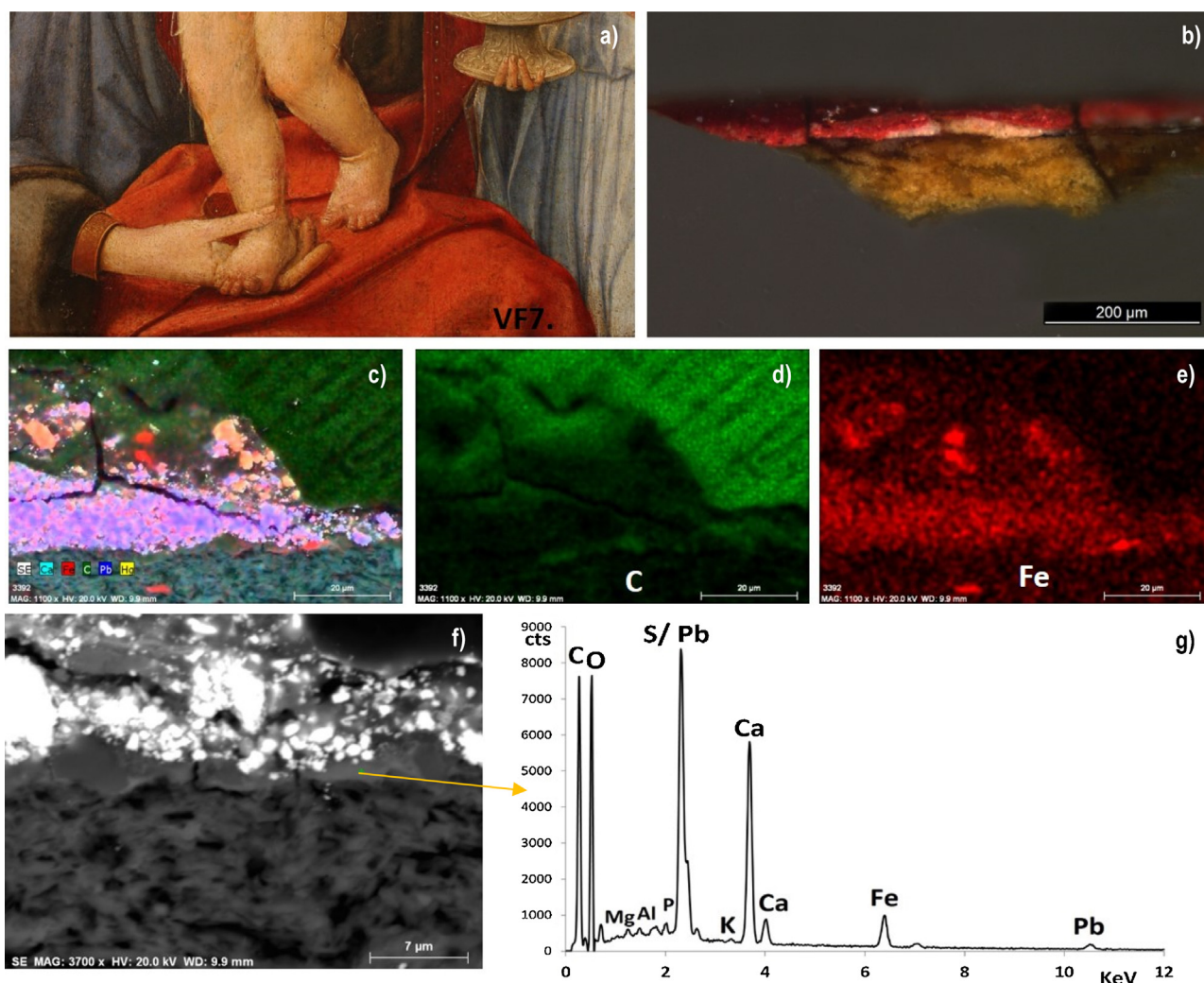


Fig. 4. Analysis of a microsample containing underdrawing, collected from the *Virgin with the Child and two angels* (#VF7): (a) microsampling area; (b) cross-section of respective region; and SEM-EDX analysis revealing in image (c) the combined elemental mapping, (d) and (e) compositional elemental maps, (f) BSE image indicating the local of EDX analysis and in (g) the respective EDX spectrum of the underdrawing area.

