



UNIVERSIDADE
ESTADUAL DE LONDRINA

RAFAEL MOLARI

**ESTUDO POR FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X (PXRF E
TXRF) DE PINTURAS EUROPEIAS PERTENCENTES À
COLEÇÃO DO MUSEU DE ARTE DE SÃO PAULO (MASP)**

Londrina
2020

RAFAEL MOLARI

**ESTUDO POR FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X (PXRF E
TXRF) DE PINTURAS EUROPEIAS PERTENCENTES À
COLEÇÃO DO MUSEU DE ARTE DE SÃO PAULO (MASP)**

Tese apresentada ao curso de Pós-graduação em Física da Universidade Estadual de Londrina, como requisito parcial à obtenção do título de Doutor em Física.

Orientador: Prof. Dr. Carlos Roberto Appoloni.

Londrina
2020

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor, através do Programa de Geração Automática do Sistema de Bibliotecas da UEL

M717e Molari, Rafael.

Estudo por fluorescência de raios X (PXRF e TXRF) de pinturas europeias pertencentes à coleção do Museu de Arte de São Paulo (MASP) / Rafael Molari. - Londrina, 2020.
245 f. : il.

Orientador: Carlos Roberto Appoloni.
Tese (Doutorado em Física) - Universidade Estadual de Londrina, Centro de Ciências Exatas, Programa de Pós-Graduação em Física, 2020.
Inclui bibliografia.

1. Fluorescência de raios X - Tese. 2. Pinturas - Tese. 3. Pigmentos - Tese. 4. Arqueometria - Tese. I. Appoloni, Carlos Roberto. II. Universidade Estadual de Londrina. Centro de Ciências Exatas. Programa de Pós-Graduação em Física. III. Título.

CDU 53

RAFAEL MOLARI

**ESTUDO POR FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X (PXRF E
TXRF) DE PINTURAS EUROPEIAS PERTENCENTES À
COLEÇÃO DO MUSEU DE ARTE DE SÃO PAULO (MASP)**

Tese apresentada ao curso de Pós-graduação em Física da Universidade Estadual de Londrina, como requisito parcial à obtenção do título de Doutor em Física.

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Carlos Roberto Appoloni
Universidade Estadual de Londrina - UEL

Prof^a. Dr^a. Márcia de Almeida Rizzutto
Universidade de São Paulo - USP

Prof^a. Dr^a. Márcia de Mathias Rizzo
Universidade Federal do Rio de Janeiro - UFRJ

Prof. Dr. Fábio Luiz Melquiades
Universidade Estadual de Londrina - UEL

Prof. Dr. Paulo Sergio Parreira
Universidade Estadual de Londrina - UEL

Londrina, 15 de Outubro de 2020.

AGRADECIMENTOS

Aos meus familiares, em especial aos meus pais, Elias Molari e Ivonete Aparecida Pimenta Rodrigues Molari e aos meus avós, Antônio Pimenta Rodrigues (*in memoriam*) e Maria Socorro da Silva Rodrigues, por todo o carinho, apoio e incentivo em todos os momentos da minha vida.

À Karina Rossi da Silva, minha companheira de todas as horas e minha inspiração, pelo apoio, incentivo e compreensão, por fazer parte do meu desenvolvimento pessoal e profissional e por me encorajar a crescer cada vez mais.

Ao professor Dr. Carlos Roberto Appoloni, por acreditar em meu potencial e se dispor a orientar este meu trabalho. Sou grato por todos os seus ensinamentos, dedicação, paciência e amizade. Agradeço por contribuir com o meu crescimento profissional e pessoal.

Ao Museu de Arte de São Paulo Assis Chateaubriand, pela colaboração científica, por permitir o estudo das obras discutidas neste trabalho e por conceder acesso ao Laboratório de Conservação e Restauro para a realização das análises das obras de arte. Agradeço também à toda a equipe do departamento de acervo, conservação e restauro, em especial à Karen Barbosa, responsável pelo Laboratório de Conservação e Restauro no período em que as medidas foram realizadas, Erick Santos de Jesus e Maria Cecília Winter, por todo o apoio durante a análise das obras de arte.

Ao Dr. Madson Albertini Bruno, pelo auxílio durante a aquisição de dados da pintura “Retrato de Jovem com Corrente de Ouro”, de Rembrandt van Rijn e/ou ateliê.

Ao Dr. Lucas Yoshimi Endo, pelas orientações durante a análise por TXRF de amostras coletadas na pintura “Retrato de Jovem Aristocrata”, de Lucas Cranach, o Velho.

À Muriel Geldof, da Agência do Patrimônio Cultural dos Países Baixos (*Rijksdienst voor Cultureel Erfgoed*), e à Kathrin Pilz, conservadora do Museu Van Gogh, pela troca de informações acerca das pinturas de Vincent van Gogh.

Aos membros da banca examinadora, Prof^a. Dr^a. Márcia de Almeida Rizzutto, Prof^a. Dr^a. Márcia de Mathias Rizzo, Prof. Dr. Fábio Luiz Melquiades e Prof. Dr. Paulo Sergio Parreira, por terem aceito avaliar o meu trabalho, contribuindo para o enriquecimento do mesmo.

Ao professor Dr. Paulo Sergio Parreira, por ter dado a primeira oportunidade para que eu começasse a trabalhar nessa área, ainda como estudante de iniciação científica durante a minha graduação. Esse trabalho não teria sido realizado se não fosse a oportunidade oferecida por ele anos atrás.

Aos colegas do Laboratório de Física Nuclear Aplicada pelo convívio, companheirismo e amizade.

Aos inúmeros professores que de algum modo contribuíram com minha formação, desde o ensino fundamental até o ensino superior, pois a realização deste trabalho só foi possível devido aos ensinamentos destes mestres.

À CAPES (Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior) pela bolsa de estudos concedida na vigência do Doutorado.

A todos que contribuíram de maneira direta ou indireta para a realização do meu trabalho... Muito Obrigado!!!

“Seria na verdade uma atitude ingênua esperar que as classes dominantes desenvolvessem uma forma de educação que proporcionasse às classes dominadas perceber as injustiças sociais de maneira crítica.”

(Paulo Freire)

MOLARI, Rafael. **Estudo por fluorescência de raios X (PXRF e TXRF) de pinturas europeias pertencentes à coleção do Museu de Arte de São Paulo (MASP)**. 2020. 245 f. Tese (Doutorado em Física) – Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2020.

RESUMO

Na maioria dos casos, uma obra de arte, e em particular uma pintura, guarda em si a história de sua criação, sua evolução e sua conservação. Ler essa história é um problema fundamental de estudiosos que atuam no vasto campo do patrimônio cultural. A história é, em parte, legível na superfície da obra de arte. No entanto, uma grande parte desta história está escondida, encontrando-se abaixo da superfície, presa na textura do material ou, ainda mais profundo, nos átomos e moléculas constituintes. Nesse contexto, técnicas que utilizam instrumentos e métodos atômicos e nucleares desempenham um papel importante e crescente em investigações de objetos únicos e preciosos da arte e arqueologia. A fluorescência de raios X (XRF), onde a energia e a intensidade dos raios X característicos emitidos são medidos, é uma das principais técnicas físicas utilizadas para análise de artefatos do patrimônio histórico, artístico e cultural. O presente trabalho teve como objetivo a caracterização, por meio do emprego de XRF, dos pigmentos de pinturas pertencentes à coleção do Museu de Arte de São Paulo Assis Chateaubriand (MASP), de modo a contribuir com a documentação científica das obras. Foram estudadas sete pinturas europeias de grande valor histórico, artístico e cultural: “Retrato de Jovem Aristocrata – Um Jovem Noivo da Família Rava”, de Lucas Cranach, o Velho; “Retrato de Jovem com Corrente de Ouro”, de Rembrandt van Rijn e/ou ateliê; “O Escolar (O Filho do Carteiro)”, “O Banco de Pedra no Asilo de Saint-Rémy”, “Passeio ao Crepúsculo” e “A Arlesiana”, de Vincent van Gogh e “Natureza-Morta com Prato, Vaso e Flores”, autor desconhecido, anteriormente atribuído a Vincent van Gogh. As sete pinturas foram submetidas à análise por fluorescência de raios X portátil (PXRF). As medidas foram realizadas *in situ*, no Laboratório de Conservação e Restauro do MASP. Diversos espectros foram adquiridos em regiões de diferentes cores e diferentes tonalidades nas sete pinturas estudadas. Em particular, a pintura “Retrato de Jovem Aristocrata – Um Jovem Noivo da Família Rava” foi também analisada em laboratório por fluorescência de raios X por reflexão total (TXRF). Os pigmentos presentes nas pinturas foram identificados com base nas cores associadas à presença de elementos-chave nos espectros de raios X. A partir da análise por XRF, foi possível identificar os pigmentos presentes nas sete pinturas, assim como, inferir a composição de camadas subjacentes das pinturas. Foi possível ainda identificar os pigmentos presentes em regiões de intervenção nas pinturas “Retrato de Jovem Aristocrata – Um Jovem Noivo da Família Rava” e “O Escolar (O Filho do Carteiro)”. Os resultados obtidos revelaram importantes informações acerca do método de trabalho dos artistas, em cada uma das pinturas estudadas. Todos os resultados foram confrontados com dados disponíveis na literatura. Os resultados foram também reportados ao departamento de acervo, conservação e restauro do MASP, contribuindo de maneira significativa com a documentação científica das obras para os arquivos do museu e para com os estudos conduzidos pelo Laboratório de Conservação e Restauro do MASP.

Palavras-chave: fluorescência de raios X; arqueometria; pinturas; pigmentos; MASP; Lucas Cranach, o velho; Rembrandt; Vincent Van Gogh.

MOLARI, Rafael. **Study by X-ray fluorescence (PXRF and TXRF) of European paintings belonging to the São Paulo Museum of Art (MASP) collection.** 2020. 245 p. Thesis (PhD thesis in Physics) – Londrina State University, Londrina, 2020.

ABSTRACT

In most cases, an artwork, in particular a painting, keeps in itself the history of its creation, its evolution and its conservation. Reading this history is a fundamental problem for scholars that works in the vast field of cultural heritage. The history is, in part, readable on the surface of the artwork. However, a large part of this history is hidden, lying below the surface, trapped in the texture of the material or, even deeper, in the constituent atoms and molecules. In this context, techniques that use atomic and nuclear instruments and methods play an important and growing role in investigating unique and precious objects from art and archeology. The X-ray fluorescence (XRF), where the energy and intensity of the emitted characteristic X-rays are measured, is one of the main physical techniques used to analyze artifacts from the historical, artistic and cultural heritage. This work aimed to characterize, using X-ray fluorescence, the pigments present in paintings from the collection of São Paulo Museum of Art (MASP), in order to contribute to the scientific documentation of the artworks. Seven European paintings of great historical, artistic and cultural value were studied: “The Portrait of a Young Gentleman”, by Lucas Cranach the Elder; “Portrait of a Young Man with a Golden Chain”, by Rembrandt van Rijn and/or atelier; “The Schoolboy”, “The Stone Bench in the Garden of Saint-Paul Hospital”, “Landscape with Couple Walking and Crescent Moon” and “The Arlesienne”, by Vincent van Gogh and “Still Life with Plate, Vase and Flowers”, unknown author, previously attributed to Vincent van Gogh. The seven paintings were submitted to analysis by portable X-ray fluorescence (PXRF). The measurements were carried out *in situ* at the MASP Conservation and Restoration Laboratory. Several spectra were acquired in regions of different colors and different hues in the seven studied paintings. In particular, the painting “The Portrait of a Young Gentleman” was also analyzed in laboratory by total-reflection X-ray fluorescence (TXRF). The pigments present in the paintings were identified based on the colors associated with the presence of key-elements in the X-ray spectra. From the XRF analysis, it was possible to identify the pigments present in the seven paintings, as well as to infer the composition of the underlying layers of the paintings. It was also possible to identify the pigments present in retouched regions in the paintings “The Portrait of a Young Gentleman” and “The Schoolboy”. The results revealed important information about the artists’ working method, in each of the studied paintings. All the results were compared with data available in the literature. The results were also reported to the MASP collection, conservation and restoration department, contributing significantly with the scientific documentation of the artworks towards the museum’s archive and towards the studies conducted by the MASP Conservation and Restoration Laboratory.

Key Words: X-ray fluorescence; archeometry; paintings; pigments; MASP; Lucas Cranach the elder; Rembrandt; Vincent Van Gogh.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 -	Esquema simplificado da estrutura de uma pintura de cavalete	23
Figura 2 -	Radiografias feitas por Röntgen em 1895: (a) ossos da mão de sua esposa, Bertha, com dois anéis no dedo médio; (b) caixa de madeira contendo pesos de balança; (c) bússola com caixa metálica (provavelmente de alumínio), com escala em tinta metálica; (d) amostra de metal (zinco) mostrando irregularidades	39
Figura 3 -	Espectro das radiações eletromagnéticas.....	41
Figura 4 -	Diagrama simplificado do efeito fotoelétrico	45
Figura 5 -	Diagrama simplificado do espalhamento Rayleigh.....	47
Figura 6 -	Diagrama simplificado do espalhamento Thomson.....	48
Figura 7 -	Diagrama simplificado do espalhamento Compton	49
Figura 8 -	Diagrama simplificado da produção de pares.....	52
Figura 9 -	Esquema simplificado da análise por fluorescência de raios X por dispersão em energia	53
Figura 10 -	Emissão de raios X característicos.....	55
Figura 11 -	Diagrama de níveis de energia e mais importantes transições de raios X possíveis. O número máximo de elétrons em cada camada, os números quânticos n, l e j para cada camada e subcamada também são mostrados	57
Figura 12 -	Coefficiente de absorção para o efeito fotoelétrico para o elemento tungstênio em função da energia e do comprimento de onda da radiação eletromagnética incidente	59
Figura 13 -	Rendimento de fluorescência para as camadas K, L e M, para alvo fino, em função do número atômico dos elementos.....	60
Figura 14 -	Representação esquemática do efeito Auger	61
Figura 15 -	Representação esquemática da geometria de excitação para feixe monoenergético em fluorescência de raios X.....	62
Figura 16 -	Dependência do coeficiente de absorção de massa em função da energia, para os elementos Ca, Cu e U.....	63
Figura 17 -	“Retrato de Jovem Aristocrata – Um Jovem Noivo da Família Rava” (1539), de Lucas Cranach, o Velho; óleo sobre madeira; 61x42,5 cm. Créditos da fotografia: João Musa	70

Figura 18 - “Retrato de Jovem com Corrente de Ouro” (c. 1635), de Rembrandt van Rijn e/ou ateliê; óleo sobre madeira; 61x45,5 cm. Créditos da fotografia: João Musa.....	72
Figura 19 - “O Escolar (O Filho do Carteiro)” (1888), de Vincent van Gogh; óleo sobre tela; 63,5x54 cm. Créditos da fotografia: João Musa	73
Figura 20 - “O Banco de Pedra no Asilo de Saint-Rémy” (1889), de Vincent van Gogh; óleo sobre tela; 40,5x48,5 cm. Créditos da fotografia: João Musa	74
Figura 21 - “Passeio ao Crepúsculo” (1889 – 1890), de Vincent van Gogh; óleo sobre tela; 52x47 cm. Créditos da fotografia: João Musa	75
Figura 22 - “A Arlesiana” (1890), de Vincent van Gogh; óleo sobre tela; 65x54 cm. Créditos da fotografia: João Musa	77
Figura 23 - “Natureza-Morta com Prato, Vaso e Flores” (1884 – 1885), autor desconhecido, anteriormente atribuído a Vincent van Gogh; óleo sobre tela; 54x45,5 cm. Créditos da fotografia: João Musa.....	78
Figura 24 - Sistema portátil de fluorescência de raios X durante a aquisição de dados.....	79
Figura 25 - Mini tubo de raios X MAGNUM MUHV50, da Moxtek Inc.....	80
Figura 26 - Fonte de alta tensão FTC-200, da Moxtek Inc.....	80
Figura 27 - Espectrômetro X-123SDD, da Amptek, Inc.	81
Figura 28 - Espectrômetro S2 PICOFOX, da Bruker Corp.	82
Figura 29 - Medidas de fluorescência de raios X portátil <i>in situ</i>	83
Figura 30 - Ilustração da aquisição de dados com o software DppMCA, da Amptek Inc.....	84
Figura 31 - Ilustração da análise de dados utilizando o software PyMca	84
Figura 32 - Ilustração da (a) aquisição e (b) análise de dados com o software Spectra, da Bruker Corp.	86
Figura 33 - Distribuição de regiões analisadas por PXRF na pintura “Retrato de Jovem Aristocrata – Um Jovem Noivo da Família Rava”, de Lucas Cranach, o Velho. Os pontos P7, P18, P27, P30, P32, P33 e P36 também foram analisados por TXRF.....	88
Figura 34 - Sobreposição dos espectros de PXRF obtidos nas regiões de fundo azul da pintura	89

Figura 35 - Destaque da região inferior dos espectros obtidos nas regiões de fundo azul da pintura.....	90
Figura 36 - Sobreposição dos espectros de TXRF obtidos a partir de amostras coletadas em regiões localizadas no fundo azul da pintura.....	91
Figura 37 - Sobreposição dos espectros de PXRF obtidos na camisa branca do jovem Herr Rava.....	92
Figura 38 - Gráfico de barras das intensidades (em cps – contagens por segundo) da linha M do elemento Pb. As barras de erro referem-se ao desvio propagado no cálculo da intensidade, a partir dos resultados fornecidos pelo software PyMca. Destaque para as regiões correspondentes à camisa branca do jovem Herr Rava.....	93
Figura 39 - Espectro de TXRF obtido a partir de uma amostra coletada na camisa branca do jovem Herr Rava.....	94
Figura 40 - Sobreposição dos espectros de PXRF obtidos no gibão preto usado pelo jovem Herr Rava.....	95
Figura 41 - Espectro de TXRF obtido a partir de uma amostra coletada no gibão preto usado pelo jovem Herr Rava.....	96
Figura 42 - Espectro de PXRF do punho da espada segurada pelo jovem Herr Rava.....	97
Figura 43 - Sobreposição dos espectros de PXRF obtidos nos detalhes vermelhos da vestimenta do jovem Herr Rava.....	98
Figura 44 - Espectro de TXRF obtido a partir de uma amostra coletada nos detalhes vermelhos da vestimenta do jovem Herr Rava.....	100
Figura 45 - Sobreposição dos espectros de PXRF obtidos na coroa de flores trançada sobre a cabeça do jovem Herr Rava.....	101
Figura 46 - Sobreposição dos espectros de PXRF obtidos na pena presente na coroa de flores trançada sobre a cabeça do jovem Herr Rava.....	102
Figura 47 - Sobreposição dos espectros de PXRF obtidos na carnação do jovem Herr Rava.....	103
Figura 48 - Gráfico de barras das intensidades da linha M do elemento Pb. As barras de erro referem-se ao desvio propagado no cálculo da intensidade, a partir dos resultados fornecidos pelo software PyMca. Destaque para as regiões correspondentes aos tons de pele do jovem Herr Rava.....	104

Figura 49 -	Espectro de TXRF obtido a partir de uma amostra coletada na carnação do jovem Herr Rava	105
Figura 50 -	Sobreposição dos espectros de PXRF obtidos nos lábios do jovem Herr Rava.....	106
Figura 51 -	Sobreposição dos espectros de PXRF obtidos nos olhos do jovem Herr Rava.....	107
Figura 52 -	Sobreposição dos espectros de PXRF obtidos no cabelo do jovem Herr Rava.....	108
Figura 53 -	Espectro de PXRF obtido no amuleto de coração sobre o peito do jovem Herr Rava.....	109
Figura 54 -	Espectro de TXRF obtido a partir de uma amostra coletada no amuleto de coração sobre o peito do jovem Herr Rava	110
Figura 55 -	Espectro de PXRF obtido no anel de sinete do jovem Herr Rava	111
Figura 56 -	Distribuição de regiões analisadas por PXRF na pintura “Retrato de Jovem com Corrente de Ouro”, de Rembrandt van Rijn e/ou ateliê.....	115
Figura 57 -	Sobreposição dos espectros de PXRF obtidos nas regiões de fundo da pintura.....	116
Figura 58 -	Sobreposição dos espectros de PXRF obtidos na carnação do artista.....	118
Figura 59 -	Gráfico de barras das intensidades da linha M do elemento Pb. As barras de erro referem-se ao desvio propagado no cálculo da intensidade, a partir dos resultados fornecidos pelo software PyMca. Destaque para as regiões correspondentes aos tons de pele do artista.....	119
Figura 60 -	Sobreposição dos espectros de PXRF obtidos nos lábios do artista	120
Figura 61 -	Sobreposição dos espectros de PXRF obtidos nos olhos do artista	121
Figura 62 -	Sobreposição dos espectros de PXRF obtidos no cabelo e na barba do artista	122
Figura 63 -	Sobreposição dos espectros de PXRF obtidos na boina preta	123
Figura 64 -	Sobreposição dos espectros de PXRF obtidos na bandana	124
Figura 65 -	Sobreposição dos espectros de PXRF obtidos na camisa branca do artista	125
Figura 66 -	Sobreposição dos espectros de PXRF obtidos no gibão verde e amarelo usado pelo artista.....	127
Figura 67 -	Sobreposição dos espectros de PXRF obtidos no casaco marrom do artista	128

Figura 68 -	Sobreposição dos espectros de PXRf obtidos na corrente de ouro	129
Figura 69 -	Sobreposição dos espectros de PXRf obtidos na sobrepintura preta	130
Figura 70 -	Sobreposição dos espectros de PXRf obtidos na região da assinatura.....	131
Figura 71 -	Destaques da sobreposição dos espectros de PXRf obtidos na região da assinatura	132
Figura 72 -	Distribuição de regiões analisadas por PXRf na pintura “O Escolar (O Filho do Carteiro)”, de Vincent van Gogh	137
Figura 73 -	Sobreposição dos espectros de PXRf obtidos nas regiões de fundo de cor laranja	138
Figura 74 -	Sobreposição dos espectros de PXRf obtidos nas regiões de fundo de cor vermelha	140
Figura 75 -	Sobreposição dos espectros de PXRf obtidos na cadeira amarela	141
Figura 76 -	Sobreposição dos espectros de PXRf obtidos na camisa azul do estudante	142
Figura 77 -	Sobreposição dos espectros de PXRf obtidos na gola da camisa do estudante	144
Figura 78 -	Sobreposição dos espectros de PXRf obtidos na carnação do estudante	145
Figura 79 -	Sobreposição dos espectros de PXRf obtidos nos lábios do estudante	146
Figura 80 -	Espectro de PXRf obtido no cabelo do estudante	147
Figura 81 -	Sobreposição dos espectros de PXRf obtidos no chapéu do estudante	148
Figura 82 -	Distribuição de regiões analisadas por PXRf na pintura “O Banco de Pedra no Asilo de Saint-Rémy”, de Vincent van Gogh	153
Figura 83 -	Sobreposição dos espectros de PXRf obtidos na parede amarela	154
Figura 84 -	Análise por meio do software PyMca do espectro correspondente ao ponto P3.....	155
Figura 85 -	Espectro de PXRf obtido na janela azul	156
Figura 86 -	Sobreposição dos espectros de PXRf obtidos no banco de pedra.....	157
Figura 87 -	Espectro de PXRf obtido na fonte.....	158
Figura 88 -	Sobreposição dos espectros de PXRf obtidos nos arbustos	159
Figura 89 -	Sobreposição dos espectros de PXRf obtidos nas árvores	160
Figura 90 -	Sobreposição dos espectros de PXRf obtidos no chão	161
Figura 91 -	Espectro de PXRf obtido na parede marrom	162

Figura 92 - Distribuição de regiões analisadas por PXRF na pintura “Passeio ao Crepúsculo”, de Vincent van Gogh.....	165
Figura 93 - Sobreposição dos espectros de PXRF obtidos no gramado verde-claro	166
Figura 94 - Espectro de PXRF obtido no gramado verde-escuro	167
Figura 95 - Análise por meio do software PyMca do espectro correspondente ao ponto P5.....	168
Figura 96 - Sobreposição dos espectros de PXRF obtidos nas vestimentas do homem	169
Figura 97 - Sobreposição dos espectros de PXRF obtidos no vestido da mulher.....	170
Figura 98 - Sobreposição dos espectros de PXRF obtidos nas árvores e arbustos	171
Figura 99 - Análise por meio do software PyMca do espectro correspondente ao ponto P16.....	172
Figura 100 - Sobreposição dos espectros de PXRF obtidos nas montanhas	173
Figura 101 - Sobreposição dos espectros de PXRF obtidos no céu de coloração turquesa.....	174
Figura 102 - Sobreposição dos espectros de PXRF obtidos no céu de coloração laranja	175
Figura 103 - Espectro de PXRF obtido sobre a lua.....	176
Figura 104 - Distribuição de regiões analisadas por PXRF na pintura “A Arlesiana”, de Vincent van Gogh.....	181
Figura 105 - Sobreposição dos espectros de PXRF obtidos na mesa	182
Figura 106 - Sobreposição dos espectros de PXRF obtidos nos livros.....	183
Figura 107 - Sobreposição dos espectros de PXRF obtidos em regiões rosas-claro no fundo da pintura	184
Figura 108 - Sobreposição dos espectros de PXRF obtidos em regiões rosas texturizadas no fundo da pintura.....	185
Figura 109 - Sobreposição dos espectros de PXRF obtidos no vestido da Madame Ginoux	186
Figura 110 - Sobreposição dos espectros de PXRF obtidos na gola do vestido da Madame Ginoux.....	187
Figura 111 - Sobreposição dos espectros de PXRF obtidos na carnação da Madame Ginoux	188
Figura 112 - Sobreposição dos espectros de PXRF obtidos nos lábios da Madame Ginoux	189

Figura 113 - Espectro de PXRf obtido no chapéu da Madame Ginoux	190
Figura 114 - Espectro de PXRf obtido no cabelo da Madame Ginoux	192
Figura 115 - Distribuição de regiões analisadas por PXRf na pintura “Natureza-Morta com Prato, Vaso e Flores”, autor desconhecido, anteriormente atribuído a Vincent van Gogh.....	197
Figura 116 - Sobreposição dos espectros de PXRf obtidos no prato de porcelana.....	198
Figura 117 - Análise por meio do software PyMca do espectro correspondente ao ponto P11	199
Figura 118 - Sobreposição dos espectros de PXRf obtidos no vaso	200
Figura 119 - Sobreposição dos espectros de PXRf obtidos no fundo vermelho da pintura.....	201
Figura 120 - Espectro de PXRf obtido sobre uma flor vermelha.....	202
Figura 121 - Sobreposição dos espectros de PXRf obtidos sobre uma flor amarela	203
Figura 122 - Espectro de PXRf obtido sobre uma flor rosa	204
Figura 123 - Análise por meio do software PyMca do espectro correspondente ao ponto P15.....	205
Figura 124 - Sobreposição dos espectros de PXRf obtidos nos caules e folhas	206
Figura 125 - Espectro de PXRf obtido na mesa amarela.....	207
Figura 126 - Sobreposição dos espectros de PXRf obtidos no livro.....	208
Figura 127 - Sobreposição dos espectros de PXRf obtidos em regiões de sombra	209

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	19
1.1	A PROPOSTA DE TRABALHO	20
1.2	MUSEU DE ARTE DE SÃO PAULO ASSIS CHATEAUBRIAND (MASP).....	21
1.3	ESTRUTURA MATERIAL DE UMA PINTURA DE CAVALETE.....	22
1.4	ARTISTAS CUJAS OBRAS FORAM ESTUDADAS	25
1.4.1	Lucas Cranach, o Velho	25
1.4.2	Rembrandt van Rijn	26
1.4.3	Vincent van Gogh	28
2	REVISÃO DA LITERATURA	31
3	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	39
3.1	RAIOS X	39
3.2	INTERAÇÃO DA RADIAÇÃO ELETROMAGNÉTICA COM A MATÉRIA	42
3.2.1	Efeito Fotoelétrico.....	43
3.2.2	Espalhamento Rayleigh	46
3.2.3	Espalhamento Thomson	47
3.2.4	Espalhamento Compton.....	48
3.2.5	Produção de Pares	51
3.3	FUNDAMENTOS DA FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X	53
3.3.1	Excitação dos Elementos Químicos	54
3.3.2	Linhas dos Raios X Característicos.....	55
3.3.3	Intensidade de Emissão e Produção de Fluorescência	58
3.3.4	Elétrons Auger	61
3.3.5	Equação dos Parâmetros Fundamentais	62
3.3.6	Limite de Detecção e Limite de Quantificação.....	68
4	MATERIAIS E MÉTODOS	69
4.1	OBRAS ANALISADAS	69
4.1.1	Retrato de Jovem Aristocrata – Um Jovem Noivo da Família Rava, de Lucas Cranach, o Velho	69

4.1.2	Retrato de Jovem com Corrente de Ouro, de Rembrandt van Rijn e/ou Ateliê	70
4.1.3	O Escolar (O Filho do Carteiro), de Vincent van Gogh.....	72
4.1.4	O Banco de Pedra no Asilo de Saint-Rémy, de Vincent van Gogh.....	74
4.1.5	Passeio ao Crepúsculo, de Vincent van Gogh	75
4.1.6	A Arlesiana, de Vincent van Gogh	76
4.1.7	Natureza-Morta com Prato, Vaso e Flores, Autor Desconhecido, Anteriormente Atribuído a Vincent van Gogh	77
4.2	INSTRUMENTAÇÃO	79
4.2.1	Sistema Portátil de Fluorescência de Raios X	79
4.2.1.1	Tubo de raios X.....	79
4.2.1.2	Fonte de alta tensão.....	80
4.2.1.3	Detector de raios X.....	81
4.2.2	Espectrômetro S2 PICOFOX.....	81
4.3	METODOLOGIA DE ANÁLISE	82
4.3.1	Aquisição e Análise de Dados - Fluorescência de Raios X Portátil	82
4.3.2	Aquisição e Análise de Dados - Fluorescência de Raios X por Reflexão	
	Total	85
5	RESULTADOS E DISCUSSÕES	87
5.1	RETRATO DE JOVEM ARISTOCRATA – UM JOVEM NOIVO DA FAMÍLIA RAVA, DE LUCAS CRANACH, O VELHO.....	87
5.1.1	Fundo Azul	88
5.1.2	Camisa Branca	92
5.1.3	Gibão Preto	95
5.1.4	Punho da Espada	97
5.1.5	Detalhes Vermelhos da Vestimenta	98
5.1.6	Coroa de Flores Trançada.....	100
5.1.7	Pena na Coroa de Flores	102
5.1.8	Carnação	103
5.1.9	Lábios	105
5.1.10	Olhos	106
5.1.11	Cabelo.....	108
5.1.12	Amuleto de Coração.....	109

5.1.13	Anel de Sinete Dourado.....	110
5.1.14	Resumo dos Materiais Identificados	112
5.2	RETRATO DE JOVEM COM CORRENTE DE OURO, DE REMBRANDT VAN RIJN E/OU ATELIÊ.....	115
5.2.1	Fundo Escuro	116
5.2.2	Carnação	117
5.2.3	Lábios	119
5.2.4	Olhos	121
5.2.5	Cabelo e Barba.....	122
5.2.6	Boina	123
5.2.7	Bandana	124
5.2.8	Camisa Branca	125
5.2.9	Gibão Verde e Amarelo.....	126
5.2.10	Casaco Marrom.....	128
5.2.11	Corrente	129
5.2.12	Sobrepintura Preta.....	130
5.2.13	Assinatura	131
5.2.14	Resumo dos Materiais Identificados	133
5.3	O ESCOLAR (O FILHO DO CARTEIRO), DE VINCENT VAN GOGH.....	137
5.3.1	Fundo Laranja	138
5.3.2	Fundo Vermelho	139
5.3.3	Cadeira Amarela	141
5.3.4	Camisa Azul.....	142
5.3.5	Gola Verde da Camisa.....	143
5.3.6	Carnação	145
5.3.7	Lábios	146
5.3.8	Cabelo.....	147
5.3.9	Chapéu.....	148
5.3.10	Resumo dos Materiais Identificados	149
5.4	O BANCO DE PEDRA NO ASILO DE SAINT-RÉMY, DE VINCENT VAN GOGH	153
5.4.1	Parede Amarela.....	153
5.4.2	Janela Azul.....	155
5.4.3	Banco de Pedra	156

5.4.4	Fonte.....	157
5.4.5	Arbustos.....	158
5.4.6	Árvores	159
5.4.7	Chão	161
5.4.8	Parede Marrom.....	162
5.4.9	Resumo dos Materiais Identificados	163
5.5	PASSEIO AO CREPÚSCULO, DE VINCENT VAN GOGH.....	165
5.5.1	Gramado	166
5.5.2	Roupa Azul	168
5.5.3	Vestido Amarelo	169
5.5.4	Árvores e Arbustos.....	171
5.5.5	Montanhas.....	172
5.5.6	Céu Turquesa	174
5.5.7	Céu Laranja.....	175
5.5.8	Lua.....	176
5.5.9	Resumo dos Materiais Identificados	176
5.6	A ARLESIANA, DE VINCENT VAN GOGH	181
5.6.1	Mesa	182
5.6.2	Livros.....	183
5.6.3	Fundo Rosa	184
5.6.4	Vestido.....	186
5.6.5	Gola do Vestido	187
5.6.6	Carnação	188
5.6.7	Lábios	189
5.6.8	Chapéu.....	190
5.6.9	Cabelo.....	191
5.6.10	Resumo dos Materiais Identificados	192
5.6.11	Visão Geral dos Possíveis Materiais Presentes nas Quatro Pinturas de Vincent van Gogh	195
5.7	NATUREZA-MORTA COM PRATO, VASO E FLORES, AUTOR DESCONHECIDO, ANTERIORMENTE ATRIBUÍDO A VINCENT VAN GOGH.....	197
5.7.1	Prato de Porcelana.....	198
5.7.2	Vaso.....	200
5.7.3	Fundo Vermelho	201

5.7.4	Flores	202
5.7.5	Caules e Folhas	205
5.7.6	Mesa Amarela	207
5.7.7	Livro	208
5.7.8	Sombra.....	209
5.7.9	Resumo dos Materiais Identificados	210
6	CONCLUSÕES	213
	REFERÊNCIAS	217
	APÊNDICES	227
	APÊNDICE A – Gráficos de barras elementares para a pintura “Retrato de Jovem Aristocrata – Um Jovem Noivo da Família Rava”, de Lucas Cranach, o Velho	227
	APÊNDICE B – Gráficos de barras elementares para a pintura “Retrato de Jovem com Corrente de Ouro, de Rembrandt van Rijn e/ou ateliê	230
	APÊNDICE C – Gráficos de barras elementares para a pintura “O Escolar (O Filho do Carteiro)”, de Vincent van Gogh.....	232
	APÊNDICE D – Gráficos de barras elementares para a pintura “O Banco de Pedra no Asilo de Saint-Rémy, de Vincent van Gogh.....	235
	APÊNDICE E – Gráficos de barras elementares para a pintura “Passeio ao Crepúsculo”, de Vincent van Gogh	237
	APÊNDICE F – Gráficos de barras elementares para a pintura “A Arlesiana”, de Vincent van Gogh	240
	APÊNDICE G – Gráficos de barras elementares para a pintura “Natureza-Morta com Prato, Vaso e Flores, autor desconhecido, anteriormente atribuído a Vincent van Gogh.....	243

1 INTRODUÇÃO

Como exposto por Barnett, Miller e Pearce (2006), desde os tempos pré-históricos os seres humanos deixam sua marca em seu ambiente na forma de imagens pintadas, seja sob a forma de simples impressões de mãos ou na forma de exuberantes obras de arte. Ainda segundo Barnett, Miller e Pearce (2006), aparentemente, os seres humanos têm um anseio fundamental, consciente ou inconsciente, de marcar sua passagem. Talvez o homem primitivo tenha feito marcas riscando árvores ou rochas como uma maneira de marcar um caminho, indicando uma fonte de comida ou água ou até mesmo para marcar território. No entanto, em algum momento foi descoberto que alguns materiais trabalham de forma mais eficaz quando combinado com um meio, tal como água, saliva ou sangue, e a pintura nasceu.

Como apresentado por Leonadi (2005), na maioria dos casos, uma obra de arte, e em particular uma pintura, guarda em si a história de sua criação, sua evolução e sua conservação. Ler essa história é um problema fundamental de estudiosos que atuam no vasto campo do patrimônio cultural. A história é, em parte, legível na superfície da obra de arte. O exame visual de uma obra de arte pode, muitas vezes, ser o único tipo de intervenção permitida para historiadores de arte a fim de compreender a sua história e modificação através dos tempos, para qualificar sua importância artística e histórica, para preparar a sua restauração, e para garantir uma conservação apropriada para gerações futuras. No entanto, uma grande parte desta história está escondida, encontrando-se abaixo da superfície, presa na textura do material ou, ainda mais profundo, nos átomos e moléculas constituintes. A tecnologia do preparo do suporte de uma pintura, a leitura de um desenho de preparação, se for o caso, a detecção de retoques do artista, as receitas para a preparação de uma cor e o estudo das técnicas para dispô-las sobre o suporte requerem meios especiais para serem compreendidos.

Arqueometria é o nome dado ao ramo da ciência, geralmente praticado por equipes multidisciplinares compostas por historiadores, conservadores, restauradores, físicos, químicos, entre outras especialidades, em que métodos experimentais são utilizados para investigações em obras de arte (SCIUTI; SUBER, 1991). As análises permitem estabelecer a origem, tempo e processo de manufatura das obras de arte, reunindo informações para a reconstrução da técnica artística empregada. A possibilidade de analisar as características tecnológicas dos materiais utilizados na fabricação de um objeto de arte e a necessidade de monitoramento do estado de conservação e das fases de uma restauração fazem da arqueometria um importante campo de estudo (LEUTENEGGER *et al.*, 2000).

A preservação e conservação do patrimônio cultural têm se tornado uma das principais preocupações em todo o mundo. Em particular, existe uma necessidade crescente de investigações não-destrutivas para análise de objetos únicos e preciosos da arte e arqueologia. Dessa forma, técnicas que utilizam instrumentos e métodos atômicos e nucleares desempenham um papel importante e crescente nesta área. A fluorescência de raios X (XRF), onde a energia e a intensidade dos raios X característicos emitidos são medidos, é uma das principais técnicas físicas utilizadas para a investigação elementar de objetos do patrimônio histórico e cultural (SZÖKEFALVI-NAGY *et al.*, 2004). As primeiras aplicações da técnica de XRF para o estudo de materiais artísticos, arqueológicos e históricos datam dos anos 50, quando espectrômetros de fluorescência de raios X por dispersão em comprimento de onda (WDXRF) foram utilizados para investigação não destrutiva de pequenos objetos de metal e de materiais como vidro, jade e pigmentos (FERRETTI, 2000).

De modo geral, a análise por XRF é um excelente método para investigações de objetos de valor histórico e cultural, uma vez que não é destrutivo e, se necessário, as medidas podem ser realizadas *in situ*, por meio do emprego de sistemas portáteis. O conhecimento do conteúdo elementar, especialmente sobre elementos minoritários e elementos-traço, muitas vezes fornecem informações substanciais sobre o tempo e a origem geográfica do artefato, ou sobre as tecnologias de produção, e pode ser usado como base para trabalhos de conservação e restauro (ČECHÁK *et al.*, 2007).

1.1 A PROPOSTA DE TRABALHO

A história dos pigmentos é quase tão longa quanto a história do homem. Há muitos milênios os homens vêm usando colorantes para decorar objetos e habitações. As fontes de pigmentos desde a antiguidade até o fim da Idade Média foram, principalmente, os depósitos naturais de minerais. Entretanto, pouco a pouco, com o desenvolvimento científico e tecnológico novos pigmentos começaram a estar disponíveis aos artistas.

Como exposto por Klockenkämper, Von Bohlen e Moens (2000), o estudo dos pigmentos empregados por um artista na composição de uma pintura é de extrema importância por uma série de motivos. Um motivo primário é a possibilidade de analisar o método de trabalho do artista, isto é, conhecer quais os pigmentos utilizados por ele, ou ainda, de que modo os pigmentos foram misturados para se obter determinada tonalidade de cor. A análise dos pigmentos é também de grande importância para processos de restauro, já que pode ajudar a distinguir as regiões originais de uma pintura de regiões restauradas ou adicionadas

posteriormente. Assim, a caracterização dos pigmentos pode ser crucial para decisões importantes, como as que dizem respeito à remoção de camadas espúrias ou à escolha do pigmento ideal para quando se fazem necessário retoques na pintura. Um terceiro propósito para a análise dos pigmentos está relacionado à conservação da obra de arte. Dependendo de sua natureza, pigmentos podem ser sensíveis à luz, à umidade, a poluentes atmosféricos gasosos ou ao calor, o que pode demandar condições específicas de armazenamento ou exibição. Além disso, pode ser necessário identificar os pigmentos antes de se aplicar qualquer produto químico ou outros tratamentos, a fim de reverter ou interromper o processo de deterioração de uma pintura. A caracterização dos pigmentos também pode contribuir para o estabelecimento de uma data provável para a pintura, auxiliando na reconstrução de sua história, revelando importantes informações acerca de sua conservação e processos de restauro antigos e na detecção de possíveis falsificações. Por fim, a documentação científica dos materiais de uma pintura, por se tratar de uma espécie de “impressão digital” de cada obra, faz parte também do protocolo de segurança de museus e colecionadores.

Nesse contexto, o presente trabalho teve como propósito a caracterização, por meio do emprego de fluorescência de raios X, dos pigmentos de pinturas europeias pertencentes à coleção do Museu de Arte de São Paulo Assis Chateaubriand (MASP), de modo a contribuir com a documentação científica das obras para os arquivos do museu e para com os estudos conduzidos pelo Laboratório de Conservação e Restauro do MASP. A partir do estudo dos pigmentos presentes nas obras de arte, este trabalho tem como objetivo auxiliar na compreensão do método de trabalho dos artistas, isto é, conhecer quais os pigmentos utilizados por eles, ou ainda, de que modo os pigmentos foram combinados para se obter determinada tonalidade de cor, bem como auxiliar na compreensão do processo criativo do artista. A partir da análise dos pigmentos pretende-se também contribuir com a reconstrução da história das obras de arte, auxiliando na distinção das regiões retocadas, restauradas ou adicionadas posteriormente às regiões originais das pinturas.

1.2 MUSEU DE ARTE DE SÃO PAULO ASSIS CHATEAUBRIAND (MASP)

A discussão que será apresentada nesta seção foi extraída do site do Museu de Arte de São Paulo Assis Chateaubriand (MASP, 2019b).

O Museu de Arte de São Paulo Assis Chateaubriand, amplamente conhecido pelo acrônimo MASP, é um museu privado, sem fins lucrativos fundado pelo empresário e mecenas paraibano Assis Chateaubriand (1892 – 1968). Chateaubriand convidou o crítico e

marchand italiano Pietro Maria Bardi (1900 – 1999) para dirigir o MASP, e Lina Bo Bardi (1914 – 1992) para desenvolver o projeto arquitetônico e expográfico (MASP, 2019b).

O museu foi inaugurado em 2 de Outubro de 1947. Nos três primeiros anos de atividade o museu funcionou na rua 7 de Abril, centro de São Paulo, na sede dos Diários Associados. No final da década de 1950, o crescente volume do acervo e a ampliação das atividades do museu demandavam espaços mais amplos e adequados a atividade museológica, assim em 1958 foi iniciada a construção de sua nova sede. Enfim, em 1968 o museu foi transferido para a atual sede na avenida Paulista, icônico projeto de Lina Bo Bardi, que se tornou um marco na história da arquitetura do século XX. A partir do uso de vidro e do concreto, Lina Bo Bardi harmoniza em sua arquitetura as superfícies ásperas e sem acabamento com leveza, transparência e suspensão. A esplanada sob o edifício, conhecido popularmente como “vão livre” foi pensada como uma praça para uso público. A radicalidade da arquiteta também se faz presente nos inovadores cavaletes de cristal, criados para expor a coleção no segundo andar do edifício. A expografia suspensa e transparente questiona o tradicional modelo de museu europeu e permite ao público um convívio mais próximo com o acervo, permitindo que o espectador possa escolher o seu percurso entre as obras (MASP, 2019b).

Além da mostra de longa duração de seu acervo na pinacoteca do museu, ao longo do ano é possível acompanhar uma extensa programação de exposições coletivas e individuais, que se articulam em torno de eixos temáticos. Todas essas ações refletem a nova missão do museu, estabelecida no ano de 2017: “*O MASP, museu diverso, inclusivo e plural, tem a missão de estabelecer, de maneira crítica e criativa, diálogos entre passado e presente, culturas e territórios, a partir das artes visuais. Para tanto, deve ampliar, preservar, pesquisar e difundir seu acervo, bem como promover o encontro entre públicos e arte por meio de experiências transformadoras e acolhedoras*” (MASP, 2019b).

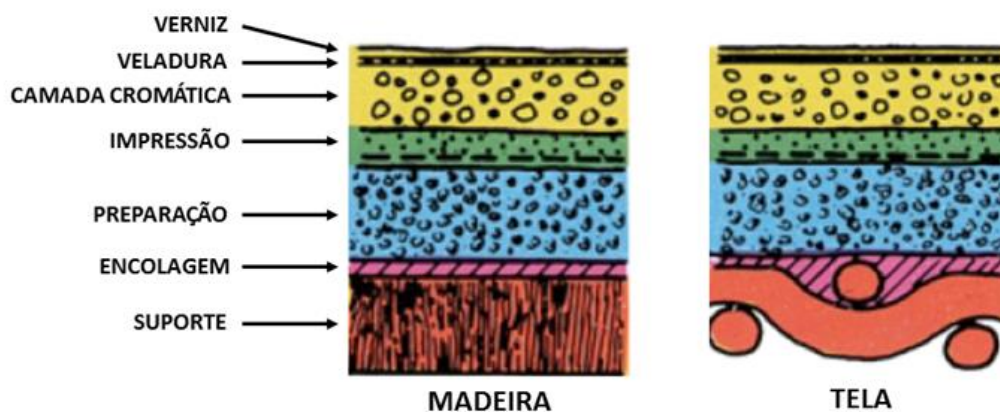
Hoje, a coleção do MASP reúne mais de 10 mil obras, incluindo pinturas, esculturas, objetos, fotografias, vídeos e vestuário de diversos períodos da história, abrangendo a produção europeia, africana, asiática e das Américas (MASP, 2019b).

1.3 ESTRUTURA MATERIAL DE UMA PINTURA DE CAVALETE

A discussão que será apresentada nesta seção foi extraída do trabalho “Exame científico de pinturas de cavalete” de Cabral (1995).

A figura 1 apresenta um esquema simplificado da estrutura de uma pintura de cavalete. Segundo Cabral (1995), a estrutura de uma pintura de cavalete pode ser dividida em quatro partes principais: o suporte, a preparação, a camada pictórica e o verniz.

Figura 1 – Esquema simplificado da estrutura de uma pintura de cavalete



Fonte: CABRAL (1995)

O **suporte** é o material sobre o qual se executa a pintura. É, em geral, a madeira ou a tela, ou ainda, cobre, marfim, vidro ou pedra – o cobre, empregado em menor escala, foi mais utilizado entre meados do século XVI e meados do século XVII, o marfim foi muito apreciado na França e Inglaterra durante o século XVIII, para fazer miniaturas, e o vidro foi utilizado principalmente na Itália desde a Renascença. Tanto a madeira, quanto a tela, há muito que vêm sendo utilizadas. A madeira foi o suporte preferido na pintura ocidental desde o século XIV até o século XVI. Nos dois séculos seguintes foi destronada pela tela, contudo, voltou a ganhar destaque no século XIX. Vale destacar que tanto o tipo de madeira como o modo de cortar e de ligar as tábuas, ou ainda, a maneira de tecer as fibras de que são feitas as telas, têm variado de região para região e de época para época. Deste modo, a sua identificação pode ser importante não apenas para efeitos de conservação e restauro mas também para verificar a autenticidade de pinturas (CABRAL, 1995).

Para se pintar sobre o suporte é necessário prepará-lo de forma adequada, cobrindo-o com uma ou mais camadas de certos materiais, como o cré, o gesso e as colas animais. A natureza e a prática da **preparação** têm se modificado ao longo do tempo e, de lugar para lugar. Por exemplo, enquanto os Primitivos flamengos (Bélgica e Países Baixos – século XV e começo do século XVI) empregaram cré e cola animal, que aplicavam geralmente em camadas relativamente espessas, os pintores do *Quattrocento* (Itália – século XV) utilizaram

gesso e cola animal, que aplicavam em múltiplas camadas usando gesso grosseiro, nas primeiras, e gesso fino, nas últimas. Por vezes, antes de se aplicar a preparação propriamente dita, espalhava-se cola animal sobre o suporte, quer fosse de madeira ou de tela, a fim de garantir a sua estanquicidade e a adesão da preparação a esses materiais. Esta primeira camada de cola é comumente denominada **encolagem**. Até meados do século XVI, só se utilizava preparações brancas nas pinturas sobre madeira. Nesse mesmo século, alguns artistas começaram a pintá-las com uma camada de tinta branca, feita com branco de chumbo, a qual propiciava um aumento na reflexão da luz e contribuía para vivificar as cores dos pigmentos presentes nas camadas cromáticas subjacentes, produzindo no observador uma impressão de luminosidade. No entanto, a partir da segunda metade do século XVI verificou-se uma tendência para substituir as preparações brancas por coloridas – vermelhas, castanhas, negras acastanhadas, amarelas acastanhadas, verdes, etc. – uma vez que muitos artistas passaram a fazer uma pintura clara que demandava um fundo escuro para dar o contraste. Dessa forma, alguns artistas chegaram a alterar a prática da preparação, substituindo a cola animal por óleo, no qual misturavam pigmentos a fim de se obter a cor desejada, outros mantiveram as preparações tradicionais, e em seguida as pintavam com uma camada de tinta colorida. A camada colorida, geralmente fina, aplicada sobre a preparação branca a fim de se obter certos efeitos, como por exemplo o efeito de luminosidade, recebe o nome de *imprimittura* ou **impressão** (CABRAL, 1995).