FTIR experiments were performed in order to allow the assignment of characteristic absorption bands of functional groups associated to underdrawing areas.

μ -FTIR analysis was performed in few paintings attributed to *Frei Carlos'* workshop where preparations are mainly composed by calcite, seeking to eliminate as much as possible the contaminations of sulfate groups present in the nearby gypsum preparations, found in most paintings (Valadas et al., 2013). The individual layers of underdrawing were obtained through dissection of the samples with a scalpel and the resulting thin sections were then analysed. Fig. 5 shows the wavelength assignments of underdrawing layers, evidencing the presence of OH vibrations in water molecules and the contributions of protein and oil mediums. Traces of calcium carbonate should also be considered and, although its presence here is not exclusive for underdrawing layers, this mineral and related oxalic compounds have frequently been found in iron gall ink composition (Ferrer and Sistach, 2005). Recorded spectra also display characteristic absorption bands, due to the 3 antisymmetric stretching vibrations in sulfate functional groups in the range $1300\text{--}1000\text{ cm}^{-1}$ and typical bending assignment, which occurs around $680\text{--}600\text{ cm}^{-1}$ (Derrick et al., 2000; Rouchon et al., 2012). The bands at 1109 cm^{-1} and 672 cm^{-1} are typical for anhydrite (CaSO_4), and are related to the ν_3 antisymmetric stretch vibration and ν_4 antisymmetric bending vibration, respectively. Anhydrite

usually exhibits one weak band at 1015 cm^{-1} due to the ν_1 symmetric stretch vibration modes of SO_4 tetrahedras, but here it seems to be absent (Liu et al., 2009; Melo et al., 2014).

A previous study published by Espadaler et al. (Espadaler et al., 1995) has shown the presence of precipitated CaSO_4 between paper fibers where iron gall ink had been applied and somehow our results point to a similar occurrence. In fact, several of the above mentioned studies refer the presence of calcium as an ink contaminant. Taking the acidic environment in which iron gall ink is formed and the ink's metal-sulfate additives into account (e.g. blue vitriol, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, (Cennini, 1954; Hahn, et al., 2004; Chiavari et al., 2007) it is not surprising that some anhydrite could be present.

A more difficult assignment concerns to the occurrence of two bands at 1077 cm^{-1} and 1042 cm^{-1} , still in the region of sulfate groups, pointing to a different sulfate based compound that could be possibly related to the presence of an iron sulfate material used in iron gall ink (Senvaitiene, 2006; Bicchieri et al., 2008a,b). However, when comparing the full range of assignments with the typical wavelengths of iron gall ink complexes, gallatonate compounds, gallic acid, pyrogallol or even gum arabic, it does not seem to reveal clear matches (Mohammed-Ziegler and Billes, 2002; Ursescu et al., 2009). The reasons for this absence can be related to the small quantity of sample available for analysis and also to the contribution of binding media and inorganic compounds (such as pigments) that

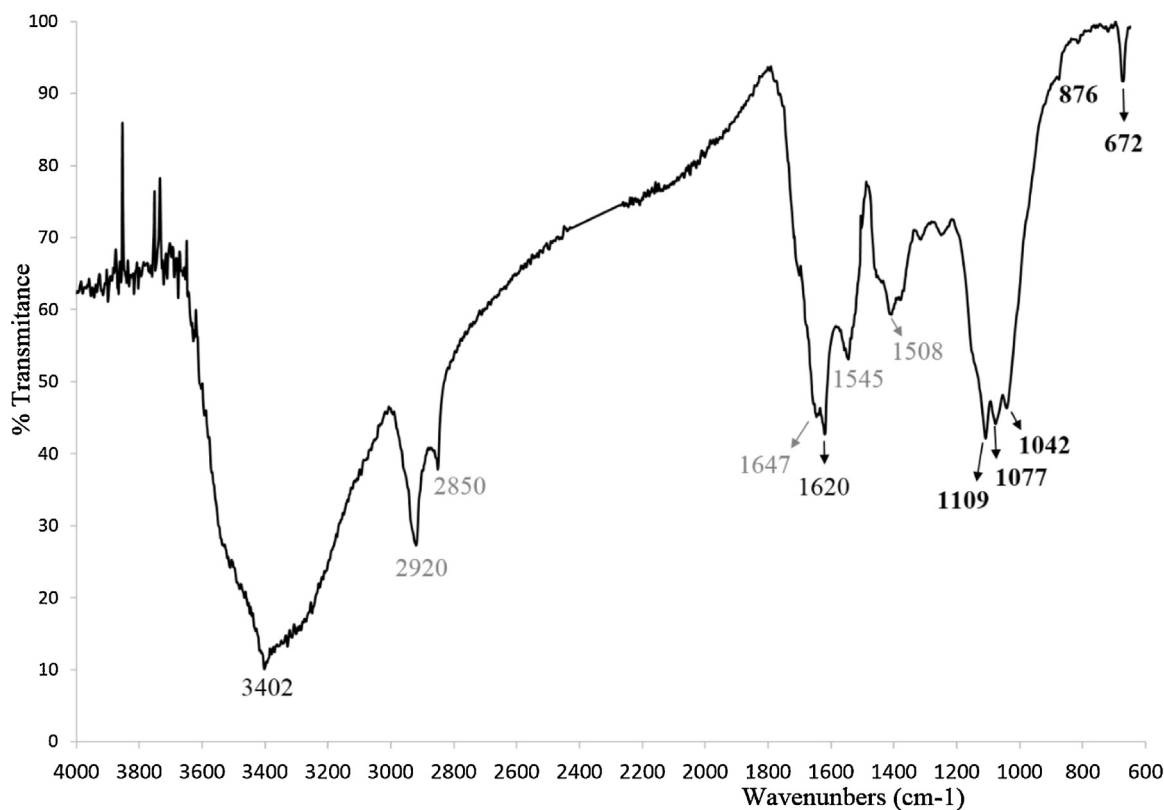


Fig. 5. Recorded FTIR spectrum of an underdrawing layer collected from a microsample of the *Annunciation* (#AN5).

could be present in the underdrawing areas and in adjacent layers, which may mask the typical spectral regions of these compounds.

μ -FTIR analysis highlighted the occurrence of few functional groups frequently found in iron gall inks and related compounds although the presence of this underdrawing material could be no more than a merely hypothesis.

Complementary, μ -Raman analysis was performed in several underdrawing areas and the spectra obtained in our work were compared with spectra obtained from previous studies developed in ancient manuscripts and papers, commercial iron gall inks and also with some experimental reproductions according to ancient recipes (Brown and Clark, 2004; Vandenaebelle and Moens, 2004; Lee et al., 2006, 2008; Chiavari et al., 2007; Aceto et al., 2008; Creagh et al., 2009).

Finally, a typical spectrum of iron gall ink was obtained and is shown in Fig. 6, revealing the four largest bands used as positive identification of this compound (Goltz, 2012). These occurred at 1468, 1337, 580 and 528 cm^{-1} (combined broad band). While the band at 1468 cm^{-1} is characteristic of the iron-gall ink complex, the band that appears at 580 cm^{-1} has been associated to an iron-organic substrate complex/metallic salt and seems to be independent of the ink composition (Bicchieri et al., 2008a,b). Additionally, some recorded spectra also present a sharp band around 1012 cm^{-1} , probably related to a residual presence of sulfate anions (Aceto et al., 2008). Sometimes traces of carbon black are also detected, suggesting that a carbon ink underdrawing material was also used by this workshop.

Although the obtained μ -Raman spectra frequently presented poor resolution and weaker bands above a high fluorescence baseline, this technique allowed the confirmation of the use of iron gall ink by *Frei Carlos'* workshop and this is with no doubt the main result of this work. It also leads to the justification for the previous reported discrepancy, observed by infrared reflectography.

Additionally, SEM-EDX analysis also revealed an association of iron-based material to carbon particles, rising three main situations related to the materials used in the underdrawings:

- Underdrawing made with a carbon based material (probably in wet medium).
- Underdrawing executed with iron gall ink (wet medium).
- Underdrawing made with a mixture of iron gall ink and carbon (in a fluid process) or the reinforcement of iron gall ink over the carbon underdrawing (as explained by Cennino Cennini in chapter CXXII, how the painters should draw on panel with charcoal, to begin with, and to fix it with ink (Cennini, 1954)).