A **camada pictórica** é composta pelas camadas de tinta situadas sobre a preparação. Por vezes, a técnica pictórica demanda o emprego de duas ou mais camadas de tinta sobrepostas, a fim de se obter certos efeitos. Todas essas camadas são compostas por pigmentos e aglutinantes, cuja natureza e utilização vêm variando com o decorrer do tempo. Os depósitos naturais de minerais (óxidos metálicos, carbonatos, etc.) foram as principais fontes de pigmentos desde a Antiguidade até o fim da Idade Média, contudo, com o desenvolvimento científico e tecnológico, novos pigmentos começaram a ficar à disposição dos artistas. A coesão entre os grãos dos pigmentos é garantida por um aglutinante, cuja natureza pode ser muito variada. É o aglutinante que serve de base à classificação das pinturas em têmperas, óleos, aquarelas, entre outras. Por exemplo, comumente, dá-se o nome de têmpera a uma pintura em que se utilizou como aglutinante uma emulsão cuja a fase dispersante é à base de ovo e denomina-se de óleo uma pintura em que se utilizou como aglutinante um óleo secante, ou seja, um óleo com o qual pode se produzir um filme contínuo, após ter sido aplicado sobre uma superfície de modo a formar uma camada fina. Por vezes, ainda sobre a última camada de tinta, os pintores estendem uma fina camada transparente (ou translúcida) colorida, rica em

aglutinante e desprovida de pigmentos, a que se dá o nome de **veladura**, cujo objetivo consiste em alterar a cor da camada sobre a qual é aplicada (CABRAL, 1995).

Para se proteger as pinturas, é comum espalhar sobre a sua superfície uma camada de **verniz** transparente, cuja natureza pode ser muito variada. Os denominados “vernizes magros” eram preparados utilizando uma resina mole, como o mástique ou o dâmar, dissolvida em um óleo essencial, de, por exemplo, terebintina, alfazema ou alecrim. Os chamados “vernizes gordos” eram feitos empregando uma resina dura, como o âmbar ou o copal, dissolvida e plastificada com óleo de linhaça. Os óleos essenciais só passaram a ser empregados na preparação de vernizes no século XV, tanto com a resina de sandáracas quanto com a resina de mástique. A partir do século XVII até o século XIX, o verniz de mástique passou a ser o favorito, assim como o verniz de dâmar durante o século XIX e a primeira metade de século XX. Atualmente, os vernizes mais satisfatórios, do ponto de vista da conservação da pintura, são os sintéticos. Vale destacar que, devido à sua natureza, os vernizes podem se degradar, como resultado de reações fotoquímicas, provocando a alteração de sua cor original e produzindo uma teia de fissuras, que recebe o nome de *estalado* (CABRAL, 1995).

1.4 ARTISTAS CUJAS OBRAS FORAM ESTUDADAS

1.4.1 Lucas Cranach, o Velho

Lucas Cranach, o Velho, nascido como Lucas Maler em Kronach (na região da Francônia) no ano de 1472, foi um importante pintor germânico renascentista, autor também de gravuras e xilografias. Sabe-se que ele foi aprendiz de seu pai, Hans Maler, onde aprendeu os ofícios da arte gráfica e presumivelmente a arte de pintar. A insuficiência de documentação tem levado a muita especulação sobre seus primeiros anos de vida. Evidências reais sobre a sua identidade artística surgem apenas a partir de 1502, em Viena. É nesta época que ele assume como sobrenome o nome de sua cidade natal (CRANACH DIGITAL ARCHIVE, 2019b; HAND; MANSFIELD, 1993).

No ano de 1505, Cranach foi nomeado pintor da corte por Friedrich III, o Sábio, príncipe-eleitor da Saxônia. Cranach mudou-se para Wittenberg, onde seus deveres não incluíam apenas a produção de pinturas, gravuras e xilogravuras, Cranach foi responsável por quase todo o ambiente estético da corte. Para atender a todas as exigências, ele estabeleceu uma oficina, inicialmente no castelo de Wittenberg e depois em instalações na cidade. Durante a maior parte da sua vida, Cranach viveu em Wittenberg e serviu lealmente não só à Friedrich, o

Sábio, mas também seus sucessores Johann, o Firme e Johann Friedrich, o Magnânimo. Em 1508, Friedrich, o Sábio, concedeu-lhe um brasão que representa uma serpente com asas de morcego e um anel em sua boca. Cranach usou este símbolo em suas pinturas de 1508 em diante (CRANACH DIGITAL ARCHIVE, 2019b; HAND; MANSFIELD, 1993).

Cranach é conhecido por seus retratos da nobreza alemã e das principais figuras da Reforma Protestante, cuja causa ele abraçou com entusiasmo. Ele era amigo íntimo de Martin Lutero, que vivia e ensinava em Wittenberg sob a proteção dos príncipes-eleitores da Saxônia. Cranach e sua oficina produziram um grande número de retratos de Lutero, sua esposa e outros reformadores, bem como representações de temas “protestantes”, além de imprimir textos da Reforma e a tradução de Lutero sobre o Novo Testamento (CRANACH DIGITAL ARCHIVE, 2019b; HAND; MANSFIELD, 1993).

A partir de meados da década de 1520, o tamanho e a produtividade da oficina de Wittenberg aumentaram. Cranach desenvolveu técnicas que lhe permitia pintar rapidamente e procedimentos de padronização que facilitaram a administração de sua oficina. Na década de 1530, seus filhos Hans (c. 1513 – 1537) e Lucas Cranach, o Jovem (1515 – 1586) eram membros ativos em sua oficina (CRANACH DIGITAL ARCHIVE, 2019b; HAND; MANSFIELD, 1993).

Após a derrota de Johann Friedrich na batalha de Mühlberg em 1547, Cranach perdeu sua posição como pintor da corte. Johann Friedrich foi feito prisioneiro e mandado para o exílio por Charles V. Johann Friedrich foi libertado em 1552 e reintegrado como duque de Turíngia. Cranach seguiu seu mestre e se instalou em Weimar. Cranach veio a falecer no dia 16 de Outubro de 1553 (CRANACH DIGITAL ARCHIVE, 2019b; HAND; MANSFIELD, 1993).

1.4.2 Rembrandt van Rijn

Rembrandt Harmensz van Rijn, filho do moleiro Harmen Gerritsz van Rijn e de sua esposa Neeltgen van Zuytbrouck, nasceu em Leiden em 15 de Julho de 1606. Filho mais novo de pelo menos dez irmãos, Rembrandt nasceu em uma família bastante próspera. Em 1620, matriculou-se brevemente na Universidade de Leiden, possivelmente para estudar teologia, no entanto, ele foi naturalmente atraído para a arte da pintura e do desenho. Rembrandt deixou a universidade para estudar os fundamentos da pintura com o artista local Jacob Isaacs van Swanenburgh (1571 – 1638). Depois de três anos com este mestre, Rembrandt partiu para Amsterdã em 1624, onde estudou por seis meses com Pieter Lastman (1583 – 1633), o mais importante pintor histórico da época (WHEELLOCK JR., 2019).

Depois de retornar a Leiden, Rembrandt rapidamente adquiriu uma boa reputação como pintor histórico e retratista. Em 1628, seu trabalho foi entusiasticamente elogiado por Constantijn Huygens (1596 – 1687), secretário do Príncipe de Orange. Huygens admirava a incomum capacidade de Rembrandt de transmitir sentimentos através de gestos e expressões e através de dramáticos contrastes de luz e escuridão. No mesmo ano, Rembrandt, aos vinte e dois anos, recebeu seus primeiros alunos, Gerrit Dou (1613 – 1675) e Isaac Jouderville (1612 – 1645/1648) (WHEELOCK JR., 2019).

Em 1631, Rembrandt se envolveu financeiramente com o comerciante de arte Hendrik van Uylenburgh (c. 1587 – 1661), que orquestrava um estúdio de arte especializado em encomendas de retratos. Por volta de 1632, Rembrandt mudou-se para Amsterdã, onde morou com van Uylenburgh e dirigiu seu estúdio até 1635. Rembrandt alcançou um tremendo sucesso em sua vida. Ele recebeu muitas comissões e atraiu um grande número de estudantes que vieram a aprender seu método de pintura (WHEELOCK JR., 2019).

Em 1633, Rembrandt ficou noivo da sobrinha de van Uylenburgh, Saskia, filha de uma família rica e proeminente de Frísia. Eles se casaram no ano seguinte. Rembrandt e Saskia tiveram quatro filhos, mas apenas Titus, nascido em 1641, sobreviveu à infância. Depois de uma longa doença, Saskia morreu em 1642, no mesmo ano em que Rembrandt pintou a sua obra-prima “A Ronda Noturna” (Rijksmuseum, Amsterdã) (WHEELOCK JR., 2019).

Durante a década de 1640, a vida de Rembrandt tornou-se mais instável. Em 1649 ele entrou em um relacionamento com Hendrickje Stoffels, que duraria até sua morte em 1663. Rembrandt e Hendrickje nunca se casaram devido à uma cláusula no testamento de Saskia, onde ele seria obrigado a transferir metade de seus ativos para Titus caso ele voltasse a se casar. Ser solteira causou humilhação pública à Hendrickje quando ela engravidou em 1654. A filha do casal deu-se o nome de Cornelia (WHEELOCK JR., 2019).

Talvez como resultado do ultraje público sobre sua situação doméstica, Rembrandt perdeu muitos de seus patronos e ficou sobrecarregado por dificuldades financeiras. Em 1656 ele foi forçado a declarar falência, o que levou ao leilão de suas posses, incluindo sua coleção de arte, em 1657 e 1658. Rembrandt foi obrigado a se mudar para um bairro de artistas, e lá viveu pelo resto de sua vida (WHEELOCK JR., 2019).

Embora Rembrandt ainda tenha recebido uma série de importantes encomendas de retratos durante o final da década de 1650 e início da década de 1660, as tendências estilísticas haviam se desviado de sua maneira pessoal de pintar. Durante a segunda metade da década de 1650 e toda a década de 1660, Rembrandt teve apenas um aprendiz, Aert de Gelder (1645 – 1727) (WHEELOCK JR., 2019).

A situação financeira de Rembrandt permaneceu instável durante a década de 1660. Ele devia uma grande quantia de dinheiro, em particular ao negociante de arte e colecionador Lodewijk van Ludick, a qual ele esperava pagar com o dinheiro que receberia de sua grande pintura para uma das lunetas da prefeitura de Amsterdã, “A Conspiração de Claudius Civilis” (*Nationalmuseum*, Estocolmo). No entanto, a composição de Rembrandt foi rejeitada pelas autoridades da cidade. Rembrandt nunca recuperou a solvência financeira e acabou vivendo das economias de sua filha Cornelia (WHEELOCK JR., 2019).

Embora Rembrandt tenha permanecido famoso como artista, os seus últimos anos foram de muito sofrimento. Quando Rembrandt veio a falecer em 4 de Outubro de 1669, foi enterrado em um túmulo alugado, que desapareceu há muito tempo, em Amsterdã (WHEELOCK JR., 2019).

1.4.3 Vincent van Gogh

Vincent Willem van Gogh, filho do pastor protestante Theodorus van Gogh e de sua esposa Anna Cornelia, nasceu em 30 de março de 1853, em Zundert, Países Baixos, exatamente um ano depois de sua mãe ter dado à luz um natimorto. Ao filho saudável foram dados os nomes do primeiro natimorto, Vincent Willem, em homenagem aos dois avôs. Além de Vincent, Theodorus e Anna Cornelia tiveram mais 5 filhos. Durante a sua vida Vincent manteve relações próximas apenas com dois dos seus irmãos: Willemina e Theo, a quem escreveu centenas de cartas (VAN GOGH MUSEUM, 2019; WALTHER; METZGER, 2015).

Setembro de 1872 marca o início da correspondência entre Vincent e seu irmão mais novo Theo, a qual duraria por toda a sua vida. Em suas cartas, Vincent comumente incluía pequenos esboços e, às vezes, desenhos do que ele havia visto. Isto eventualmente o conduziu a uma mudança em sua vida, quando Theo aconselhou-o a se concentrar mais em seu desenho. Vincent mudou-se para Bruxelas, onde começou a trabalhar em sua técnica de desenho e entrou em contato com outros artistas. Vincent não tinha um emprego remunerado, então Theo lhe apoiava financeiramente, para que ele pudesse se concentrar inteiramente em sua arte (VAN GOGH MUSEUM, 2019; WALTHER; METZGER, 2015).

O primeiro trabalho de Vincent foi encomendado por um tio: doze desenhos de vistas da cidade de Haia. Essa série de desenhos deu-lhe a oportunidade de desenvolver suas habilidades de perspectiva. No início de 1884, Vincent propôs que ele deveria começar a dar a Theo as obras que produzia em troca do subsídio fornecido por seu irmão. A ideia era que Theo

venderia as pinturas no mercado de arte de Paris, mas a ideia não se concretizou (VAN GOGH MUSEUM, 2019; WALTHER; METZGER, 2015).

Em fevereiro de 1886, Vincent se mudou para Paris para morar com seu irmão Theo. Foi Theo quem apresentou seu irmão ao colorido trabalho de artistas modernos, como Claudio Monet. Todas essas novas impressões e novas pessoas influenciaram seu trabalho e o inspiraram a experimentar livremente. Os tons escuros usados por Vincent no início de sua carreira rapidamente deram lugar a cores mais brilhantes. O trabalho de Vincent ficou cada vez mais brilhante em Paris, sob a influência da arte moderna. Ele usou cores brilhantes e desenvolveu seu próprio estilo de pintura, com pinceladas curtas. Os temas que ele pintava também mudaram, com os trabalhadores rurais dando lugar a cafés e boulevards, o campo ao longo do rio Sena e naturezas-mortas florais (VAN GOGH MUSEUM, 2019; WALTHER; METZGER, 2015).

Depois de dois anos, Vincent começou a se cansar da vida frenética da cidade de Paris. Ele desejava a paz, o sol, a luz e as cores do campo, que ele esperava encontrar na Provença, no sul da França. Vincent chegou em 20 de Fevereiro em Arles, uma pequena cidade as margens do rio Ródano. Vincent ficou encantado com a luz e as cores brilhantes de Arles, e começou a trabalhar com entusiasmo. Em Arles Vincent teve a ideia de montar um estúdio para um grupo de artista cujo trabalho poderia ser vendido por Theo em Paris. Paul Gauguin foi o primeiro – e único – artista a ir morar com Vincent (VAN GOGH MUSEUM, 2019; WALTHER; METZGER, 2015).

Vincent e Gauguin trabalharam juntos e sua colaboração resultou em pinturas excepcionais. Ao mesmo tempo, no entanto, os dois artistas tinham visões muito diferentes sobre a arte, o que resultou em discussões frequentes e acaloradas. Vincent começou a mostrar sinais de agitação e, quando Gauguin ameaçou de ir embora, Vincent ficou tão perturbado que ameaçou seu amigo com uma navalha. Mais tarde, cortou a orelha, enrolou-a em um jornal e a ofereceu a uma prostituta em uma zona de meretrício próxima (VAN GOGH MUSEUM, 2019; WALTHER; METZGER, 2015).

Nos meses que se seguiram, a saúde mental de Vincent variou drasticamente. Com medo de novas crises, ele voluntariamente se internou no hospital psiquiátrico de Saint-Paul de Mausole, em Saint-Rémy-de-Provence. Vincent foi excepcionalmente produtivo em Saint-Rémy, onde completou aproximadamente 150 pinturas no intervalo de um ano. Vincent deixou o hospital de Saint-Rémy em Maio de 1890 e dirigiu-se para o norte, até Auvers-sur-Oise. Auvers ofereceu a Vincent a paz e quietude que precisava. Durante seu período em

Auvers, Vincent se atirou inteiramente à pintura, completando praticamente um trabalho por dia (VAN GOGH MUSEUM, 2019; WALTHER; METZGER, 2015).

No início de Julho de 1890, Vincent visitou Theo e sua família em Paris, onde soube que seu irmão pensava em deixar seu trabalho com os comerciantes de arte. Theo desejava criar seu próprio negócio, o que representava um certo risco financeiro. Vincent retornou à Auvers extremamente preocupado (VAN GOGH MUSEUM, 2019; WALTHER; METZGER, 2015).

A incerteza financeira e o medo de que seus ataques nervosos pudessem retornar produziram um grande impacto na saúde de Vincent. Independente do quão saudável e fortificado Vincent tenha ficado em Auvers, sua doença e a incerteza sobre o futuro tornaram-se insustentáveis. Em 27 de Julho de 1890, Vincent foi até um campo de trigo e atirou em seu próprio tórax com uma pistola. Vincent veio a óbito em decorrência de seus ferimentos em 29 de Julho. Vincent foi enterrado em Auvers em 30 de Julho de 1890. Seu legado artístico foi um conjunto de mais de 850 pinturas e quase 1300 trabalhos em papel (VAN GOGH MUSEUM, 2019; WALTHER; METZGER, 2015).

2 REVISÃO DA LITERATURA

Segundo Ferreti (2000), a XRF há muito vem sendo usada na investigação de materiais arqueológicos, artísticos e históricos. As primeiras aplicações datam do fim da década de 1950 e início da década de 1960, quando espectrômetros de WDXRF foram utilizados para investigação não destrutiva de pequenos objetos metálicos (1-3) e materiais como vidro (4), jade (5) e pigmentos (6-10):

1. KRAAY, C. M. The composition of electrum coinage. **Archaeometry**, v. 1, p. 21-23, 1958.
2. SUTHERLAND, C. H. V.; HAROLD, M. R. The silver content of Diocletian's early post-reform copper coins. **Archaeometry**, v. 4, p. 56-61, 1961.
3. HALL, E. T.; ROBERTS, G. Analysis of the Moulsoford torc. **Archaeometry**, v. 5, p. 28-31, 1962.
4. BANKS, M.; ELPHINSTONE, N.; HALL, E. T. Bristol blue glass. **Archaeometry**, v. 6, p. 26-30, 1963.
5. HALL, E. T.; BANKS, M. S.; STERN, J. M. Uses of X-ray fluorescent analysis in archaeology. **Archaeometry**, v. 7, p. 84-9, 1964.
6. GETTENS, R. J.; FITZHUGH, E. W. I. Azurite and Blue Verditer. **Studies in conservation**, v. 11, n. 2, p. 54-61, 1966.
7. PLESTERS, J. 2. Ultramarine Blue, Natural and Artificial. **Studies in Conservation**, v. 11, n. 2, p. 62-75, 1966.
8. GETTENS, R. J.; KÜHN, H.; CHASE, W. T. 3. Lead White. **Studies in conservation**, v. 12, n. 4, p. 125-139, 1967.
9. KÜHN, H. 4 LEAD-TIN YELLOW. **Studies in Conservation**, v. 13, n. 1, p. 7-33, 1968.
10. MÜHLETHALER, B.; THISSEN, J. Smalt. **Studies in Conservation**, v. 14, n. 2, p. 47-61, 1969.

Ainda segundo Ferreti (2000), um grande passo foi dado no caráter não destrutivo da técnica de XRF a partir do momento que as resoluções dos espectrômetros por dispersão em energia se tornaram suficientemente boas para separar elementos adjacentes, em particular a partir do uso de detectores semicondutores. Graças ao design compacto dos sistemas por dispersão em energia e a consequente disponibilidade de espectrômetros portáteis, as investigações *in situ* tornaram-se possíveis e o alcance do uso da técnica de XRF foi estendido praticamente a qualquer tipo de objeto.

Considerando particularmente o estudo de pinturas de cavalete por XRF, muitos trabalhos têm sido produzidos internacionalmente nos últimos anos. Para apresentação

nesta revisão da literatura, foram selecionados apenas estudos que se assemelham de alguma forma aos objetivos propostos neste trabalho:

Ferrero *et al.* (2002) empregaram fluorescência de raios X portátil (PXRF) na análise de pinturas espanholas. Os artefatos analisados foram as pinturas murais do mosteiro cisterciense de Santa Maria de Huerta (Sória/Espanha), pinturas murais na *Capilla de los Santos Corporales* de Daroca (Espanha), retábulo “A Dúvida de São Tomé” (1400) de Andrés Marçal de Sas e algumas pinturas em tela do artista Joaquín Sorolla (Valência/Espanha, 1863 – Madri/Espanha, 1923). Os pigmentos azurita, branco de chumbo, auripigmento e/ou realgar e vermelhão foram identificados durante a análise do retábulo “A Dúvida de São Tomé”, enquanto que os pigmentos branco de chumbo, litopone, amarelo de cromo, amarelo de cádmio, vermelhão, *minium*, ocre marrom, violeta de manganês, azul de cobalto, azul cerúleo, verde de cromo e preto de osso foram identificados nas pinturas de Joaquín Sorolla.

Vázquez *et al.* (2010) empregaram fluorescência de raios X por reflexão total (TXRF) no estudo de uma série de pinturas pertencentes à igreja de São Pedro Telmo (Buenos Aires/Argentina). A série é composta por doze pinturas: “*Helespóntica*”, “*Cumea*”, “*Cumana*”, “*Pérsica*”, “*Líbia*”, “*Tiburtina*”, “*Frigia*”, “*Délfica*”, “*Rodia*”, “*Eritrea*”, “*Sanbethea*” e “*Samia*”. Dez das pinturas são datadas do século XVIII, enquanto que duas delas, “*Délfica*” e “*Tiburtina*”, são cópias feitas em 1864. Os pigmentos identificados na série de pinturas foram o branco de chumbo, úmbria, índigo, vermelhão, branco de zinco e azul da Prússia.

Križnar *et al.* (2011) empregaram PXRF no estudo dos pigmentos presentes na pintura “*Archangel St. Michael*” (século XV) atribuída à Juan Hispalense e pertencente à coleção do Museu de Belas-Artes de Sevilha. Os pigmentos identificados na pintura foram o branco de chumbo, ocre amarelo, ocre vermelho, vermelhão, malaquita e/ou verdigris, azurita, úmbria e preto de osso.

Roldán *et al.* (2011) empregaram um sistema portátil de XRF para a caracterização dos pigmentos presentes nas pinturas “*Vision of Spain*”, um conjunto de quatorze pinturas de Joaquín Sorolla (Valência/Espanha, 1863 – Madri/Espanha, 1923). Os pigmentos identificados na série de pinturas foram o branco de chumbo, branco de zinco, litopone, violeta de cobalto, violeta de manganês, azul de cobalto, azul da Prússia, azurita, viridian (óxido de cromo), terra verde, malaquita e/ou verdigris, verde de cromo, verde esmeralda, ocre amarelo, amarelo de bário, amarelo de cádmio, amarelo de cobalto, amarelo de cromo, amarelo de estrôncio, amarelo de zinco, vermelhão, *minium*, terra de Siena, úmbria e preto de osso.

Roldán *et al.* (2013) empregaram fluorescência de raios X por dispersão em energia (EDXRF) *in situ* para a determinação dos pigmentos presentes no “Tríptico de

Pentecostes”, uma pintura flamenga de autoria desconhecida importada para Portugal no início do século XVI (c. 1515). Os pigmentos identificados nas regiões originais da pintura foram o vermelhão, ocre vermelho, ocre marrom, malaquita e/ou verdigris, azurita e branco de chumbo. Além disso, os pigmentos vermelho de cádmio, branco de zinco, amarelo de bário, óxido de cromo e azul de cobalto foram identificados em regiões que sofreram intervenções.

Eveno *et al.* (2014) empregaram técnicas de fotografia (visível, UV e infravermelho), reflectografia no infravermelho, microscopia óptica, microscopia eletrônica de varredura, radiografia e XRF no estudo da pintura “*The Crucifix*” (c. 1315), atribuída à Giotto (Vicchio/Itália, 1266 – Florença/Itália, 1337) e ateliê, pertencente à coleção do Museu do Louvre. Os materiais identificados na pintura foram o branco de chumbo, gesso, vermelhão, azurita, verdigris, ocres, amarelo de chumbo e estanho, preto de osso, laca vermelha, além da presença de ouro e prata na decoração.

Alfeld *et al.* (2015) empregaram ativação neutrônica e macro fluorescência de raios X (MA-XRF) no estudo da pintura “*Susanna and the Elders*” de Rembrandt van Rijn e pertencente à *Gemäldegalerie* de Berlim. Os pigmentos identificados na pintura foram o branco de chumbo, vermelhão, amarelo de chumbo e estanho, ocre marrom, azurita, azul de esmalte, preto de osso e ocre amarelo.

Grifoni *et al.* (2015) empregaram técnicas de imageamento, reflectografia no infravermelho, fotografia de fluorescência visível com radiação ultravioleta, espectroscopia micro-Raman, espectrometria de massa e XRF no estudo da pintura “*The Plague in Lucca (Leipers)*” (1912–1915), de Lorenzo Viani (Viareggio/Itália, 1882 – Óstia/Itália, 1936). Os materiais identificados na pintura foram o gesso, branco de chumbo, vermelhão, branco de zinco, ocre vermelho, preto de marfim, amarelo de bário, úmbria, ocre amarelo, verde de cromo e ocre verde.

Šefců *et al.* (2015) empregaram XRF, radiografia, técnicas de imageamento com luz visível, radiação ultravioleta e radiação infravermelha, microscopia eletrônica de varredura (SEM), espectroscopia Raman e espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FT-IR) no estudo da pintura “*St Anne with the Virgin Mary and the Child Jesus*”, atribuída ao Mestre do Retábulo de Litoměřice e pertencente à Galeria Nacional de Praga. Os pigmentos identificados na pintura foram o branco de chumbo, azurita, ocre vermelho, vermelhão, vermelho de chumbo, ocre amarelo, amarelo de chumbo e estanho e verdigris.

Martins *et al.* (2016a) empregaram MA-XRF e análise estatística dos dados no estudo da pintura “*Number 1A, 1948*” (1948), de Jackson Pollock (Cody/Estados Unidos, 1923 – Springs/Estados Unidos, 1956), pertencente à coleção do Museu de Arte Moderna de

Nova Iorque. Os materiais identificados na pintura foram o preto de osso, úmbria, barita e/ou litopone, azul de manganês, azul de cobalto, branco de titânio, branco de zinco, amarelo de cromo, amarelo de cádmio e vermelho de cádmio.

Martins *et al.* (2016b) empregaram MA-XRF e análise estatística dos dados no estudo da pintura “*Broadway Boogie Woogie*” (1942–1943), de Piet Mondrian (Amersfoort/Países Baixos, 1872 – Nova Iorque/ Estados Unidos, 1944), pertencente à coleção do Museu de Arte Moderna de Nova Iorque. Os materiais identificados na pintura foram o gesso, branco de chumbo, branco de titânio, barita, branco de zinco, amarelo de cádmio e/ou amarelo de cádmio e zinco, vermelho de cádmio e/ou vermelho de cádmio-litopone e preto de osso.

Ruberto *et al.* (2016) empregaram um sistema portátil de XRF para o mapeamento elementar da pintura “*The portrait of a young woman*” (1507–1508), também conhecida como “*La Muta*”, do pintor renascentista Rafael Sanzio (Urbino/Itália, 1483 – Roma/Itália, 1520). Os pigmentos identificados na pintura foram o branco de chumbo, cinábrio (vermelhão), amarelo de chumbo e estanho, ocre, malaquita e/ou verdigris e preto de osso.

Rosi *et al.* (2016) empregaram espectroscopia de infravermelho, espectroscopia Raman e XRF no estudo da pintura “*Alchemy*” (1947), de Jackson Pollock (Cody/Estados Unidos, 1923 – Springs/Estados Unidos, 1956), pertencente à Coleção Peggy Guggenheim, em Veneza. Os materiais identificados na pintura foram o branco de chumbo, branco de titânio, branco de zinco, gesso, amarelo de cádmio-litopone, laranja de cádmio e selênio, vermelho de toluidina, vermelho de cádmio e selênio, ocre vermelho, violeta de manganês, verde de cromo e/ou viridian, verde de ftalocianina, azul de ftalocianina, azul ultramarino e preto de carbono.

Bártová *et al.* (2017) empregaram XRF na análise de quatro pinturas de três painéis triangulares (um painel é pintado em ambos os lados) do retábulo de Kadaň (República Tcheca) pertencentes à Galeria Nacional de Praga. As pinturas representam um leão alado – símbolo do evangelista São Marcos, um boi alado – símbolo do evangelista São Lucas, uma águia – símbolo do evangelista São João e São Vito. Os pigmentos identificados nas pinturas foram o branco de chumbo, ocre amarelo, ocre vermelho, vermelhão, amarelo de chumbo e estanho, malaquita e/ou verdigris e azurita.

Da Silva *et al.* (2017) empregaram radiografia convencional e MA-XRF no estudo da pintura “*La condition humaine*” (1935), de René Magritte (Lessines/Bélgica, 1898 – Bruxelas/Bélgica, 1967) e pertencente à coleção do *Norwich Castle Museum*. Foi identificado que a pintura foi executada sobre uma tela reaproveitada, ou seja, a pintura foi executada sobre

uma outra pintura. Alguns dos pigmentos identificados na pintura atualmente visível foram o branco de chumbo, úmbria, preto de osso, azul cerúleo, verde de óxido de cromo e/ou viridian, vermelhão, amarelo de cromo e laranja de cromo.

De Keyser *et al.* (2017) empregaram MA-XRF e análise de seções transversais no estudo de cinco naturezas-mortas pintadas por Jan Davidszoon de Heem (Utrecht/Países Baixos, 1606 – Antuérpia/Bélgica, 1684). As pinturas analisadas foram “*Garland of Fruit and Flowers*” (1650–1660) da coleção do *Mauritshuis*, “*Festoon of Fruits and Flowers*” (1660–1670) da coleção do *Rijksmuseum*, “*Vase of Flowers*” (c. 1670) da coleção do *Mauritshuis*, “*Still Life with Flowers in a Glass Vase*”, (1650–1683) da coleção do *Rijksmuseum*, e “*Flowers and Insects*” do Museu de Belas-Artes de Antuérpia. Alguns dos pigmentos identificados foram o branco de chumbo, úmbria, ocres, preto de carvão, vermelhão, amarelo de chumbo e estanho, azul de esmalte, auripigmento e/ou realgar, verditer azul e azul ultramarino.

Dos Santos *et al.* (2018) empregaram MA-XRF no mapeamento elementar da pintura “*Virgin with the Child*” (1497), de Antonello de Saliba (Messina/Itália, 1466 – Messina/Itália, 1535). Os pigmentos identificados na pintura foram o branco de chumbo, vermelhão, azul ultramarino, azurita, malaquita e/ou verdigris, ocres e amarelo de chumbo e estanho.

Uhlir *et al.* (2018) empregaram MA-XRF no mapeamento da pintura “*Old Woman Praying*” (1629–1630), de Rembrandt van Rijn (Leiden/Países Baixos, 1606 – Amsterdã/Países Baixos, 1669). Os pigmentos identificados na pintura foram o branco de chumbo, amarelo de chumbo e estanho, azurita, vermelhão, preto de osso e úmbria.

Delaney *et al.* (2020) empregaram técnicas de imageamento e MA-XRF no estudo da pintura “*Girl with a Pearl Earring*” (c. 1665), de Johannes Vermeer (Delft/Países Baixos, 1632 – Delft/Países Baixos, 1675) e pertencente à coleção do *Mauritshuis*. Os materiais identificados na pintura foram o vermelhão, branco de chumbo, laca vermelha, azul ultramarino, ocre amarelo, amarelo de chumbo e estanho, gualda (*weld*) e índigo.

Diferente do observado internacionalmente, em especial na Europa, a aplicação de métodos das ciências naturais no exame de objetos do patrimônio artístico e cultural é relativamente recente no Brasil. O início se deu na década de 1990 em grupos de pesquisas vinculados a universidades, como o Laboratório de Física Nuclear Aplicada (LFNA) da Universidade Estadual de Londrina (UEL) (APPOLONI *et al.*, 1997; APPOLONI *et al.*, 2001; APPOLONI; PARREIRA, 2007).

Diversos outros grupos de pesquisa de instituições brasileiras se dedicam ao emprego de técnicas físicas e químicas no estudo de objetos arqueológicos, artísticos e históricos, entre eles o Laboratório de Ciências da Conservação (LACICOR) da Escola de Belas-Artes da Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG) (ROSADO, 2011), o Laboratório de Espectroscopia Molecular (LEM) do Instituto de Química da Universidade de São Paulo (USP) (FARIA; EDWARDS, 2001; EDWARDS *et al.*, 2003), o Grupo de Física Aplicada com Aceleradores (GFAA) do Instituto de Física da Universidade de São Paulo (USP) (SAETTONE *et al.*, 2003), o Laboratório de Análises de Materiais por Feixes Iônicos (LAMFI) da Universidade de São Paulo (USP) (RIZZUTTO *et al.*, 2007) e o Laboratório de Instrumentação Nuclear (LIN) da Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ) (CALZA, 2007).

Considerando o estudo de pinturas de cavalete, diversos trabalhos têm sido publicados por grupos de pesquisas brasileiros nos últimos anos. Para apresentação nesta revisão da literatura, novamente, foram selecionados somente estudos que se assemelham de alguma forma aos objetivos propostos neste trabalho:

Appoloni *et al.* (2007) empregaram um sistema portátil de XRF no estudo da composição química de pigmentos da pintura “*The woodman*”, que estava em processo de atribuição a Thomas Gainsborough (Sudbury/Reino Unido, 1727 – Londres/Reino Unido, 1788). Os pigmentos identificados na pintura foram o branco de chumbo, azul da Prússia, vermelhão e ocre marrom.

Calza, Pedreira e Lopes (2009) empregaram um sistema portátil de EDXRF para a caracterização dos pigmentos presentes em quatro das pinturas mais representativas do artista brasileiro Rodolfo Amoedo (Salvador/BA, 1857 – Rio de Janeiro/RJ, 1941). As pinturas analisadas foram “O Último Tamoio” (1883), “Estudo de Mulher” (1884), “Busto da Senhora Amoedo” (1892) e “Más Notícias” (1895). Alguns dos pigmentos identificados foram o branco de zinco, branco de chumbo, ocre, úmbria, vermelhão, azul da Prússia, azul de cobalto, amarelo de cádmio, preto de óxido de ferro e violeta de manganês.

Calza *et al.* (2010) empregaram um sistema portátil de EDXRF e radiografia computadorizada na análise da pintura “*Gioventú*” (1898) de Eliseu Visconti (Giffoni Valle Pianna/Itália, 1866 – Rio de Janeiro/RJ, 1944). Alguns dos pigmentos identificados foram os ocre amarelo, vermelho e marrom, úmbria, vermelhão, azul de cobalto, branco de chumbo e viridian (ou óxido de cromo).

Calza *et al.* (2010) empregaram um sistema portátil de EDXRF para a caracterização da paleta de alguns dos pintores brasileiros mais representativos do século XIX.

Os artistas estudados foram: Eliseu Visconti (Giffoni Valle Pianna/Itália, 1866 – Rio de Janeiro/RJ, 1944), Almeida Junior (Itu/SP, 1850 – Piracicaba/SP, 1899), Rodolfo Amoedo (Salvador/BA, 1857 – Rio de Janeiro/RJ, 1941), Henrique Bernardelli (Valparaíso/Chile, 1857 – Rio de Janeiro/RJ, 1936), Rafael Frederico (Rio de Janeiro/RJ, 1865 – Rio de Janeiro/RJ, 1934), Modesto Brocos (Santiago de Compostela/Espanha – Rio de Janeiro/RJ, 1936), Augusto Rodrigues Duarte (Nespereira/Portugal, 1848 – Rio de Janeiro/RJ, 1888) e Pedro Peres (Lisboa/Portugal, 1841 – Rio de Janeiro/RJ, 1923). Alguns dos pigmentos identificados foram o branco de chumbo, branco de zinco, preto de óxido de ferro, óxido de manganês, ocre amarelo, amarelo de cádmio, amarelo de cromo, amarelo de estrôncio, ocre vermelho, vermelhão, azul da Prússia, azul de cobalto, viridian e/ou óxido de cromo, verde de cobalto, terra verde, verde esmeralda e/ou verde de Scheele, úmbria e ocre marrom.

Appoloni, Lopes e Bruno (2013) empregaram PXRF, espectroscopia Raman e TXRF no estudo dos pigmentos presentes na pintura “Moema” (1866) de Victor Meirelles (Nossa Senhora do Desterro/SC, 1832 – Rio de Janeiro/RJ, 1903). Os pigmentos identificados foram o branco de chumbo, vermelhão, ocre vermelho, terra verde, verdigris, ocre amarelo, ocre marrom e azul da Prússia.

Campos *et al.* (2014) empregaram EDXRF e técnicas de imageamento com luz visível, luz ultravioleta e luz infravermelha na caracterização de pinturas do artista brasileiro Oscar Pereira da Silva (São Fidélis/RJ, 1865 – São Paulo/SP, 1939). As pinturas analisadas foram “Hora de Música” (1901) e “Autorretrato” (1936). Alguns dos pigmentos identificados foram o branco de zinco, branco de chumbo, preto de óxido de ferro, ocres amarelo, vermelho e marrom, úmbria, amarelo de cádmio, laranja de cádmio, vermelho de cádmio, verde de Scheele, vermelhão, azul cerúleo e amarelo limão.

Kajiya *et al.* (2014) empregaram PXRF em conjunto com técnicas de imageamento com luz visível, luz ultravioleta e luz infravermelha para investigar a autenticidade da pintura “Violeiro” (1950), então atribuída à Di Cavalcante (Rio de Janeiro/RJ, 1897 – Rio de Janeiro/RJ, 1976). Com base nos resultados obtidos com a técnica de XRF e com as técnicas de imageamento foi possível concluir que a obra de arte se tratava de uma falsificação.

Rizzutto *et al.* (2014) utilizaram a técnica de indução de raios X por partículas (PIXE) no estudo dos pigmentos presentes na pintura “Paisagem” (1946) de Marion Sironi (Tempio Pausania/Itália, 1885 – Milão/Itália, 1961). Alguns dos pigmentos identificados na pintura foram o branco de zinco, litopone, verde de óxido de cromo, azul da Prússia, ocre vermelho, ocre amarelo e óxido de manganês.

Mori *et al.* (2017) empregaram PXRF, técnicas de imageamento e espectrofotometria no estudo de duas pinturas de Alfredo Volpi (Luca/Itália, 1896 – São Paulo/SP, 1988) pertencentes à coleção do Museu de Arte Contemporânea da Universidade de São Paulo (MAC USP). As pinturas analisadas foram “Bandeirinhas” (1958) e “Carrinho de Sorvete” (c. 1950). Alguns dos materiais possivelmente presentes nas pinturas são o carbonato de cálcio e/ou gesso, barita, branco de titânio, branco de zinco, azul de cobalto, branco de chumbo, vermelho de molibdênio e um pigmento verde à base de Cu.

Bezur *et al.* (2018) empregaram XRF na análise dos pigmentos presentes em três pinturas de Amedeo Modigliani (Livorno/Itália, 1884 – Paris/França, 1920). As pinturas analisadas foram “*Portrait of a Young Woman*” (1918–1919), “*Jeanne Hébuterne*” (1919) e “*Self-portrait*” (1895). Alguns dos pigmentos identificados nas pinturas foram o branco de chumbo, laranja de cromo, ocre vermelho, vermelhão, branco de zinco, preto de osso, amarelo de cádmio, ocre amarelo, ocre marrom, amarelo de cromo, úmbria, azul da Prússia e verde esmeralda.

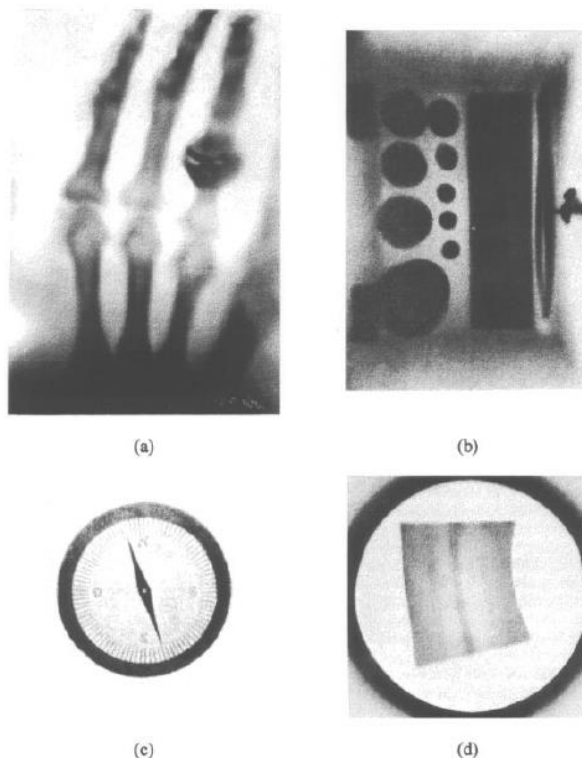
Rodriguez *et al.* (2020) empregaram técnicas de imageamento, isto é, fotografia com luz rasante, reflectografia no infravermelho e fotografia de fluorescência visível com radiação ultravioleta, e PXRF no estudo da pintura “*Vênus com Marte e cupidos*” (1606–1608), de Carlo Saraceni (Veneza/Itália, 1579 – Veneza/Itália, 1620) pertencente à coleção do Museu de Arte de São Paulo (MASP). Alguns dos materiais possivelmente presentes nas pinturas são carbonato de cálcio e/ou gesso, branco de chumbo, preto de osso, amarelo de chumbo e estanho, ocre amarelo, azurita, malaquita e/ou verdigris, vermelhão, ocre vermelho e ocre marrom.

3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

3.1 RAIOS X

Os raios X foram descobertos por Wilhelm Conrad Röntgen (Lennepe/Alemanha, 1845 – Munique/Alemanha, 1923). Em dezembro de 1895, após semanas de intenso trabalho experimental, Röntgen redigiu e publicou a primeira descrição sobre um novo tipo de radiação, que denominou “raios X” por serem de natureza desconhecida. Ciente da importância de sua descoberta, Röntgen enviou cópias de seu artigo a diversos físicos em todo o mundo. Anexado a seu artigo, Röntgen também enviou cópias de algumas “fotografias de Röntgen” (ou como denominado atualmente, radiografias) feitas por ele (figura 2). Em semanas, os raios X passaram a ser o tema mais discutido pela comunidade científica, motivando novas pesquisas e sendo divulgado em jornais e revistas. No ano seguinte à sua descoberta, foram publicados mais de 1000 artigos sobre esse novo tipo de radiação (MARTINS, 1997, 1998).

Figura 2 – Radiografias feitas por Röntgen em 1895: (a) ossos da mão de sua esposa, Bertha, com dois anéis no dedo médio; (b) caixa de madeira contendo pesos de balança; (c) bússola com caixa metálica (provavelmente de alumínio), com escala em tinta metálica; (d) amostra de metal (zinco) mostrando irregularidades



Fonte: MARTINS (1998)

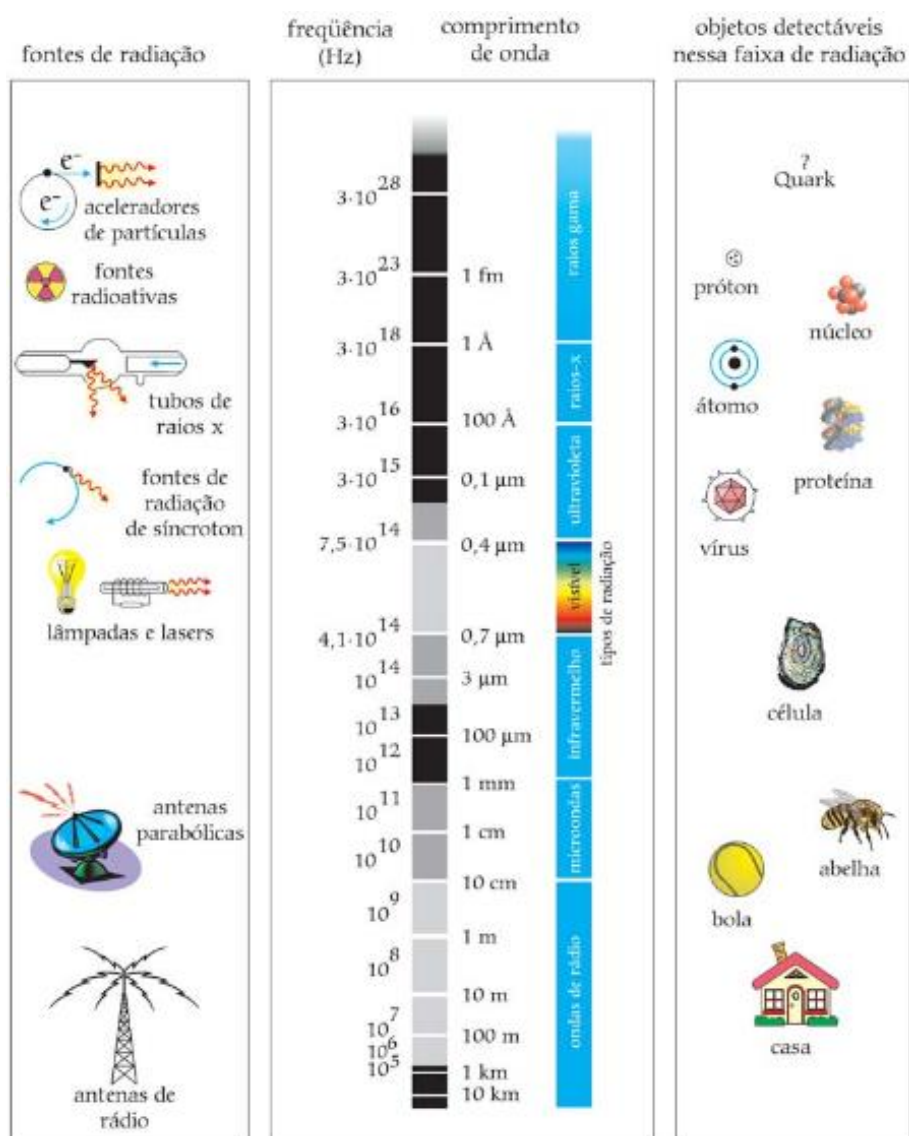
O artigo de Röntgen apresentava uma descrição bem clara das principais propriedades qualitativas dessa nova radiação. Os raios X eram produzidos por tubos de raios catódicos no ponto onde esses raios colidiam com a parede de vidro. Eram detectados inicialmente por sua propriedade de tornar certos materiais luminescentes (Röntgen utilizava platino-cianeto de bário como material fluorescente). Os raios X se propagavam em linha reta, o que, de fato, levou Röntgen a chamá-los de “raios”. Os raios X também eram capazes de penetrar grandes espessuras de materiais diversos, especialmente os materiais menos densos (MARTINS, 1997, 1998).

Em analogia com a luz, radiação ultravioleta e raios catódicos, Röntgen estudou várias outras propriedades dessa nova radiação. Assim como essas radiações, os raios X eram capazes de sensibilizar chapas fotográficas. Os raios X não podiam ser refletidos e nem refratados, o que os diferenciava da luz e da radiação ultravioleta, mas os aproximava dos raios catódicos. No entanto, os raios X eram muito mais penetrantes do que os raios catódicos, e não podiam ser desviados por ímãs. Röntgen também fez alguns testes e não detectou fenômenos de interferência e polarização com esse novo tipo de radiação (MARTINS, 1997, 1998).

A descoberta dos raios X foi de tão grande importância que, no ano de 1901, Röntgen foi contemplado com o primeiro prêmio Nobel de Física.

Nos dias atuais, é conhecido que os raios X são radiações eletromagnéticas com comprimento de onda entre 0,1 e 100 Å. Assim como as ondas de rádio, ondas de TV, micro-ondas, radiação infravermelha, luz visível, radiação ultravioleta e raios gama, os raios X constituem o espectro das radiações eletromagnéticas (figura 3).

Figura 3 – Espectro das radiações eletromagnéticas



Fonte: RODRIGUES JÚNIOR (2007)

Os raios X têm origem em dois processos físicos distintos: seja pela desaceleração de um feixe de elétrons de alta energia, em tubos de raios X, onde parte da energia cinética dos elétrons é convertida em raios X, denominada radiação de *Bremsstrahlung*; ou pela transição de elétrons entre as camadas mais internas dos átomos (EISBERG; RESNICK, 1979).