Combining these results to surface analysis, we confirmed that when the underdrawing is executed with a carbon material, it is well visible by infrared reflectography as it was expected, but when the iron based material is present the infrared image is not visible or is barely visible, probably depending on the ratio iron gall ink:carbon (see Table 1).

3.3. Surface analysis refinement

Taking into consideration:

- the results that reveal the use of iron gall ink in this workshop, which has a poor response in infrared reflectography not allowing the characterization of underdrawing under these conditions;
- the recent studies based on DFT calculations using periodic boundary conditions on iron gall 3D coordination polymer which indicate that this compound has a maximum in its absorption spectrum at around 700 nm (Zaccaron et al., 2013a,b) and previous work on iron gall inks spectral absorption (Senvaitienė et al., 2005);

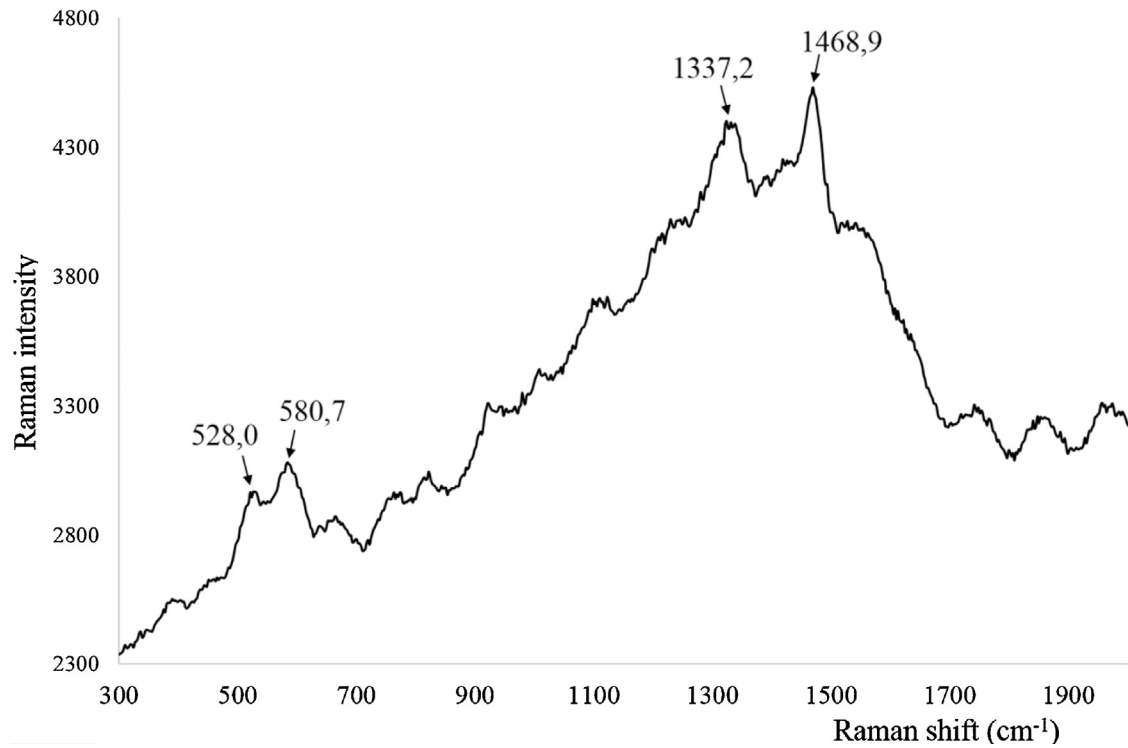


Fig. 6. Raman spectrum of iron gall ink (underdrawing layer collected from a microsample of the *Good Shepherd*, #BP10).

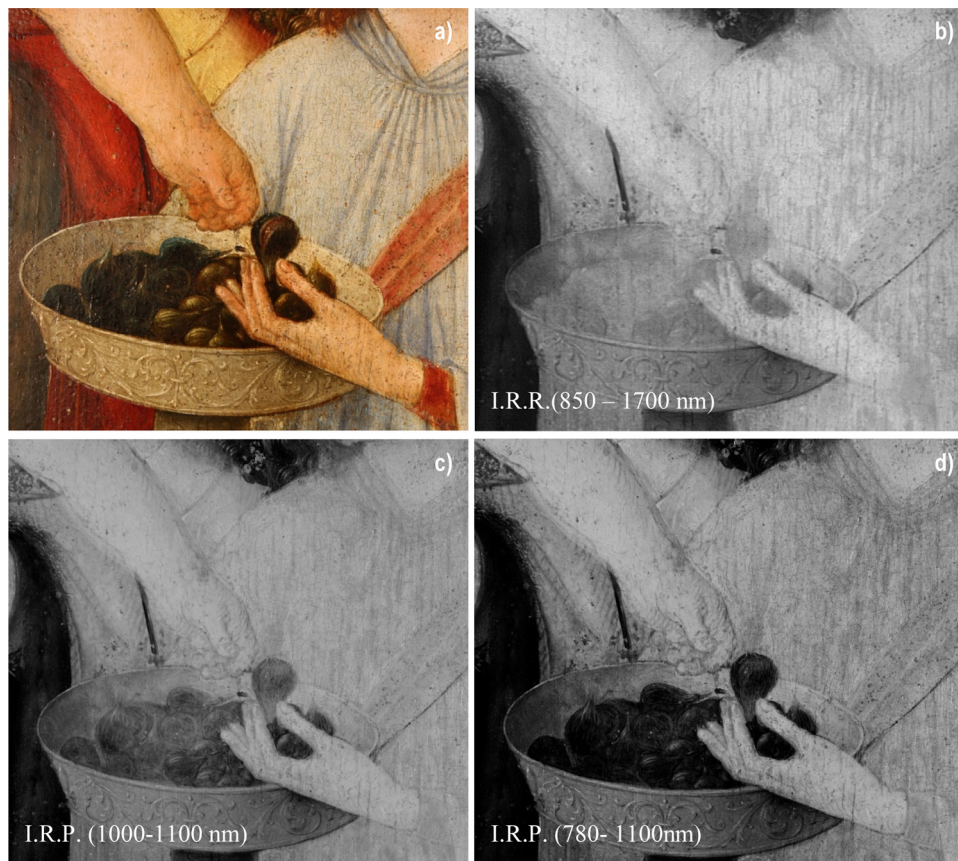


Fig. 7. Detail of the *Virgin with the Child and two angels* by: (a) standard light photography, (b) Infrared reflectography (850–1700 nm) (c) Infrared photograph (1000–1100 nm) and (d) Infrared photograph (780–1100 nm). Photographic credits: (a) Rita Freire and Sara Valadas; (b), (c) and (d) Sara Valadas and Sónia Costa.

- Previous studies based on multispectral and hyperspectral imaging technologies assessed on drawing inks (Baker, 1985; Kammerer et al., 2007) and easel paintings (Fischer and Kakoulli, 2006);

we decided to refine the surface analysis methodology to perceive this type of underdrawing. Therefore, to capture the underdrawing executed with this material that had not yet been revealed by infrared reflectography, we used several bandpass filters coupled to an infrared photographic camera.

The analysis of the painting surface with infrared reflectography and photography together with the analytical research, allowed us to conclude:

- In the paintings where a carbonaceous material was used for the underdrawing execution, infrared reflectography revealed an abundant underdrawing, better than infrared photography, as it was expected.
- For the paintings where iron gall ink was mostly used in the underdrawings execution, infrared photography revealed better results. (see Fig. 7). In these cases, the tests performed by infrared filters revealed a better signal for the 780 nm filter, probably due to the absorption of the Fe based material at lower wavenumbers.

Although IRR gave more information concerning carbon-based materials that absorb at higher wavelengths, sometimes a new analysis of paintings is needed by using lower infrared radiations, that could be useful to reveal underdrawings made with some iron gall ink.

4. Conclusions

This multianalytical and interdisciplinary study enabled a deeper insight on the work of Flemish-Portuguese 16th century painter Frei Carlos by revealing the use of iron-gall ink in the underdrawing of several paintings. This is particularly relevant because although historic documental sources refer to the use of iron gall inks from about the third century BC and although some studies on 15th and 16th century easel paintings have pointed out its possible use in underdrawing, it is the first time that it has been unequivocally identified in 16th century easel painting.