Os tubos de raios X contêm dois eletrodos. Os elétrons emitidos pelo cátodo aquecido são atraídos para o ânodo, conhecido também como alvo, onde a maioria deles perdem energia em inúmeras colisões, convertendo sua energia cinética em energia térmica. No entanto, alguns elétrons interagem com o campo elétrico dos átomos do alvo. Quando um elétron passa próximo ao núcleo ou à eletrosfera de um átomo ele será atraído pelo núcleo ou repellido pela eletrosfera desviando-se de sua trajetória original. Assim, ao interagir com o alvo, o elétron

perde parte de sua energia cinética original emitindo-a como um fóton. Durante o bombardeamento do alvo, há um grande conjunto de possibilidades em termos de perda de energia e conseqüente geração de fótons. Dessa forma, os raios X produzidos pela desaceleração de um feixe de elétrons formam um espectro contínuo de distribuição de energia que está diretamente associada com a alta tensão aplicada aos eletrodos do tubo de raios X (EISBERG; RESNICK, 1979).

O outro processo físico que pode ocorrer é a ionização dos átomos constituintes do material alvo. Se um elétron é retirado de uma das camadas mais internas do átomo, elétrons de camadas superiores abandonam sua camada e ocupam a vacância em busca de equilíbrio e, conseqüentemente, ocorrerá a emissão de uma cascata de fótons com energias bem definidas. A radiação emitida é definida pela diferença entre a energia de ligação da camada com a vacância e a energia de ligação da camada que cede o elétron para o preenchimento da vacância, isto é, o fóton emitido possui energia igual à diferença entre as energias de ligação dos dois orbitais envolvidos. Os raios X originados pela transição de elétrons entre as camadas dos átomos formam um espectro discreto de distribuição de energia e está diretamente associado ao número atômico do elemento alvo (EISBERG; RESNICK, 1979).

Hoje em dia, os raios X têm diversas aplicações que, de maneira direta ou indireta, impactam a vida dos seres humanos. Na medicina os raios X são utilizados em radiografias de ossos e órgãos internos, auxiliando os médicos em seus diagnósticos. Os raios X também podem ser utilizados para a esterilização de materiais para fins médicos, como luvas e seringas. Na indústria, os raios X são utilizados para inspecionar os mais variados tipos de amostras, como artefatos metálicos e de borracha, uma vez que as radiografias podem revelar rachaduras e outros defeitos não facilmente visíveis. Os raios X também podem ser utilizados em testes de qualidade de produtos eletrônicos fabricados em série. Em aeroportos, são empregados, como medida de segurança, para a detecção de armas e diversos outros materiais proibidos. Por fim, mas não menos importante, os raios X são amplamente utilizados em pesquisas científicas, onde são empregados em diversas áreas com os mais diversificados objetivos.

3.2 INTERAÇÃO DA RADIAÇÃO ELETROMAGNÉTICA COM A MATÉRIA

A passagem da radiação eletromagnética através da matéria é caracterizada pela lei exponencial de absorção expressa pela equação

$$I = I_0 e^{-\mu x} \quad (1)$$

onde μ é o coeficiente de atenuação linear, x é a espessura do material e I_0 é a intensidade do feixe de radiação incidente (BURCHAM, 1973).

Os processos que resultam em atenuação da radiação são (a) absorção, na qual há uma conversão direta, total ou parcial, da energia dos fótons em energia cinética de outras partículas, e (b) espalhamento, onde os fótons são desviados de sua trajetória original, de modo que é possível escrever

$$\mu = \mu_a + \mu_s$$

Os coeficientes μ , μ_a e μ_s dependem do número atômico do material absorvedor e da energia dos fótons incidentes, sendo esta dependência determinada pelos detalhes dos processos de interação. Sejam eles:

- (a) espalhamento elástico (Rayleigh e Thomson),
- (b) efeito fotoelétrico,
- (c) espalhamento Compton,
- (d) produção de pares,

dos quais os três últimos são geralmente declarados inelásticos (BURCHAM, 1973).

Se seções de choque são atribuídas aos processos individuais, o coeficiente de atenuação linear para a remoção de fótons de um feixe homogêneo pode ser escrito como

$$\mu = N(\sigma_R + \sigma_F + \sigma_P) + ZN\sigma_C \quad (2)$$

onde N é o número de átomos do material absorvedor por m^3 , Z é o número atômico, σ_R é seção de choque para o espalhamento Rayleigh, σ_F é a seção de choque para o efeito fotoelétrico, σ_P é a seção de choque para a produção de pares e σ_C é a seção de choque para o espalhamento Compton (BURCHAM, 1973).

3.2.1 Efeito Fotoelétrico

No ano de 1887, Heinrich Rudolf Hertz (Hamburgo/Alemanha, 1857 – Bonn/Alemanha, 1894) realizou experiências que, pela primeira vez, confirmaram a existência

de ondas eletromagnéticas e comprovou a teoria de Maxwell sobre a propagação da luz (NUSSENZVEIG, 1998).

Segundo Nussenzveig (1998), Hertz produzia uma descarga oscilante fazendo saltar uma faísca entre dois eletrodos, para gerar as ondas, e detectava-as usando uma antena ressonante, onde a detecção também era acompanhada de uma faísca entre eletrodos. Ele observou que a faísca de detecção saltava com mais dificuldade quando os eletrodos da antena receptora não estavam expostos à luz (predominantemente violeta e ultravioleta) proveniente da faísca na antena emissora, ou seja, quando se introduzia um anteparo entre as duas para bloquear a luz.

Ainda segundo Nussenzveig (1998), ao comprovar a teoria de Maxwell, coroamento da física clássica, Hertz estava assim descobrindo o efeito fotoelétrico, uma das primeiras evidências experimentais da quantização. Logo verificou-se que a razão pela qual a luz ultravioleta facilitava a descarga era por ser capaz de ejetar elétrons da superfície metálica dos eletrodos. Os elétrons assim ejetados, acelerados pela diferença de potencial entre os eletrodos, contribuíam para ionizar o ar e facilitar a descarga. Investigações posteriores do efeito, realizadas principalmente por Philipp Lenard (Bratislava/Eslováquia, 1862 – Messelhausen/Alemanha, 1947), revelaram uma série de características intrigantes e conflitantes ao que seria esperado pela física clássica.

O efeito fotoelétrico foi estudado cuidadosamente e os resultados experimentais mais importantes podem ser resumidos como segue:

1. Se a luz de uma dada frequência pode liberar elétrons de uma superfície, a corrente de elétrons é proporcional à intensidade da luz;
2. Para uma dada superfície metálica, existe um valor mínimo de frequência para o qual a luz incidente possa liberar elétrons, luz de menor frequência não conseguirá liberar elétrons, independentemente do tempo de exposição à luz ou quão grande seja sua intensidade;
3. Luz de frequência superior ao valor crítico provoca imediata ejeção de elétrons; o intervalo de tempo entre a incidência de luz e o aparecimento de elétrons não é maior que 3×10^{-9} s;
4. A energia cinética máxima dos elétrons emitidos é uma função linear da frequência da luz que provoca sua emissão, e é independente da intensidade da luz incidente.

Esses resultados experimentais não podiam ser explicados com base na teoria clássica da luz como onda eletromagnética (KAPLAN, 1977; EISBERG; RESNICK, 1979).

Em um trabalho publicado em 1905, intitulado “Um ponto de vista heurístico sobre a produção e transformação da luz”, Albert Einstein (Ulm/Alemanha, 1879 – Nova Jersey/Estados Unidos, 1955) propôs uma hipótese para o efeito fotoelétrico baseada numa

extensão muito mais audaciosa das ideias de Max Planck (Kiel/Alemanha, 1858 – Gottingen/Alemanha, 1947) sobre a quantização: a de que a radiação eletromagnética de frequência ν consiste de *quanta* de energia

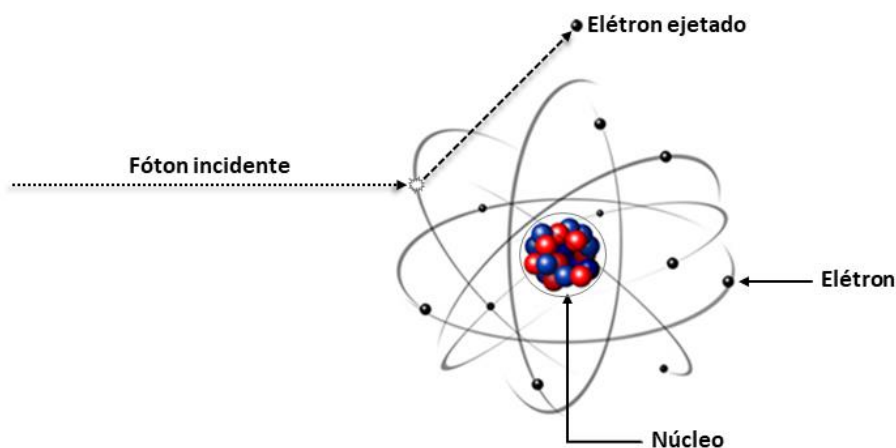
$$E = h\nu \quad (3)$$

Segundo Einstein, a ideia mais simples é de que um *quantum* de luz transfere toda a sua energia a um único elétron. Supondo que isso acontece, a energia cinética máxima de um elétron corresponde à energia E fornecida pela luz menos o trabalho W necessário para extrair um elétron da superfície metálica:

$$\frac{1}{2}m_e v^2 = h\nu - W \quad (4)$$

que é a equação de Einstein do efeito fotoelétrico (NUSSENZVEIG, 1998). A figura 4 apresenta um diagrama simplificado do efeito fotoelétrico.

Figura 4 – Diagrama simplificado do efeito fotoelétrico



Fonte: o próprio autor

Várias características do efeito fotoelétrico, classicamente inexplicáveis, têm explicação imediata a partir da hipótese de Einstein. Por mais intensa que seja, luz infravermelha não produz efeito fotoelétrico. Por outro lado, luz ultravioleta de intensidade extremamente fraca produz fotoelétrons alguns nanossegundos depois de incidir sobre um material, quando, pelo conceito clássico, levaria muito mais tempo para transmitir energia suficiente a um fotoelétron (NUSSENZVEIG, 1998).

Se a energia dos fótons for pequena, desprezando-se assim efeitos relativísticos, porém suficientes para ionização da camada K, a seção de choque do efeito fotoelétrico por átomo é dada por

$$\sigma_F = \phi_0 Z^5 \left(\frac{1}{137}\right)^4 4\sqrt{2} \left(\frac{m_e c^2}{h\nu}\right)^{\frac{7}{2}} \quad (5)$$

onde $\phi_0 = \frac{8\pi}{3} \left(\frac{e^2}{m_e c^2}\right)^2 = 6,65 \times 10^{-25} \text{ cm}^2$, $h\nu$ é a energia do fóton incidente, $m_e c^2$ é a energia de repouso do elétron, Z é o número atômico do material absorvedor, e é a carga do elétron (KAPLAN, 1977).

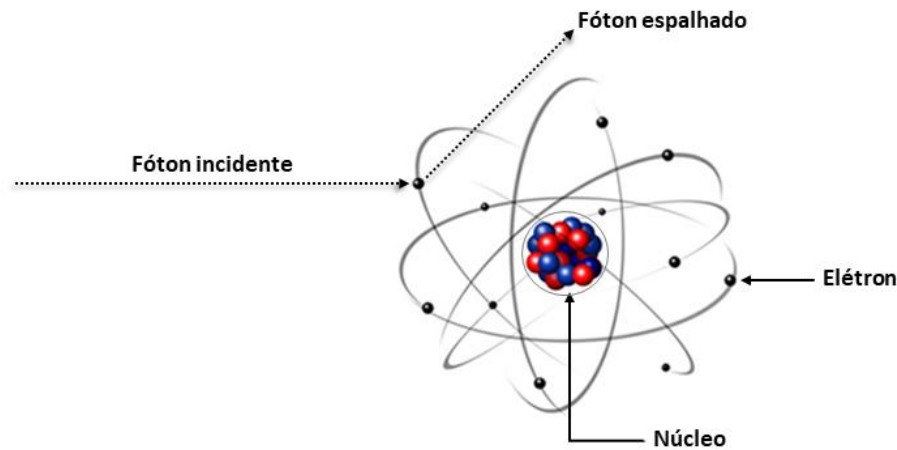
3.2.2 Espalhamento Rayleigh

Quando a radiação incide em um átomo contendo Z elétrons ligados e um núcleo de carga elétrica Z , o espalhamento elástico da radiação pode ocorrer:

- (a) a partir dos elétrons ligados, desde que os elétrons não recebam energia suficiente para ejetá-los do átomo,
- (b) a partir da carga elétrica nuclear (BURCHAM, 1973).

O espalhamento elástico do feixe de fótons pela colisão com elétrons pertencentes à nuvem eletrônica do átomo alvo recebe o nome de espalhamento Rayleigh. Por ser uma colisão elástica não há transferência de energia entre os fótons e os elétrons e, conseqüentemente, não há mudança no comprimento de onda dos fótons espalhados (BURCHAM, 1973). A figura 5 apresenta um diagrama simplificado do espalhamento Rayleigh.

Figura 5 – Diagrama simplificado do espalhamento Rayleigh



Fonte: o próprio autor

A seção de choque diferencial para o espalhamento Rayleigh $d\sigma_R$, para energias não relativísticas ($h\nu \ll m_e c^2$), pode ser escrita como

$$d\sigma_R = \left(\frac{\mu_0 e^2}{4\pi m_e} \right)^2 |f_\theta|^2 \frac{1 - \cos^2\theta}{2} d\Omega \quad (6)$$

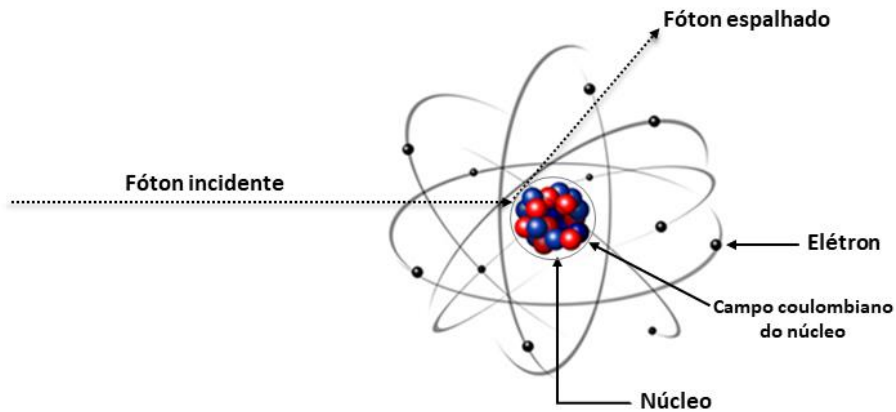
onde μ_0 é a permeabilidade magnética do vácuo, e é a carga do elétron, m_e é a massa do elétron, f_θ é o fator de espalhamento atômico, que leva em conta a distribuição de carga da nuvem eletrônica, θ é o ângulo de espalhamento do fóton e Ω é o ângulo sólido (BURCHAM, 1973).

3.2.3 Espalhamento Thomson

O espalhamento Thomson é um processo de espalhamento dos fótons no qual não há mudança em seu comprimento de onda. Recebe esse nome em homenagem ao físico inglês Joseph John Thomson (Manchester/Inglaterra, 1856 – Cambridge/Inglaterra, 1940) que, por volta de 1900, desenvolveu uma teoria clássica de espalhamento de raios X por átomos. Conforme descrito por Eisberg e Resnick (1979), Thomson considerou os raios X como sendo um feixe de ondas eletromagnéticas cujo campo elétrico oscilante interage com as cargas dos elétrons do alvo. Esta interação faz com que o elétron oscile. Como resultado de suas acelerações, os elétrons vão irradiar ondas eletromagnéticas com a mesma frequência e a mesma fase das ondas incidentes. Portanto os elétrons atômicos absorvem energia do feixe de raios X incidente e o espalha em todas as direções, sem modificar seu comprimento de onda.

Embora a teoria clássica de Thomson explique os dados experimentais, atualmente sabe-se que o espalhamento Thomson se deve à interação dos fótons da radiação incidente com a carga elétrica nuclear do átomo alvo (BURCHAM, 1973). A figura 6 apresenta um diagrama simplificado do espalhamento Thomson.

Figura 6 – Diagrama simplificado do espalhamento Thomson



Fonte: o próprio autor

A seção de choque para o espalhamento Thomson σ_T é dada por

$$\sigma_T = \frac{8\pi}{3} \left(\frac{\mu_0 e^2}{4\pi m_e} \right)^2 \quad (7)$$

válido para $h\nu \ll m_e c^2$, onde μ_0 é a permeabilidade magnética do vácuo, e é a carga do elétron e m_e é a massa do elétron (BURCHAM, 1973).

3.2.4 Espalhamento Compton

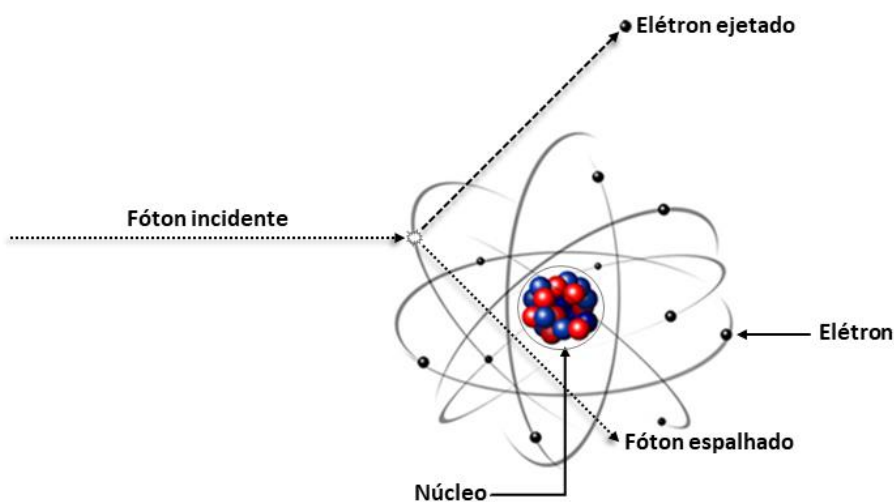
A natureza corpuscular da radiação foi confirmada em 1923 pelas experiências de Arthur Holly Compton (Wooster/Estados Unidos, 1892 – Berkeley/Estados Unidos, 1962), a partir de observações do espalhamento de raios X. Conforme descrito por Eisberg e Resnick (1979), Compton fez com que um feixe de raios X de comprimento de onda λ_0 incidisse sobre um alvo de grafite. Compton mediu então a intensidade dos raios X espalhados como função de seu comprimento de onda para vários ângulos de espalhamento. Embora o feixe incidente consistisse essencialmente de um único comprimento de onda λ_0 , os raios X espalhados apresentavam máximos de intensidade em dois comprimentos de onda; um

deles é o mesmo que o comprimento de onda incidente, e o outro, λ , é maior que λ_0 por uma quantidade $\Delta\lambda$. Este é o chamado deslocamento Compton $\Delta\lambda = \lambda - \lambda_0$.

A presença do comprimento de onda λ não podia ser compreendida se os raios X incidentes fossem encarados como uma onda eletromagnética clássica. No modelo clássico o campo elétrico oscilante com frequência ν_0 da onda incidente age sobre os elétrons livres do alvo fazendo-os oscilar com a mesma frequência. Esses elétrons, como cargas oscilando em uma pequena antena de rádio, irradiam ondas eletromagnéticas com a mesma frequência ν_0 . Portanto, no modelo clássico a onda espalhada deveria ter a mesma frequência ν_0 e o mesmo comprimento de onda λ_0 da onda incidente (EISBERG; RESNICK, 1979).

Compton interpretou seus resultados experimentais postulando que o feixe de raios X incidente não era uma onda de frequência ν_0 , mas um conjunto de fótons, cada um com energia $E = h\nu_0$, e que esses fótons colidiam com os elétrons livres do alvo da mesma forma que colidem duas bolas de bilhar. A partir desse ponto de vista, a radiação espalhada é composta por fótons que colidiram com elétrons do alvo. Já que o fóton incidente transfere parte de sua energia para o elétron com o qual colide, o fóton espalhado deve ter uma energia E' menor, portanto, ele deve ter uma frequência mais baixa $\nu = E'/h$, o que implica um comprimento de onda λ maior. Esse ponto de vista explica qualitativamente a variação do comprimento de onda, $\Delta\lambda = \lambda - \lambda_0$. Deve-se observar que nesta interação os fótons são encarados como partículas, e não como ondas, e que, ao contrário de seu comportamento no efeito fotoelétrico, eles são espalhados em vez de serem absorvidos (EISBERG; RESNICK, 1979). A figura 7 apresenta um diagrama simplificado do espalhamento Compton.

Figura 7 – Diagrama simplificado do espalhamento Compton



Fonte: o próprio autor

Para encontrar de que forma λ depende do ângulo de espalhamento dos raios X, Compton aplicou as leis de conservação da energia e do momento na colisão, em sua forma relativística. A relação a seguir fornece a variação do comprimento de onda em função do ângulo θ de espalhamento, ou seja, o deslocamento Compton:

$$\Delta\lambda = \lambda - \lambda_0 = \frac{h}{m_e c} (1 - \cos\theta) \quad (8)$$

onde $h/m_e c \equiv \lambda_c$ é conhecido como “comprimento de onda Compton do elétron”, (EISBERG; RESNICK, 1979).

A energia do fóton espalhado é dada por

$$h\nu = \frac{h\nu_0}{1 + \frac{h\nu_0}{m_e c^2} (1 - \cos\theta)} \quad (9)$$

e a energia do elétron de recuo é dada por

$$T = h(\nu_0 - \nu) = h\nu_0 \frac{\frac{h\nu_0}{m_e c^2} (1 - \cos\theta)}{1 + \frac{h\nu_0}{m_e c^2} (1 - \cos\theta)} \quad (10)$$

onde m_e é a massa de repouso do elétron, h é a constante de Planck e c é a velocidade da luz no vácuo (BURCHAM, 1973).

Experiências posteriores detectaram o elétron atingido no processo e mostraram que ele surgia simultaneamente com o raio X espalhado, e confirmaram quantitativamente a previsão para a sua energia e direção de espalhamento (EISBERG; RESNICK, 1979).

A seção de choque para o espalhamento Compton é conhecida como fórmula de Klein-Nishina:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{r_e^2}{2} \frac{1}{[1 + \gamma(1 - \cos\theta)]^2} \left[1 + \cos^2\theta + \frac{\gamma^2(1 - \cos\theta)^2}{1 + \gamma(1 - \cos\theta)} \right] \quad (11)$$

onde $\gamma = \frac{h\nu_0}{m_e c^2}$ e r_e é o raio clássico do elétron (LEO, 1994).

A integração dessa fórmula sobre $d\Omega$ fornece a seção de choque total para o espalhamento Compton (LEO, 1994):

$$\sigma_c = 2\pi r_e^2 \left\{ \frac{1 + \gamma}{\gamma^2} \left[\frac{2(1 + \gamma)}{1 + 2\gamma} - \frac{1}{\gamma} \ln(1 + 2\gamma) \right] + \frac{1}{2\gamma} \ln(1 + 2\gamma) - \frac{1 + 3\gamma}{(1 + 2\gamma)^2} \right\} \quad (12)$$

3.2.5 Produção de Pares

No ano de 1928, Paul Dirac (Bristol/Inglaterra, 1902 – Tallahassee/Estados Unidos, 1984) deduziu uma equação que descreve, com sucesso, o tratamento relativístico do elétron. Esta equação ficou conhecida como “equação do elétron de Dirac”. Para resolver a equação de Dirac é necessário supor que o elétron possa existir em dois conjuntos de estados quânticos, um de energia positiva (incluindo a energia de repouso) e outro de energia negativa. Descobriu-se então, que os possíveis valores de energia de um elétron livre ou são maiores que $+m_e c^2$, ou menores que $-m_e c^2$, e que não existe energia possível para o elétron entre esses dois limites (KAPLAN, 1977).

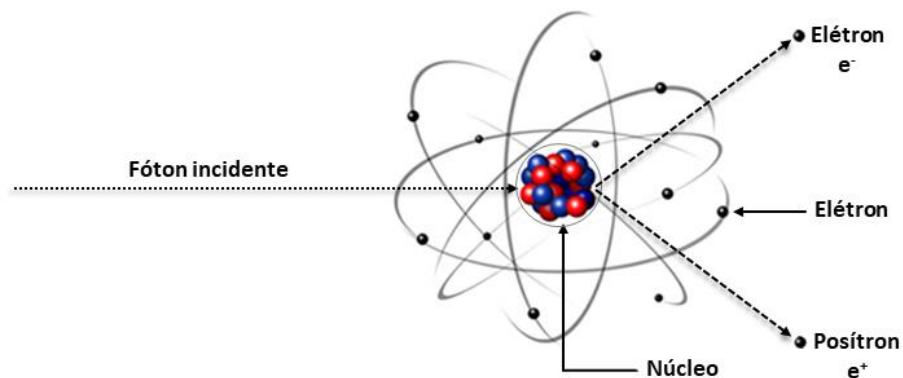
Os elétrons em estados de energia positiva se comportam de maneira usual a que os elétrons são ordinariamente observados, enquanto que os elétrons em estados de energia negativa devem ter propriedades que não possuem analogia clássica. De acordo com o ponto de vista clássico, o valor da energia de um elétron pode mudar somente de maneira contínua, sendo que um elétron em um estado de energia positiva não poderia saltar a descontinuidade entre um estado de energia $+m_e c^2$ e um de energia $-m_e c^2$. Em outras palavras, um estado de energia negativa não teria significado físico real. No entanto, de acordo com a teoria quântica, um elétron pode fazer uma transição descontínua entre um estado de energia e outro, de modo que não existe nenhuma maneira de impedir um salto de um estado de energia positiva para um estado de energia negativa (KAPLAN, 1977).

Dirac superou essa dificuldade supondo que os estados de energia negativa são reais, mas que todos eles estão usualmente ocupados. Os elétrons que são observados são aqueles em estados de energia positiva. Supondo que um elétron esteja faltando na distribuição de estados negativa, o estado vazio, de acordo com Dirac, apareceria como uma partícula de energia positiva e carga positiva, já que uma partícula de energia negativa e carga negativa está faltando. Este lugar vazio, ou “buraco de Dirac”, se comportaria, portanto, como uma partícula carregada positivamente. Dirac supôs primeiramente que ele representaria um próton, mas esta hipótese teve que ser descartada porque não foi possível explicar a diferença de massa entre um próton e um elétron (KAPLAN, 1977).

O problema foi resolvido no ano de 1933, quando Carl David Anderson (Nova Iorque/Estados Unidos, 1905 – San Marino/Estados Unidos, 1991), durante o estudo de

raios cósmicos por meio de uma câmara de nuvens, observou partículas com a mesma massa do elétron e uma carga elétrica igual em magnitude mas de sinal oposto à do elétron. A essa partícula deu-se o nome de “pósitron” e ela foi identificada como os “buracos de Dirac”. Em termos da teoria de Dirac, a produção de um pósitron é interpretada da seguinte maneira: um fóton de energia maior que $2m_e c^2$ pode elevar um elétron de um estado de energia negativa para um estado de energia positiva. O desaparecimento de um elétron de um estado de energia negativa deixa um buraco, o que significa o aparecimento de um pósitron, o aparecimento de um elétron num estado positivo significa o aparecimento de um elétron comum. Assim, um par de partículas é criado. Como cada partícula deve ter uma massa de repouso igual a $m_e c^2$, o fóton deve ter uma energia de pelo menos $2m_e c^2$, ou $1,02 \text{ MeV}$. O processo de criação ocorre geralmente no campo elétrico da vizinhança do núcleo, uma vez que algum corpo deve receber energia e momento para que a energia e o momento do sistema sejam conservados (KAPLAN, 1977). A figura 8 apresenta um diagrama simplificado do processo de produção de pares.

Figura 8 – Diagrama simplificado da produção de pares



Fonte: o próprio autor

A seção de choque diferencial para a produção de um pósitron de energia cinética T_+ e um elétron de energia $h\nu - 2m_e c^2 - T_+$, pode ser escrita como

$$d\sigma_P = \frac{\sigma_0 Z^2 P}{h\nu - 2m_e c^2} dT_+ \quad (13)$$

onde $\sigma_0 = \frac{1}{137} \left(\frac{\mu_0 e^2}{4\pi m_e} \right)^2 = 5,8 \times 10^{-32} \text{ m}^2$ e $P = P(h\nu, Z)$ mostra a simetria na distribuição de energia entre elétrons e pósitrons (BURCHAM, 1973).

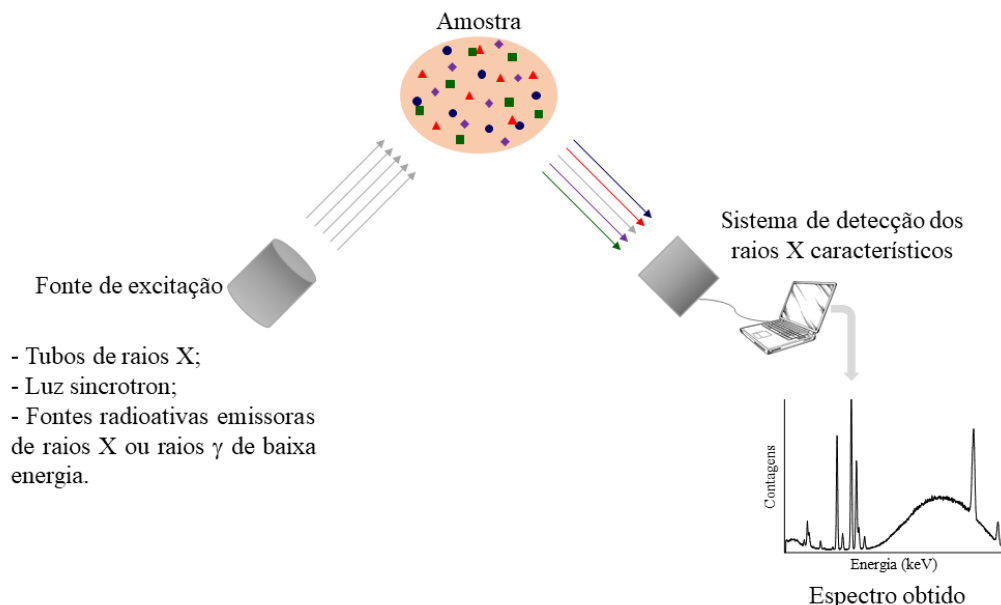
3.3 FUNDAMENTOS DA FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X

Conforme discutido por Nascimento Filho (1999), a análise por XRF é um método quali-quantitativo baseado na medida das intensidades dos raios X característicos emitidos pelos elementos que constituem determinada amostra. Os raios X emitidos por tubos de raios X (ou raios X e raios gama de baixa energia emitidos por fontes radioativas) excitam os elementos que constituem a amostra, estes, por sua vez, emitem linhas espectrais com energias características e cujas intensidades estão relacionadas com a concentração do elemento presente na amostra.

Quando um elemento presente em uma amostra é excitado, este tende a ejetar elétrons do interior dos níveis atômicos, e conseqüentemente, elétrons dos níveis mais externos realizam um salto quântico para preencher a vacância. Cada transição eletrônica constitui uma perda de energia para o elétron, e esta energia é emitida na forma de um fóton de raio X com energia característica (NASCIMENTO FILHO, 1999).

Também segundo Nascimento Filho (1999), de forma simplificada, a análise por XRF consiste de três etapas: 1. a excitação dos elementos que constituem a amostra; 2. a dispersão dos raios X característicos emitidos pelos elementos que constituem a amostra; 3. a detecção dos raios X característicos. A figura 9 apresenta um esquema simplificado do processo.

Figura 9 – Esquema simplificado da análise por fluorescência de raios X por dispersão em energia



Fonte: Adaptado de PARREIRA (2006)

3.3.1 Excitação dos Elementos Químicos

Segundo Nascimento Filho (1999), para provocar a emissão dos raios X característicos dos elementos que constituem a amostra, a excitação pode ser realizada de diversas maneiras: excitação por partículas aceleradas, como elétrons, prótons ou íons; excitação por raios X, partículas alfa, partículas beta negativas ou raios gama emitidos por radionuclídeos; e, o mais utilizado, excitação por meio de raios X gerados em tubos.

Para que haja produção de raios X característicos, é necessário retirar os elétrons situados nas camadas mais interna dos átomos, e para isto, a energia de excitação mínima deve ser superior à energia de ligação do elétron nessa camada, denominada energia de ligação eletrônica ou também de corte de absorção (NASCIMENTO FILHO, 1999).

A energia de ligação eletrônica pode ser calculada de modo aproximado aplicando-se a teoria de Bohr para o átomo de hidrogênio, e em seguida, fazendo-se algumas considerações sobre as experiências de Moseley. A equação a seguir fornece, de modo aproximado, a energia de ligação para os elétrons situados nas camadas K e L dos átomos:

$$E = \frac{m_e e^4 (Z - b)^2}{8 \varepsilon_0^2 h^2 n^2} \quad (14)$$

onde E é a energia de ligação eletrônica, m_e é a massa de repouso do elétron, e é a carga elétrica do elétron, Z é o número atômico do elemento emissor dos raios X, b é a constante de Moseley, ε_0 é a permissividade elétrica no vácuo, h é a constante de Planck e n é o número quântico principal do nível eletrônico ($n = 1$ para camada K, $n = 2$ para camada L, etc.) (NASCIMENTO FILHO, 1999).

Substituindo-se os valores das constantes no Sistema Internacional de Unidades na equação, a energia de ligação, em joules, é dada por

$$E = \frac{2,18 \times 10^{-18} (Z - b)^2}{n^2} \quad (15)$$

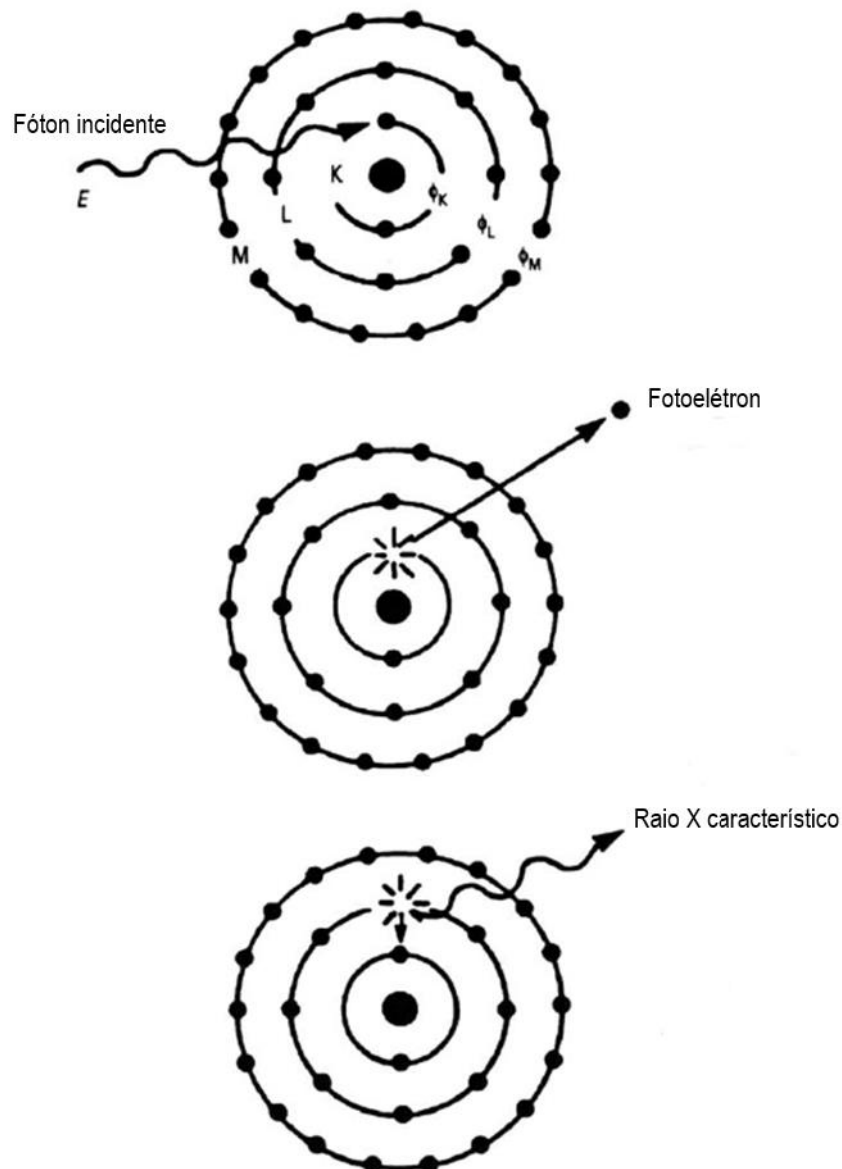
e considerando que $1 \text{ eV} = 1,6 \times 10^{-19} \text{ J}$, a equação acima pode ser reescrita em termos de elétronvolts como

$$E = \frac{13,65 (Z - b)^2}{n^2} \quad (16)$$

3.3.2 Linhas dos Raios X Característicos

Uma vez que um átomo de determinado elemento químico é devidamente excitado, ocorre a ejeção de elétrons das camadas mais internas deste átomo, ficando assim vacâncias a serem preenchidas. Em consequência disto, elétrons de níveis eletrônicos mais externos realizam um salto quântico para ocupar essas vacâncias. Cada transição eletrônica é acompanhada pela emissão de energia na forma de um fóton monoenergético de raios X (figura 10). A energia do fóton dependerá do tipo de transição eletrônica dos elétrons no átomo (JENKINS, 1999; GAUGLITZ; VO-DINH, 2003).

Figura 10 – Emissão de raios X característicos



Fonte: Adaptado de GAUGLITZ e VO-DINH (2003)

Cada estado energético do átomo é caracterizado por uma sequência de números quânticos que fornecem as informações do estado, são eles: n , l , m_l , s , m_s , j e m_j . O número quântico $n = 1, 2, 3, \dots$, é denominado número quântico principal, ele especifica os níveis quânticos K, L, M, ..., caracterizados pela sequência numérica de n , respectivamente. O número quântico $l = 1, 2, \dots, (n - 1)$, é conhecido como número quântico de momento angular orbital do elétron. O número quântico $m_l = -l, (-l + 1), \dots, 0, 1, \dots, +l$, é o número quântico relacionado à componente z do momento angular orbital do elétron. s é o número quântico de spin do elétron, sendo $m_s = \pm \frac{1}{2}$ o número quântico relacionado com as duas projeções do spin, paralela e antiparalela. j é o número quântico de momento angular total devido ao acoplamento dos números quânticos l e s do elétron, com $m_j = |l - s|, \dots, |l + s|$ (JENKINS, 1999; GAUGLITZ; VO-DINH, 2003).

As transições eletrônicas que ocorrem entre os níveis de energia de um átomo, que conseqüentemente culminam na emissão dos raios X característicos não ocorrem aleatoriamente, mas são governadas pelas leis da mecânica quântica. Uma condição fundamental para as que as transições eletrônicas ocorram é que elas devem obedecer as regras de seleção, dadas por (JENKINS, 1999; GAUGLITZ; VO-DINH, 2003):

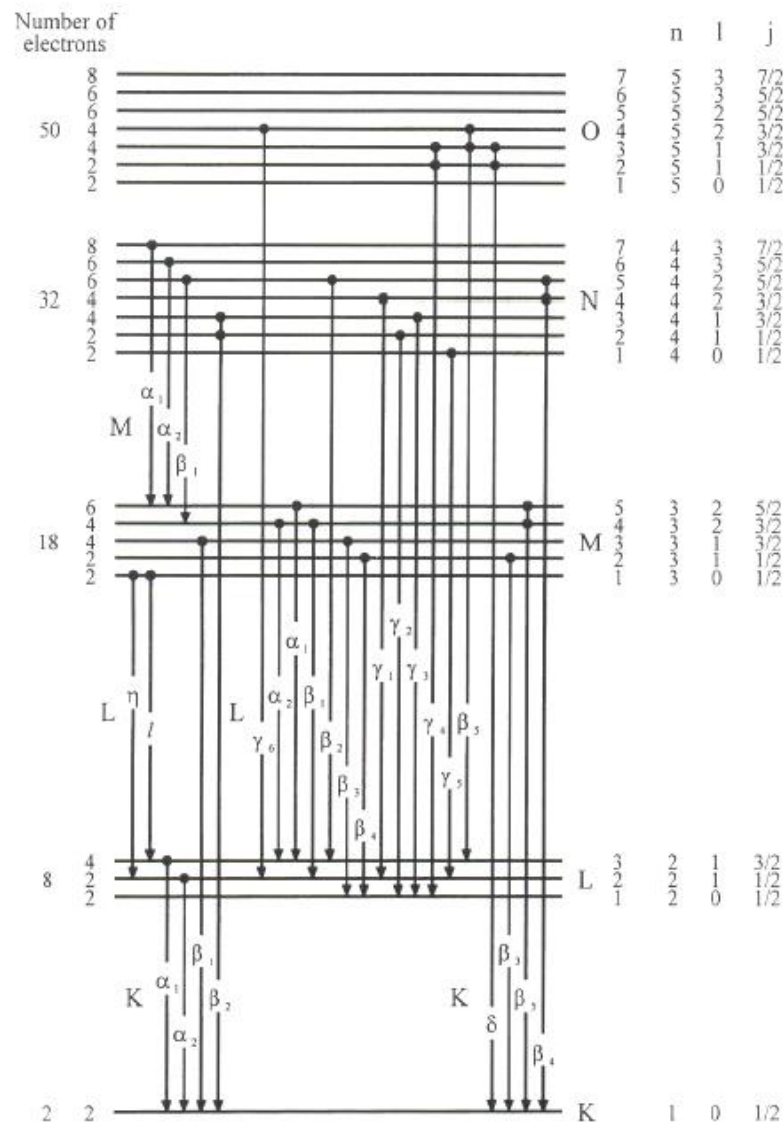
$$\Delta n \geq 1$$

$$\Delta l = \pm 1$$

$$\Delta j = 0 \text{ ou } \pm 1$$

A figura 11 mostra um diagrama dos níveis de energia e exhibe as principais transições que levam à emissão dos raios X característicos.

Figura 11 – Diagrama de níveis de energia e mais importantes transições de raios X possíveis. O número máximo de elétrons em cada camada, os números quânticos n, l e j para cada camada e subcamada também são mostrados



Fonte: CESAREO (2000)

Como os raios X característicos são emitidos a partir de uma dada transição eletrônica, a qual é diretamente relacionada com a diferença de energia de ligação entre os níveis quânticos envolvidos, pode-se calcular a energia de um raio X característico, por consequência da transição eletrônica entre os níveis inicial n_i e final n_f , como sendo

$$E_X = E_{n_i} - E_{n_f} \quad (17)$$

Lembrando que a energia de ligação para uma dada camada é dada pela equação 16:

$$E = \frac{13,65 (Z - b)^2}{n^2}$$

Reescrevendo a equação 17, a energia do raio X característico é

$$E_x = \frac{13,65 (Z - b)^2}{n_i^2} - \frac{13,65 (Z - b)^2}{n_f^2} \quad (18)$$

ou ainda,

$$E_x = 13,65 (Z - b)^2 \left(\frac{1}{n_i^2} - \frac{1}{n_f^2} \right) \quad (19)$$

3.3.3 Intensidade de Emissão e Produção de Fluorescência

A intensidade de emissão dos raios X característicos de um elemento químico qualquer, utilizando como exemplo a linha $K\alpha_1$, depende dos seguintes eventos probabilísticos:

1. Probabilidade dos fótons incidentes ionizarem o átomo na camada K (BURCHAM, 1973);
2. Probabilidade da vacância criada na camada K ser preenchida por um elétron da camada L_{III} (JENKINS, 1999; GAUGLITZ; VO-DINH, 2003);
3. Probabilidade do fóton $K\alpha_1$ não ser absorvido por um elétron atômico, ocasionando a emissão de um elétron Auger (JENKINS, 1999; VAN GRIEKEN; MARKOWICZ, 2002).

A primeira condição está relacionada com a absorção dos fótons pela matéria, mais especificamente pelos seus átomos constituintes. É caracterizada pelo coeficiente de absorção de massa μ , o qual corresponde a uma somatória dos coeficientes de absorção de massa dos efeitos fotoelétrico, Compton e produção de pares, dado por

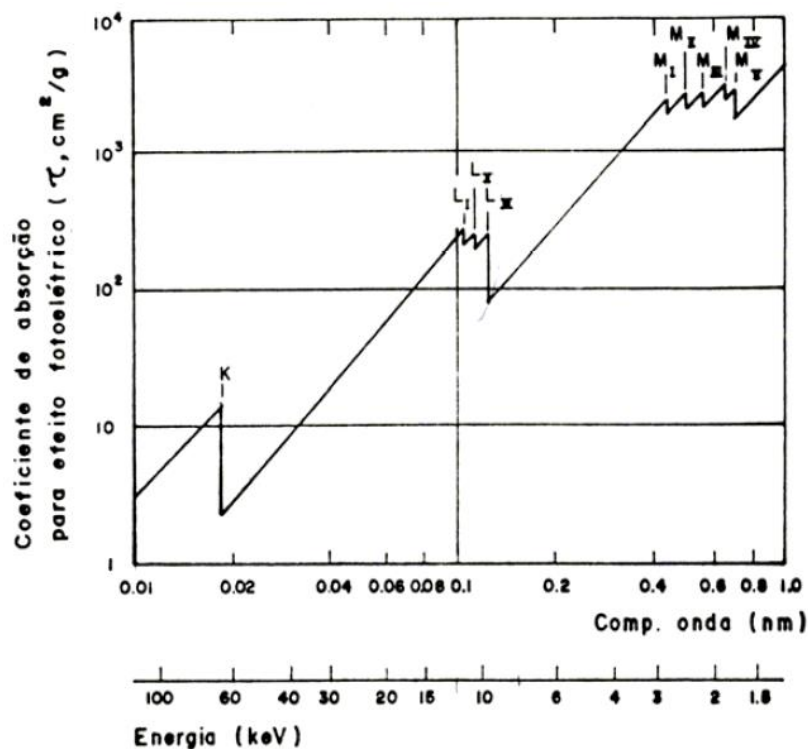
$$\mu (E) = \tau (E) + \sigma (E) + \kappa (E) \quad (20)$$

onde $\tau (E)$ é o coeficiente de absorção de massa para o efeito fotoelétrico, $\sigma (E)$ é o coeficiente de absorção de massa para o espelhamento Compton e $\kappa (E)$ é o coeficiente de absorção de massa para a produção de pares (BURCHAM, 1973).

Para energias menores que $1,02 \text{ MeV}$ não há produção de pares, logo o termo que corresponde ao coeficiente de absorção de massa para a produção de pares não existe. Desse modo, para a XRF, o termo $\kappa(E)$ é nulo (BURCHAM, 1973).

Para o intervalo de energia de excitação de 100 keV à $1,02 \text{ MeV}$ o efeito predominante na interação dos fótons com a matéria é devido ao espalhamento Compton, portanto para essa faixa de energia o termo $\sigma(E)$ é dominante no coeficiente de absorção de massa total μ . No entanto, para energia de excitação até 100 keV o efeito predominante no coeficiente de absorção de massa total é o efeito fotoelétrico, correspondendo aproximadamente à 95% do coeficiente de massa total μ (BURCHAM, 1973). A figura 12 apresenta o gráfico do coeficiente de absorção para o efeito fotoelétrico do tungstênio em função da energia e do comprimento de onda da radiação eletromagnética incidente.

Figura 12 – Coeficiente de absorção para o efeito fotoelétrico para o elemento tungstênio em função da energia e do comprimento de onda da radiação eletromagnética incidente



Fonte: TERTIAN; CLAISSE (1982)

Na figura 12, as discontinuidades apresentadas são denominadas corte de absorção, isto é, são valores de energia necessárias para a ionização de cada nível quântico correspondente (NASCIMENTO FILHO, 1999).

A segunda condição está relacionada com a probabilidade de transição e é governada pelas regras de seleção da mecânica quântica, sendo responsável, em princípio, pelas intensidades relativas das linhas emitidas dentro de uma mesma série espectral (JENKINS, 1999; GAUGLITZ; VO-DINH, 2003).

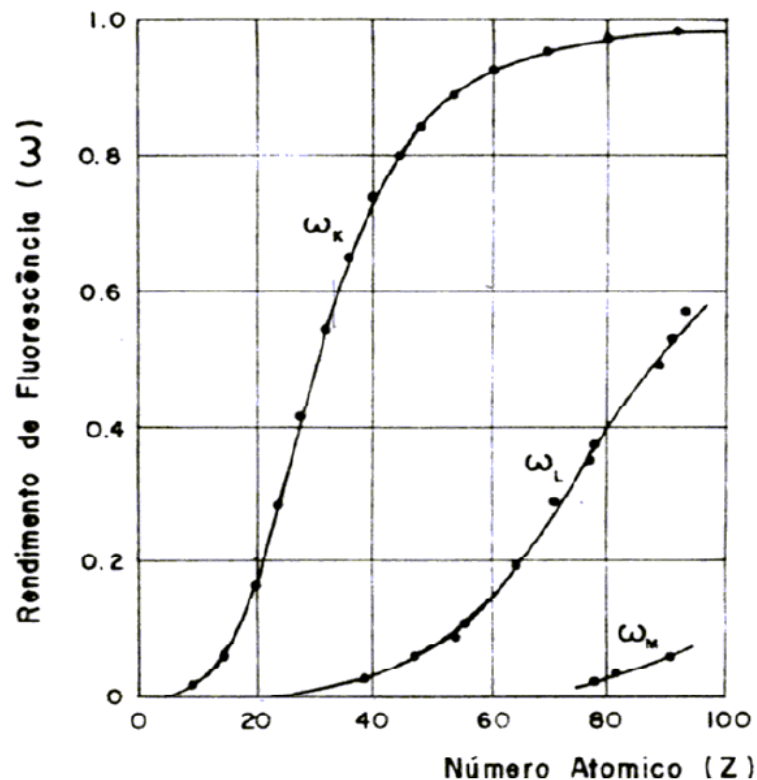
A terceira condição, isto é, a probabilidade de não ocorrer efeito Auger, está relacionada ao rendimento de fluorescência para a camada K, w_k , definida como

$$w_k = \frac{N_f}{N_K} \quad (21)$$

onde N_f é o número de fótons característicos que efetivamente abandonaram o átomo e N_K é o número de vacâncias na camada K (JENKINS, 1999; VAN GRIEKEN; MARKOWICZ, 2002).

Seguindo o mesmo raciocínio é possível definir o rendimento da XRF para os outros níveis quânticos do átomo, sendo w_L e w_M o rendimento para as camadas L e M, respectivamente (JENKINS, 1999; VAN GRIEKEN; MARKOWICZ, 2002). A figura 13 apresenta o rendimento de fluorescência em função do número atômico dos elementos.

Figura 13 – Rendimento de fluorescência para as camadas K, L e M, para alvo fino, em função do número atômico dos elementos

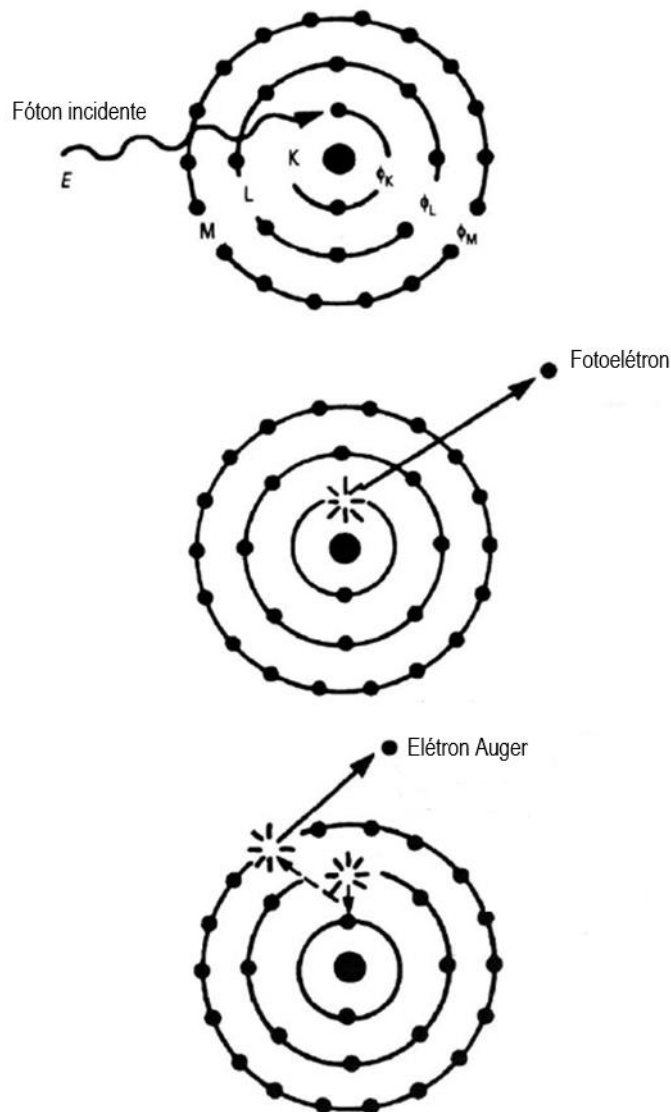


Fonte: TERTIAN; CLAISSE (1982)

3.3.4 Elétrons Auger

Já é bem estabelecido que o excesso de energia que um átomo possui após a remoção de um dos seus elétrons pertencentes a uma camada interna, seja por qualquer processo, pode ser emitida como radiação característica. Alternativamente, no entanto, um átomo excitado pode retornar a um estado de menor energia ejetando um dos seus próprios elétrons pertencentes a um estado menos fortemente ligado. Esse efeito é conhecido como efeito Auger, e os elétrons ejetados são chamados de elétrons Auger. O efeito Auger é descrito como um processo de conversão interna (VAN GRIEKEN; MARKOWICZ, 2002). A figura 14 apresenta um diagrama ilustrativo do efeito Auger para um átomo multieletrônico hipotético.

Figura 14 – Representação esquemática do efeito Auger



Fonte: Adaptado de GAUGLITZ e VO-DINH (2003)

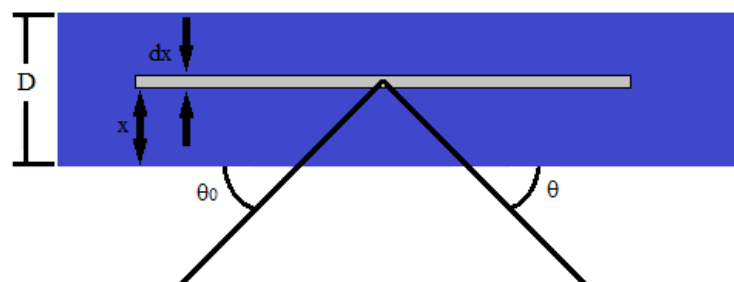
Geralmente, a probabilidade de ocorrer o efeito Auger aumenta com a diminuição na diferença de energia dos estados correspondentes, e é mais elevado para os elementos de baixo número atômico (VAN GRIEKEN; MARKOWICZ, 2002).

3.3.5 Equação dos Parâmetros Fundamentais

A metodologia que será descrita nesta seção foi extraída inteiramente do trabalho “Técnicas analíticas nucleares de fluorescência de raios X por dispersão de energia (ED-XRF) e reflexão total (TXRF)” de Nascimento Filho (1999).

Para excitações monoenergéticas, como as obtidas em tubos de raios X e fontes radioativas, há uma relação simples entre a intensidade de uma linha característica ($K\alpha$ e $L\alpha$) e a concentração de um elemento em uma amostra. Admitindo-se uma amostra homogênea com espessura uniforme D e desconsiderando efeitos de reforço (*enhancement*), a intensidade da linha $K\alpha$ de um elemento de interesse, produzida em uma camada dx a uma profundidade x , como ilustrado na figura 15, é produto de três probabilidades (NASCIMENTO FILHO, 1999):

Figura 15 – Representação esquemática da geometria de excitação para feixe monoenergético em fluorescência de raios X



Fonte: Adaptado de NASCIMENTO FILHO (1999)

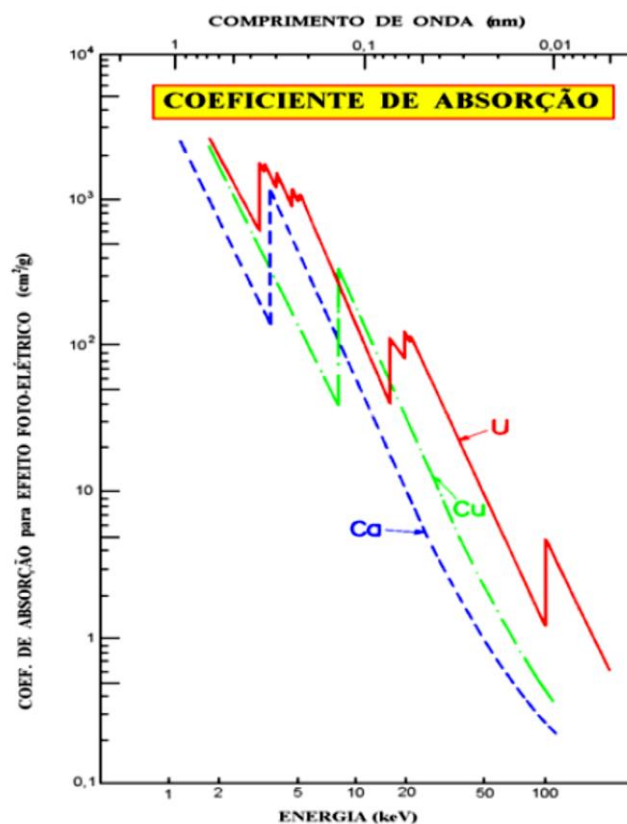
1. A probabilidade da radiação de excitação alcançar a camada dx a uma profundidade x :

$$P_1 = e^{-\mu_0 \rho_0 x / \sin \theta_0} \quad (22)$$

onde μ_0 é o coeficiente de absorção de massa da matriz (cm^2/g) na energia dos fótons incidentes; ρ_0 é a densidade da matriz (g/cm^3) e θ_0 é o ângulo de incidência (entre a direção do feixe incidente e a superfície da amostra) (NASCIMENTO FILHO, 1999).

O valor do coeficiente de absorção de massa da matriz μ_0 pode ser calculado como a somatória dos produtos dos coeficientes de absorção de massa pela fração em massa de todos os elementos presentes na amostra. A figura 16 exhibe a dependência deste coeficiente em função da energia da radiação para os elementos Ca, Cu e U, onde é possível verificar os cortes de absorção da camada K para os elementos Ca e Cu, e os cortes K, L (com 3 sub-níveis) e M (com 5 sub-níveis) para o U (NASCIMENTO FILHO, 1999).

Figura 16 – Dependência do coeficiente de absorção de massa em função da energia, para os elementos Ca, Cu e U



Fonte: NASCIMENTO FILHO (1999)

2. A probabilidade da radiação de excitação produzir uma vacância nos átomos de um elemento de interesse contido na região dx , com conseqüente geração de raios X característicos:

$$P_2 = \tau w \left(1 - \frac{1}{j}\right) f \rho dx \quad (23)$$

onde τ é o coeficiente de absorção de massa para o efeito fotoelétrico do elemento de interesse (cm^2/g) na energia de excitação; w é o rendimento de fluorescência da camada K; j é a razão

de salto (*jump ratio*) da camada K para L; f é a fração de fótons K emitidos como raios X $K\alpha$ característicos e ρ é a “densidade” (g/cm^3) ou concentração do elemento de interesse em base de volume na espessura dx (NASCIMENTO FILHO, 1999).

O coeficiente de absorção para o efeito fotoelétrico exatamente na energia do corte de absorção apresenta dois valores: um superior, que indica a probabilidade de se retirar elétrons de todas as camadas, K, L, M, etc., e um inferior, que indica a probabilidade de se retirar elétrons de todas as camadas com exceção da camada K, ou seja, camadas L, M, etc. (NASCIMENTO FILHO, 1999).

A razão entre os valores superior e inferior é denominada de razão de salto ou *jump ratio* e indica a probabilidade de se retirar elétrons de todas as camadas em relação à probabilidade das camadas L, M, etc. Em contrapartida, o termo $\left(1 - \frac{1}{j}\right)$ representa a probabilidade de se ionizar a camada K em relação a todas as camadas K, L, M, etc., e dessa forma, o termo $\tau\left(1 - \frac{1}{j}\right)$ reflete o número de ionizações ocorridas na camada K (NASCIMENTO FILHO, 1999).

Os parâmetros fundamentais τ , w , j e f para um determinado elemento dependem somente da energia de excitação e podem ser reunidos em um único termo K , chamado de constante dos parâmetros fundamentais, e deste modo a equação 23 pode ser reescrita como (NASCIMENTO FILHO, 1999)

$$P_2 = K \rho dx \quad (24)$$

onde

$$K = \tau w \left(1 - \frac{1}{j}\right) f \quad (25)$$

3. A probabilidade do raio X $K\alpha$ característico produzido na camada dx não ser absorvido na espessura x e chegar ao detector, produzindo um pulso eletrônico (ou uma contagem):

$$P_3 = e^{-\mu\rho_0 x / \sin\theta} \varepsilon \quad (26)$$

onde μ é o coeficiente de absorção de massa da matriz (cm^2/g); ε é a eficiência do detector na energia dos fótons característicos e θ é o ângulo de emergência (entre a superfície da amostra e a direção do feixe emergente) (NASCIMENTO FILHO, 1999).

A eficiência ε do detector pode ser avaliada teoricamente a partir das dimensões dos elementos constituintes do detector, especificados pelo fabricante, distância entre a amostra e o detector e condições de excitação (sob ar, vácuo ou gás hélio) (NASCIMENTO FILHO, 1999).

Desse modo, a intensidade fluorescente dI (ou taxa de contagem) produzida pelo elemento de interesse presente na camada dx pode ser escrita como

$$dI = G e^{-\mu_0 \rho_0 x / \text{sen} \theta_0} \tau w \left(1 - \frac{1}{j}\right) f \rho dx e^{-\mu \rho_0 x / \text{sen} \theta} \varepsilon \quad (27)$$

onde a variável G , chamada de fator de geometria, é uma constante de proporcionalidade e depende da geometria do sistema de excitação-deteção, da corrente do tubo de raios X ou da atividade da fonte radioativa, etc., mas não do próprio elemento de interesse (NASCIMENTO FILHO, 1999).

A equação 27 pode ser reescrita como

$$dI = G e^{-(\mu_0 / \text{sen} \theta_0 + \mu / \text{sen} \theta) \rho_0 x} \tau w \left(1 - \frac{1}{j}\right) f \rho \varepsilon dx \quad (28)$$

O coeficiente de absorção de massa total χ pode ser definido como

$$\chi = \mu_0 / \text{sen} \theta_0 + \mu / \text{sen} \theta \quad (29)$$

e utilizando a expressão 25, é possível reescrever a equação 28 na forma

$$dI = G \varepsilon K \rho e^{-\chi \rho_0 x} dx \quad (30)$$

Integrando a equação 30 sob a espessura total D da amostra, se obtém a intensidade fluorescente I para um determinado elemento de interesse (NASCIMENTO FILHO, 1999):

$$I = G \varepsilon K \rho \frac{1 - e^{-\chi \rho_0 D}}{\chi \rho_0} \quad (31)$$

A razão ρ/ρ_0 representa a “densidade” do elemento de interesse (grama do elemento/cm³ da amostra) em relação à densidade da matriz (grama da amostra/cm³ da amostra), e por conseguinte, é a própria concentração C do elemento de interesse na amostra (grama do elemento/grama da amostra), isto é, a concentração fracional do elemento em base de massa. Portanto (NASCIMENTO FILHO, 1999):

$$I = G \varepsilon K C \frac{1 - e^{-\chi\rho_0 D}}{\chi} \quad (32)$$

Definindo-se

$$S = G \varepsilon K \quad (33)$$

onde S representa a sensibilidade do espectrômetro de raios X para o elemento de interesse, a equação 32 pode ser escrita como (NASCIMENTO FILHO, 1999):

$$I = S C \frac{1 - e^{-\chi\rho_0 D}}{\chi} \quad (34)$$

Em determinadas situações, ao invés de se referir à concentração C do elemento em fração de massa (grama do elemento/grama de amostra), é preferível referir-se à densidade superficial c do elemento na amostra (grama do elemento/cm²), ou seja:

$$C = \frac{c}{\rho_0 D} \quad (35)$$

e deste modo a equação 34 pode ser rescrita na forma (NASCIMENTO FILHO, 1999):

$$I = S c \frac{1 - e^{-\chi\rho_0 D}}{\chi \rho_0 D} \quad (36)$$

A razão observada na equação 36 é denominada de fator de absorção A para o elemento de interesse (NASCIMENTO FILHO, 1999):

$$A = \frac{1 - e^{-\chi\rho_0 D}}{\chi \rho_0 D} \quad (37)$$

Desta forma, a equação 36 pode ser reescrita na forma (NASCIMENTO FILHO, 1999):

$$I = S c A \quad (38)$$

Foi aqui apresentado um modelo para os raios X característicos da camada K, isto é, para a linha $K\alpha$. De maneira similar, as mesmas equações podem ser obtidas para as linhas $L\alpha$, onde os parâmetros fundamentais apresentarão outros valores (NASCIMENTO FILHO, 1999).

Para amostras consideradas finas, ou seja $D \rightarrow 0$, o fator de absorção tem valor unitário (NASCIMENTO FILHO, 1999):

$$A = 1 \quad (39)$$

No outro extremo, para amostras consideradas espessas, ou seja $D \rightarrow \infty$, o fato de absorção assume o valor (NASCIMENTO FILHO, 1999):

$$A = \frac{1}{\chi \rho_0 D} \quad (40)$$

Pode-se realizar o levantamento de uma curva de sensibilidade elementar utilizando-se amostras padrões espessas ou ultrafinas, de compostos puros ou compostos simples. Dessa forma, é possível calcular o fator de absorção A para estes padrões e baseado na medida da taxa de contagem I pode-se avaliar a sensibilidade elementar S pelas equações 34 ou 36 (NASCIMENTO FILHO, 1999).

Em contrapartida, a sensibilidade elementar S é relacionada aos parâmetros fundamentais K e à eficácia de detecção ε por meio de uma constante elementar independente, denominada de fator de geometria G , como descrito na equação 33, que pode ser reescrita como (NASCIMENTO FILHO, 1999):

$$G = \frac{S}{\varepsilon K} \quad (41)$$

O fator de geometria deve permanecer constante para todas as energias, de modo que seja possível obter um fator de geometria médio, a ser utilizado posteriormente nas análises quantitativas (NASCIMENTO FILHO, 1999).

3.3.6 Limite de Detecção e Limite de Quantificação

Em um espectro de pulsos de raios X é possível observar uma linha aproximadamente contínua sob os picos característicos dos elementos que constituem o objeto sob análise. Esta linha decorre, principalmente, das interações da radiação espalhada pelo objeto sob análise com o detector. Dessa forma, em cada pico no espectro de pulsos de raios X há uma área correspondente à intensidade líquida dos raios X característicos de um elemento, e sob a intensidade líquida há também uma área devida ao *background* naquela região.

O limite de detecção (LD_i) para cada elemento de interesse está diretamente relacionado com a intensidade do *background* sob o pico desse elemento. Conforme descrito em detalhes por Currie (1968, 1977), o limite de detecção na XRF pode ser determinado por meio da equação

$$LD_i = \frac{3}{S_i A} \sqrt{\frac{I_{BGi}}{t}} \quad (42)$$

onde LD_i é o limite de detecção para o elemento i de interesse ($g \cdot cm^{-2}$), I_{BGi} é a intensidade (*cps*) do *background* sob o pico do elemento i de interesse, S_i é a sensibilidade analítica (*cps* $\cdot g^{-1} \cdot cm^2$) do elemento i de interesse, A é o fator de absorção e t é o tempo de medida (*s*).

Outra grandeza importante é o limite de quantificação (LQ_i), definido como o menor valor de concentração, para o elemento i de interesse, possível de se determinar com níveis aceitáveis de acurácia e precisão.

Conforme descrito em detalhes por Currie (1968, 1977), o limite de quantificação na XRF pode ser calculado a partir da equação:

$$LQ_i = \frac{10}{S_i A} \sqrt{\frac{I_{BGi}}{t}} \quad (43)$$

onde LQ_i é o limite de quantificação para o elemento i de interesse ($g \cdot cm^{-2}$), I_{BGi} é a intensidade (*cps*) do *background* sob o pico do elemento i de interesse, S_i é a sensibilidade analítica (*cps* $\cdot g^{-1} \cdot cm^2$) do elemento i de interesse, A é o fato de absorção e t é o tempo de medida (*s*).

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 OBRAS ANALISADAS

Neste trabalho foram analisadas sete pinturas europeias da coleção do Museu de Arte de São Paulo (MASP), de grande valor histórico, artístico e cultural. Foram selecionadas as pinturas “Retrato de Jovem Aristocrata – Um Jovem Noivo da Família Rava”, de Lucas Cranach, o Velho; “Retrato de Jovem com Corrente de Ouro”, de Rembrandt van Rijn e/ou ateliê; “O Escolar (O Filho do Carteiro)”, “O Banco de Pedra no Asilo de Saint-Rémy”, “Passeio ao Crepúsculo” e “A Arlesiana”, de Vincent van Gogh e “Natureza-Morta com Prato, Vaso e Flores”, autor desconhecido, anteriormente atribuído a Vincent van Gogh. As subseções a seguir apresentam uma breve descrição das pinturas selecionadas para este trabalho.

As sete pinturas foram submetidas à análise por PXRF. As medidas foram realizadas *in situ*, no Laboratório de Conservação e Restauro do MASP.

Em particular, a pintura “Retrato de Jovem Aristocrata – Um Jovem Noivo da Família Rava”, de Lucas Cranach, o Velho, geralmente exposta a visitação pública na galeria do MASP, foi temporariamente transferida para o Laboratório de Conservação e Restauro para restauração. Durante o procedimento de restauro, logo após o verniz antigo ser removido, algumas amostras foram coletadas para serem analisadas em laboratório por TXRF.

4.1.1 Retrato de Jovem Aristocrata – Um Jovem Noivo da Família Rava, de Lucas Cranach, o Velho

A figura 17 apresenta a obra “Retrato de Jovem Aristocrata – Um Jovem Noivo da Família Rava”, de Lucas Cranach, o Velho. É uma pintura a óleo sobre madeira, de dimensões 61x42,5 cm, datada de 1539. A obra foi adquirida pelo MASP por meio da galeria Knoedler em 1950.

A obra é um retrato do jovem Herr Rava. O jovem está usando uma coroa de flores trançada e um amuleto de coração em volta do pescoço. Sua mão esquerda segura o punho de sua espada e carrega um notável anel de sinete. A pintura apresenta, visível a olho nu e sob luz visível, a insígnia do artista e a data de “1539”, em tinta preta, acima do ombro direito do jovem noivo. (CRANACH DIGITAL ARCHIVE, 2019a).

De acordo com o *Cranach Digital Archive* (2019a), esta obra é a única pintura de Lucas Cranach, o Velho presente em um museu no hemisfério sul.

Figura 17 – “Retrato de Jovem Aristocrata – Um Jovem Noivo da Família Rava” (1539), de Lucas Cranach, o Velho; óleo sobre madeira; 61x42,5 cm. Créditos da fotografia: João Musa



Fonte: MASP (2019a)

4.1.2 Retrato de Jovem com Corrente de Ouro, de Rembrandt van Rijn e/ou Ateliê

A figura 18 apresenta a obra “Retrato de Jovem com Corrente de Ouro”, atribuída à Rembrandt van Rijn e/ou ateliê. É uma pintura a óleo sobre madeira, de dimensões 61x45,5 cm, datada de c. 1635. A obra foi adquirida pelo MASP por meio da galeria Knoedler em 1949.

A obra é um retrato de Rembrandt van Rijn. O retratado fita o espectador com uma expressão melancólica e destaca-se sobre um fundo neutro, com variações de iluminação. No pescoço, apresenta uma corrente de ouro, que avança sobre o peito do modelo em formato de “v”. Sobre a cabeça, o gorro preto complementa os acessórios do artista retratado. Sobre o ombro esquerdo do artista, legível claramente apenas à luz na região do infravermelho encontra-se a assinatura “Rembrandt” (FLORIDO, 2008). Embora a assinatura seja claramente legível apenas sob luz na região do infravermelho, a mesma pode ser observada, mas com certa dificuldade, também quando visualizada em ângulos rasantes sob luz visível. É preciso mencionar que a região da assinatura foi fotografada diversas vezes e em diferentes ângulos, no entanto, em nenhuma das fotografias foi possível visualizar a assinatura de forma satisfatória.

A obra possui uma crítica contrastada. Desde ao menos 1829, a historiografia a considera como de autoria de Rembrandt ou de seu ateliê, amparada essencialmente na existência de um número considerável de cópias e reproduções. Contudo, algumas vezes dessoam desta opinião. Para os estudiosos da comissão Rembrandt, a obra não é nem do ateliê, nem mesmo do círculo imediato do artista (FLORIDO, 2008).

Figura 18 – “Retrato de Jovem com Corrente de Ouro” (c. 1635), de Rembrandt van Rijn e/ou ateliê; óleo sobre madeira; 61x45,5 cm. Créditos da fotografia: João Musa



Fonte: MASP (2019a)

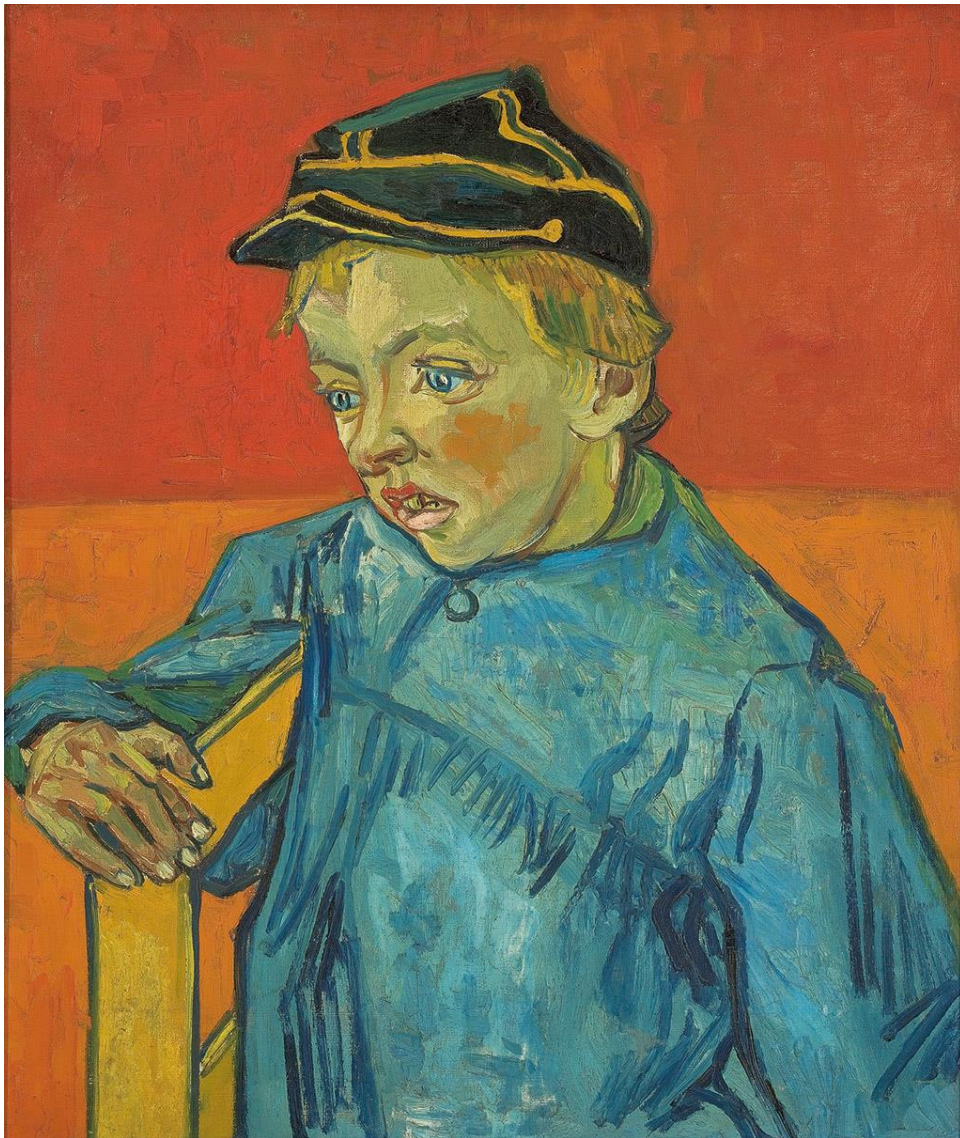
4.1.3 O Escolar (O Filho do Carteiro), de Vincent van Gogh

A figura 19 apresenta a obra “O Escolar (O Filho do Carteiro)”, de Vincent van Gogh. É uma pintura a óleo sobre tela, de dimensões 63,5x54 cm, datada de 1888. A obra foi adquirida pelo MASP por meio da galeria Wildenstein de Nova Iorque em 1952.

“O Escolar (O Filho do Carteiro)” foi pintado no período em que van Gogh morou em Arles e retrata um jovem estudante da região. O modelo, que posou para van Gogh aos onze anos de idade, é identificado como Camille Roulin, filho do carteiro de Arles, Joseph Roulin. Camille Roulin nasceu em 1877 e, assim como seu pai, trabalhou como carteiro. Veio

a falecer em 1922 em decorrência de ferimentos adquiridos quando serviu como carteiro militar durante a primeira guerra mundial. O carteiro Roulin e sua família, formada por sua esposa Augustine, seus dois filhos, Armand e Camille, e pela recém-nascida Marcelle foram uns dos poucos amigos que van Gogh fez na região. Todos eles foram retratados mais de uma vez por van Gogh (MARTINEZ, 2015).

Figura 19 – “O Escolar (O Filho do Carteiro)” (1888), de Vincent van Gogh; óleo sobre tela; 63,5x54 cm. Créditos da fotografia: João Musa



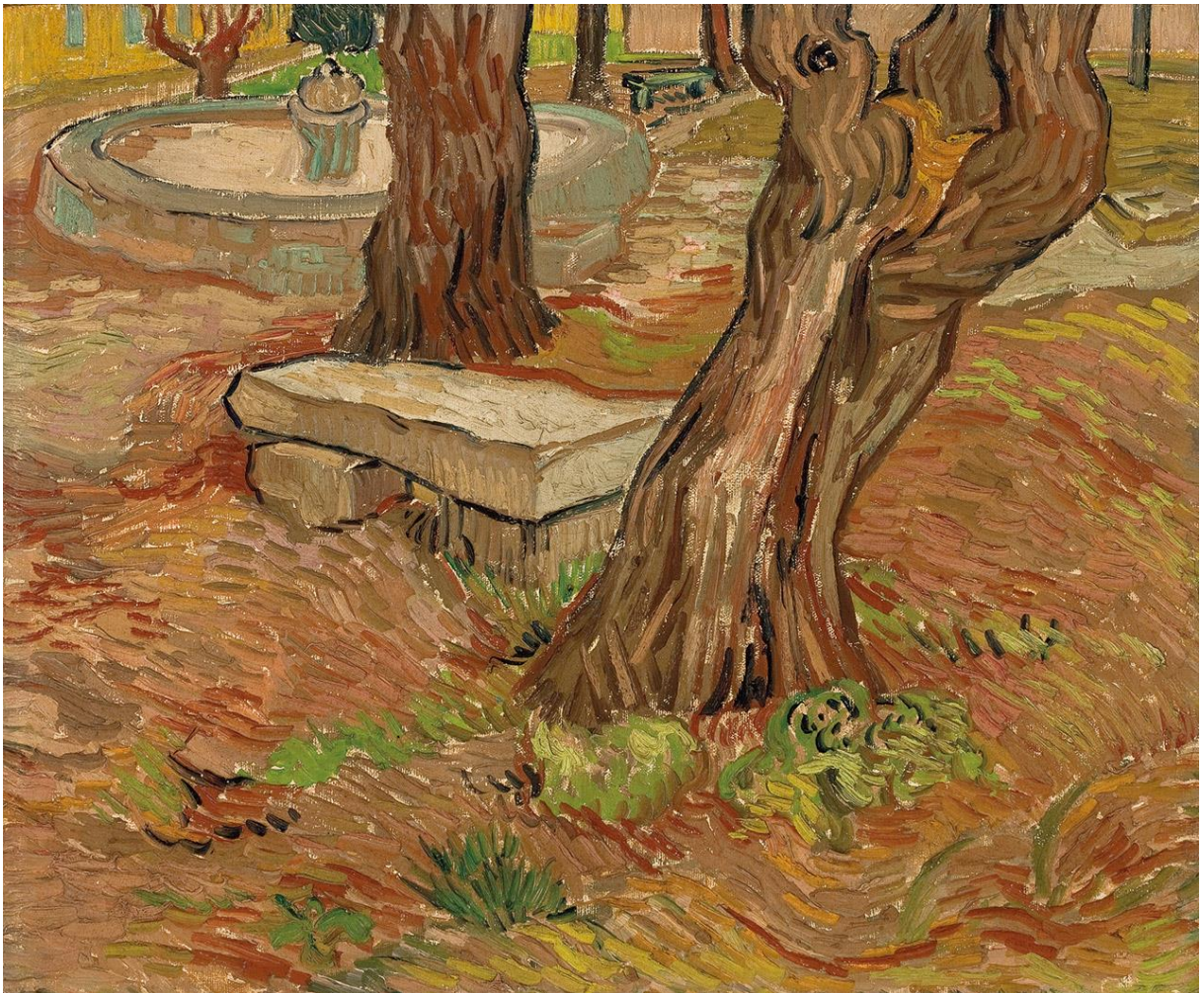
Fonte: MASP (2019a)

4.1.4 O Banco de Pedra no Asilo de Saint-Rémy, de Vincent van Gogh

A figura 20 apresenta a obra “O Banco de Pedra no Asilo de Saint-Rémy”, de Vincent van Gogh. É uma pintura a óleo sobre tela, de dimensões 40,5x48,5 cm, datada de 1889. A obra foi adquirida pelo MASP por meio da galeria Wildenstein de Nova Iorque em 1958.

“O Banco de Pedra no Asilo de Saint-Rémy” foi pintado no período em que van Gogh esteve internado no hospital psiquiátrico de Saint-Paul-de-Mausole, em Saint-Rémy-de-Provence. Trata-se de uma vista do jardim do hospital tendo um dos bancos do jardim como elemento principal da composição. O quadro é marcado por uma diagonal principal, composta pelo banco de pedra, dois troncos de árvore e pela fonte, visível ao fundo (MARTINEZ, 2015).

Figura 20 – “O Banco de Pedra no Asilo de Saint-Rémy” (1889), de Vincent van Gogh; óleo sobre tela; 40,5x48,5 cm. Créditos da fotografia: João Musa



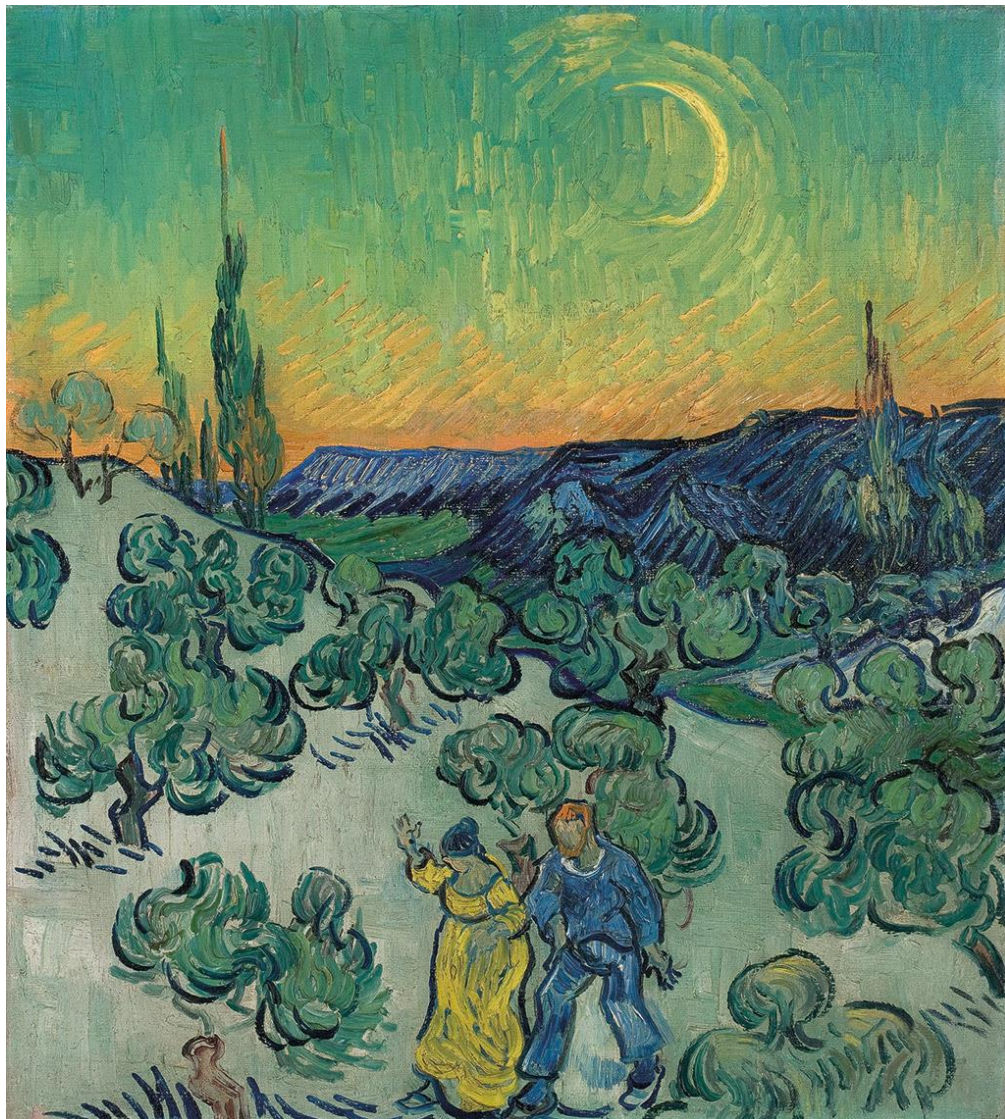
Fonte: MASP (2019a)

4.1.5 Passeio ao Crepúsculo, de Vincent van Gogh

A figura 21 apresenta a obra “Passeio ao Crepúsculo”, de Vincent van Gogh. É uma pintura a óleo sobre tela, de dimensões 52x47 cm, datada entre 1889 e 1890. A obra foi adquirida pelo MASP por meio da galeria Wildenstein de Nova Iorque em 1952.

“Passeio ao Crepúsculo” também foi pintada no período em que van Gogh esteve internado no hospital psiquiátrico de Saint-Paul-de-Mausole, em Saint-Rémy-de-Provence. É uma pintura que exhibe os elementos naturais de Saint-Rémy, como os ciprestes, as oliveiras e a cadeia de montanhas e apresenta um homem com as características de van Gogh caminhando ao lado de uma mulher de cabelos negros (MARTINEZ, 2015).

Figura 21 – “Passeio ao Crepúsculo” (1889 – 1890), de Vincent van Gogh; óleo sobre tela; 52x47 cm. Créditos da fotografia: João Musa



Fonte: MASP (2019a)

4.1.6 A Arlesiana, de Vincent van Gogh

A figura 22 apresenta a obra “A Arlesiana”, de Vincent van Gogh. É uma pintura a óleo sobre tela, de dimensões 65x54 cm, datada de 1890. A obra foi adquirida pelo MASP por meio da galeria Knoedler em 1950.

A obra é um retrato de Marie-Julien Ginoux, que, juntamente com seu marido, era proprietária do *Café de la Gare*, em Arles. Madame Ginoux e seu marido foram uns dos poucos amigos que van Gogh fez na região, além do carteiro Roulin e sua família, como já mencionado anteriormente. Van Gogh pintou sete retratos de Madame Ginoux. A versão presente no MASP foi pintada enquanto o artista estava internado no hospital psiquiátrico de Saint-Paul-de-Mausole, em Saint-Rémy-de-Provence, a partir de um desenho feito por Paul Gauguin (MARTINEZ, 2015).

Figura 22 – “A Arlesiana” (1890), de Vincent van Gogh; óleo sobre tela; 65x54 cm. Créditos da fotografia: João Musa



Fonte: MASP (2019a)

4.1.7 Natureza-Morta com Prato, Vaso e Flores, Autor Desconhecido, Anteriormente Atribuído a Vincent van Gogh

A figura 23 apresenta a obra “Natureza-Morta com Prato, Vaso e Flores”, autor desconhecido, anteriormente atribuído a Vincent van Gogh. É uma pintura a óleo sobre tela, de dimensões 54x45,5 cm, datada entre 1884 e 1885. A obra foi adquirida pelo MASP por meio da galeria Knoedler de Nova Iorque em 1954.

O quadro apresenta um vaso azul alongado envolto por um prato de porcelana branco, diversas flores espalhadas e, ao lado do vaso, algo semelhante a um livro. Inicialmente

atribuída à Vincent van Gogh no primeiro catálogo *raisonné* das obras do artista, publicado em 1928, de autoria de Jacob de la Faille, a “Natureza-Morta com Prato, Vaso e Flores” teve sua autoria contestada no terceiro catálogo *raisonné* sobre a obra do artista, publicado em 1970. Em 1996, na quarta e última edição de um catálogo *raisonné* sobre van Gogh, a posição assumida em 1970 é mantida. Desde então, a questão relativa à atribuição do quadro pertencente à coleção do MASP não foi mais discutida (MARTINEZ, 2015).

Figura 23 – “Natureza-Morta com Prato, Vaso e Flores” (1884 – 1885), autor desconhecido, anteriormente atribuído a Vincent van Gogh; óleo sobre tela; 54x45,5 cm. Créditos da fotografia: João Musa



Fonte: MASP (2019a)

4.2 INSTRUMENTAÇÃO

4.2.1 Sistema Portátil de Fluorescência de Raios X

O sistema de PXRf utilizado neste trabalho foi desenvolvido pelo Laboratório de Física Nuclear Aplicada vinculado à Universidade Estadual de Londrina (PARREIRA, 2019). É constituído por um detector de raios X, um mini tubo de raios X, uma fonte de alta tensão para o tubo de raios X e um computador portátil para aquisição, armazenamento e tratamento dos dados. O ângulo entre o mini tubo de raios X e o detector é de 90° e um par de lasers de baixa intensidade é acoplado ao sistema de medidas a fim de se indicar o ponto sob análise. A figura 24 apresenta o equipamento portátil durante a aquisição de dados para a pintura “Retrato de Jovem com Corrente de Ouro”, de Rembrandt van Rijn e/ou ateliê.

Figura 24 – Sistema portátil de fluorescência de raios X durante a aquisição de dados



Fonte: o próprio autor

4.2.1.1 Tubo de raios X

O tubo de raios X utilizado durante a aquisição de dados foi o mini tubo MAGNUM MUHV50, da Moxtek Inc., equipado com alvo de Ag, temperatura operacional

entre -10 e $+50$ °C, resfriado a ar, tensão entre 4 e 40 kV e corrente elétrica de 0 a 100 μ A, controlados através da fonte de tensão e com potência máxima de 4 W. A figura 25 apresenta uma ilustração do tubo utilizado durante a aquisição de dados de PXRF para este trabalho.

Figura 25 – Mini tubo de raios X MAGNUM MUHV50, da Moxtek Inc.



Fonte: MOXTEK INC. (2019b)

4.2.1.2 Fonte de alta tensão

A fonte de alta tensão utilizada para controle da tensão e da corrente elétrica aplicada ao mini tubo de raios X foi a fonte FTC-200, da Moxtek, Inc. A figura 26 apresenta uma ilustração da fonte de alta tensão utilizada durante a aquisição de dados de PXRF para este trabalho.

Figura 26 – Fonte de alta tensão FTC-200, da Moxtek Inc.



Fonte: MOXTEK INC. (2019a)

4.2.1.3 Detector de raios X

O equipamento utilizado para a detecção dos raios X característicos emitidos pelos objetos sob análise foi o espectrômetro X-123SDD, com detector do tipo *Si-drift*, da Amptek Inc. Este detector possui um cristal de Si com área de 25 mm² e espessura de 500 µm, janela de Be de 12,5 µm e resolução de 139 eV para a linha de 5,9 keV. O espectrômetro X-123SDD é controlado e configurado através do software de aquisição e visualização DppMCA, da Amptek Inc. A figura 27 apresenta uma ilustração do detector de raios X utilizado durante a aquisição de dados de PXRF para este trabalho.

Em conjunto com o espectrômetro foi utilizado um colimador de Ag de 3 mm de diâmetro na entrada do detector. Em particular para a análise das pinturas deste trabalho, como medida de segurança, tendo em vista a fragilidade dos objetos estudados, foi colocado um pedaço de tecido feltro na ponta do colimador para evitar possíveis contatos entre a peça de Ag e a superfície da pintura, como é possível observar na figura 24 (seção 4.2.1).

Figura 27 – Espectrômetro X-123SDD, da Amptek, Inc.



Fonte: AMPTEK INC. (2019)

4.2.2 Espectrômetro S2 PICOFOX

O sistema de TXRF utilizado neste trabalho foi o espectrômetro S2 PICOFOX, da Bruker Corp.

O espectrômetro S2 PICOFOX é equipado com um tubo de raios X de baixa potência com alvo de Mo e resfriado a ar, capaz de excitar a faixa de elementos de Al ao Zr e

Rh ao U, um monocromador de Ni/C (17,5 keV) com 80% de refletividade e um detector do tipo *Si-drift* (XFlash®) com resolução de 143,8 eV para a linha de 5,9 keV. Possui dimensões de 300 mm x 590 mm x 450 mm (altura x largura x profundidade) e sua massa é de 39 kg. A figura 28 apresenta uma imagem ilustrativa do espectrômetro S2 PICOFOX, da Bruker Corp.,

Figura 28 – Espectrômetro S2 PICOFOX, da Bruker Corp.



Fonte: BRUKER CORP. (2019)

4.3 METODOLOGIA DE ANÁLISE

4.3.1 Aquisição e Análise de Dados - Fluorescência de Raios X Portátil

Diversos espectros foram adquiridos em regiões de diferentes cores e diferentes tonalidades nas sete pinturas estudadas. Como já mencionado, as medidas de PXRF foram realizadas *in situ*, no Laboratório de Conservação e Restauro do MASP. A figura 29 apresenta uma imagem ilustrativa das pinturas enquanto eram submetidas à análise por PXRF.

Figura 29 – Medidas de fluorescência de raios X portátil *in situ*

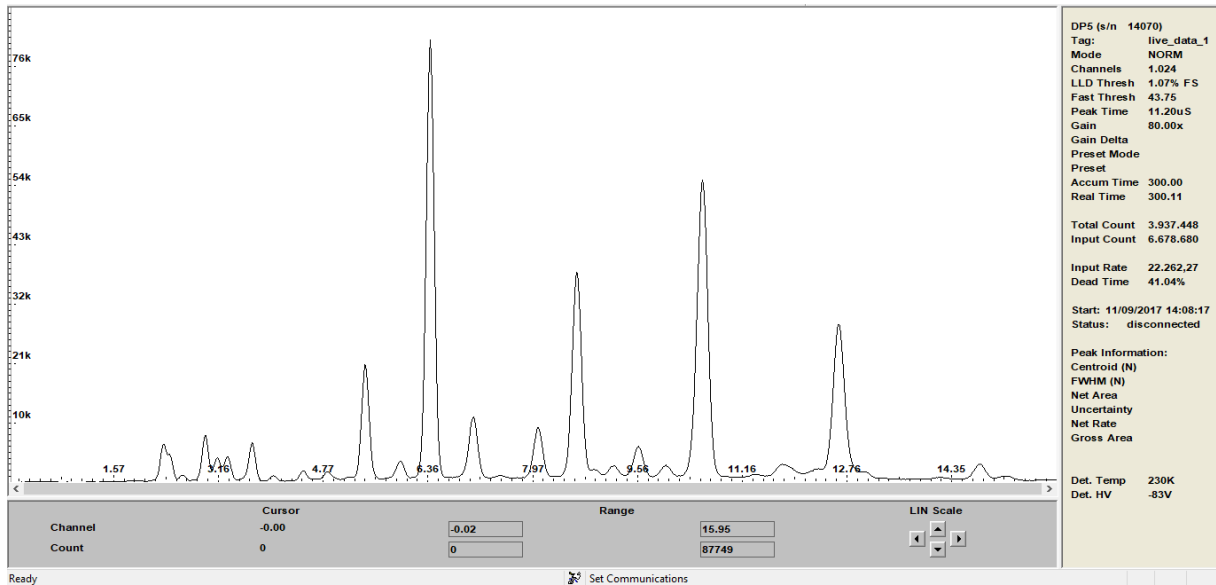


Fonte: o próprio autor

As condições experimentais utilizadas durante a aquisição de dados foram: tensão de 28 kV e corrente elétrica de 1 μ A aplicadas ao mini tubo de raios X e tempo de aquisição de 300 s. As condições experimentais foram escolhidas de modo a atingir a maior taxa de contagem possível, mantendo o tempo morto o mais baixo possível. A área de irradiação na pintura tem uma forma elipsoidal de aproximadamente $0,25 \pm 0,03$ cm².

A aquisição de dados foi realizada por meio do software DppMCA, da Amptek Inc., que acompanha o sistema de detecção. A figura 30 apresenta um exemplo da aquisição de dados com o software DppMCA.