Furthermore, it allowed us to explain the previous discrepancies on the underdrawing of this Master workshop that were pointed out by art historians through observation of IR reflectographies, concluding that this Master had two types of underdrawing: a very strong and marked underdrawing in opposition to a very light and almost imperceptible one. It is now clear that these discrepancies are due to a choice in materials (charcoal and/or iron-gall ink) rather than a different technical or stylistic approach.

This study points out for the need of developing more advanced methodologies in the study of underdrawing, particularly when no signal or weak response is given by IR reflectography. For iron-gall ink underdrawing, the best results are obtained by IR photography at lower wavelengths.

This research could also lead to the refinement of methodologies and techniques of examination for underdrawing studies.

Acknowledgements

The authors wish to acknowledge the Fundação para a Ciência e Tecnologia (Portuguese Science and Technology Foundation) for financial support (PhD grant SFRH/BD/66068/2009 and project ONFINARTS – PTDC/EAT-HAT/115692/2009) through program QREN-POPH-typology 4.1., co-participated by the Social European Fund (FSE) and MCTES National Fund. The authors wish to thank

to the HERCULES Lab and José de Figueiredo Lab teams for all scientific collaboration particularly, Sonia Costa and Luis Piorro for aiding in the surface exams. The authors also wish to thank to the Évora Museum and National Ancient Art Museum (Lisbon) for granting access to the paintings and its staff, in particular to art historians José Alberto Seabra and Joaquim Caetano for art history collaboration and conservators Susana Campos and Teresa Moura for technical support during paintings handling and analysis.

References

- Aceto, M., Agostino, A., et al., 2008. The Vercelli Gospels laid open: an investigation into the inks used to write the oldest Gospels in Latin. *X-ray Spectrom.* 37 (4), 286–292.
- Baker, C.A., 1985. A comparison of drawing inks using ultraviolet and infrared light examination techniques. In: *Application of science in examination of works of art: proceedings of the seminar, September 7–9, 1983, Museum of Fine Arts.*
- Bicchieri, M., Monti, M., et al., 2008a. All that is iron-ink is not always iron-gall!! *J. Raman Spectrosc.* 39 (8), 1074–1078.
- Bicchieri, M., Monti, M., et al., 2008b. Inside the parchment. In: *9th International Conference on NDT of Art, Jerusalem, Israel.*
- Billinge, R., Dunkerton, L.C.J., Foister, S., Kirby, J., Pilc, J., Roy, A., Spring, M., White, R., 1997. *Methods and Materials of Northern European Painting in the National Gallery, 1400–1550. National Gallery Technical Bulletin. National Gallery Publications Limited, London, pp. 6–55.*
- Boer, V.A.d., 1968. Infrared reflectography: a method for the examination of paintings. *Appl. Opt.* 7 (9), 1711–1714.
- Boer, V.A.d., 1970. Infrared reflectography: a contribution to the examination of earlier European paintings, Universiteit van Amsterdam Doctoral dissertation.
- Bomford, D., Billinge, R., et al., 2002. *Art in the Making—Underdrawings in Renaissance Paintings. National Gallery London, London.*
- Brown, K.L., Clark, R.J.H., 2004. The Lindisfarne Gospels and two other 8th century Anglo-Saxon/Insular manuscripts: pigment identification by Raman microscopy. *J. Raman Spectrosc.* 35 (1), 4–12.
- Caetano, J.O., 2011. *Mestres Luso - Flamengos em Évora—A pintura e o desenho. Primitivos Portugueses 1450–1550—O Século de Nuno Gonçalves. MNAA and IMC, Lisboa, pp. 276–293.*
- Camera, D.L., 2004. An Investigation into the Prevalence & Chemistry of Crystal Formations on the Surface of Iron Gall Ink: The Preliminary Results. *Book & Paper Group(23)*, pp. 75–86.
- Campbell, L., 1998. *The fifteenth century Netherlandish paintings. In: National Gallery Catalogues. National Gallery company, N. Gallery. London, pp. 30.*
- Candeias, A., Piorro, L., Valadas, S., Dias, C., Mirão, J., 2011. Não há de encoberto que não venha a ser descoberto, nem de oculto que não venha a ser revelado. Considerações sobre a técnica de reflectografia de infravermelhos. *Primitivos Portugueses 1450–1550—O Século de Nuno Gonçalves. MNAA and IMC, Lisbon, pp. 294–298.*
- Carvalho, J.A.S., 1988–1993. *Pintura luso-flamenga em Évora no início do século XVI. O Mestre da Lamentação da Oficina do Espinheiro. A Cidade de Évora. Évora, Câmara Municipal de Évora, pp. 75–104.*
- Carvalho, J.A.S., 1998. *Frei Carlos e o outro. Proposições sobre a pintura da Oficina do Espinheiro. Do Mundo Antigo aos Novos Mundos. Humanismo, Classicismo e notícias dos Descobrimentos em Évora 1516–1624. Lisboa, Comissão Nacional para as Comemorações dos Descobrimentos Portugueses.*
- Carvalho, J.A.S., 2006. *Frei Carlos pintor no Convento. Convento do Espinheiro, Memória e Património. SPPTH.*
- Carvalho, J.A.S., 2011. *Dois Mestres Luso-Flamengos: Mestre da Lourinhã e Frei Carlos. Primitivos Portugueses 1450–1550—O Século de Nuno Gonçalves. MNAA and IMC. Lisboa, pp. 156–173.*
- Carvalho, J.A.S., 2013. *O S. Vicente de Frei Carlos—estudo comparativo. Frei Carlos da América—Investigação e Crítica. MNAA. Lisboa, DGPC, pp. 40–55.*
- Cennini, C.d.A., 1954. *The Craftsman's Handbook: Il Libro dell' Arte. Dover Publications Inc., New York.*
- Chiavari, G., Montalbani, S., et al., 2007. Application of analytical pyrolysis for the characterisation of old inks. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 80 (2), 400–405.
- Couto, J., 1943. *A pintura flamenga em Évora no século XVI. Variedade de estilos e de técnicas na obra atribuída a Frei Carlos. Cidade de Évora. Évora, Câmara Municipal de Évora.*
- Creagh, D., Lee, A., et al., 2009. Recent and future developments in the use of radiation for the study of objects of cultural heritage significance. *Radiat. Phys. Chem.* 78 (6), 367–374.
- Derrick, M.R., Stulik, D., et al., 2000. *Infrared Spectroscopy in Conservation Science. Getty Publications.*
- Dunkerton, J., Roy, A., 1986. *The Technique and Restoration of Cima's The Incredulity of S. Thomas. National Gallery Technical Bulletin, 10. Order of the Trustees, London, pp. 4–27.*
- Espadaler, I., Sistach, M., et al., 1995. Organic and inorganic components of manuscript inks. *Anal. Quimica, c1996–c1997, Barcelona, Spain Springer-Verlag Iberica.*
- Faries, M., 2005. Analytical capabilities of infrared reflectography: an art historian's perspective. In: *Scientific Examination of Art: Modern Techniques in Conservation and Analysis. The National Academies Press, pp. 87–104.*