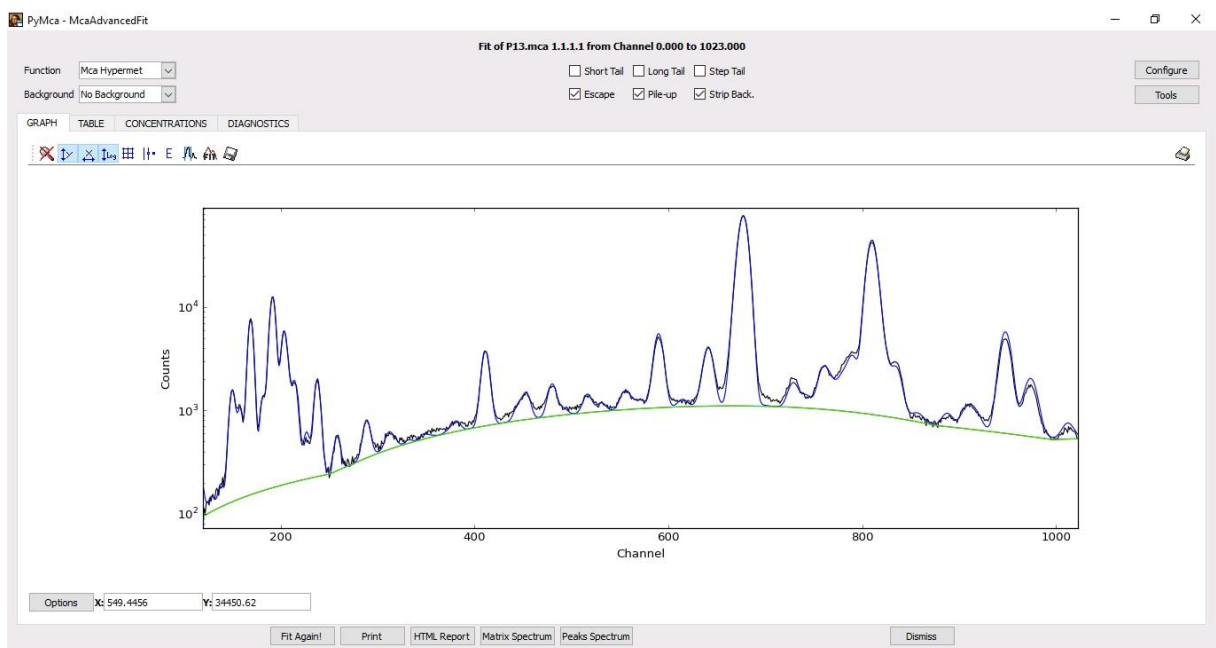
Figura 30 – Ilustração da aquisição de dados com o software DppMCA, da Amptek Inc.



Fonte: o próprio autor

As análises dos espectros, isto é, a identificação dos picos característicos dos elementos, a desconvolução dos mesmos e a obtenção das áreas líquidas de cada pico presente no espectro de raios X, foram realizadas por meio do software PyMca (SOLÉ *et al.*, 2007), desenvolvido pelo *Software Group of the European Radiation Facility (ESRF)*. A figura 31 ilustra a utilização do software PyMca durante a análise de um espectro de raios X.

Figura 31 – Ilustração da análise de dados utilizando o software PyMca



Fonte: o próprio autor

A partir das áreas líquidas obtidas durante a análise individual de cada um dos diferentes espectros de raios X foram confeccionados gráficos de barras de cada um dos elementos detectados nas diferentes pinturas estudadas, para uma melhor compreensão das tintas e possíveis misturas de pigmentos utilizadas pelos artistas. Todos os gráficos de barras confeccionados para as pinturas estudadas são apresentados na seção de Apêndices, ao fim do trabalho. As barras de erro apresentadas nos gráficos de barras referem-se ao desvio propagado no cálculo das intensidades apresentadas, a partir dos desvios fornecidos pelo software PyMca.

Os pigmentos presentes nas pinturas foram identificados com base nas cores associadas à presença de elementos-chave nos espectros de raios X em conjunto com as informações fornecidas pelos respectivos gráficos de barras.

4.3.2 Aquisição e Análise de Dados - Fluorescência de Raios X por Reflexão Total

Após o término das medidas por PXRF da pintura “Retrato de Jovem Aristocrata – Um Jovem Noivo da Família Rava”, de Lucas Cranach, o Velho, deu-se início ao processo de restauro da pintura. Durante o processo de restauro da obra, algumas amostras de pigmentos foram coletadas para serem analisadas em laboratório por TXRF.

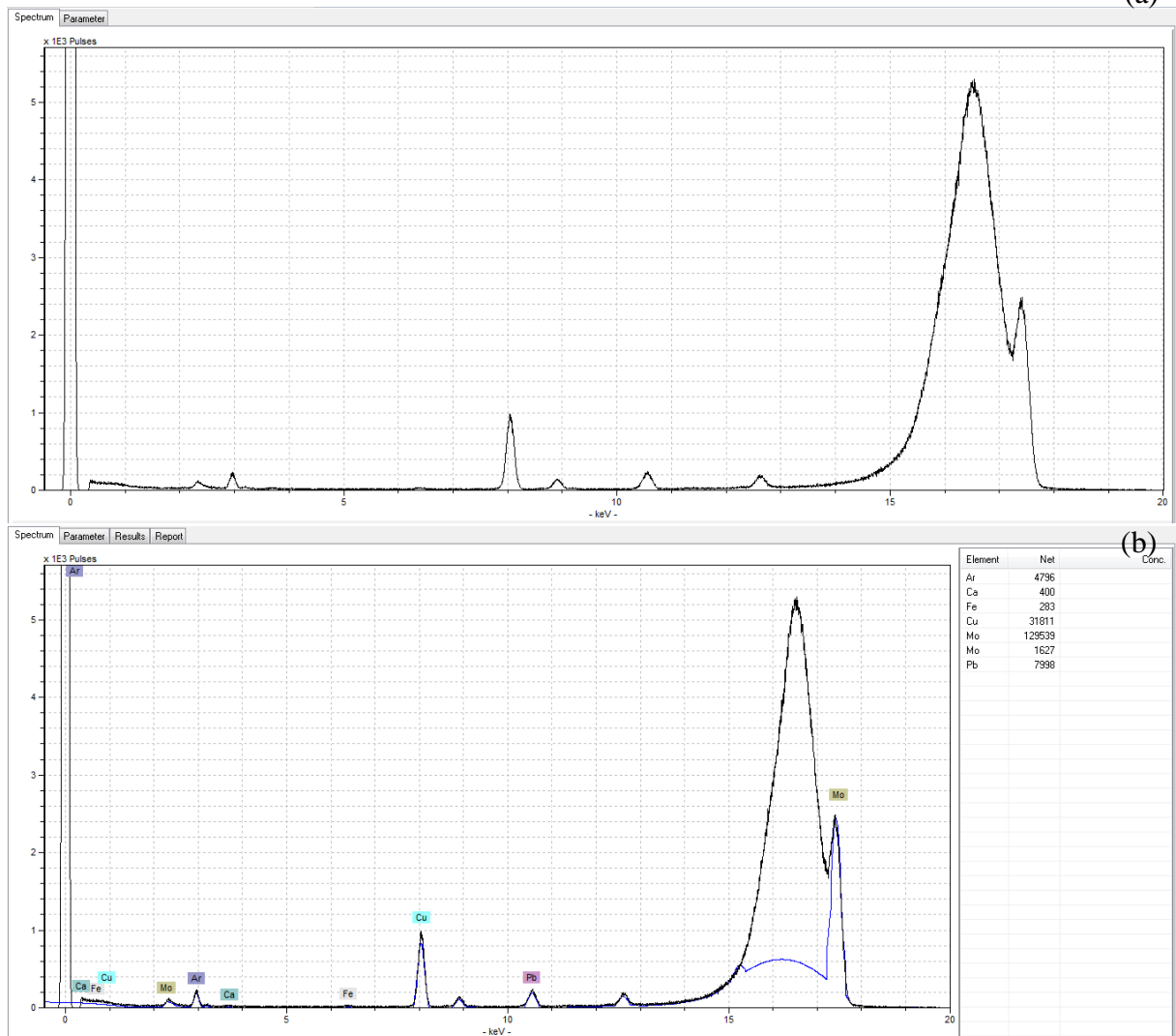
A metodologia utilizada para a coleta de amostras consiste em esfregar um pequeno chumaço de algodão seco sobre a superfície pintada, sem causar danos visíveis. Apenas uma pequena quantidade de dezenas de nanogramas de pigmento é removida da pintura, sendo subsequentemente depositada em um suporte e analisada por TXRF (KLOCKENKÄMPER; VON BOHLEN; MOENS, 2000).

As amostras da pintura “Retrato de Jovem Aristocrata – Um Jovem Noivo da Família Rava”, de Lucas Cranach, o Velho, foram coletadas com o auxílio da restauradora, armazenadas em tubos Eppendorf e levadas ao laboratório. Em laboratório, as amostras foram transferidas para discos de acrílico, apenas esfregando os chumaços de algodão seco sobre os suportes, e na sequência foram submetidas à análise por TXRF, no espectrômetro S2 PICOFOX, da Bruker Corp.

As condições experimentais utilizadas durante a aquisição de dados foram: tensão de 50 kV e corrente elétrica de 600 μ A aplicadas ao tubo de raios X e tempo de aquisição de 300 s. A aquisição e análise de dados foi realizada por meio do software *Spectra*, da Bruker Corp., que acompanha o espectrômetro. A figura 32 ilustra a utilização do software *Spectra* durante a aquisição e análise de um espectro de raios X. Os pigmentos presentes na pintura

foram identificados com base nas cores associadas à presença de elementos-chave nos espectros de raios X.

Figura 32 – Ilustração da (a) aquisição e (b) análise de dados com o software *Spectra*, da Bruker Corp.



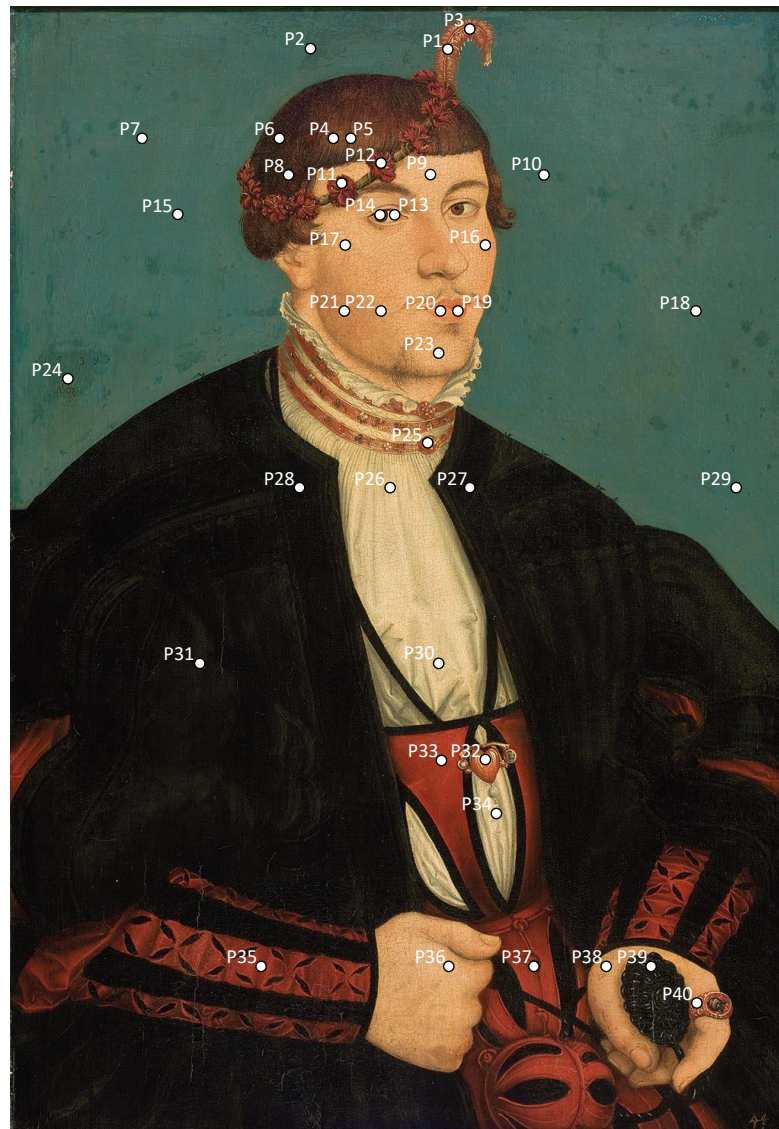
Fonte: o próprio autor

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 RETRATO DE JOVEM ARISTOCRATA – UM JOVEM NOIVO DA FAMÍLIA RAVA, DE LUCAS CRANACH, O VELHO

A figura 33 apresenta a distribuição de regiões analisadas por fluorescência de raios X portátil (PXRF) na pintura “Retrato de Jovem Aristocrata – Um Jovem Noivo da Família Rava”, de Lucas Cranach, o Velho. Foram analisadas um total de 40 regiões, de diferentes cores e tonalidades. Os pontos P7, P18, P27, P30, P32, P33 e P36 também foram analisados em laboratório por fluorescência de raios X por reflexão total (TXRF).

Figura 33 – Distribuição de regiões analisadas por PXRF na pintura “Retrato de Jovem Aristocrata – Um Jovem Noivo da Família Rava”, de Lucas Cranach, o Velho. Os pontos P7, P18, P27, P30, P32, P33 e P36 também foram analisados por TXRF

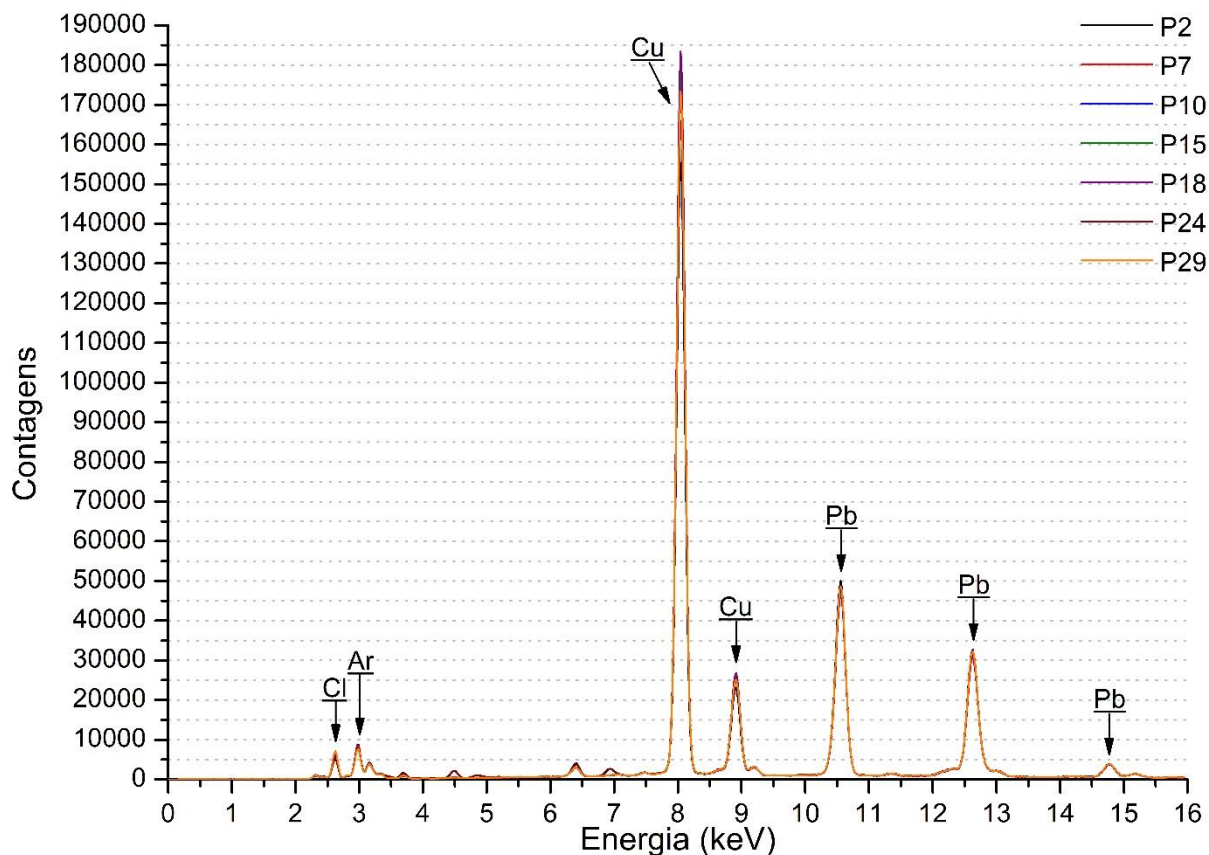


Fonte: adaptado de MASP (2019a)

5.1.1 Fundo Azul

A figura 34 apresenta uma sobreposição dos espectros de PXRF obtidos no fundo azul da pintura. Foram medidos um total de sete pontos: P2, P7, P10, P15, P18, P24 e P29.

Figura 34 – Sobreposição dos espectros de PXRF obtidos nas regiões de fundo azul da pintura



Fonte: o próprio autor

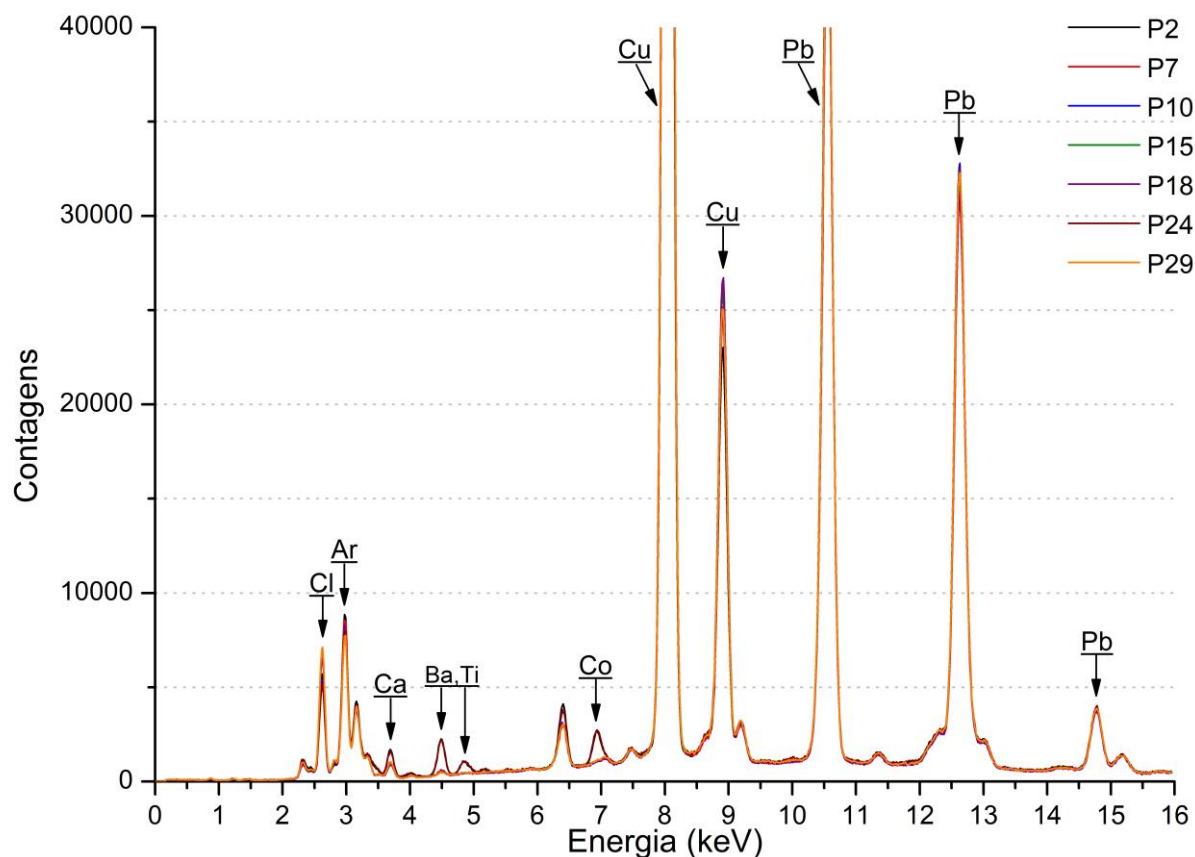
Os espectros de raios X são caracterizados pela presença de picos de Cu, Pb, Ca, Ar e Cl.

O Ar é um gás nobre, presente no ar. Dessa forma, os seus picos característicos são observados em todos os espectros obtidos durante a análise desta e das demais pinturas discutidas neste trabalho, entretanto, não são relevantes para a identificação dos pigmentos presentes nas pinturas estudadas. Desse modo, a presença dos picos característicos do elemento Ar será ignorada durante a análise das demais regiões desta pintura, assim como durante a análise das demais pinturas.

Outro elemento identificado em todos os espectros de raios X é o Cl, que apresenta uma intensidade praticamente constante em todos os espectros. Este comportamento indica que o Cl não é característico de nenhum pigmento específico. Além disso, a presença do elemento Ca pode estar associada com uma camada subjacente e será discutida com mais detalhes na sequência.

Além dos elementos já mencionados, também é possível observar picos de Co, Ba e Ti nos espectros correspondentes aos pontos P2 e P24, como ilustrado na figura 35.

Figura 35 – Destaque da região inferior dos espectros obtidos nas regiões de fundo azul da pintura

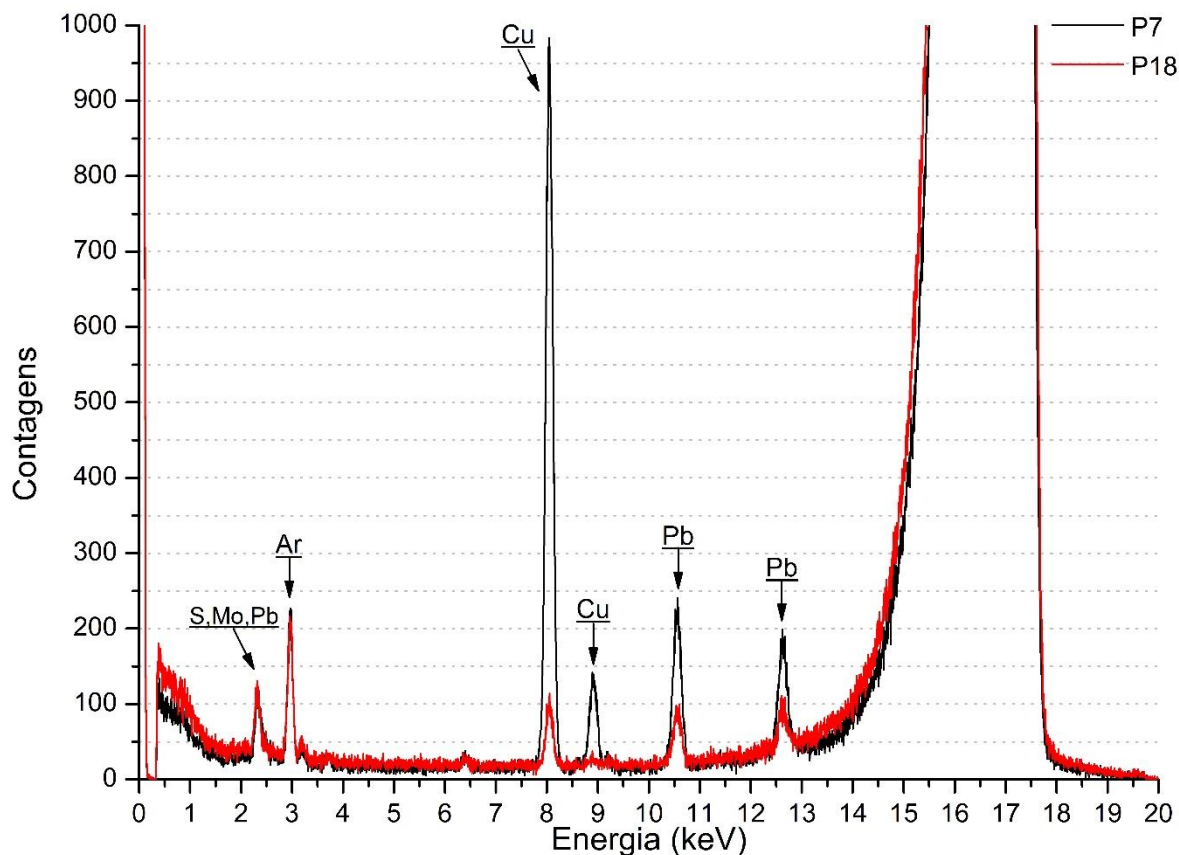


Fonte: o próprio autor

A presença de intensos picos de Cu, associada à coloração observada para a região, indica a utilização do pigmento azurita. Além disso, a presença de pequenos picos dos elementos Co, Ba e Ti nos pontos P2 e P24, indicando a possível utilização de azul de cobalto, branco de bário e branco de titânio, sugere que estas regiões sofreram intervenções no passado, uma vez que pigmentos brancos à base de Ti só estiveram disponíveis para os artistas a partir do fim da década de 1910. É possível que essas intervenções tenham sido realizadas utilizando-se pequenas quantidades desses pigmentos, ou talvez, utilizando-se do pigmento azurita com uma pequena adição de azul de cobalto, branco de bário e branco de titânio.

Ademais, a figura 36 apresenta uma sobreposição dos espectros de TXRF obtidos a partir de amostras coletadas em regiões localizadas no fundo azul da pintura. Foram analisadas as regiões correspondentes a dois pontos: P7 e P18.

Figura 36 – Sobreposição dos espectros de TXRF obtidos a partir de amostras coletadas em regiões localizadas no fundo azul da pintura



Fonte: o próprio autor

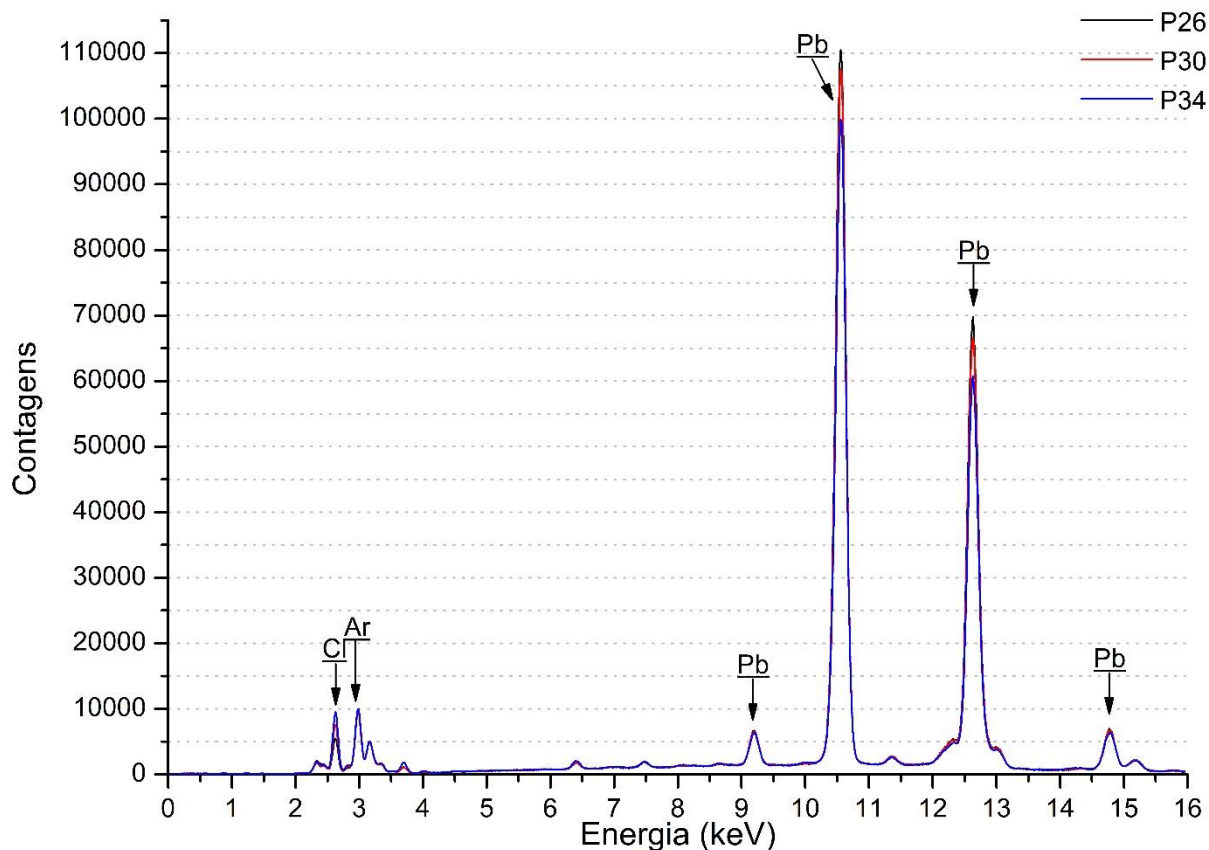
Assim como já observado nos espectros de PXRF, a região azul de fundo da pintura é caracterizada pela presença do elemento Cu. A detecção de Cu nos espectros de TXRF fornecem ainda mais subsídios para a hipótese de que o artista se utilizou do pigmento azurita para a execução desta região.

Outra questão a se destacar é a não detecção de Cl nos espectros de TXRF apresentados na figura 36. Como já relatado anteriormente, as amostras para a análise de TXRF foram coletadas após a remoção do verniz antigo, enquanto que as medidas de PXRF foram realizadas ainda com a presença deste verniz. Dessa forma, a não detecção de Cl nesta segunda análise sugere que este elemento era parte constituinte apenas do verniz presente sobre a pintura. Esta hipótese está de acordo com os resultados obtidos por PXRF, onde o Cl foi identificado com intensidade aproximadamente constante em todas as regiões analisadas (vide Apêndice A), uma vez que é possível admitir que o verniz estava uniformemente distribuído sobre a pintura.

5.1.2 Camisa Branca

A figura 37 apresenta uma sobreposição dos espectros de PXRf obtidos na camisa branca do jovem Herr Rava. Foram medidos um total de três pontos: P26, P30 e P34.

Figura 37 – Sobreposição dos espectros de PXRf obtidos na camisa branca do jovem Herr Rava



Fonte: o próprio autor

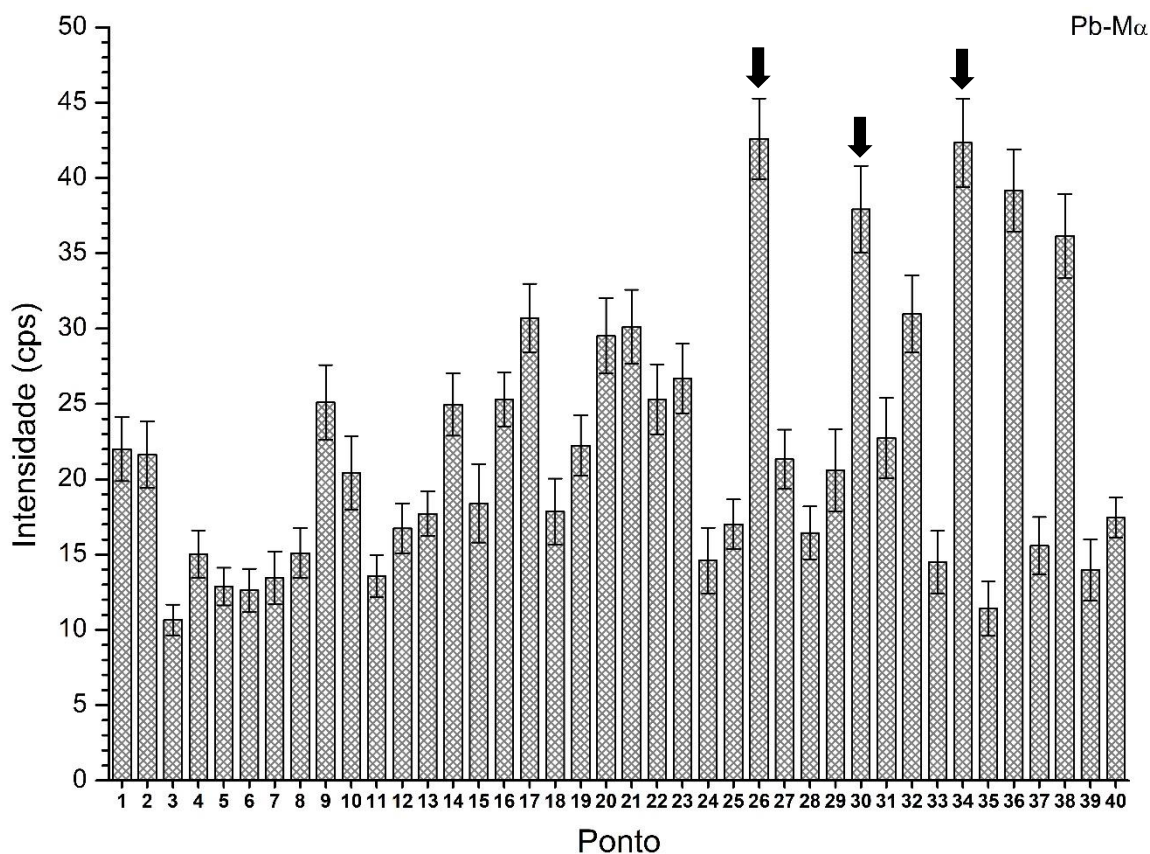
Os espectros de raios X são caracterizados pela presença de picos de Pb, Ar e Cl.

De fato, o elemento Pb foi identificado em todos os espectros de raios X obtidos durante a análise desta pintura (vide Apêndice A). Este comportamento indica que o pigmento branco de chumbo pode estar presente em uma camada subjacente da pintura. Assim, é possível sugerir que a pintura foi realizada sobre uma camada preparatória à base de branco de chumbo.

Os intensos picos de Pb presentes nos espectros dos pontos P26, P30 e P34, associados à coloração observada para a região, indicam a utilização do pigmento branco de chumbo também na camada pictórica.

Além dos espectros obtidos na região, outra evidência importante que corrobora com esta hipótese é apresentada no gráfico de barras das intensidades da linha M do elemento Pb (figura 38), onde é possível observar uma maior intensidade para o Pb exatamente nos pontos medidos sobre a camisa branca do jovem Herr Rava, evidenciando uma maior quantidade de Pb na camada superior da pintura, isto é, na camada pictórica, uma vez que os raios X característicos da linha M do elemento Pb provenientes de camadas subjacentes, devido sua baixa energia, são altamente absorvidos pelas camadas pictóricas acima da camada de preparação. As demais regiões que apresentam uma grande intensidade para a linha M do elemento Pb, como, por exemplo, as regiões correspondentes aos pontos P9, P16, P17, P21, P22, P23, P36 e P38, serão discutidas durante a análise da carnação do jovem Herr Rava.

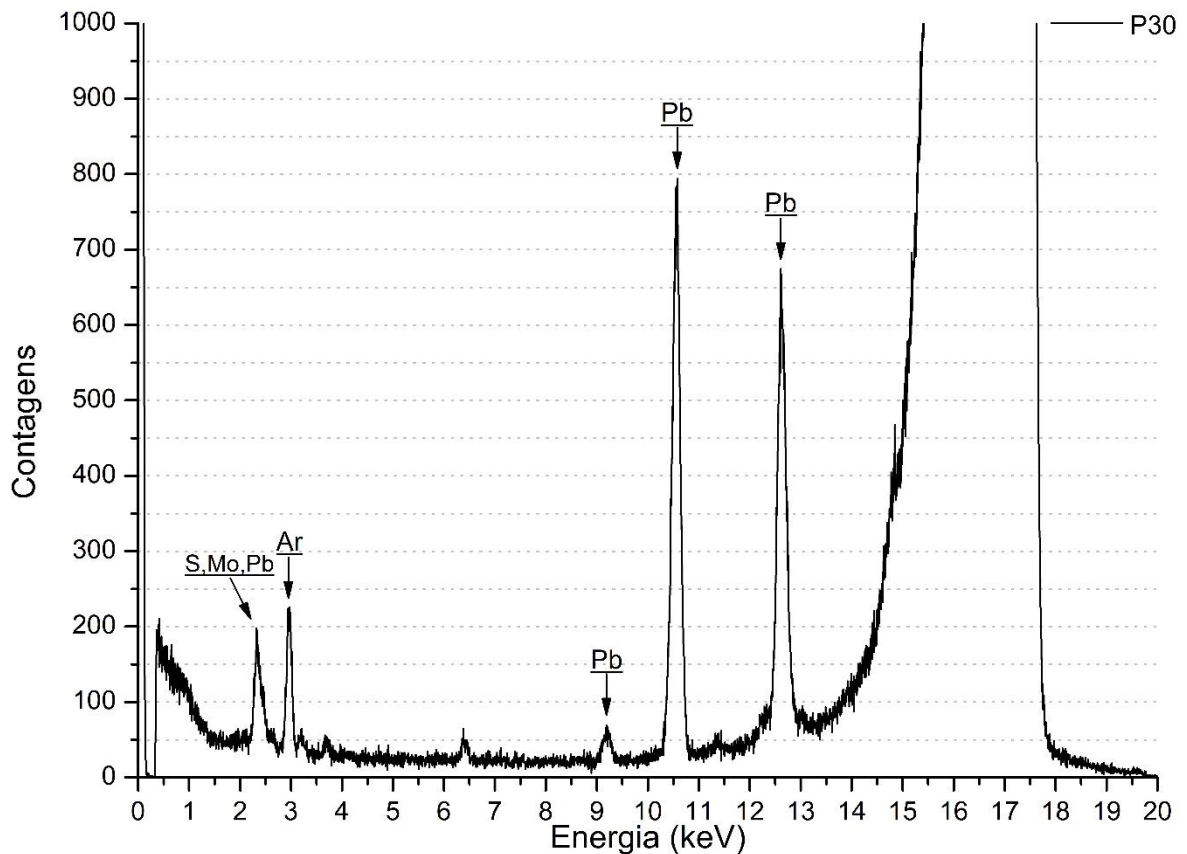
Figura 38 – Gráficos de barras das intensidades (em cps – contagens por segundo) da linha M do elemento Pb. As barras de erro referem-se ao desvio propagado no cálculo da intensidade, a partir dos resultados fornecidos pelo software PyMca. Destaque para as regiões correspondentes à camisa branca do jovem Herr Rava



Fonte: o próprio autor

Ademais, a figura 39 apresenta o espectro de TXRF obtido a partir de uma amostra coletada na camisa branca do jovem Herr Rava. A região analisada correspondente ao ponto P30.

Figura 39 – Espectro de TXRF obtido a partir de uma amostra coletada na camisa branca do jovem Herr Rava



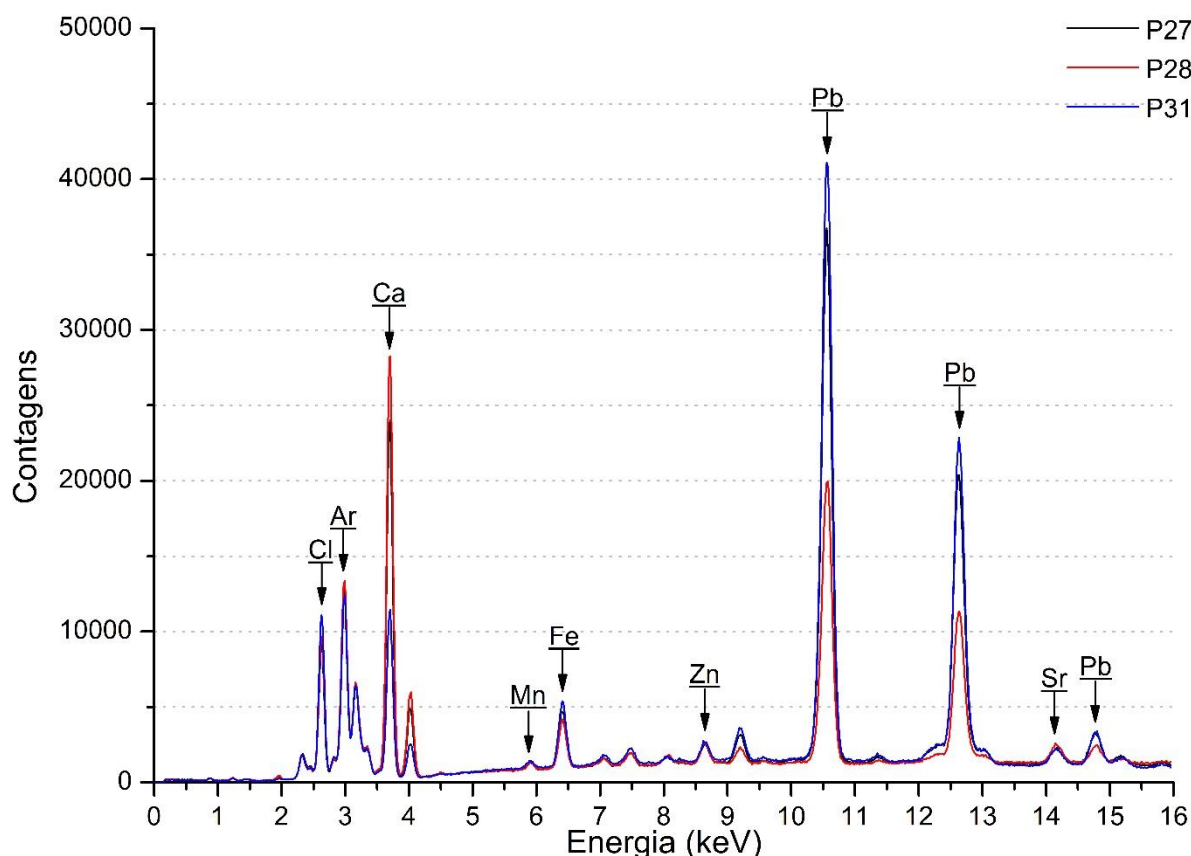
Fonte: o próprio autor

Assim como já observado nos espectros de PXRF, o espectro de TXRF também é caracterizado pela presença de intensos picos de Pb. Uma vez que a amostra foi coletada diretamente sobre a camada pictórica, os resultados obtidos por TXRF confirmam a hipótese anteriormente levantada de que o artista se utilizou do pigmento branco de chumbo para a execução da camisa branca do jovem noivo.

5.1.3 Gibão Preto

A figura 40 apresenta uma sobreposição dos espectros de PXRF obtidos no gibão preto usado pelo jovem Herr Rava. Foram medidos um total de três pontos: P27, P28 e P31.

Figura 40 – Sobreposição dos espectros de PXRF obtidos no gibão preto usado pelo jovem Herr Rava



Fonte: o próprio autor

Os espectros de raios X são caracterizados pela presença de picos de Pb, Ca, Fe, Zn, Mn, Sr, Ar e Cl.

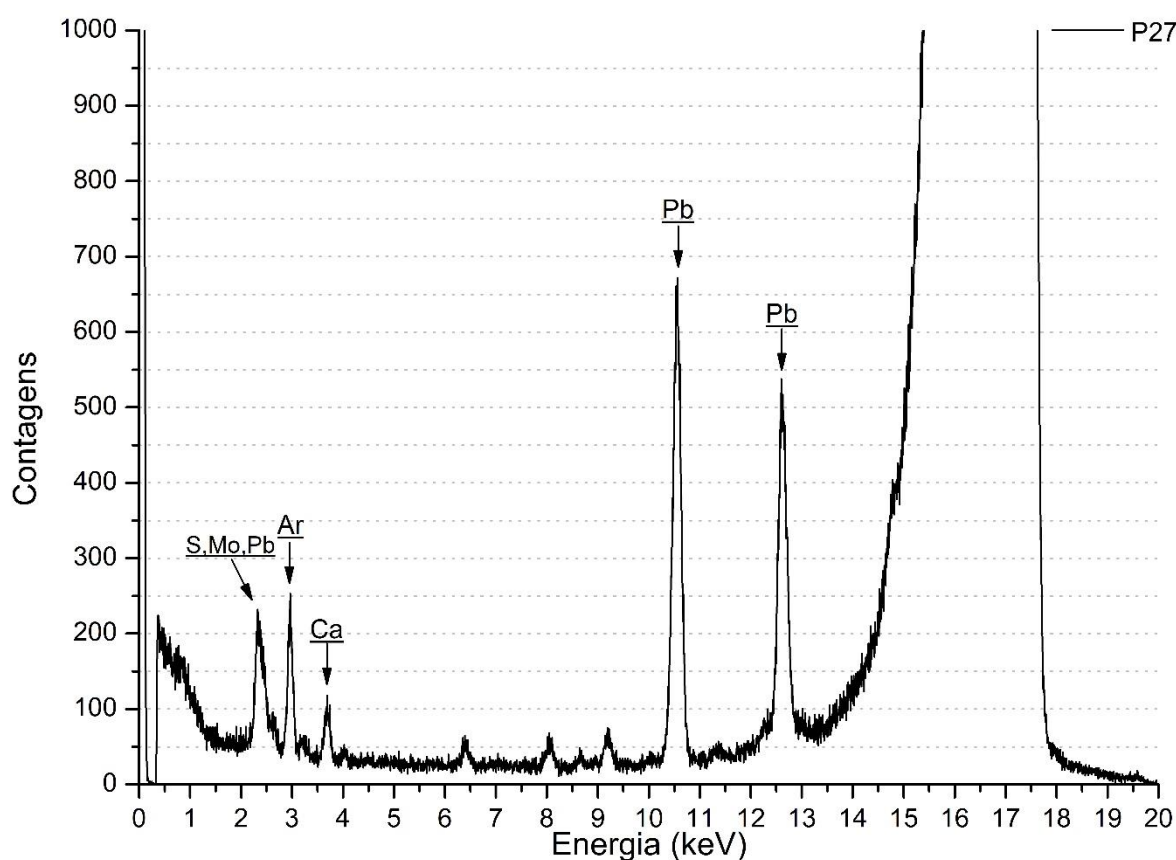
A presença de intensos picos de Ca, associada à coloração observada na região, indica o uso de preto de osso. Além disso, o comportamento observado para o Sr, similar ao comportamento observado para o Ca, sugere que este elemento não é característico de nenhum pigmento, sendo possivelmente um constituinte do pigmento preto de osso. De fato, os elementos Ca e Sr pertencem à mesma família química, o que significa que ambos possuem características químicas semelhantes, assim, é possível assumir que a presença de Sr é devido

a substituição química de átomos de Ca por átomos de Sr no pigmento sob estudo. A detecção de Zn pode ser associada ao uso do aditivo sulfato de zinco, historicamente conhecido como *white vitriol*. Por fim, a detecção simultânea de Fe e Mn pode indicar que um pigmento ocre foi também utilizado na região.

De fato, o elemento Ca, embora em alguns pontos com baixa intensidade, foi identificado em todos os espectros de raios X obtidos durante a análise desta pintura, vide Apêndice A. Este comportamento indica que o Ca pode estar presente também em uma camada subjacente da pintura, dessa forma é possível sugerir que a pintura foi realizada sobre uma camada preparatória de um substrato à base de Ca, provavelmente carbonato de cálcio e/ou sulfato de cálcio.

Ademais, a figura 41 apresenta o espectro de TXRF obtido a partir de uma amostra coletada no gibão preto usado pelo jovem Herr Rava. A região analisada correspondente ao ponto P27.

Figura 41 – Espectro de TXRF obtido a partir de uma amostra coletada no gibão preto usado pelo jovem Herr Rava



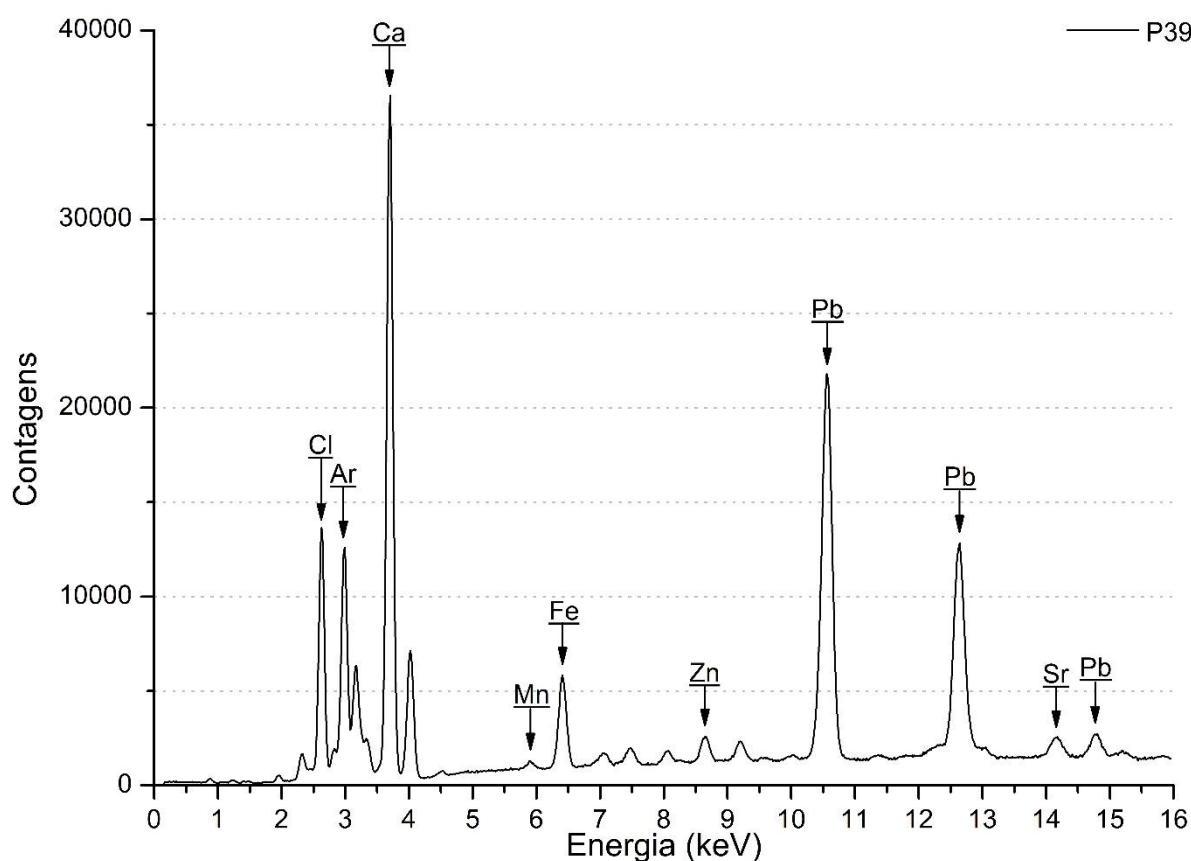
Fonte: o próprio autor

Assim como já observado nos espectros de PXRF, o elemento Ca também está presente no espectro de TXRF. Uma vez que a amostra foi coletada diretamente sobre o pigmento presente na camada pictórica, este resultado é mais um indício que o artista se utilizou do pigmento preto de osso para a execução do gibão preto.

5.1.4 Punho da Espada

A figura 42 apresenta o espectro de PXRF do punho da espada segurada pelo jovem Herr Rava. Foi medido apenas um ponto nesta região: P39.

Figura 42 – Espectro de PXRF do punho da espada segurada pelo jovem Herr Rava



Fonte: o próprio autor

O espectro de raios X é caracterizado pela presença de picos de Ca, Pb, Fe, Zn, Mn, Sr, Ar e Cl.

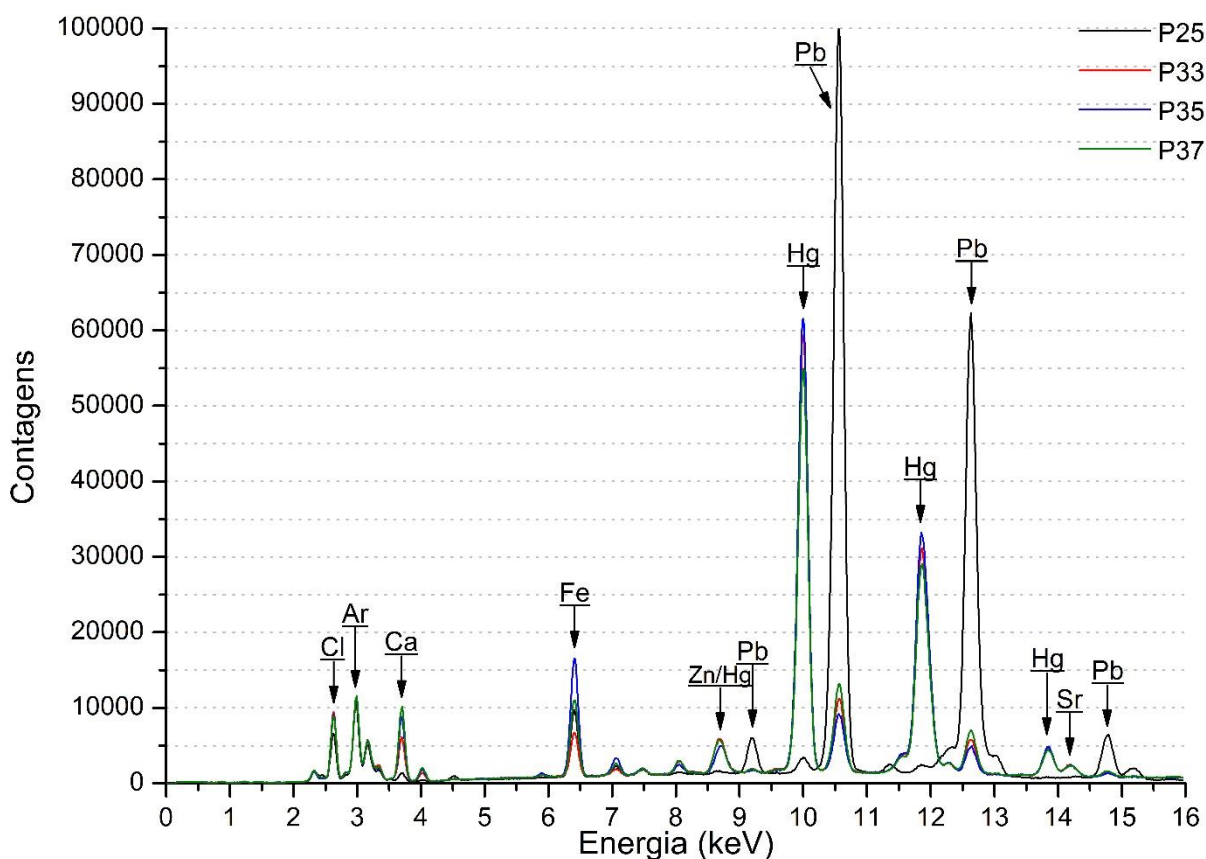
Assim como na análise do gibão preto, a presença de intensos picos de Ca indica o uso de preto de osso. Novamente, o comportamento observado para o Sr sugere que este elemento é um dos constituintes do pigmento preto de osso, como já discutido

anteriormente. Mais uma vez, a detecção de Zn é associada ao uso de sulfato de zinco, historicamente conhecido como *white vitriol*, e a detecção simultânea de Fe e Mn sugere o uso de um pigmento ocre na região.

5.1.5 Detalhes Vermelhos da Vestimenta

A figura 43 apresenta uma sobreposição dos espectros de PXRf obtidos nos detalhes vermelhos da vestimenta do jovem Herr Rava. Foram medidos um total de quatro pontos, sendo um ponto nos detalhes vermelhos no colarinho da camisa branca: P25; e três pontos nos detalhes vermelhos presentes no gibão: P33, P35 e P37.

Figura 43 – Sobreposição dos espectros de PXRf obtidos nos detalhes vermelhos da vestimenta do jovem Herr Rava



Fonte: o próprio autor

Os espectros de raios X são caracterizados pela presença de picos de Hg, Pb, Ca, Fe, Zn, Sr, Ar e Cl.

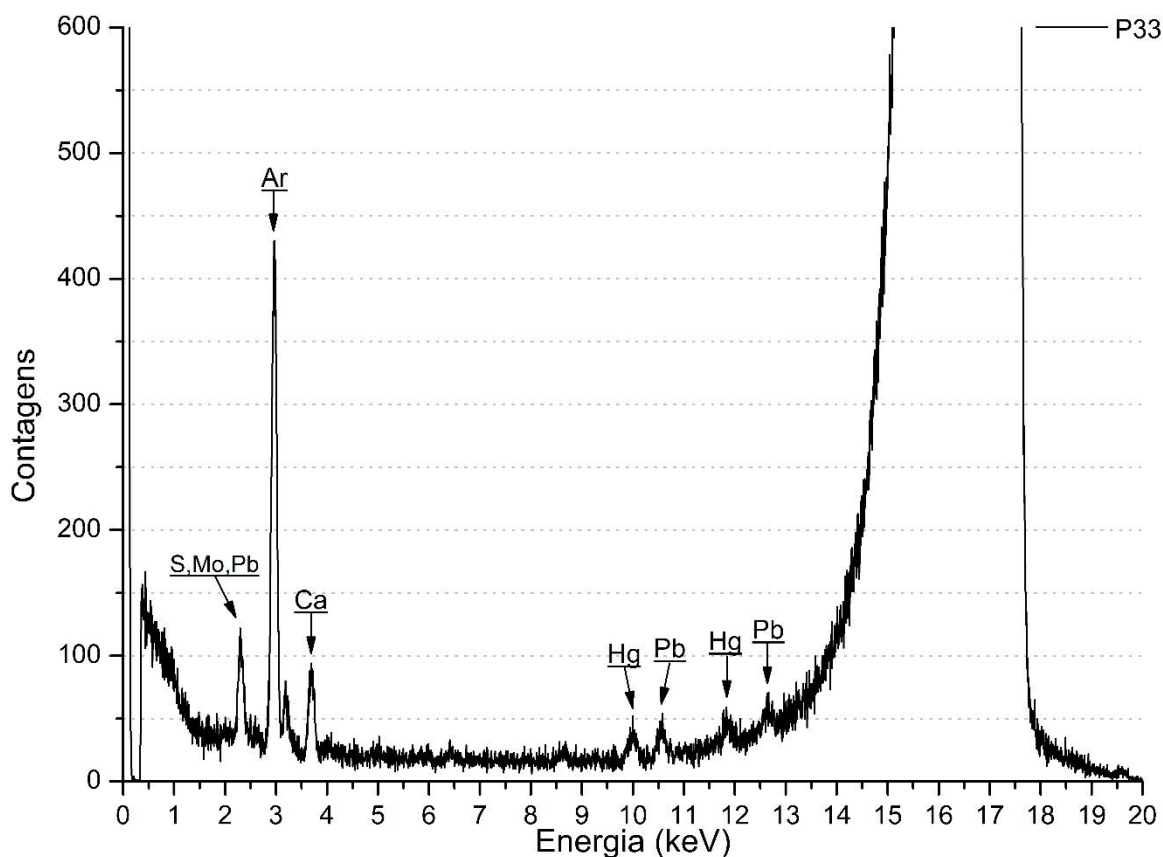
A presença de picos de Hg nos quatro espectros de raios X, mais intensos nos espectros obtidos nos detalhes vermelhos sobre o gibão, associada à coloração observada para as regiões, indica o uso do pigmento vermelhão. Além disso, o comportamento observado para os picos de Fe sugere o uso também de um pigmento ocre, possivelmente ocre vermelho, em conjunto com o vermelhão.

A detecção simultânea de Ca, Zn e Sr nos espectros obtidos nas regiões vermelhas sobre o gibão indica que o artista combinou os pigmentos vermelhos com o pigmento preto, já identificado no gibão preto e no punho da espada, a fim de se obter uma tonalidade mais escura nesta região.

O pico de Pb no espectro referente ao ponto P25 apresenta uma grande intensidade em comparação com os demais espectros, este fato é devido a região vermelha analisada estar sobre a camisa branca do jovem Herr Rava, que como já foi discutido anteriormente, foi pintada com branco de chumbo.

Ademais, a figura 44 apresenta o espectro de TXRF obtido a partir de uma amostra coletada nos detalhes vermelhos da vestimenta do jovem Herr Rava. A região analisada correspondente ao ponto P33.

Figura 44 – Espectro de TXRF obtido a partir de uma amostra coletada nos detalhes vermelhos da vestimenta do jovem Herr Rava



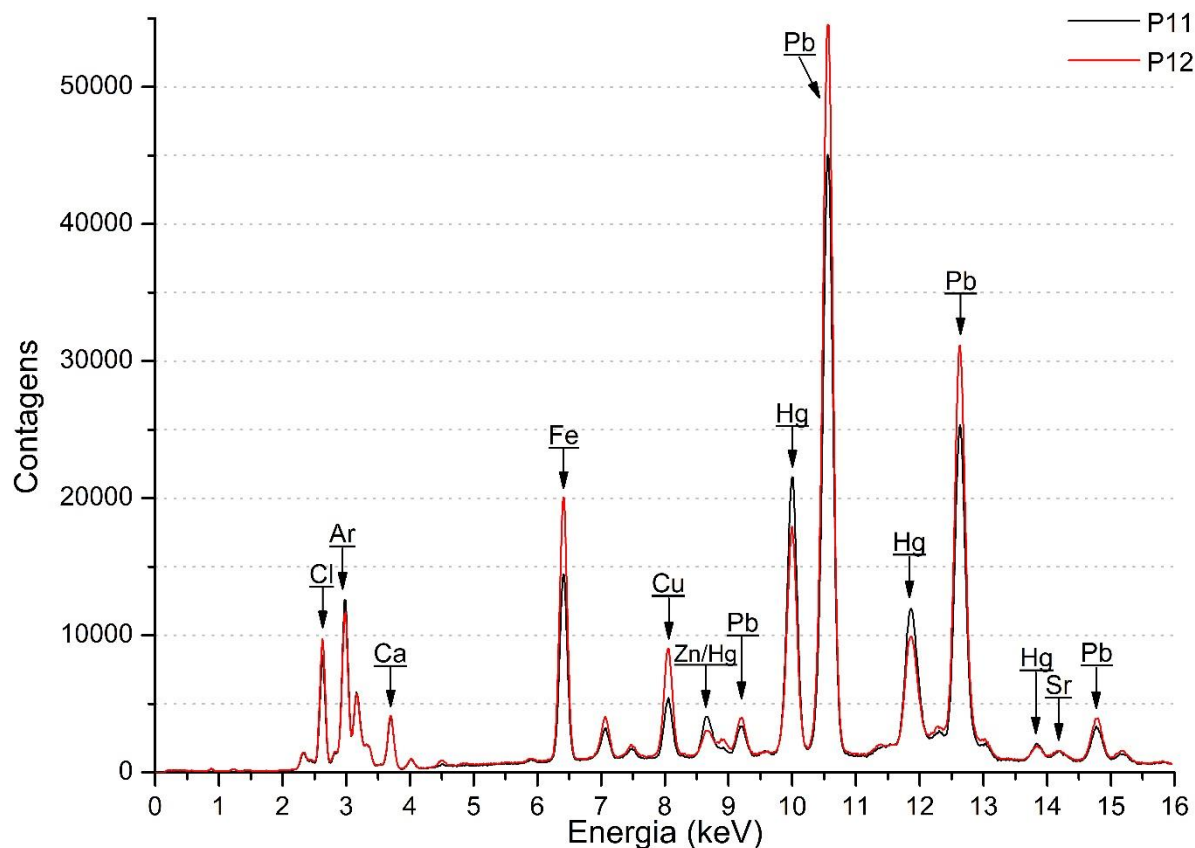
Fonte: o próprio autor

Assim como já observado nos espectros de PXRF, a região vermelha sobre o gibão usado pelo jovem Herr Rava é caracterizada por picos de Hg e Ca, sendo assim mais um indício do uso dos pigmentos vermelhão e preto de osso nesta região, assim como já havia sido discutido a partir dos resultados obtidos a partir dos espectros de PXRF.

5.1.6 Coroa de Flores Trançada

A figura 45 apresenta uma sobreposição dos espectros de PXRF obtidos na coroa de flores trançada sobre a cabeça do jovem Herr Rava. Foram medidos um total de dois pontos sobre duas diferentes flores: P11 e P12.

Figura 45 – Sobreposição dos espectros de PXRf obtidos na coroa de flores trançada sobre a cabeça do jovem Herr Rava



Fonte: o próprio autor

Os espectros de raios X são caracterizados pela presença de picos de Hg, Pb, Ca, Fe, Zn, Sr, Ar e Cl.

Mais uma vez, a presença de picos de Hg nos espectros de raios X, associada à coloração observada para a região sob análise, indica o uso de vermelhão. Além disso, é possível observar picos intensos de Fe, o que indica, novamente, o uso também de um pigmento ocre em conjunto com o vermelhão, possivelmente ocre vermelho.

Assim como o observado durante a análise das regiões vermelhas da vestimenta do jovem Herr Rava, é possível observar a presença simultânea de Ca, Zn e Sr nos espectros obtidos sobre as flores da coroa, indicando que o artista utilizou novamente a combinação dos pigmentos vermelhos com o pigmento preto para se obter uma tonalidade mais escura para a execução das flores.

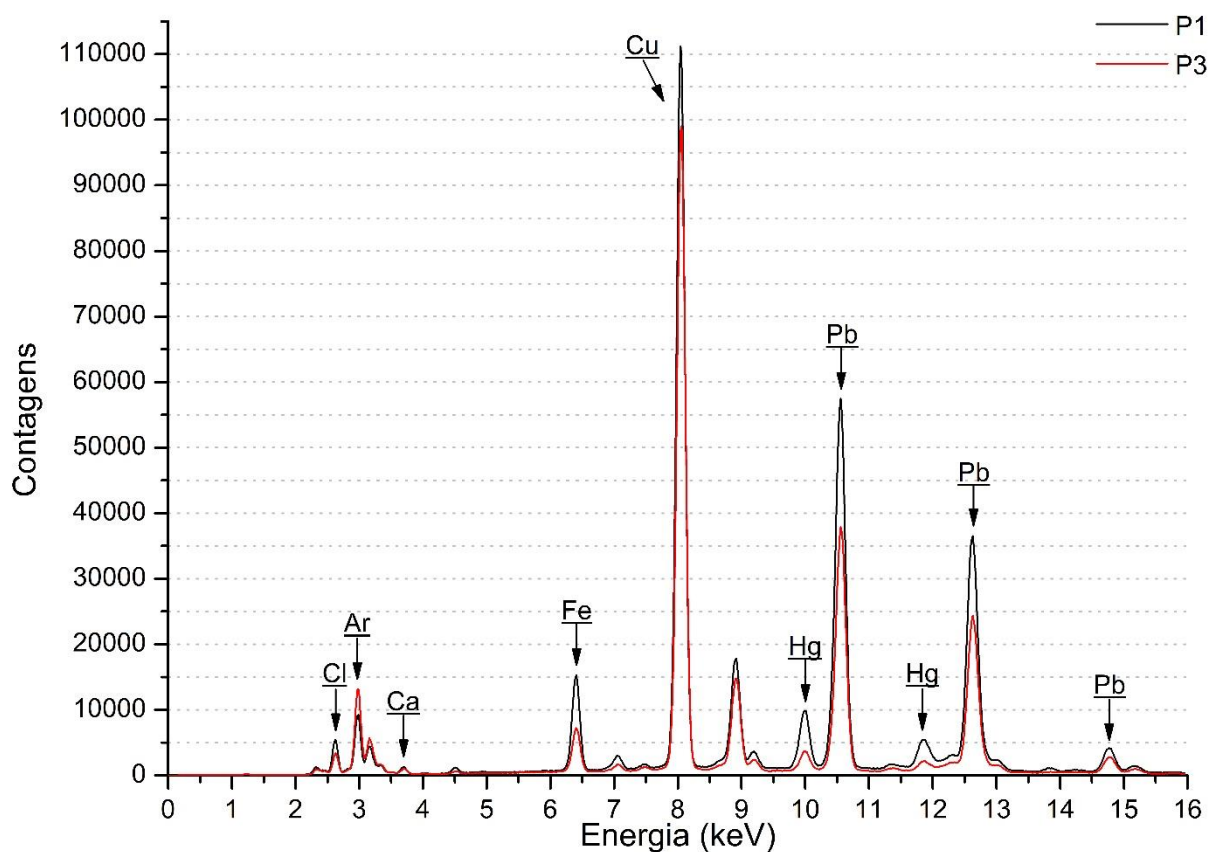
A presença de Cu nos espectros de raios X pode indicar que além dos pigmentos já mencionados, o artista também utilizou, provavelmente, o pigmento azurita, já

identificado nas regiões azuis do fundo da pintura, a fim de se obter uma tonalidade diferenciada para as flores.

5.1.7 Pena na Coroa de Flores

A figura 46 apresenta uma sobreposição dos espectros de PXRf obtidos na pena presente na coroa de flores trançada sobre a cabeça do jovem Herr Rava. Foram medidos um total de dois pontos: P1 e P3.

Figura 46 – Sobreposição dos espectros de PXRf obtidos na pena presente na coroa de flores trançada sobre a cabeça do jovem Herr Rava



Fonte: o próprio autor

Os espectros de raios X são caracterizados pela presença de picos de Hg, Pb, Fe, Ar e Cl.

A presença de picos de Hg e Fe, associada à coloração observada para a região, indica o uso do pigmento vermelhão e de um pigmento ocre, possivelmente ocre

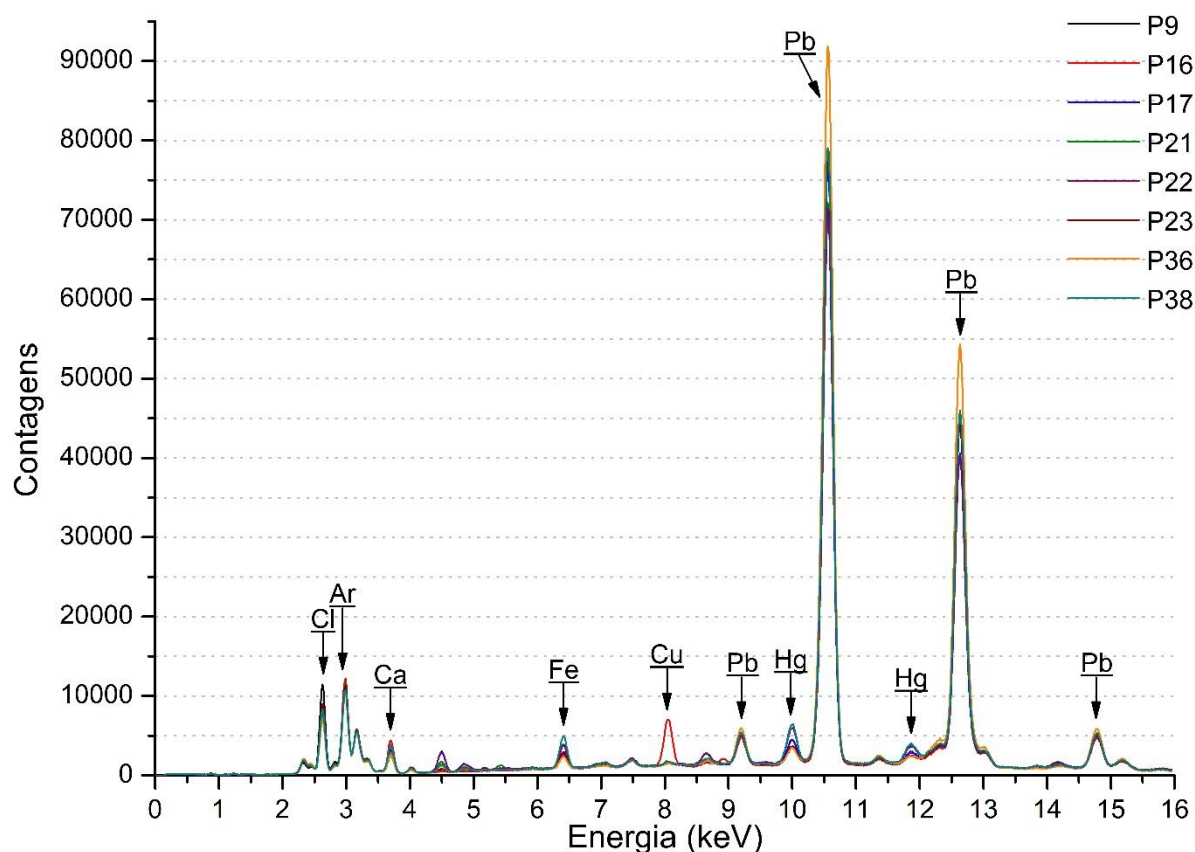
vermelho, para a execução da pena presente na coroa de flores sobre a cabeça do jovem Herr Rava.

A detecção de Cu nos espectros de raios X é, provavelmente, devido ao fato de a pena sob análise estar localizada sobre a região azul de fundo da pintura. É plausível assumir que o artista executou a pintura da pena após a região já ter sido pintada de azul previamente.

5.1.8 Carnação

A figura 47 apresenta uma sobreposição dos espectros de PXRF obtidos na carnação do jovem Herr Rava. Foram medidos um total de oito pontos: P9, P16, P17, P21, P22, P23, P36 e P38.

Figura 47 – Sobreposição dos espectros de PXRF obtidos na carnação do jovem Herr Rava

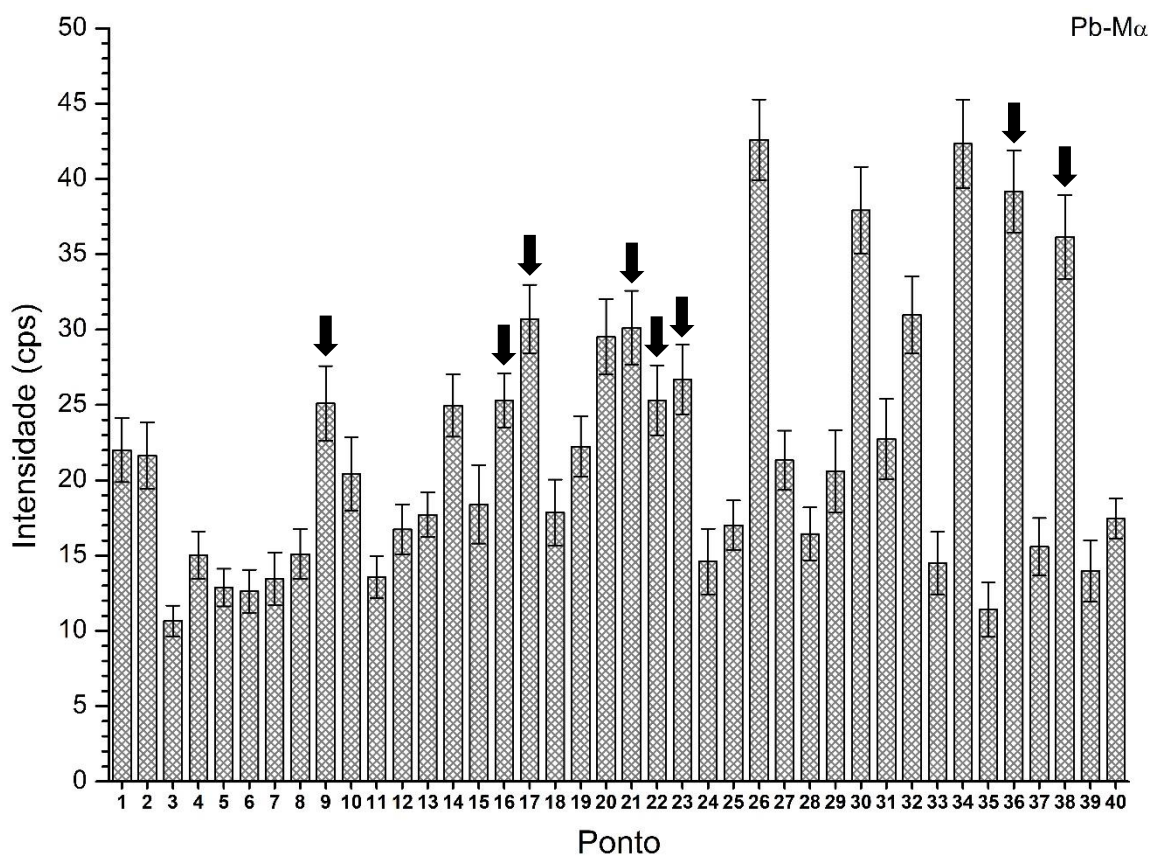


Fonte: o próprio autor

Os espectros de raios X são caracterizados pela presença de picos de Pb, Hg, Fe, Ca, Ar e Cl.

A presença de picos de Hg e Fe, associada à um aumento na intensidade observada para o elemento Pb nos tons de pele do jovem Herr Rava, como ilustrado na figura 48, indica que o artista se utilizou de uma combinação dos pigmentos vermelhão, branco de chumbo e um ocre, possivelmente ocre vermelho, para a representação da carnção do jovem noivo. A detecção de Cu no espectro correspondente ao ponto 16 pode estar associada com a proximidade da região analisada com o fundo azul da pintura.

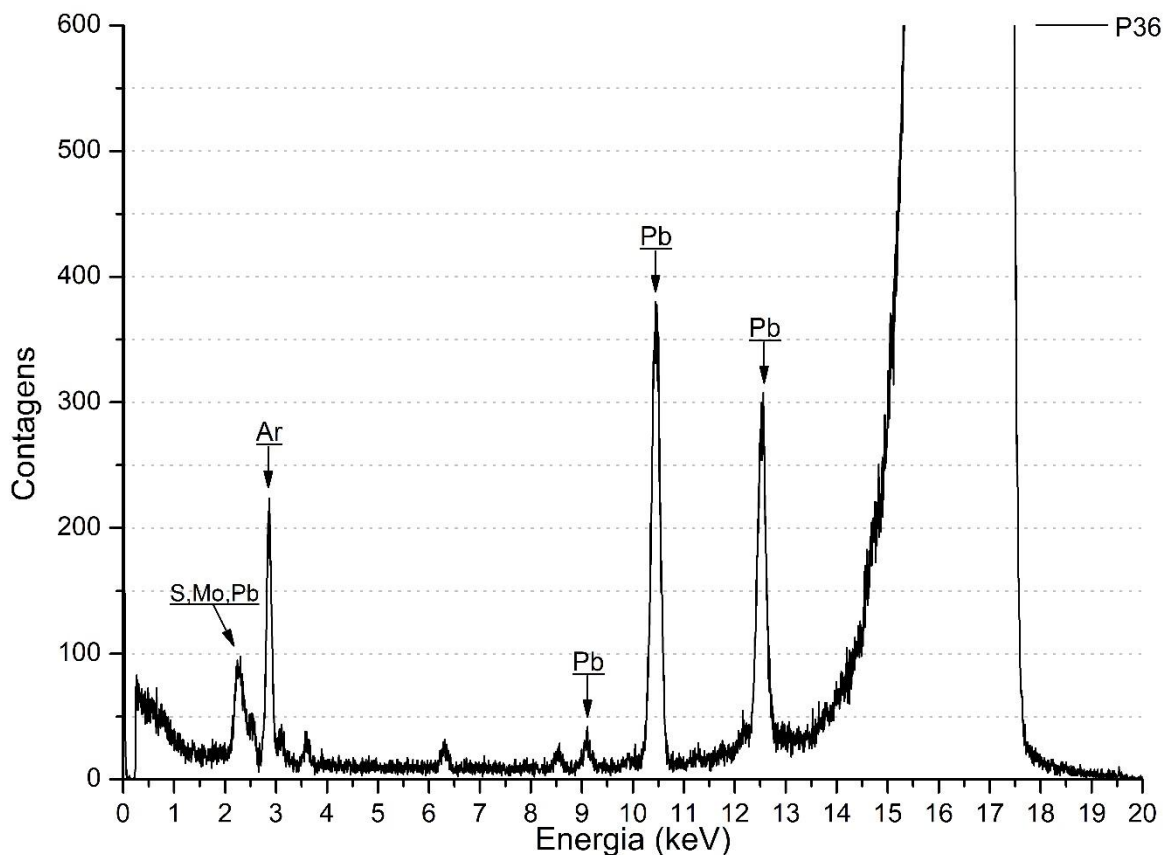
Figura 48 – Gráficos de barras das intensidades da linha M do elemento Pb. As barras de erro referem-se ao desvio propagado no cálculo da intensidade, a partir dos resultados fornecidos pelo software PyMca. Destaque para as regiões correspondentes aos tons de pele do jovem Herr Rava



Fonte: o próprio autor

Ademais, a figura 49 apresenta o espectro de TXRF obtido a partir de uma amostra coletada na carnção do jovem Herr Rava. A região analisada correspondente ao ponto P36.

Figura 49 – Espectro de TXRF obtido a partir de uma amostra coletada na carnação do jovem Herr Rava



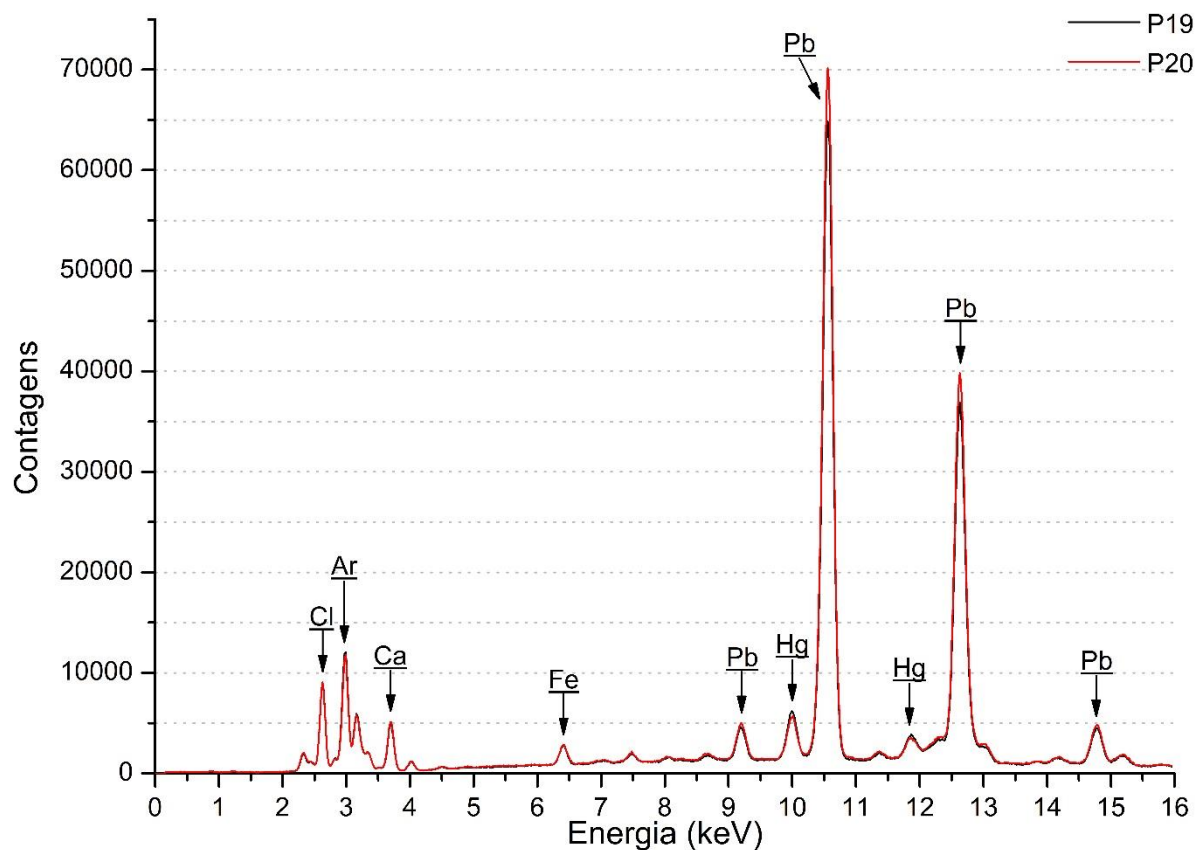
Fonte: o próprio autor

O espectro de TXRF obtido a partir da amostra coletada na carnação do jovem Herr Rava é caracterizado pela presença de picos de Pb, também identificado nos espectros de PXRF. A principal diferença está relacionada à não identificação do elemento Hg, característico do pigmento vermelhão, e um dos pigmentos identificados a partir dos espectros de PXRF. A detecção apenas de Pb talvez possa ser explicada pelo fato de o pigmento branco de chumbo estar em maior proporção do que os demais pigmentos identificados pelos espectros de PXRF, uma vez que o jovem Herr Rava apresenta tons de pele muito claros. Apesar da não identificação de Hg e Fe no espectro de TXRF, os resultados obtidos por PXRF, em oito regiões diferentes, foram suficientes para caracterizar as regiões de carnação do jovem Herr Rava.

5.1.9 Lábios

A figura 50 apresenta uma sobreposição dos espectros de PXRF obtidos nos lábios do jovem Herr Rava. Foram medidos um total de dois pontos: P19 e P20.

Figura 50 – Sobreposição dos espectros de PXRF obtidos nos lábios do jovem Herr Rava



Fonte: o próprio autor

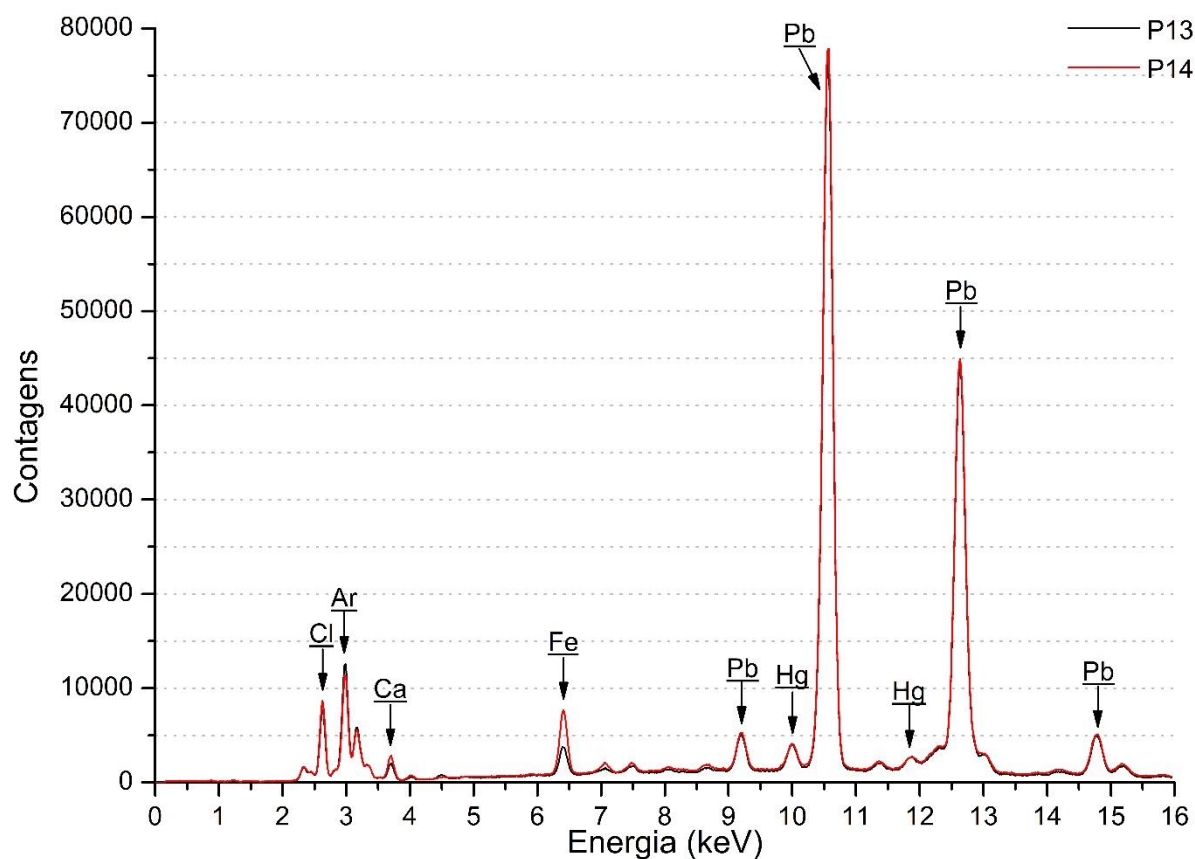
Os espectros de raios X são caracterizados pela presença de picos de Pb, Hg, Fe, Ca, Ar e Cl.

Os espectros obtidos nos lábios são semelhantes aos espectros obtidos nos tons de pele do jovem Herr Rava, dessa forma, é possível indicar que o artista também se utilizou do pigmento vermelhão e de um pigmento ocre, possivelmente ocre vermelho, para a execução dos lábios do jovem noivo. A principal diferença diz respeito à intensidade do elemento Pb, menos intenso nos lábios (vide figuras 50 e 47). É possível sugerir que o artista, apesar de ter usado os mesmos pigmentos, tenha usado diferentes proporções nas diferentes regiões estudadas.

5.1.10 Olhos

A figura 51 apresenta uma sobreposição dos espectros de PXRF obtidos nos olhos do jovem Herr Rava. Foram medidos um total de dois pontos: P13 e P14.

Figura 51 – Sobreposição dos espectros de PXRF obtidos nos olhos do jovem Herr Rava



Fonte: o próprio autor

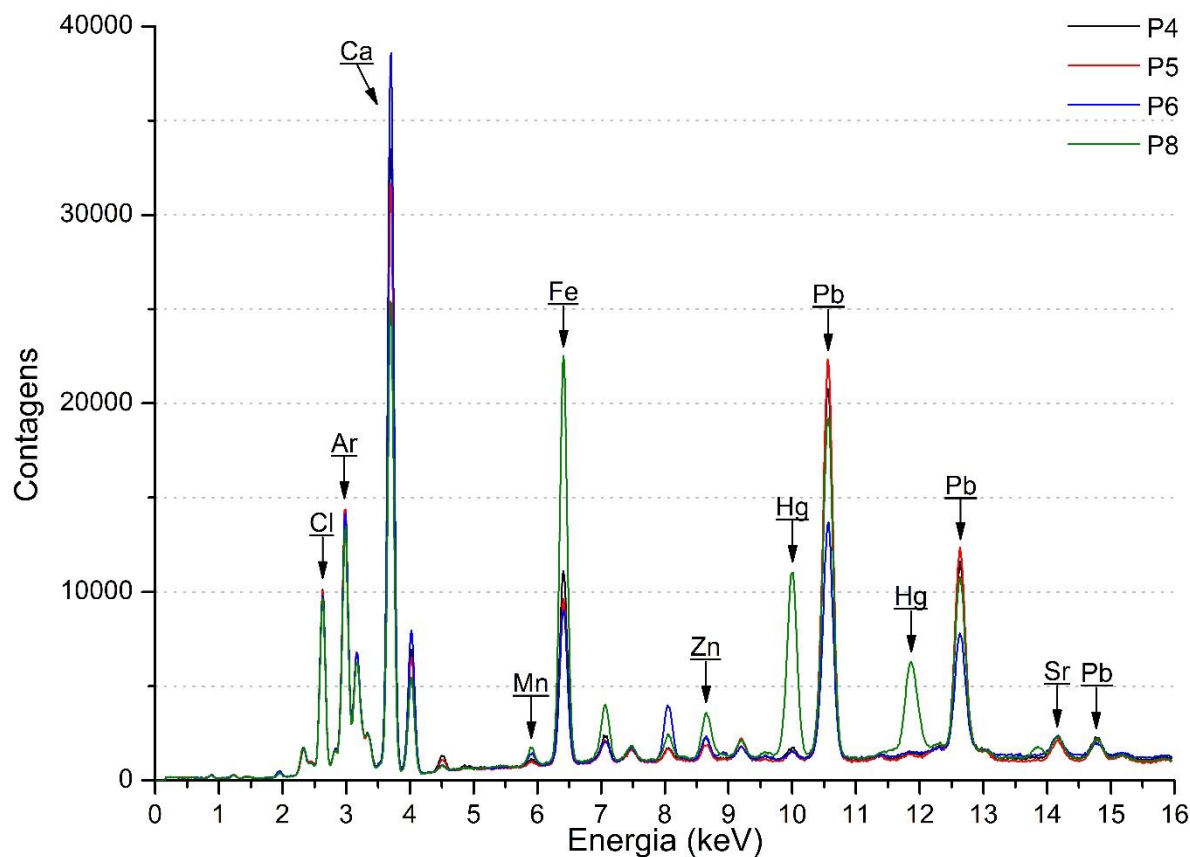
Os espectros de raios X são caracterizados pela presença de picos de Pb, Hg, Fe, Ca, Ar e Cl.

Os espectros obtidos nos olhos são semelhantes aos espectros obtidos nos tons de pele do jovem Herr Rava. Este resultado é, provavelmente, devido a região dos olhos ser circundada por regiões de pele. A principal diferença diz respeito à intensidade de Fe, observada para o ponto P14. Nesta região, em particular, é possível observar um incremento na intensidade de Fe em relação aos demais pontos analisados nos tons de pele do jovem noivo, ou mesmo ao ponto P13, obtido na região da esclera do olho. O ponto P14 foi medido sobre a íris do jovem noivo, que apresenta uma coloração marrom. Confrontando as informações fornecidas pelo espectro de raios X com a coloração do olho do jovem noivo, é possível indicar que a íris do jovem noivo foi pintada com um pigmento ocre, possivelmente ocre marrom.

5.1.11 Cabelo

A figura 52 apresenta uma sobreposição dos espectros de PXRF obtidos no cabelo do jovem Herr Rava. Foram medidos um total de quatro pontos: P4, P5, P6 e P8.

Figura 52 – Sobreposição dos espectros de PXRF obtidos no cabelo do jovem Herr Rava



Fonte: o próprio autor

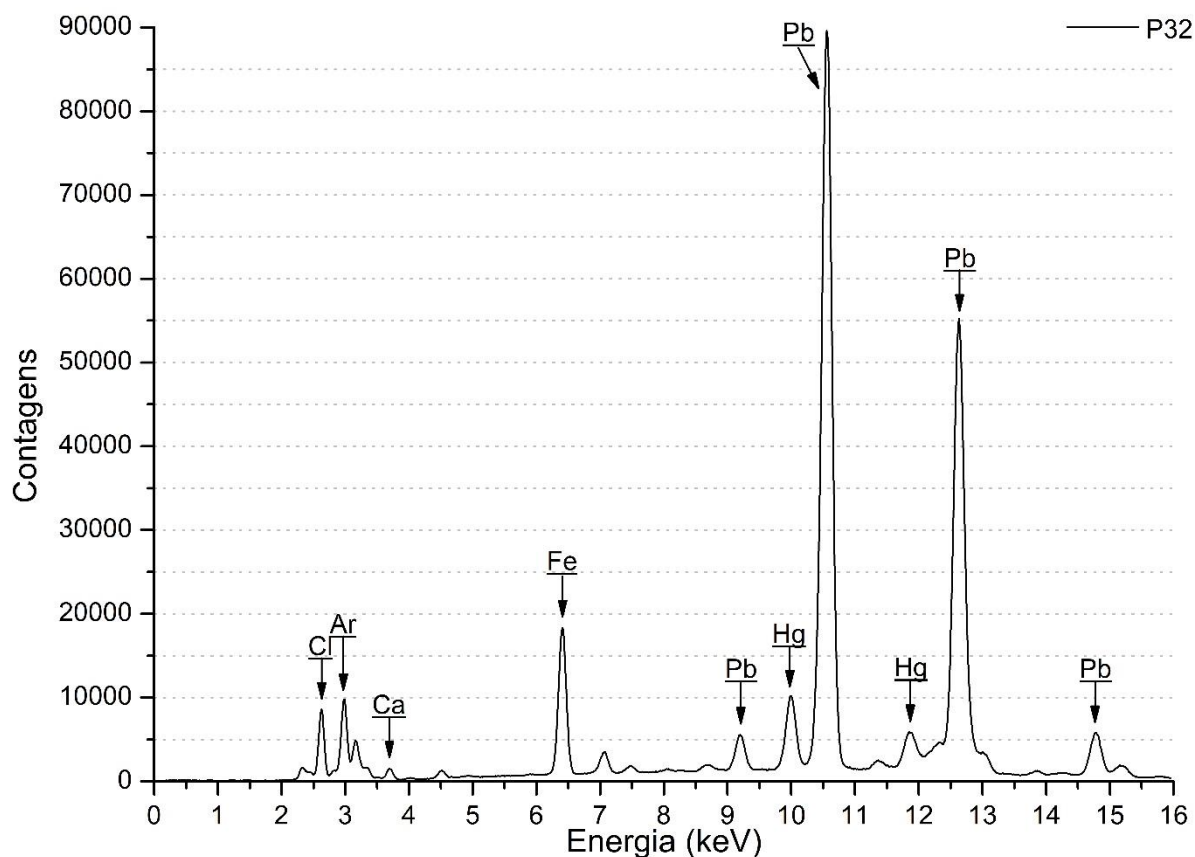
Os espectros de raios X são caracterizados pela presença de picos de Ca, Fe, Mn, Pb, Hg, Zn, Sr, Ar e Cl.

A presença de intensos picos de Fe, associada à coloração observada para a região, indica que o artista se utilizou de um pigmento ocre, possivelmente ocre marrom para a execução da região analisada. Além disso, a detecção simultânea de Ca, Zn e Sr indica o uso também do pigmento preto de osso e de *white vitriol* para a execução do cabelo. A detecção de Hg, principalmente no ponto P8, indica que o artista também se utilizou do pigmento vermelhão, talvez a fim de obter uma tonalidade diferenciada para esta região em particular.

5.1.12 Amuleto de Coração

A figura 53 apresenta o espectro de PXRf obtido no amuleto de coração sobre o peito do jovem Herr Rava. Foi medido apenas um ponto: P32.