- Ferrer, N., Sistach, M.C., 2005. Characterisation by FTIR spectroscopy of ink components in ancient manuscripts. *Restaurator* 26 (2), 105–117.
- Finaldi, G., Garrido, C., 2006. El trazo oculto. Dibujos subyacentes en pinturas de los siglos XV y XVI. Madrid Museo Nacional del Prado.
- Fischer, C., Kakoulli, I., 2006. Multispectral and hyperspectral imaging technologies in conservation: current research and potential applications. *Stud. Conserv.* 51 (Suppl. 2), 3–16.
- Goltz, D.M., 2012. A review of instrumental approaches for studying historical inks. *Anal. Lett.* 45 (4), 314–329.
- Hahn, O., Malzer, W., et al., 2004. Characterization of iron-gall inks in historical manuscripts and music compositions using X-ray fluorescence spectrometry. *X-ray Spectrom.* 33 (4), 234–239.
- Kammerer, P., Lettner, M., et al., 2007. Identification of drawing tools by classification of textural and boundary features of strokes. *Pattern Recognit. Lett.* 28 (6), 710–718.
- Kolar, J., Štolfa, A., et al., 2006. Historical iron gall ink containing documents—properties affecting their condition. *Anal. Chim. Acta* 555 (1), 167–174.
- Lee, A.S., Mahon, P.J., et al., 2006. Raman analysis of iron gall inks on parchment. *Vib. Spectrosc.* 41 (2), 170–175.
- Lee, A.S., Otieno-Alego, V., et al., 2008. Identification of iron-gall inks with near-infrared Raman microspectroscopy. *J. Raman Spectrosc.* 39 (8), 1079–1084.
- Liu, Y., Wang, A., et al., 2009. Raman, MIR and NIR spectroscopic study of calcium sulfates; gypsum, bassanite, and anhydrite Lunar and Planetary Science Conference, Texas.
- Melo, H.P., Cruz, A.J., et al., 2014. Problems of analysis by FTIR of calcium sulphate-based preparatory layers: the case of a group of 16th-century Portuguese paintings. *Archaeometry* 56 (3), 513–526.
- Mohammed-Ziegler, I., Billes, F., 2002. Vibrational spectroscopic calculations on pyrogallol and gallic acid. *J. Mol. Struct. THEOCHEM* 618 (3), 259–265.
- Rouchon, V., Badet, H., et al., 2012. Raman and FTIR spectroscopy applied to the conservation report of paleontological collections: identification of Raman and FTIR signatures of several iron sulfate species such as ferrinatriite and sideronatriite. *J. Raman Spectrosc.* 43 (9), 1265–1274.
- Santos, A.V., 1971. Pintura Luso-Flamenga. Dicionário de Pintura Universal, Pintura Portuguesa. E. Cor. Lisboa. III.
- Senvaitienė, J., Beganskienė, A., et al., 2005. Characterization of historical writing inks by different analytical techniques. *Chemija* 16 (3–4), 34–38.
- Senvaitiene, J., 2006. Analytical identification of historical writing inks—a new methodological approach. *Lithuanian J. Phys. Tech. Sci.* 46, 109–115.
- Spring, M., Daniilia, S., et al., 2009. Underdrawing, ground/priming layers. Scientific Examination for the Investigation of Paintings: A Handbook for Conservator-Restorers. Daniela Pina, Monica Galeotti and R. Mazzeo. Florence, Centro Di.
- Tamarit, P.I., 2006. El conocimiento del soporte y del dibujo subyacente por medio de la radiografía y reflectografía de infrarrojo Los retablos: Técnicas, materiales y procedimientos. G. E. d. IIC. España.
- Ursescu, M., Malutan, T., et al., 2009. Iron gall inks influence on papers thermal degradation. FTIR spectroscopy applications. *Eur. J. Sci. Theol.* 5 (3), 71–84.
- Valadas, S., Cardoso, A., et al., 2013. A Pintura Flamenga em Évora no século XVI – novas perspectivas sobre a obra atribuída a Frei Carlos. As preparações na Pintura Portuguesa Séculos XV e XVI. F. d. L. d. U. d. Lisboa. Museu Nacional de Arte Antiga, Lisboa, Portugal, PPP Séculos XV & XVI: 115–122.
- Valadas, S., Freire, R., et al., 2014. On the use of the unusual green pigment Brochantite ($\text{Cu}_4(\text{SO}_4)(\text{OH})_6$) in the 16th century Portuguese-Flemish paintings attributed to the Master Frei Carlos workshop. *Microsc. Microanal.* 21 (2), 518–525.
- Vandenabeele, P., Moens, L., 2004. Pigment Identification in Illuminated Manuscripts. Elsevier, Amsterdam, pp. 635.
- Verri, G., Higgitt, S.T.C., 2010. Inks and washes. In: Higgitt, Catherine, Ambers, Janet, Saunders, David (Eds.), Italian Renaissance Drawings: Technical Examination and Analysis. Archetype Publications, The British Museum.
- Zaccaron, S., Ganzerla, R., et al., 2013a. Iron complexes with gallic acid: a computational study on coordination compounds of interest for the preservation of cultural heritage. *J. Coord. Chem.* 66 (10), 1709–1719.
- Zaccaron, S., Ganzerla, R., et al., 2013b. DFT calculations using periodic boundary conditions on an iron gall 3D coordination polymer of interest for cultural heritage conservation. *Sciences at Ca'Foscari.* (1| 2013).