Figura 53 – Espectro de PXRf obtido no amuleto de coração sobre o peito do jovem Herr Rava



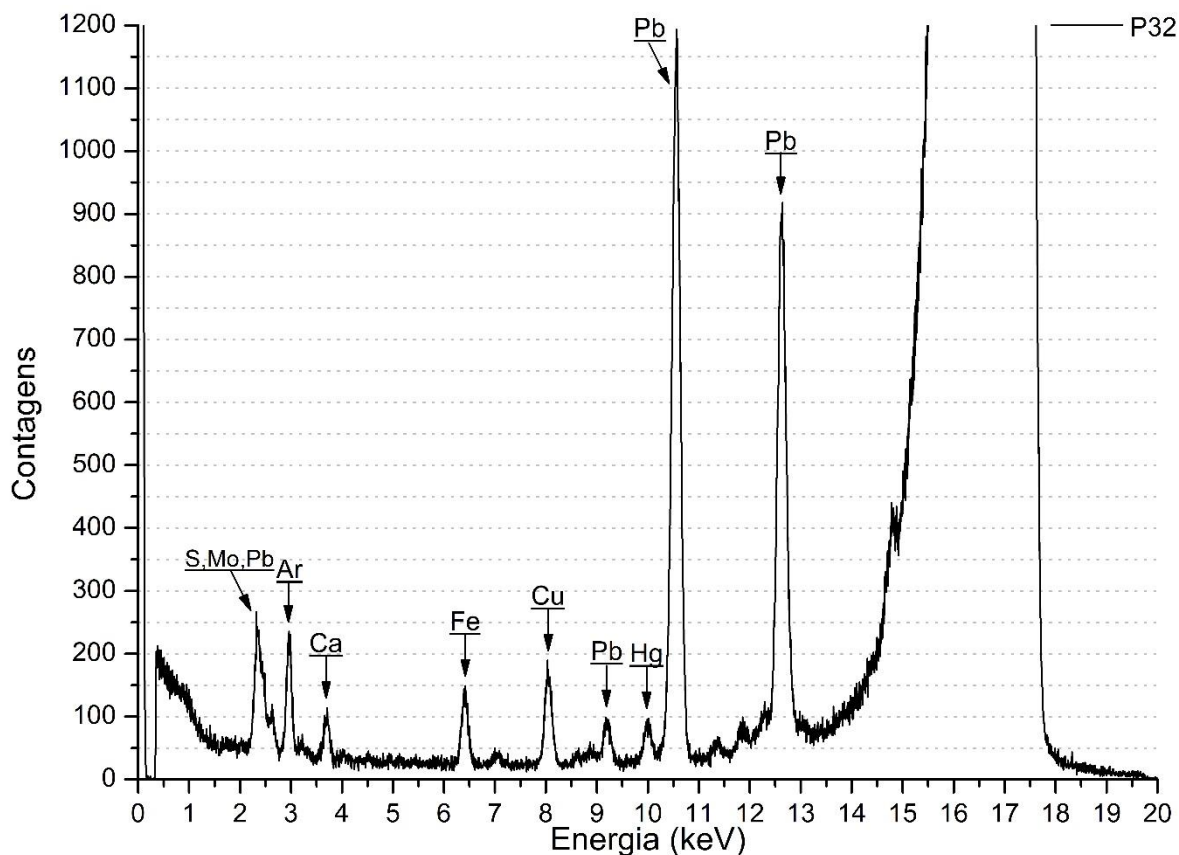
Fonte: o próprio autor

O espectro de raios X é caracterizado pela presença de picos de Pb, Hg, Fe, Ca, Ar e Cl.

A presença de picos de Hg e Fe, associada à coloração observada para a região, indica que o artista se utilizou do pigmento vermelhão e de um pigmento ocre, possivelmente ocre vermelho, para a execução do amuleto de coração posicionado sobre o peito do jovem Herr Rava.

Ademais, a figura 54 apresenta o espectro de TXRF obtido a partir de uma amostra coletada no amuleto de coração sobre o peito do jovem Herr Rava. A região analisada correspondente ao ponto P32.

Figura 54 – Espectro de TXRF obtido a partir de uma amostra coletada no amuleto de coração sobre o peito do jovem Herr Rava

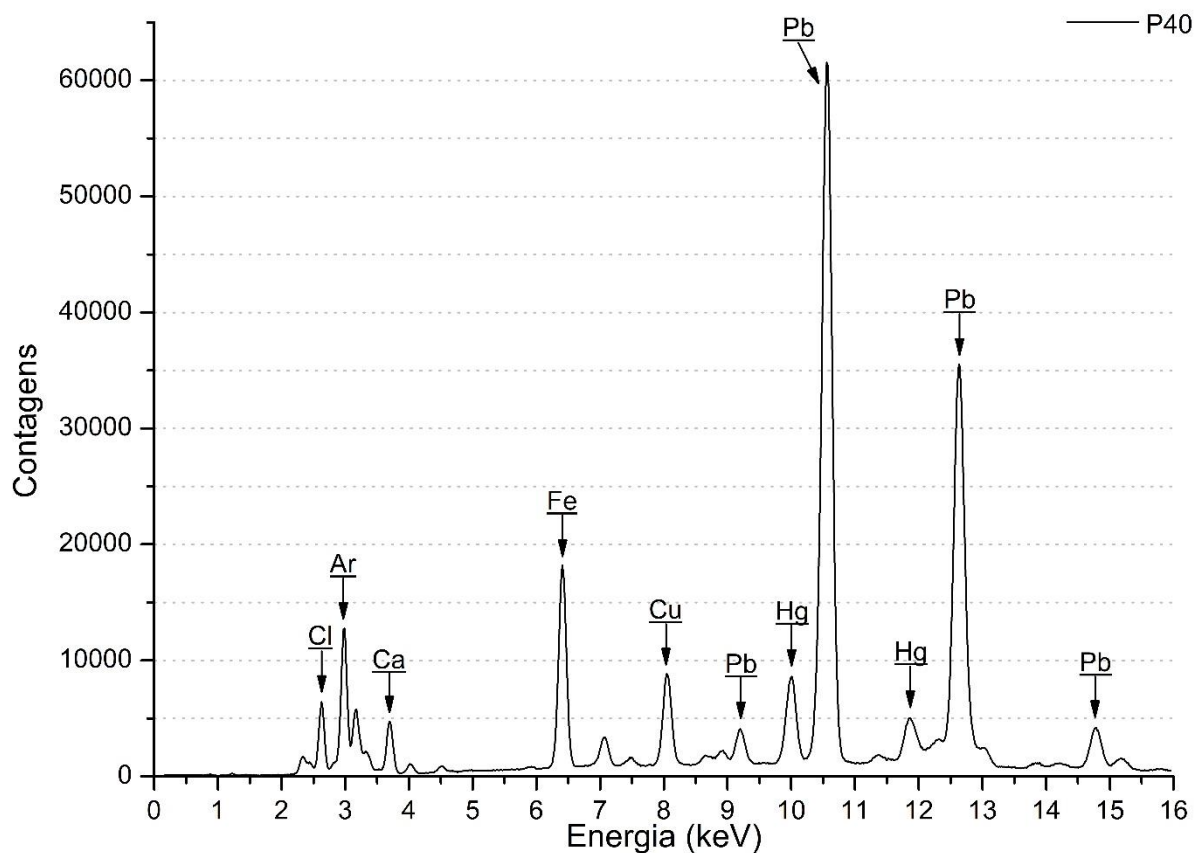


Fonte: o próprio autor

Assim como já observado no espectro de PXRF, o espectro de TXRF obtido a partir da amostra coletada no amuleto de coração também é caracterizado pela presença dos elementos Hg e Fe. Como a amostra foi obtida diretamente sobre a camada pictórica, este resultado é mais um indicativo de que o artista utilizou uma combinação dos pigmentos vermelhão e ocre vermelho para a execução desta região.

5.1.13 Anel de Sinete Dourado

A figura 55 apresenta o espectro de PXRF obtido no anel de sinete do jovem Herr Rava. Foi medido apenas um ponto: P40.

Figura 55 – Espectro de PXRF obtido no anel de sinete do jovem Herr Rava

Fonte: o próprio autor

O espectro de raios X obtido nesta região é caracterizado pela presença de picos de Pb, Hg, Fe, Cu, Ca, Ar e Cl.

O grande pico de Fe, associado à coloração observada para a região analisada, indica que o artista se utilizou de um pigmento ocre, provavelmente ocre amarelo, para execução do anel de ouro do jovem Herr Rava. Além do mais, em uma observação mais detalhada, é possível notar que o anel, além de apresentar uma coloração dourada facilmente identificável, apresenta contornos e detalhes em vermelho e, de fato, a detecção de Hg na região analisada sugere que o artista se utilizou do pigmento vermelhão para a execução dos detalhes e contornos mencionados. A detecção de Cu indica o uso também de um pigmento à base de Cu na região.

5.1.14 Resumo dos Materiais Identificados

De modo a sintetizar os resultados, a tabela 1 apresenta os possíveis materiais presentes na pintura “Retrato de Jovem Aristocrata – Um Jovem Noivo da Família Rava”, de Lucas Cranach, o Velho.

Em primeiro lugar, é sabido que, no vocabulário da área de conservação e restauro, o termo “terra” é utilizado para designar determinados tipos de pigmentos à base de óxidos de ferro. No entanto, é preciso frisar que neste trabalho, optou-se por utilizar o termo “ocre” para designar os pigmentos à base de óxidos de ferro, tanto durante o estudo da pintura “Retrato de Jovem Aristocrata – Um Jovem Noivo da Família Rava” quanto para as demais pinturas estudadas neste trabalho, pois a palavra ocre pode designar de modo mais amplo qualquer um dos óxidos metálicos terrosos portadores de ferro.

Todos os resultados obtidos nas regiões originais desta pintura estão de acordo com resultados encontrados na literatura. Em particular, o composto carbonato de cálcio também foi identificado na camada de preparação das pinturas “*Saints Genevieve and Apollonia and Saints Christina and Ottilia (The St Catherine Altarpiece: Reverses of Shutters)*” (1506), “*Cupid complaining to Venus*” (1526–1527), “*Portrait of a Woman*” (1525–1527), “*Portrait of Johann the Steadfast and Portrait of Johann Friedrich the Magnanimous*” (1509), “*Portrait of Johannes Feige*” (início dos anos 1530) e “*Primitive People*” (1527–1530), todas de Lucas Cranach, o Velho e pertencentes à coleção da *The National Gallery* de Londres (FOISTER, 2015a, 2015b, 2015c, 2015d, 2015e, 2015f).

Em conjunto com o carbonato de cálcio, o pigmento branco de chumbo foi também identificado na camada de preparação das pinturas “*Saints Genevieve and Apollonia and Saints Christina and Ottilia (The St Catherine Altarpiece: Reverses of Shutters)*” (1506) e “*Cupid complaining to Venus*” (1526–1527) (FOISTER, 2015a, 2015b). Além disso, o pigmento branco de chumbo também foi identificado na camada pictórica de pinturas de Lucas Cranach, o Velho, como em “*Saints Genevieve and Apollonia and Saints Christina and Ottilia (The St Catherine Altarpiece: Reverses of Shutters)*” (1506), “*Cupid complaining to Venus*” (1526–1527), “*Portrait of Johann the Steadfast and Portrait of Johann Friedrich the Magnanimous*” (1509) e “*Primitive People*” (1527–1530) (FOISTER, 2015a, 2015b, 2015d, 2015f).

Tabela 1 – Possíveis materiais presentes na pintura “Retrato de Jovem Aristocrata – Um Jovem Noivo da Família Rava”, de Lucas Cranach, o Velho

	Elementos-Chave	Materiais	Composição Química (CABRAL, 1995; GETTENS; STOUT, 1966)	Período de Utilização (CABRAL, 1995; GETTENS; STOUT, 1966)
Camadas Subjacentes	Pb	Branco de chumbo	$2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$	Desde: t.a. Até: séc. XX
	Ca	Carbonato de cálcio e/ou sulfato de cálcio	$\text{CaCO}_3 / \text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Desde: t.a. Até: atualidade
Branco	Pb	Branco de chumbo	$2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$	Desde: t.a. Até: séc. XX
	Ba	Branco de bário*	BaSO_4	Desde: t.a. Até: atualidade
	Ti	Branco de titânio*	TiO_2	Desde: 1918 Até: atualidade
Pretos	Ca	Preto de osso	$\text{C} + \text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	Desde: t.a. Até: atualidade
	Zn	<i>White vitriol</i>	ZnSO_4	Desde: t.a. Até: atualidade
Amarelos	Fe	Ocre amarelo	$\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Desde: t.a. Até: atualidade
Azuis	Cu	Azurita	$2\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$	Desde: t.a. Até: séc. XIX
	Co	Azul de cobalto*	$\text{CoO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$	Desde: 1804 Até: atualidade
Vermelhos	Hg	Vermelhão	HgS	Desde: t.a. Até: séc. XX
	Fe	Ocre vermelho	Fe_2O_3	Desde: t.a. Até: atualidade
Marrons	Fe	Ocre marrom	$\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{MnO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O} + \text{argila}$	Desde: t.a. Até: atualidade

t.a.: tempos antigos.

* pigmentos identificados em possíveis regiões de intervenção.

Fonte: o próprio autor

Em relação ao aditivo *white vitriol*, encontrado em conjunto com o pigmento preto, este composto também já foi identificado em estudos anteriores realizados em outras pinturas de Lucas Cranach, o Velho. *White vitriol* foi identificado nas pinturas “*Portrait of a*

Woman” (1525–1527) e “*Portrait of Johannes Feige*” (início dos anos 1530), ambas pertencentes à coleção da *The National Gallery* de Londres (FOISTER, 2015c, 2015e).

Com respeito ao pigmento ocre amarelo, este já foi identificado em estudos anteriores realizados na pintura de Lucas Cranach, o Velho “*Saints Genevieve and Apollonia and Saints Christina and Ottilia (The St Catherine Altarpiece: Reverses of Shutters)*” (1506), pertencente à coleção da *The National Gallery* de Londres (FOISTER, 2015a).

Em relação aos pigmentos azuis, o uso do pigmento azurita por Lucas Cranach, o Velho já foi reportado nas pinturas “*Cupid complaining to Venus*” (1526–1527) e “*Primitive People*” (1527–1530), ambas pertencentes à coleção da *The National Gallery* de Londres (FOISTER, 2015b, 2015f).

Por fim, quanto aos pigmentos vermelhos, tanto o pigmento vermelhão quanto o pigmento ocre vermelho também já foram identificados em outras pinturas de Lucas Cranach, o Velho. O pigmento vermelhão foi identificado nas pinturas “*Saints Genevieve and Apollonia and Saints Christina and Ottilia (The St Catherine Altarpiece: Reverses of Shutters)*” (1506), “*Cupid complaining to Venus*” (1526–1527), “*Portrait of a Woman*” (1525–1527), “*Portrait of Johann the Steadfast and Portrait of Johann Friedrich the Magnanimous*” (1509) e “*Primitive People*” (1527–1530) (FOISTER, 2015a, 2015b, 2015c, 2015d, 2015f), enquanto que o pigmento ocre vermelho foi identificado nas pinturas “*Saints Genevieve and Apollonia and Saints Christina and Ottilia (The St Catherine Altarpiece: Reverses of Shutters)*” (1506) e “*Portrait of Johann the Steadfast and Portrait of Johann Friedrich the Magnanimous*” (1509) (FOISTER, 2015a, 2015d), todas pertencentes à coleção da *The National Gallery* de Londres.

5.2 RETRATO DE JOVEM COM CORRENTE DE OURO, DE REMBRANDT VAN RIJN E/OU ATELIÊ

A figura 56 apresenta a distribuição de regiões analisadas por fluorescência de raios X portátil (PXRF) na pintura “Retrato de Jovem com Corrente de Ouro”, de Rembrandt van Rijn e/ou ateliê. Foram analisadas um total de 62 regiões, de diferentes cores e tonalidades. Em particular, os espectros correspondentes aos pontos P50–P62 foram adquiridos na região da assinatura “oculta”: 5 pontos em letras da assinatura e 7 pontos acima ou abaixo da assinatura.

Figura 56 – Distribuição de regiões analisadas por PXRF na pintura “Retrato de Jovem com Corrente de Ouro”, de Rembrandt van Rijn e/ou ateliê



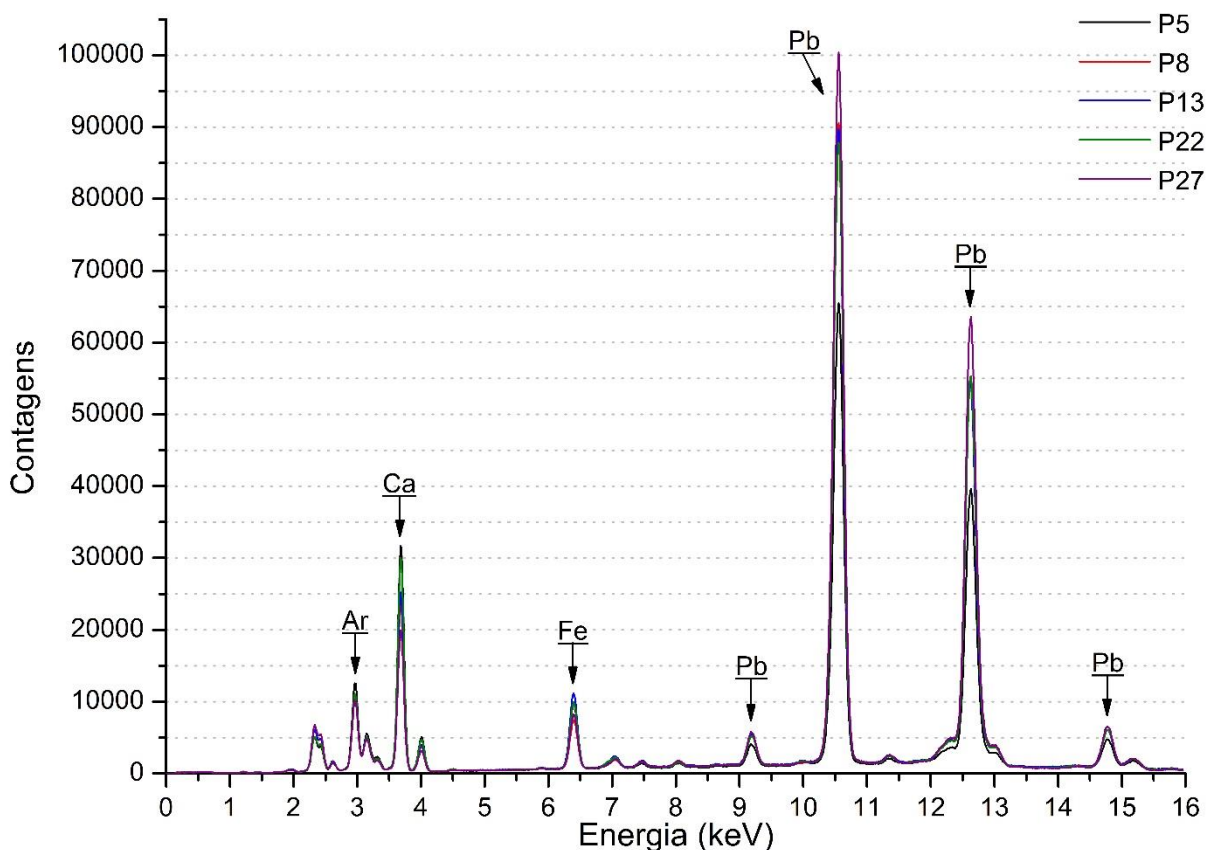
Fonte: adaptado de MASP (2019a)

É preciso destacar que, além das medidas de PXRF, a pintura foi também submetida à análise por espectroscopia Raman, empregando-se o espectrômetro InspectorR da DeltaNu Inc., equipado com um laser de 785 nm, resolução de 8 cm^{-1} e alcance espectral de 200 a 2000 cm^{-1} . Foram adquiridos 21 espectros Raman em diferentes regiões da camada pictórica. No entanto, devido à grossa camada de verniz que recobre a pintura, nenhum dos espectros Raman proporcionou resultados úteis, apenas fluorescência devido à camada de verniz envelhecido.

5.2.1 Fundo Escuro

A figura 57 apresenta uma sobreposição dos espectros de PXRF obtidos no fundo da pintura. Foram medidos um total de cinco pontos: P5, P8, P13, P22 e P27.

Figura 57 – Sobreposição dos espectros de PXRF obtidos nas regiões de fundo da pintura



Fonte: o próprio autor

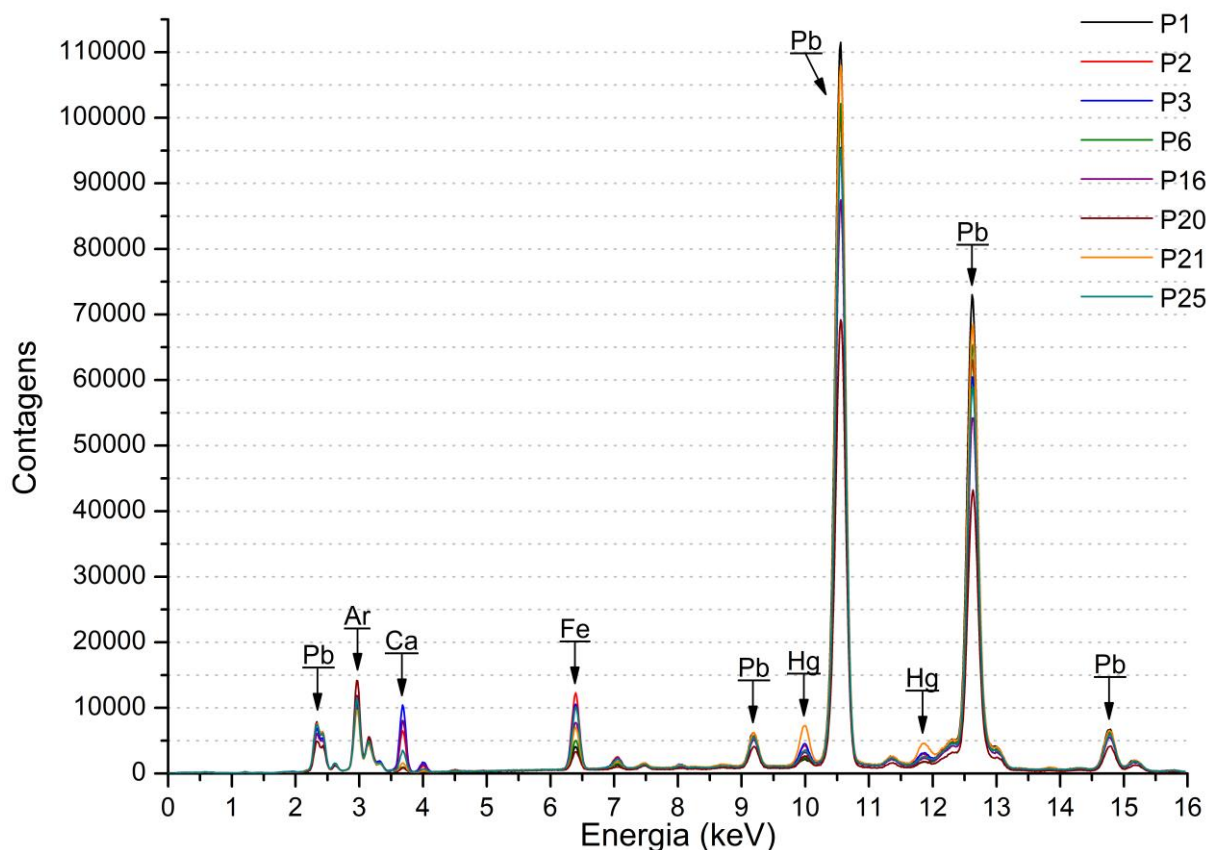
Os espectros de raios X são caracterizados pela presença de picos de Pb, Fe, Ca e Ar.

A presença de picos de Ca e Fe, associada à coloração observada para a região, indica que o artista se utilizou do pigmento preto de osso e de um pigmento ocre para a execução do fundo da pintura. Além disso, é possível observar variações na intensidade dos picos de Pb, que pode estar associada com as variações de iluminação observadas no fundo da pintura, variações de iluminação estas que podem ter sido obtidas com o uso de branco de chumbo.

De fato, o elemento Ca, embora em alguns pontos com baixa intensidade, foi identificado em todos os espectros de raios X da análise desta pintura. Este comportamento indica que o Ca pode estar presente também em uma camada subjacente da pintura. Ademais, o Pb também foi identificado em todos os espectros de raios X, o que indica que o pigmento branco de chumbo também está presente em uma camada subjacente da pintura. Dessa forma, é possível sugerir que a pintura foi realizada sobre uma camada preparatória composta por carbonato e/ou sulfato de cálcio e branco de chumbo. É conhecido que Rembrandt e seus aprendizes faziam a camada de preparação de pinturas sobre madeira primeiramente com uma camada de cola aquecida, feita de ossos ou pele de animais, posteriormente aplicavam uma camada de cola e carbonato de cálcio e, por último, uma camada de tinta a óleo (DE DREU, 2019).

5.2.2 Carnação

A figura 58 apresenta uma sobreposição dos espectros de PXRF obtidos na carnação do artista. Foram medidos um total de oito pontos: P1, P2, P3, P6, P16, P20, P21 e P25.

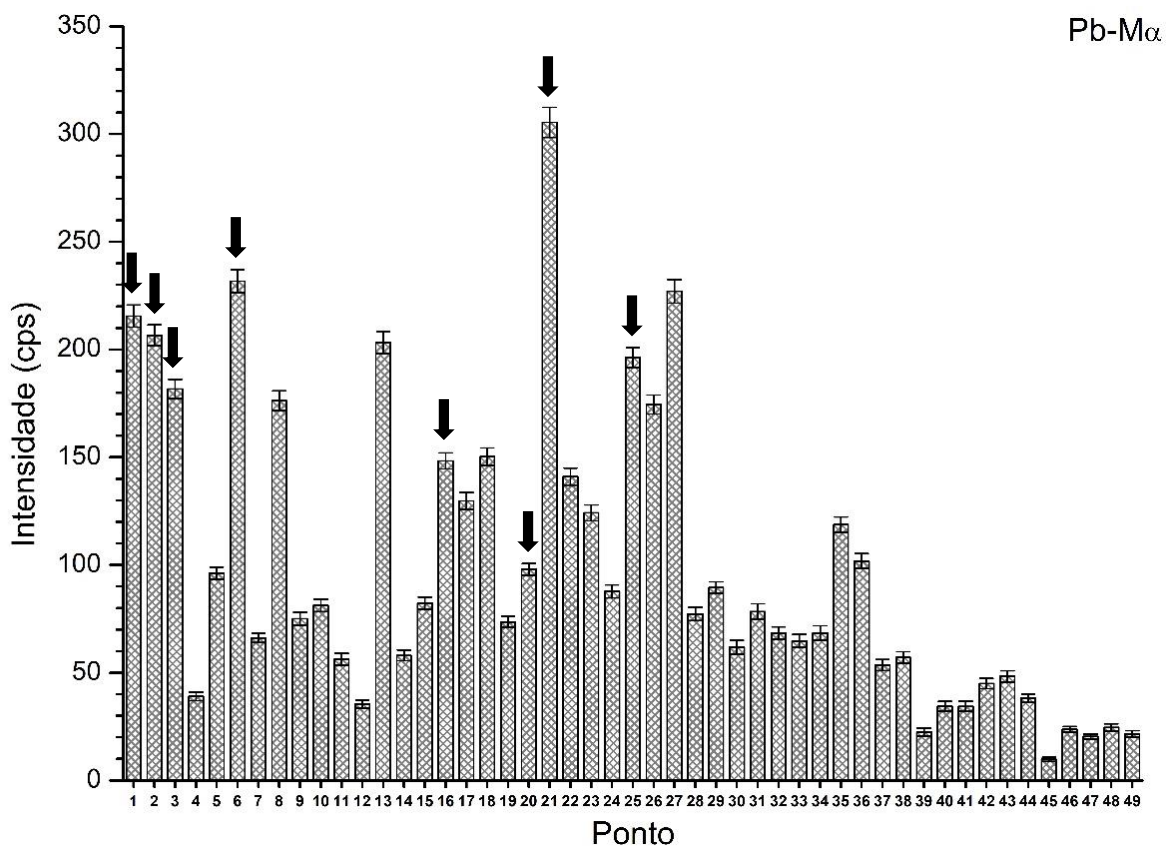
Figura 58 – Sobreposição dos espectros de PXRf obtidos na carnação do artista

Fonte: o próprio autor

Os espectros de raios X são caracterizados pela presença de picos de Pb, Hg, Fe, Ca e Ar.

A presença de picos de Hg e Fe, associada à um aumento na intensidade observada para o elemento Pb nos tons de pele do artista, como mostrado na figura 59, indica que o artista se utilizou de uma combinação dos pigmentos branco de chumbo, vermelhão e um ocre, talvez ocre vermelho, para a representação da carnação. Além disso, é possível observar um aumento na intensidade do elemento Ca nas regiões de sombra na carnação (P2, P3, P16 e P25), o que indica o uso do pigmento preto de osso para a representação das sombras sobre os tons de pele.

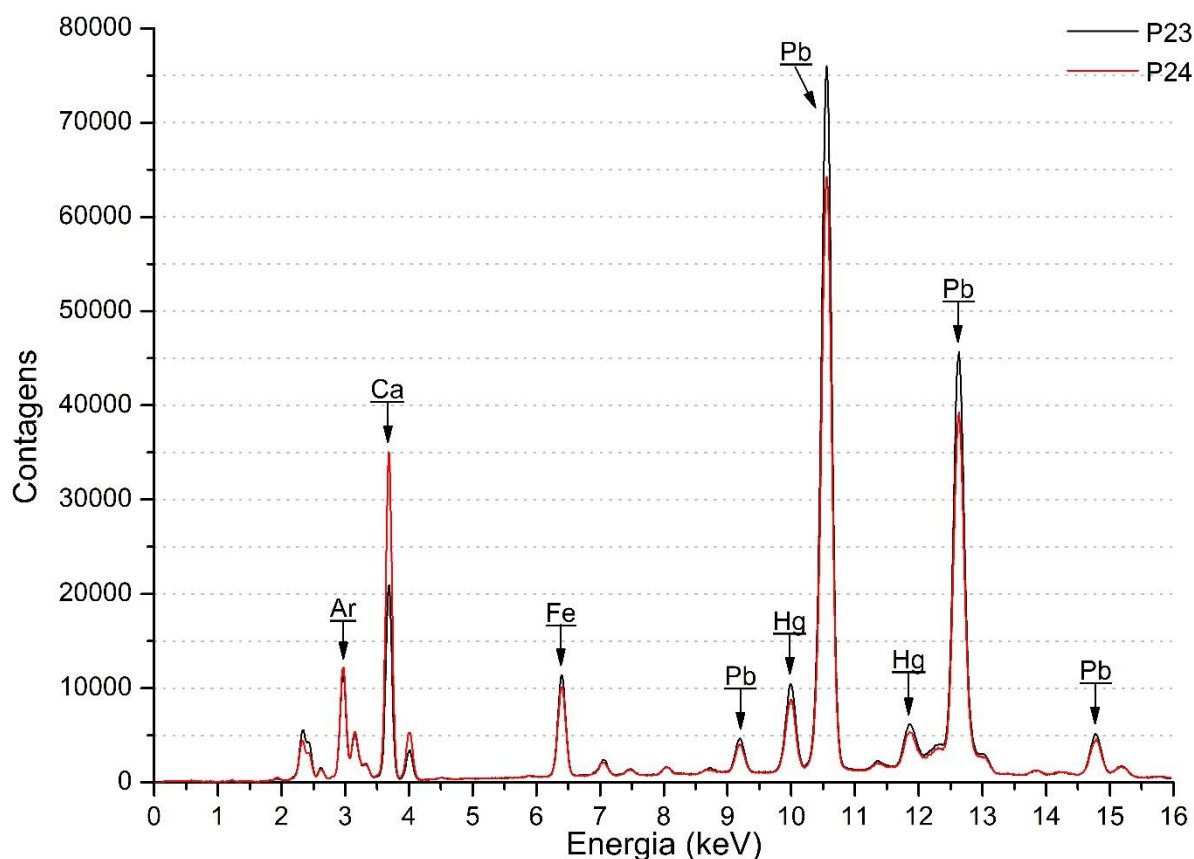
Figura 59 – Gráficos de barras das intensidades da linha M do elemento Pb. As barras de erro referem-se ao desvio propagado no cálculo da intensidade, a partir dos resultados fornecidos pelo software PyMca. Destaque para as regiões correspondentes aos tons de pele do artista



Fonte: o próprio autor

5.2.3 Lábios

A figura 60 apresenta uma sobreposição dos espectros de PXRf obtidos nos lábios do artista. Foram medidos um total de dois pontos: P23 e P24.

Figura 60 – Sobreposição dos espectros de PXRF obtidos nos lábios do artista

Fonte: o próprio autor

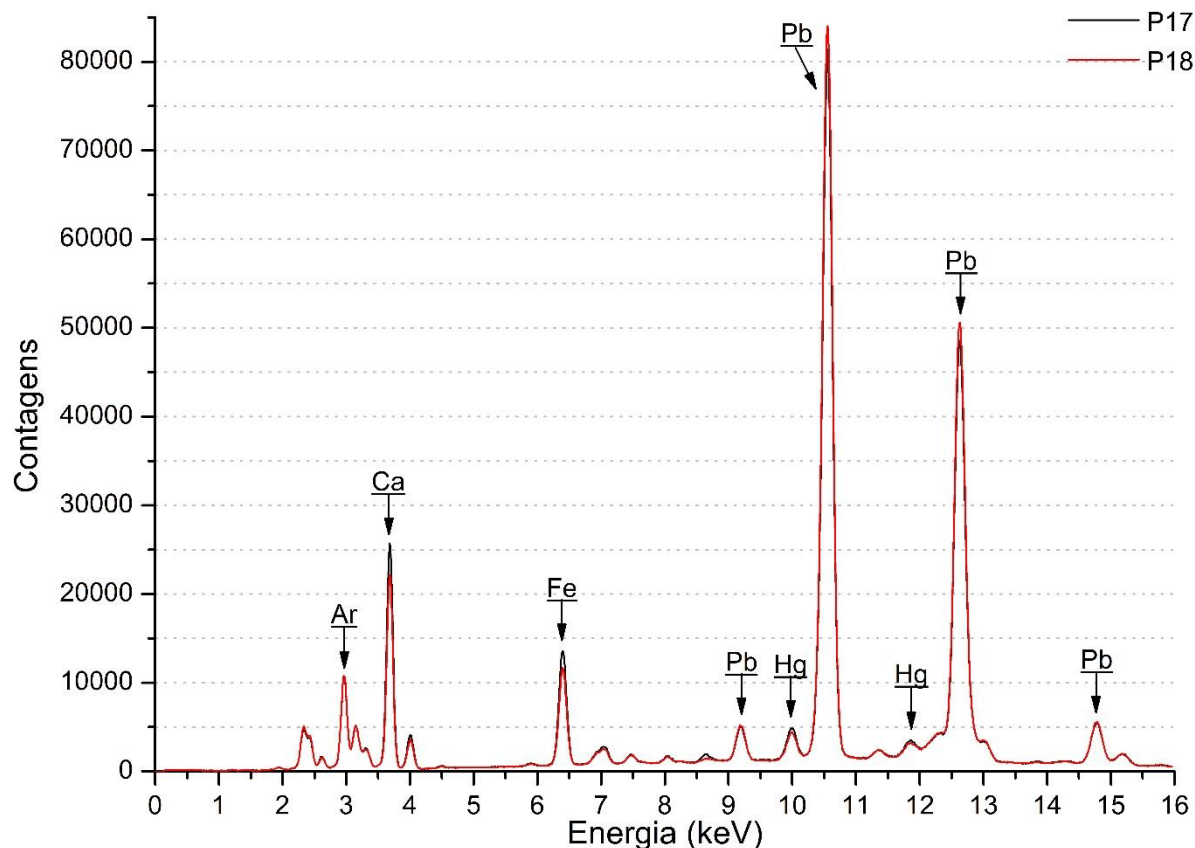
Os espectros de raios X são caracterizados pela presença de picos de Pb, Hg, Fe, Ca e Ar.

Os espectros obtidos nos lábios do artista são semelhantes aos espectros obtidos nos tons de pele. A principal diferença está relacionada com a intensidade observada para os elementos detectados. Os elementos Fe e Hg apresentam uma maior intensidade nos lábios quando comparado com os tons de pele, o que indica que o artista se utilizou do pigmento vermelhão e de um pigmento ocre, provavelmente ocre vermelho, em maior quantidade para a execução dos lábios. Ao contrário do observado para o Fe e para o Hg, o Pb apresenta uma menor intensidade nos lábios em relação aos tons de pele, possivelmente devido ao artista ter utilizado uma grande quantidade de branco de chumbo para a execução dos tons de pele. Por fim, a detecção de Ca indica o uso também do pigmento preto de osso na região.

5.2.4 Olhos

A figura 61 apresenta uma sobreposição dos espectros de PXRF obtidos nos olhos do artista. Foram medidos um total de dois pontos: P17 e P18.

Figura 61 – Sobreposição dos espectros de PXRF obtidos nos olhos do artista



Fonte: o próprio autor

Os espectros de raios X são caracterizados pela presença de picos de Pb, Hg, Fe, Ca e Ar.

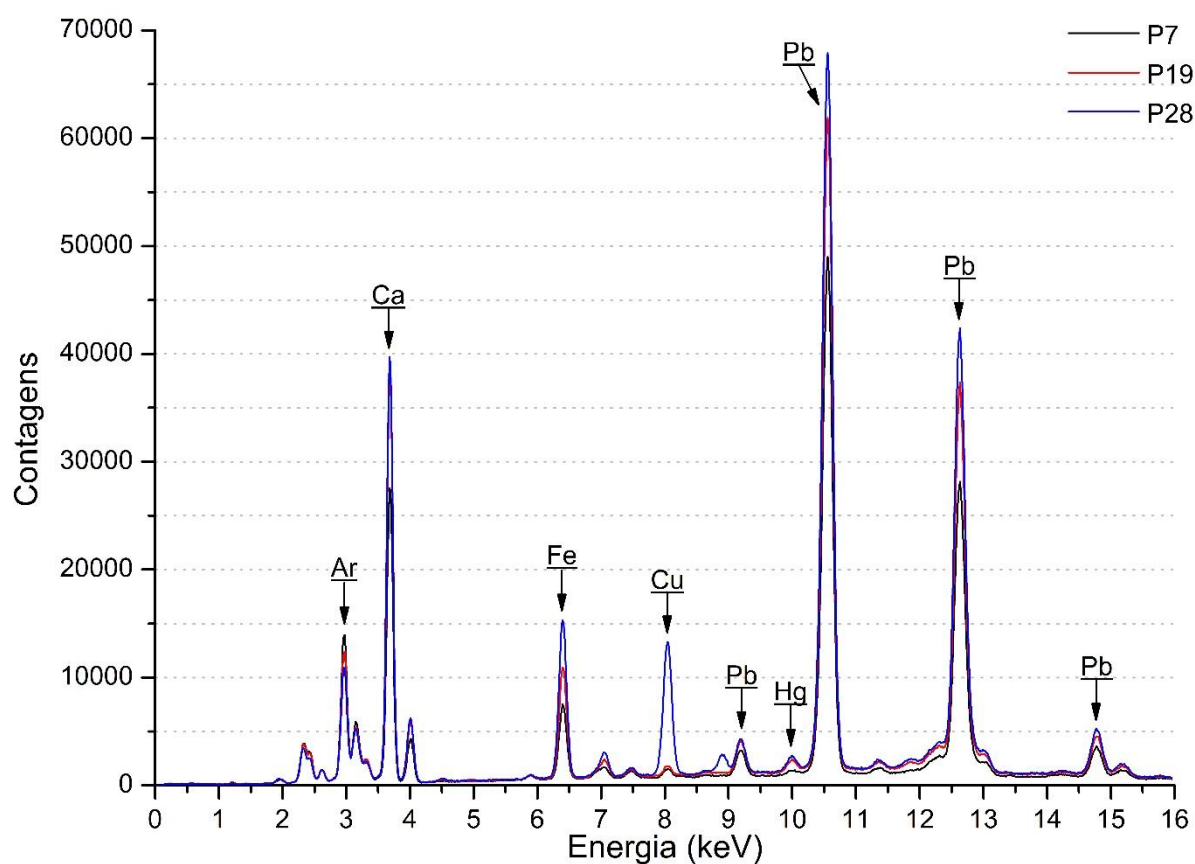
Os resultados obtidos nos olhos também são semelhantes aos espectros obtidos nos tons de pele do artista. Este resultado é coerente, uma vez que a região dos olhos é circundada por regiões de pele. A principal diferença está relacionada com a intensidade observada para os elementos Fe e Ca, elementos estes que apresentam uma maior intensidade nos espectros obtidos sobre os olhos do artista. Confrontando as informações fornecidas pelos espectros de raios X com a coloração dos olhos do artista, os quais apresentam uma coloração acastanhada para a íris e cor preta na pupila, é possível indicar que os elementos dos olhos do artista foram executados com um pigmento ocre, possivelmente um ocre marrom, e com preto

de osso. Além disso, é possível que o pigmento preto de osso também tenha sido usado para a representação da sombra que está presente também na região dos olhos, dado que este pigmento já foi identificado nas regiões de sombra sobre a pele do artista.

5.2.5 Cabelo e Barba

A figura 62 apresenta uma sobreposição dos espectros de PXRF obtidos no cabelo e na barba do artista. Foram medidos um total de três pontos, sendo dois pontos no cabelo: P7 e P19; e um ponto na barba: P28.

Figura 62 – Sobreposição dos espectros de PXRF obtidos no cabelo e na barba do artista



Fonte: o próprio autor

Os espectros de raios X são caracterizados pela presença de picos de Pb, Ca, Fe, Cu, Hg e Ar.

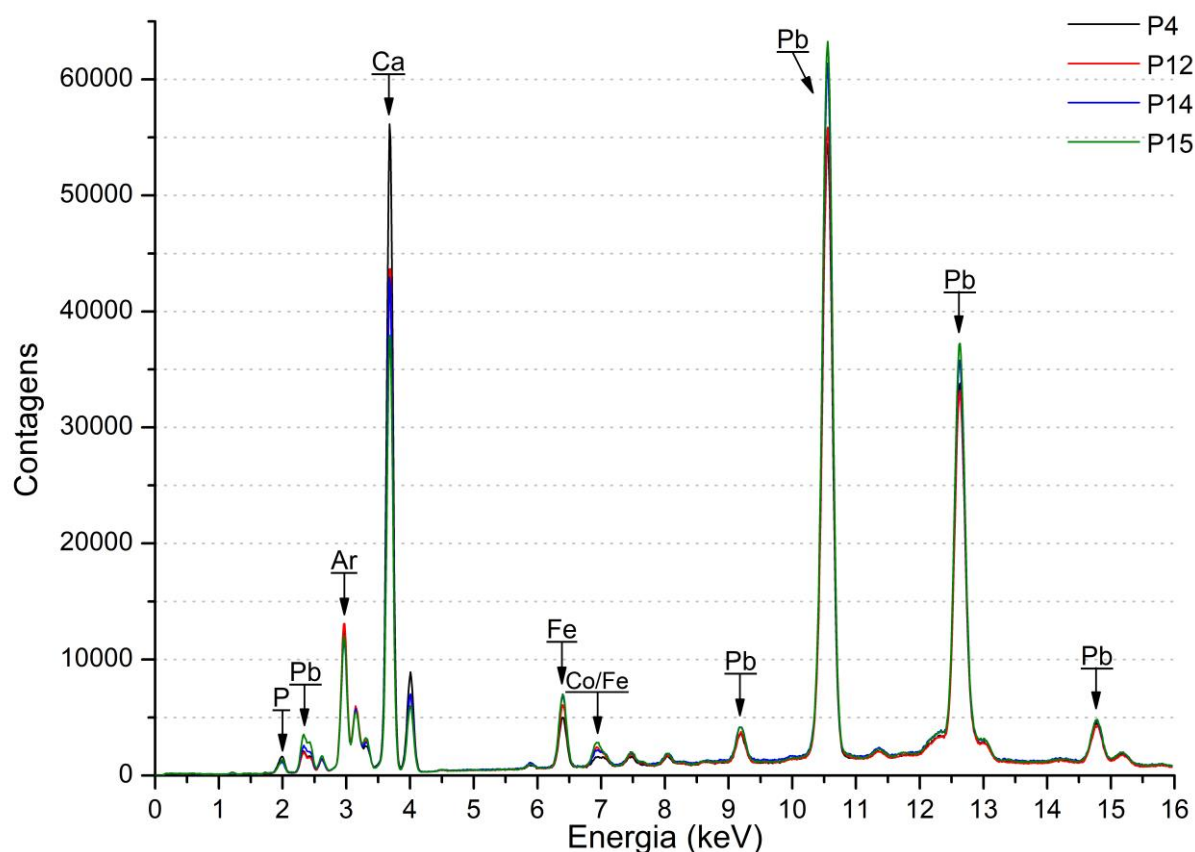
A detecção de Fe, associada a coloração observada para a região, indica que o artista utilizou um pigmento ocre, possivelmente ocre marrom, para a execução do cabelo e da barba. Além disso, a detecção de Ca indica o uso também do pigmento preto de osso.

Pequenos picos do elemento Hg foram identificados nos pontos P19 e P28, o que indica o uso do pigmento vermelhão. O elemento Cu também foi identificado no espectro correspondente ao ponto P29, o que indica a presença de um pigmento à base de Cu na região. Entre os pigmentos à base de Cu, aqueles disponíveis no século XVII eram a azurita, a malaquita e o verdigris.

5.2.6 Boina

A figura 63 apresenta uma sobreposição dos espectros de PXRF obtidos na boina do artista. Foram medidos um total de quatro pontos: P4, P12, P14 e P15.

Figura 63 – Sobreposição dos espectros de PXRF obtidos na boina preta



Fonte: o próprio autor

Os espectros de raios X são caracterizados pela presença de picos de Pb, Fe, Co, Ca, P e Ar.

A presença de intensos picos de Ca, associada à coloração observada para a região, indica que o artista se utilizou do pigmento preto de osso para retratar a boina. Além

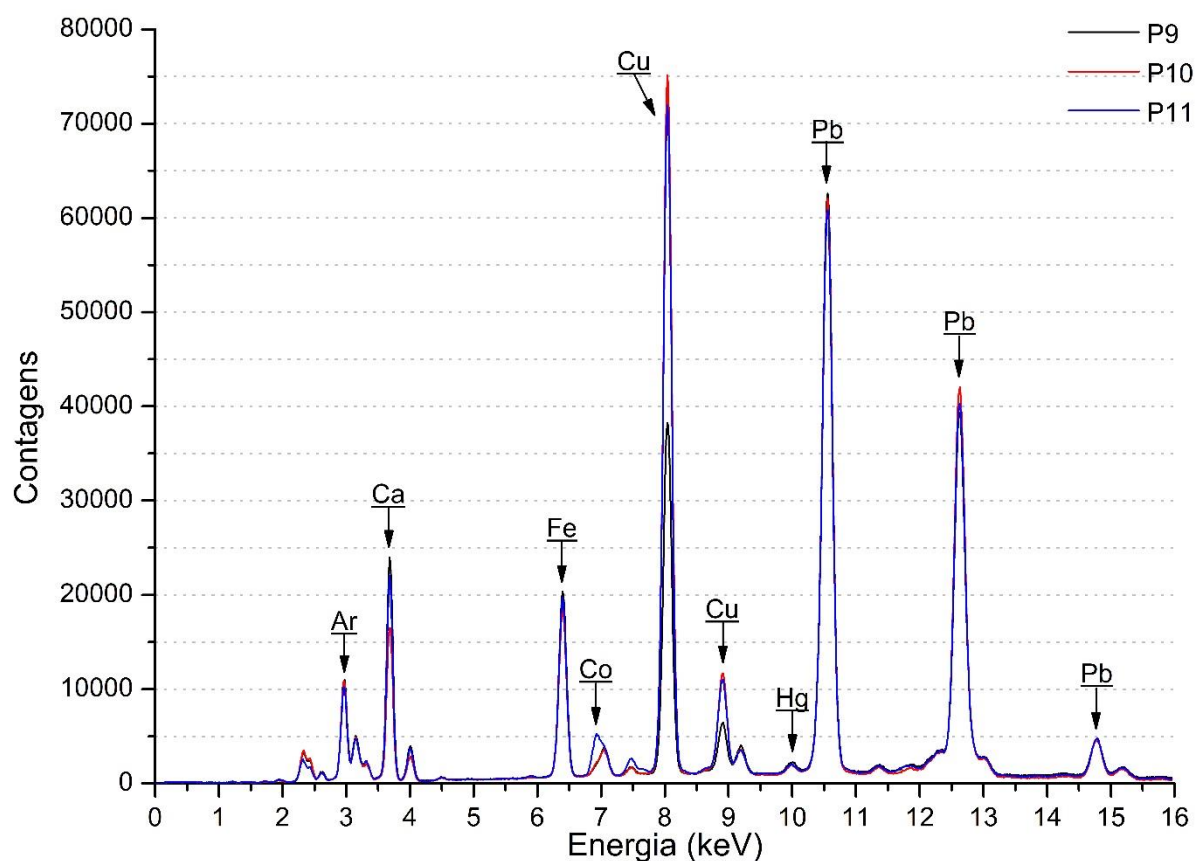
disso, a detecção de P reforça ainda mais a indicação do uso de preto de osso, pois o P aparece como constituinte minoritário do pigmento.

A detecção de Fe indica o uso também de um pigmento ocre na região, assim como a detecção de Co indica o uso de azul de esmalte. Embora o azul de esmalte seja utilizado como pigmento, ele pode ser também utilizado como secativo para pinturas a óleo, o que parece ser o caso, uma vez que a boina apresenta uma coloração preta muito intensa.

5.2.7 Bandana

A figura 64 apresenta uma sobreposição dos espectros de PXRF obtidos na bandana utilizada pelo artista. Foram medidos um total de três pontos: P9, P10 e P11.

Figura 64 – Sobreposição dos espectros de PXRF obtidos na bandana



Fonte: o próprio autor

Os espectros de raios X são caracterizados pela presença de picos de Pb, Cu, Fe, Co, Ca, Hg e Ar.

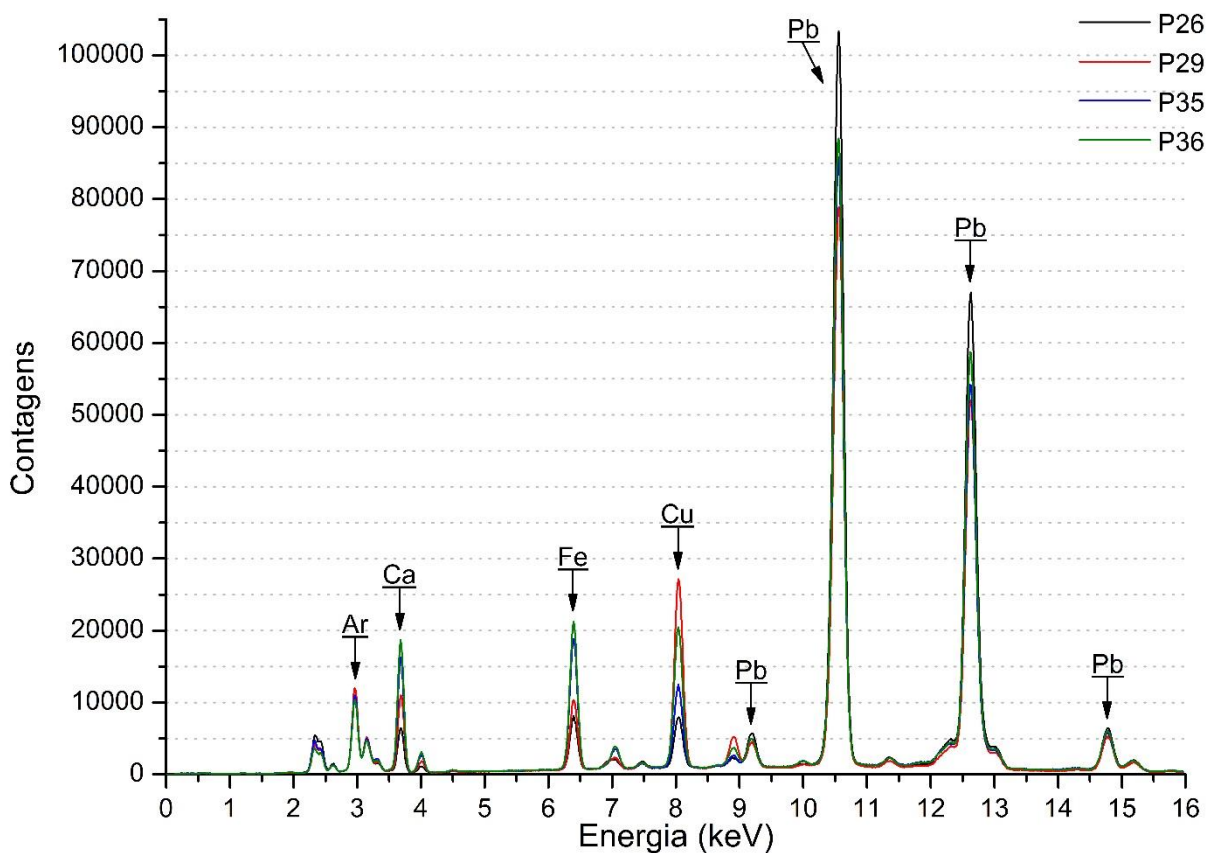
A detecção de intensos picos de Cu indica o uso de um pigmento à base Cu para a representação da bandana. Como anteriormente mencionado, os pigmentos à base de Cu disponíveis na época em que a pintura foi executada eram a azurita, a malaquita e o verdigris. A detecção de Fe indica o uso de um pigmento ocre. A presença de ocre amarelo é uma hipótese bem plausível uma vez que a bandana apresenta detalhes em amarelo.

A detecção de Ca indica o uso de preto de osso. Do mesmo modo, a detecção de pequenos picos de Hg indica o uso também do pigmento vermelhão. Por fim, a detecção de Co no espectro correspondente ao ponto P11 indica o uso de azul de esmalte, o que faz sentido já que a bandana também apresenta pequenos detalhes na cor azul.

5.2.8 Camisa Branca

A figura 65 apresenta uma sobreposição dos espectros de PXRf obtidos na camisa branca do artista. Foram medidos um total de quatro pontos: P26, P29, P35 e P36.

Figura 65 – Sobreposição dos espectros de PXRf obtidos na camisa branca do artista



Fonte: o próprio autor

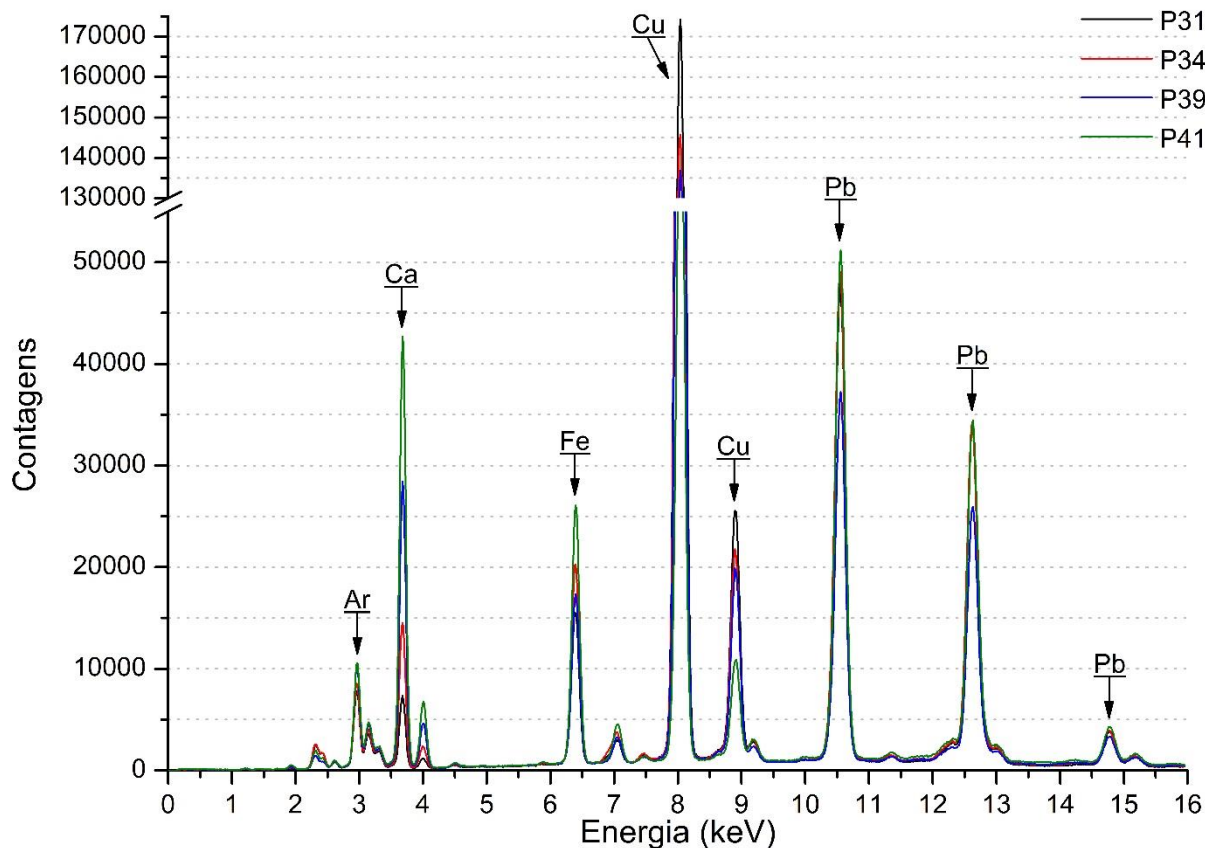
Os espectros de raios X são caracterizados pela presença de picos de Pb, Cu, Fe, Ca e Ar.

Os intensos picos de Pb, associados à coloração observada para a região, indicam a utilização do pigmento branco de chumbo para execução da camisa branca. Além disso, a detecção de Fe indica o uso de um pigmento ocre na região, assim como a detecção de Ca indica o uso de preto de osso e a detecção de Cu indica o uso de um pigmento à base de Cu, que como já mencionado pode ser a azurita, a malaquita e/ou o verdigris. De fato, a presença de outros pigmentos além do branco de chumbo faz sentido uma vez que a camisa não apresenta-se puramente branca, mas sim, em uma tonalidade acastanhada devido à representação de sombras sobre a camisa.

5.2.9 Gibão Verde e Amarelo

A figura 66 apresenta uma sobreposição dos espectros de PXRf obtidos no gibão verde e amarelo do artista. Foram medidos um total de quatro pontos: P31, P34, P39 e P41.

Figura 66 – Sobreposição dos espectros de PXRf obtidos no gibão verde e amarelo usado pelo artista



Fonte: o próprio autor

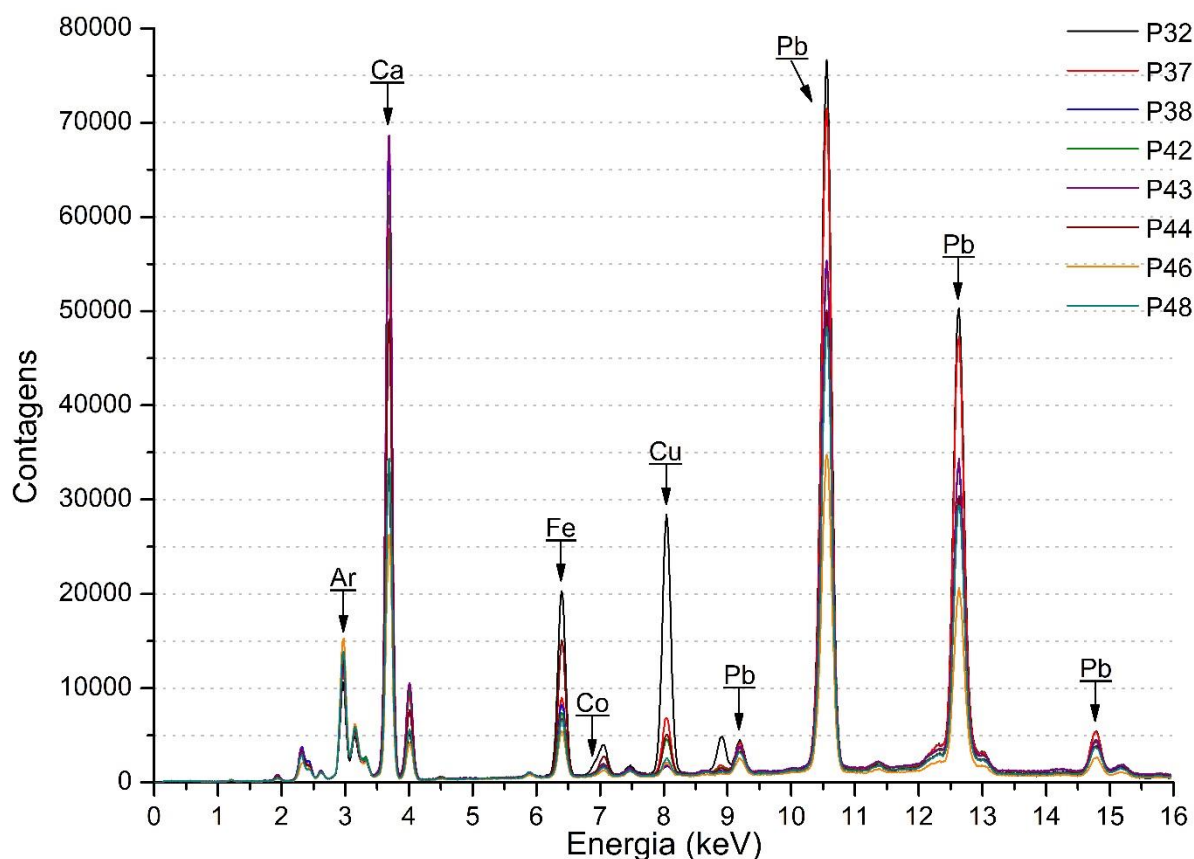
Os espectros de raios X são caracterizados pela presença de picos de Pb, Cu, Fe, Ca e Ar.

A detecção de intensos picos de Cu indica a presença de um pigmento à base de Cu, assim como a detecção de Fe indica o uso de um pigmento ocre, provavelmente ocre amarelo, já que o gibão apresenta detalhes em amarelo. Como mencionado anteriormente, os pigmentos à base de Cu disponíveis no século XVII eram a azurita, a malaquita e o verdigris. Embora o gibão apresente uma coloração próxima ao verde, o uso de azurita também faz sentido uma vez que a coloração verde vista na vestimenta poderia ser alcançada misturando-se azurita com um pigmento amarelo, talvez o ocre amarelo já identificado nas regiões predominantemente amarelas. De fato, na pintura “*Saskia van Uylenburgh in Arcadian Costume*” (1635) da coleção da *The National Gallery*, a azurita foi identificada combinada com um pigmento amarelo para retratar os detalhes verdes da pintura (BRUYN *et al.*, 1989). Por fim, a detecção de Ca indica o uso também de preto de osso na região analisada.

5.2.10 Casaco Marrom

A figura 67 apresenta uma sobreposição dos espectros de PXRF obtidos no casaco marrom do artista. Foram medidos um total de oito pontos: P32, P37, P38, P42, P43, P44, P46 e P48.

Figura 67 – Sobreposição dos espectros de PXRF obtidos no casaco marrom do artista



Fonte: o próprio autor

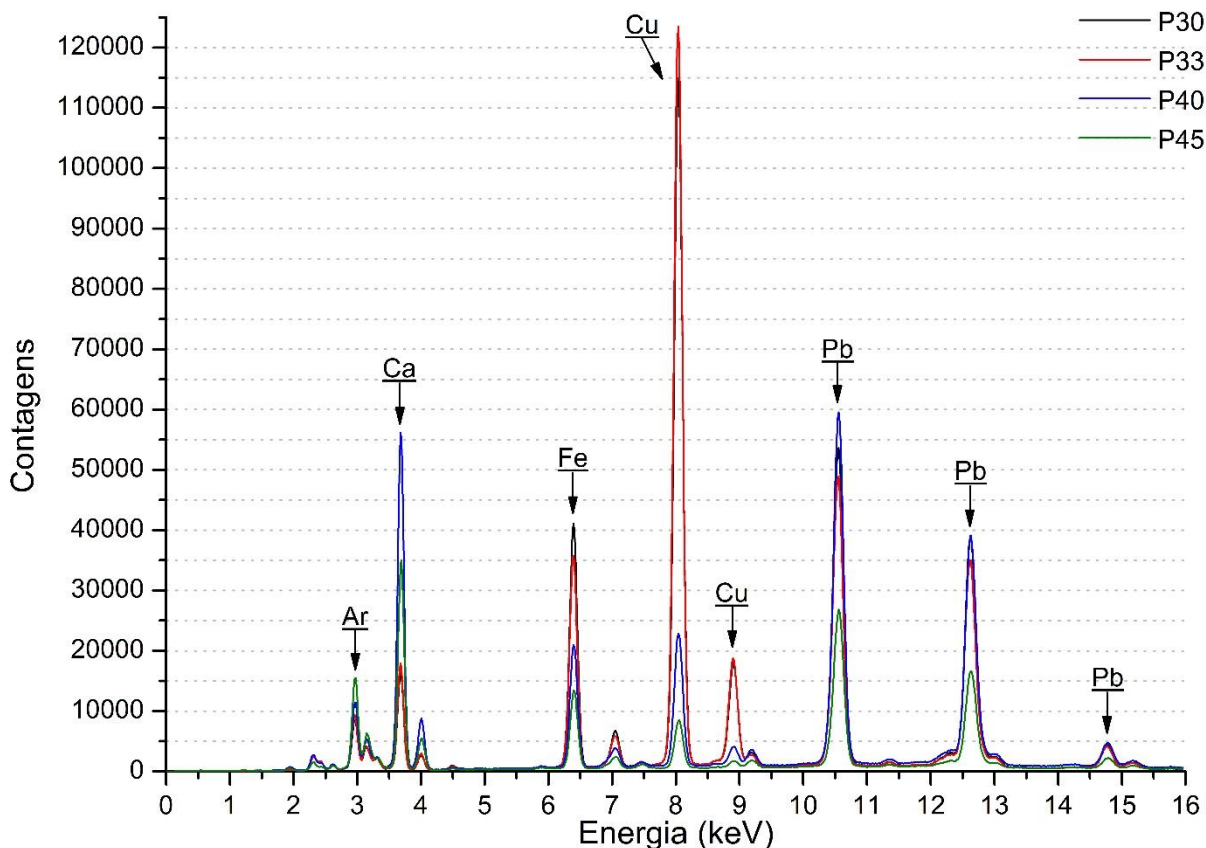
Os espectros de raios X são caracterizados pela presença de picos de Pb, Cu, Fe, Ca e Ar.

A detecção de Fe, associada à coloração marrom escura observada para o casaco, indica o uso de um pigmento ocre, isto é, um ocre marrom. A detecção de Ca indica o uso também do pigmento preto de osso. Em particular, o espectro correspondente ao ponto P32 apresenta um pequeno pico de Co, o que indica o uso de azul de esmalte. Por fim, a detecção de Cu indica o uso de possivelmente azurita, malaquita e/ou verdigris, pigmentos estes à base de Cu disponíveis no século XVII.

5.2.11 Corrente

A figura 68 apresenta uma sobreposição dos espectros de PXRF obtidos na corrente do artista. Foram medidos um total de quatro pontos: P30, P33, P40 e P45.

Figura 68 – Sobreposição dos espectros de PXRF obtidos na corrente de ouro



Fonte: o próprio autor

Os espectros de raios X são caracterizados pela presença de picos de Pb, Cu, Fe, Ca e Ar.

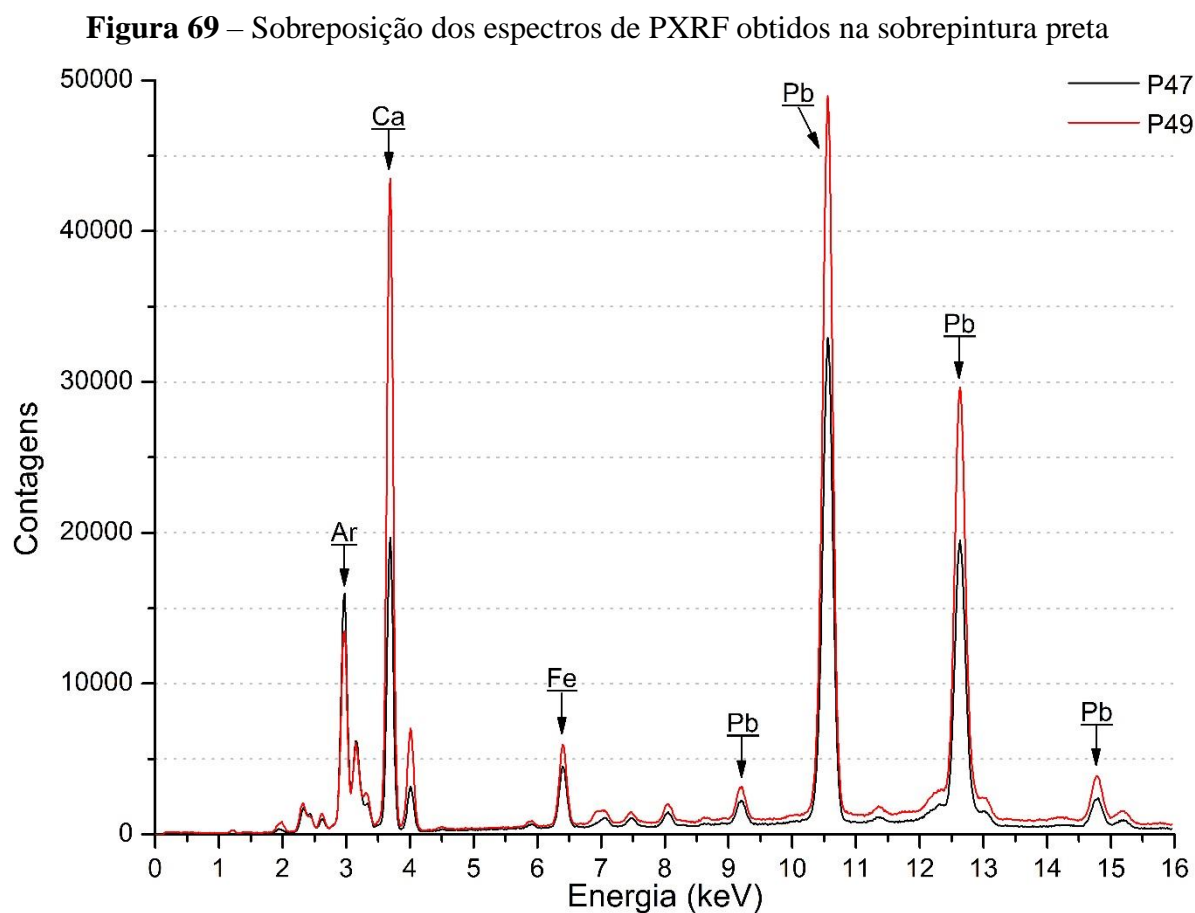
A detecção de Fe, associada à coloração dourada da corrente, indica o uso de um pigmento ocre, isto é, um ocre amarelo. A detecção de intensos picos de Cu nos espectros correspondentes aos pontos P30 e P33 deve-se ao fato de estes pontos estarem localizados sobre regiões verdes do gibão, que, conforme já discutido anteriormente, foram executadas possivelmente com os pigmentos azurita, malaquita e/ou verdigris. Mais uma vez, a detecção de Ca indica o uso do pigmento preto de osso. Além disso, não é possível excluir a possibilidade do uso de amarelo de chumbo e estanho, uma vez que o sistema de PXRF utilizado para a aquisição dos dados pode apresentar uma baixa sensibilidade para o Sn. Sendo assim, se o

amarelo de chumbo e estanho foi utilizado, está em uma concentração abaixo do limite de detecção para o Sn.

Rembrandt foi sempre muito elogiado por retratar belas e detalhadas correntes douradas em muitos dos seus retratos, sempre se utilizando de ocre amarelo e/ou amarelo de chumbo e estanho (DE DREU, 2019), como reportado, por exemplo, na análise da pintura “*Bust of a Young Woman Smiling*” (1633) da *Staatliche Kunstsammlungen Dresden* (BRUYN *et al.*, 1986).

5.2.12 Sobrepintura Preta

A figura 69 apresenta uma sobreposição dos espectros de PXRF obtidos na sobrepintura preta na parte inferior da pintura. Foram medidos um total de dois pontos: P47 e P49.



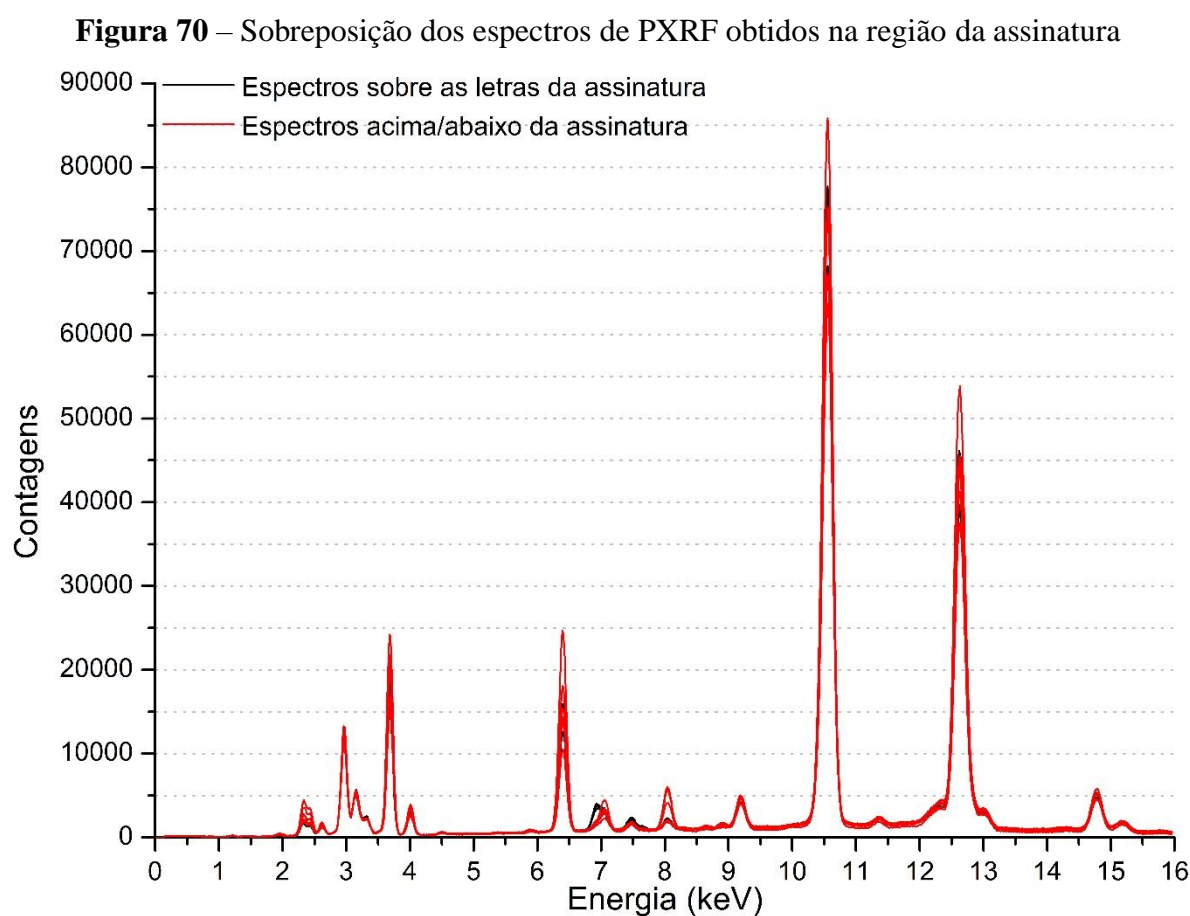
Fonte: o próprio autor

Os espectros de raios X são caracterizados pela presença de picos de Pb, Fe, Ca e Ar.

A presença de intensos picos de Ca nos espectros de raios X indica que a região foi pintada com o pigmento preto de osso. Além disso, a detecção de Fe indica o uso também de um pigmento ocre na região. É preciso ressaltar que esta região de sobrepintura na parte inferior é provavelmente uma região não original da pintura, conforme informações da equipe técnica do MASP.

5.2.13 Assinatura

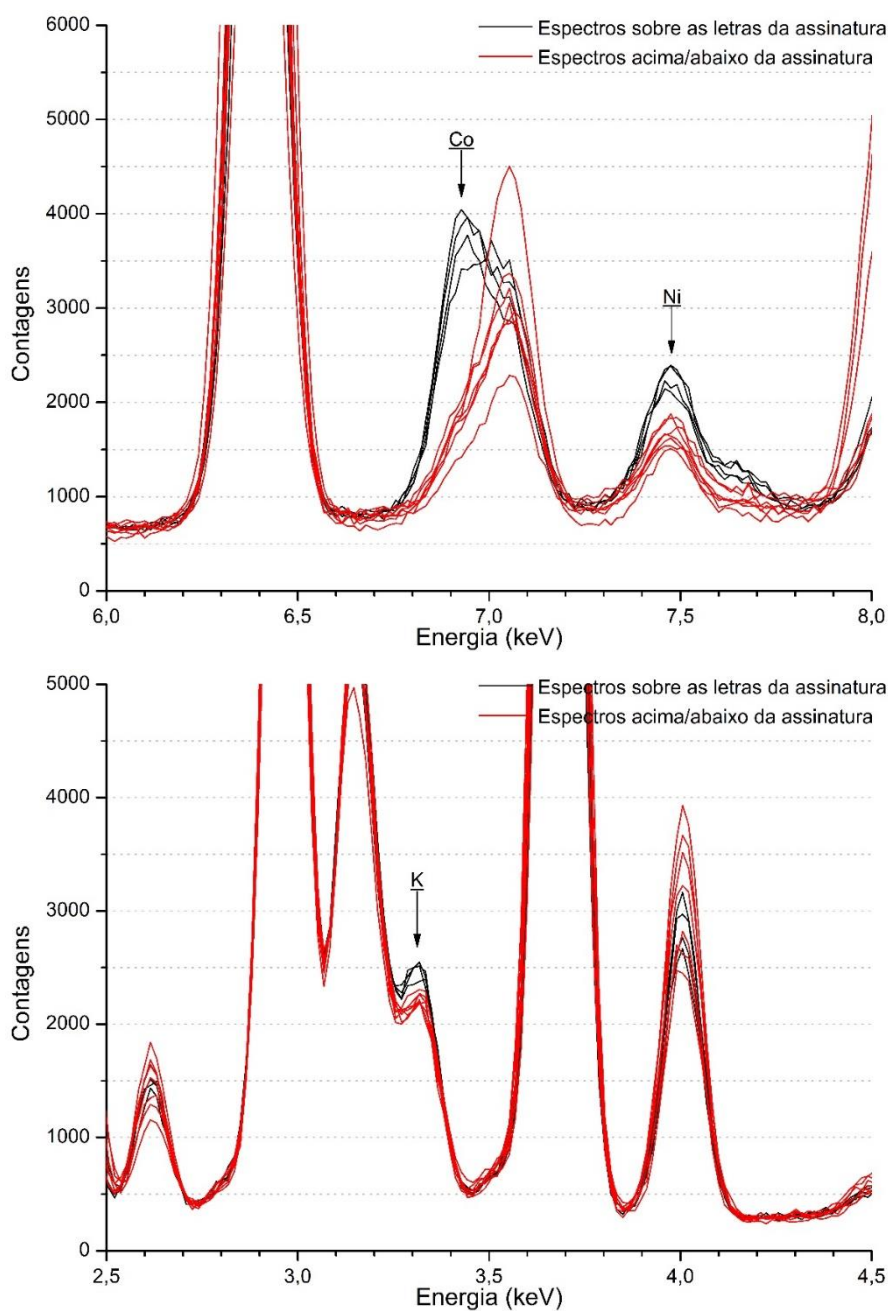
A figura 70 apresenta uma sobreposição dos espectros de PXRF obtidos na região da assinatura. Foram medidos um total de 12 pontos: 5 pontos em letras da assinatura e 7 pontos acima/abaixo da assinatura.



Fonte: o próprio autor

A partir da figura 70, é possível observar que os espectros de raios X se sobrepõem quase que perfeitamente, com exceção de algumas regiões. O elemento Co foi detectado apenas nos espectros de raios X obtidos sobre as letras da assinatura. Além disso, também é possível notar um pequeno incremento na intensidade dos elementos Ni e K nos espectros de raios X obtidos sobre as letras da assinatura. A figura 71 apresenta um destaque para as regiões das linhas espectrais dos elementos Co, Ni e K.

Figura 71 – Destaques da sobreposição dos espectros de PXRF obtidos na região da assinatura



Fonte: o próprio autor

A partir dos elementos identificados é possível inferir que a assinatura foi executada com o pigmento azul de esmalte. O azul de esmalte foi o primeiro dos pigmentos à base de Co. É artificial, na forma de vidro, um silicato de potássio fortemente colorido com óxido de cobalto e reduzido a pó. Na Europa, o azul de esmalte já era utilizado como pigmento no início do século XVI (GETTENS; STOUT, 1966).

Segundo Mühlethaler e Thissen (1969), o azul de esmalte é composto por SiO_2 (66-72%), K_2O (10-21%), As_2O_3 (0-8%), CoO (2-18%) com óxidos de Ba, Ca, Na, Mg, Ni, Fe, Cu e Mn como impurezas. Spring, Higgitt e Saunders (2005) dizem que o azul de esmalte é composto majoritariamente por SiO_2 , K_2O , As_2O_3 , CoO e FeO , com NaO_2 , Al_2O_3 , CaO , NiO e Bi_2O_3 como componentes minoritários. Ainda de acordo com Spring, Higgitt e Saunders (2005), o azul de esmalte não é um pigmento estável e pode deteriorar-se, perdendo sua cor e causando amarelecimento do aglutinante, de modo que a tinta adquira uma cor amarelo-acastanhado ou cinza-esverdeado. Dessa forma, é possível que essa transformação tenha ocorrido com a assinatura, causando seu escurecimento ao longo do tempo.

5.1.14 Resumo dos Materiais Identificados

De modo a sintetizar os resultados, a tabela 2 apresenta os possíveis materiais presentes na pintura “Retrato de Jovem com Corrente de Ouro”, de Rembrandt van Rijn e/ou ateliê.

Todos os resultados obtidos durante a análise desta pintura estão de acordo com resultados encontrados na literatura. Em particular, o composto carbonato de cálcio e o pigmento branco de chumbo foram identificados na camada de preparação das pinturas “*History Painting*” (1626) da coleção do *Stedelijk Museum De Lakenhal*, “*Musical Allegory*” (1626) da coleção do *Rijksmuseum*, “*Andromeda*” (1630/31), “*Simeon’s Song of Praise*” (1631), “*The Anatomy Lesson of Dr. Nicolaes Tulp*” (1632) e “*Susanna at the Bath*” (1636) da coleção do *Mauritshuis*, “*Bust of a Young Woman Smiling*” (1633), “*The Prodigal Son in the Tavern*” (c. 1635), “*The Rape of Ganymede*” (1635) e “*The wedding of Samson*” (1638) da *Staatliche Kunstsammlungen Dresden*, “*Self Portrait with Helmet*” (1634) da *Staatliche Kunstsammlungen Kassel* e “*Portrait of Philips Lucasz*” (1635), da coleção da *The National Gallery*, todas atribuídas à Rembrandt van Rijn (BRUYN *et al.*, 1982, 1986, 1989).

Tabela 2 – Possíveis materiais presentes na pintura “Retrato de Jovem com Corrente de Ouro”, de Rembrandt van Rijn e/ou ateliê

	Elementos-Chave	Materiais	Composição Química (CABRAL, 1995; GETTENS; STOUT, 1966)	Período de Utilização (CABRAL, 1995; GETTENS; STOUT, 1966)
Camadas Subjacentes	Pb	Branco de chumbo	$2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb(OH)}_2$	Desde: t.a. Até: séc. XX
	Ca	Carbonato de cálcio e/ou sulfato de cálcio	$\text{CaCO}_3 / \text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Desde: t.a. Até: atualidade
Branços	Pb	Branco de chumbo	$2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb(OH)}_2$	Desde: t.a. Até: séc. XX
Pretos	Ca	Preto de osso	$\text{C} + \text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	Desde: t.a. Até: atualidade
Amarelos	Fe	Ocre amarelo	$\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Desde: t.a. Até: atualidade
Azuis	Cu	Azurita	$2\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu(OH)}_2$	Desde: t.a. Até: séc. XIX
	Co	Azul de esmalte	$\text{SiO}_2 + \text{K}_2\text{O} + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{CoO} + \text{impurezas}$	Desde: 1584 Até: séc. XIX
Vermelhos	Hg	Vermelhão	HgS	Desde: t.a. Até: séc. XX
	Fe	Ocre vermelho	Fe_2O_3	Desde: t.a. Até: atualidade
Verdes	Cu	Malaquita	$\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu(OH)}_2$	Desde: t.a. Até: séc. XVIII
	Cu	Verdigris	$\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{Cu(OH)}_2$	Desde: t.a. Até: séc. XIX
Marrons	Fe	Ocre marrom	$\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{MnO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O} + \text{argila}$	Desde: t.a. Até: atualidade

t.a.: tempos antigos.

Fonte: o próprio autor

O pigmento branco de chumbo também foi identificado na camada pictórica de pinturas de Rembrandt van Rijn, entre elas “*History Painting*” (1626) da coleção do *Stedelijk Museum De Lakenhal*, “*Musical Allegory*” (1626) da coleção do *Rijksmuseum*, “*Andromeda*” (1630/31), “*The Anatomy Lesson of Dr. Nicolaes Tulp*” (1632) e “*Susanna at the Bath*” (1636) da coleção do *Mauritshuis*, “*Bust of a Young Woman Smiling*” (1633), “*The Prodigal Son in the Tavern*” (c. 1635), “*The Rape of Ganymede*” (1635), “*The wedding of*

Samson” (1638) e “*A Dead Bittern held by a Hunter*” (1639) da *Staatliche Kunstsammlungen Dresden*, “*Self Portrait with Helmet*” (1634) da *Staatliche Kunstsammlungen Kassel*, “*Saskia van Uylenburgh in Arcadian Costume*” (1635), “*Portrait of Philips Lucasz*” (1635) e “*Belshazzar’s Feast*” (c. 1635) da coleção da *The National Gallery* (BRUYN *et al.*, 1982, 1986, 1989).

Com respeito ao pigmento preto de osso, este já foi identificado em estudos anteriores realizados nas pinturas “*Andromeda*” (1630/31), “*Simeon’s Song of Praise*” (1631) e “*The Anatomy Lesson of Dr. Nicolaes Tulp*” (1632) da coleção do *Mauritshuis*, “*The Prodigal Son in the Tavern*” (c. 1635), “*The Rape of Ganymede*” (1635), “*The wedding of Samson*” (1638) e “*A Dead Bittern held by a Hunter*” (1639) da *Staatliche Kunstsammlungen Dresden* (BRUYN *et al.*, 1982, 1986, 1989).

Quanto ao ocre amarelo, o uso deste pigmento por Rembrandt van Rijn já foi reportado nas pinturas “*Musical Allegory*” (1626) da coleção do *Rijksmuseum*, “*Andromeda*” (1630/31), “*Simeon’s Song of Praise*” (1631), “*The Anatomy Lesson of Dr. Nicolaes Tulp*” (1632) e “*Susanna at the Bath*” (1636) da coleção do *Mauritshuis*, “*Bust of a Young Woman Smiling*” (1633), “*The Prodigal Son in the Tavern*” (c. 1635), “*The Rape of Ganymede*” (1635) e “*The wedding of Samson*” (1638) da *Staatliche Kunstsammlungen Dresden*, “*Self Portrait with Helmet*” (1634) da *Staatliche Kunstsammlungen Kassel* e “*Saskia van Uylenburgh in Arcadian Costume*” (1635) da coleção da *The National Gallery* (BRUYN *et al.*, 1982, 1986, 1989).

Em relação aos pigmentos azuis, o uso do pigmento azurita por Rembrandt já foi reportado nas pinturas “*History Painting*” (1626) da coleção do *Stedelijk Museum De Lakenhal*, “*Musical Allegory*” (1626) da coleção do *Rijksmuseum*, “*Andromeda*” (1630/31) e “*Simeon’s Song of Praise*” (1631) da coleção do *Mauritshuis*, “*Bust of a Young Woman Smiling*” (1633) da *Staatliche Kunstsammlungen Dresden*, “*Self Portrait with Helmet*” (1634) da *Staatliche Kunstsammlungen Kassel* e “*Belshazzar’s Feast*” (c. 1635) da coleção da *The National Gallery*, enquanto que o pigmento azul de esmalte foi encontrado nas pinturas “*History Painting*” (1626) da coleção do *Stedelijk Museum De Lakenhal*, “*Simeon’s Song of Praise*” (1631) da coleção do *Mauritshuis*, “*Bust of a Young Woman Smiling*” (1633), “*The Prodigal Son in the Tavern*” (c. 1635), “*The wedding of Samson*” (1638) e “*A Dead Bittern held by a Hunter*” (1639) da *Staatliche Kunstsammlungen Dresden* (BRUYN *et al.*, 1982, 1986, 1989).

Quanto aos pigmentos vermelhos, os pigmentos vermelhão e ocre vermelho foram identificados nas pinturas “*History Painting*” (1626) da coleção do *Stedelijk Museum*

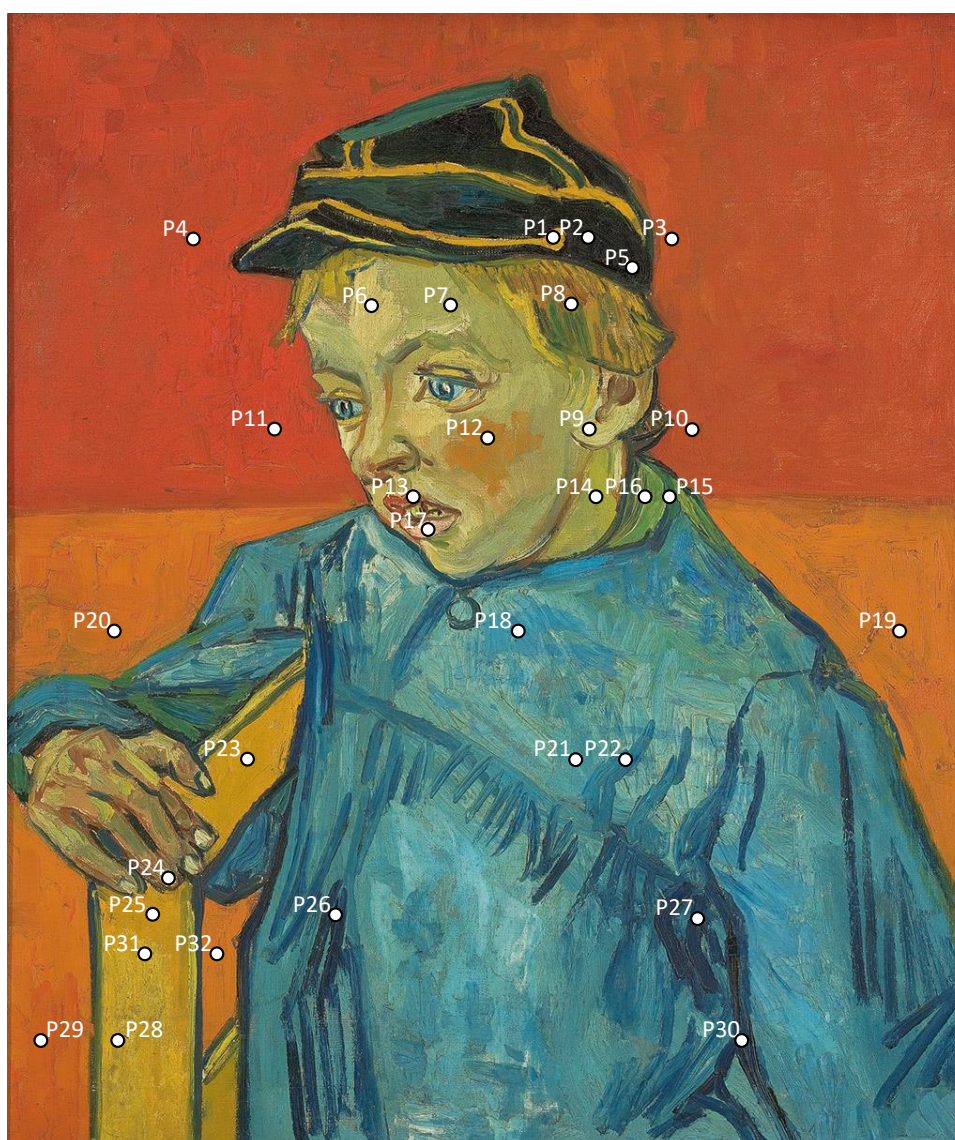
De Lakenhal, “*Musical Allegory*” (1626) da coleção do *Rijksmuseum*, “*Simeon’s Song of Praise*” (1631), “*The Anatomy Lesson of Dr. Nicolaes Tulp*” (1632) e “*Susanna at the Bath*” (1636) da coleção do *Mauritshuis*, “*Saskia van Uylenburgh in Arcadian Costume*” (1635) da coleção da *The National Gallery*, “*The Rape of Ganymede*” (1635) e “*The wedding of Samson*” (1638) da *Staatliche Kunstsammlungen Dresden* (BRUYN *et al.*, 1982, 1986, 1989).

Por fim, ocres marrons foram identificados nas pinturas “*Andromeda*” (1630/31), “*Simeon’s Song of Praise*” (1631), “*The Anatomy Lesson of Dr. Nicolaes Tulp*” (1632) e “*Susanna at the Bath*” (1636) da coleção do *Mauritshuis*, “*Bust of a Young Woman Smiling*” (1633), “*The Prodigal Son in the Tavern*” (c. 1635), “*The wedding of Samson*” e “*A Dead Bittern held by a Hunter*” (1639) da *Staatliche Kunstsammlungen Dresden* e “*Saskia van Uylenburgh in Arcadian Costume*” (1635) da coleção da *The National Gallery* (BRUYN *et al.*, 1982, 1986, 1989).

5.3 O ESCOLAR (O FILHO DO CARTEIRO), DE VINCENT VAN GOGH

A figura 72 apresenta a distribuição de regiões analisadas por fluorescência de raios X portátil (PXRF) na pintura “O Escolar (O Filho do Carteiro)”, de Vincent van Gogh. Foram analisadas um total de 32 regiões, de diferentes cores e tonalidades.

Figura 72 – Distribuição de regiões analisadas por PXRF na pintura “O Escolar (O Filho do Carteiro)”, de Vincent van Gogh

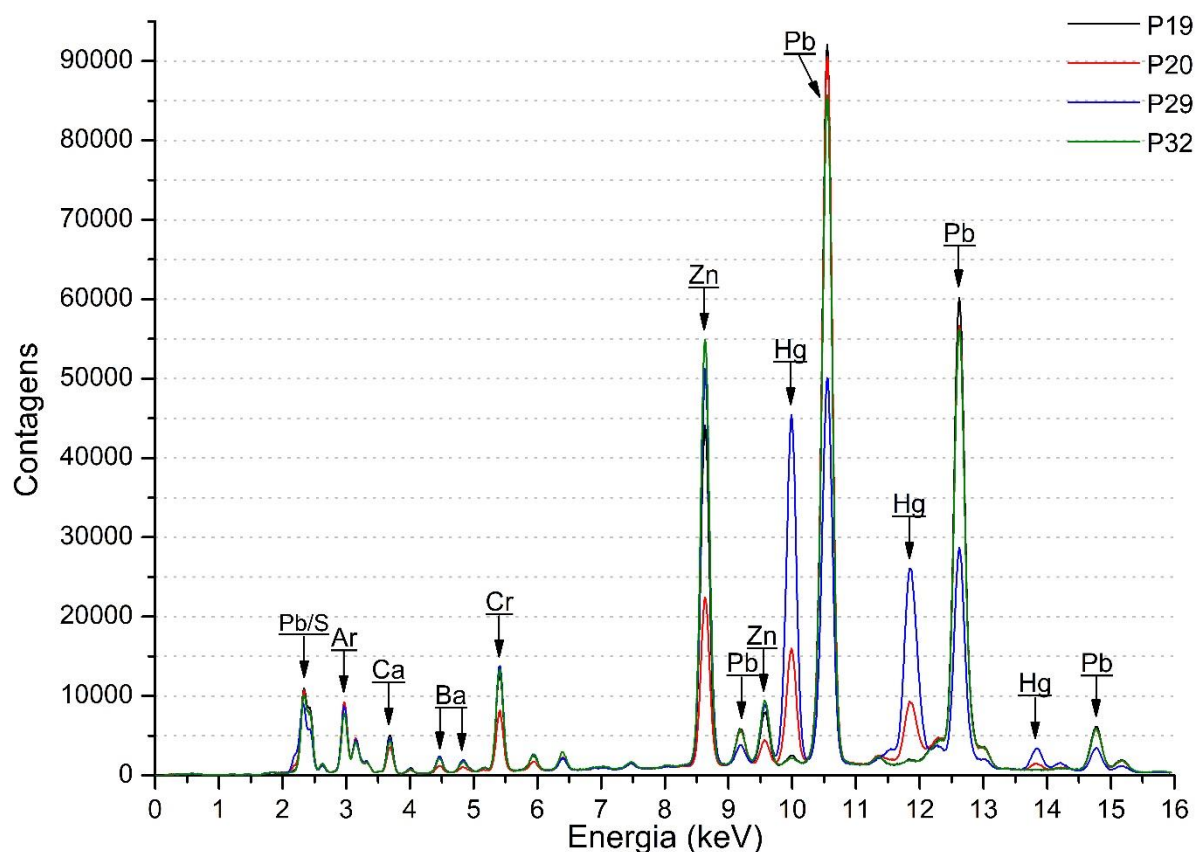


Fonte: adaptado de MASP (2019a)

5.3.1 Fundo Laranja

A figura 73 apresenta uma sobreposição dos espectros de PXRF obtidos nas regiões de fundo de cor laranja. Foram medidos um total de quatro pontos: P19, P20, P29 e P32.

Figura 73 – Sobreposição dos espectros de PXRF obtidos nas regiões de fundo de cor laranja



Fonte: o próprio autor

Os espectros de raios X são caracterizados pela presença de picos de Cr, Pb, Hg, Zn, Ba, Ca e Ar.

A presença de picos de Cr, associada à coloração observada para a região, indica que o artista se utilizou do pigmento laranja de cromo para execução desta região do fundo da pintura. Além disso, a presença de grandes picos de Hg nos pontos P20 e P29, indica que o artista também se utilizou do pigmento vermelhão nestas regiões em particular.

Embora o Pb seja um dos elementos-chave que caracterizam o pigmento laranja de cromo, este elemento foi identificado em todas as regiões analisadas nesta pintura. Este comportamento indica que o Pb, além de estar presente na camada pictórica, está

possivelmente também em uma camada subjacente. Com base nestas informações, é possível sugerir que a pintura foi executada sobre uma camada preparatória que contém, provavelmente, branco de chumbo.

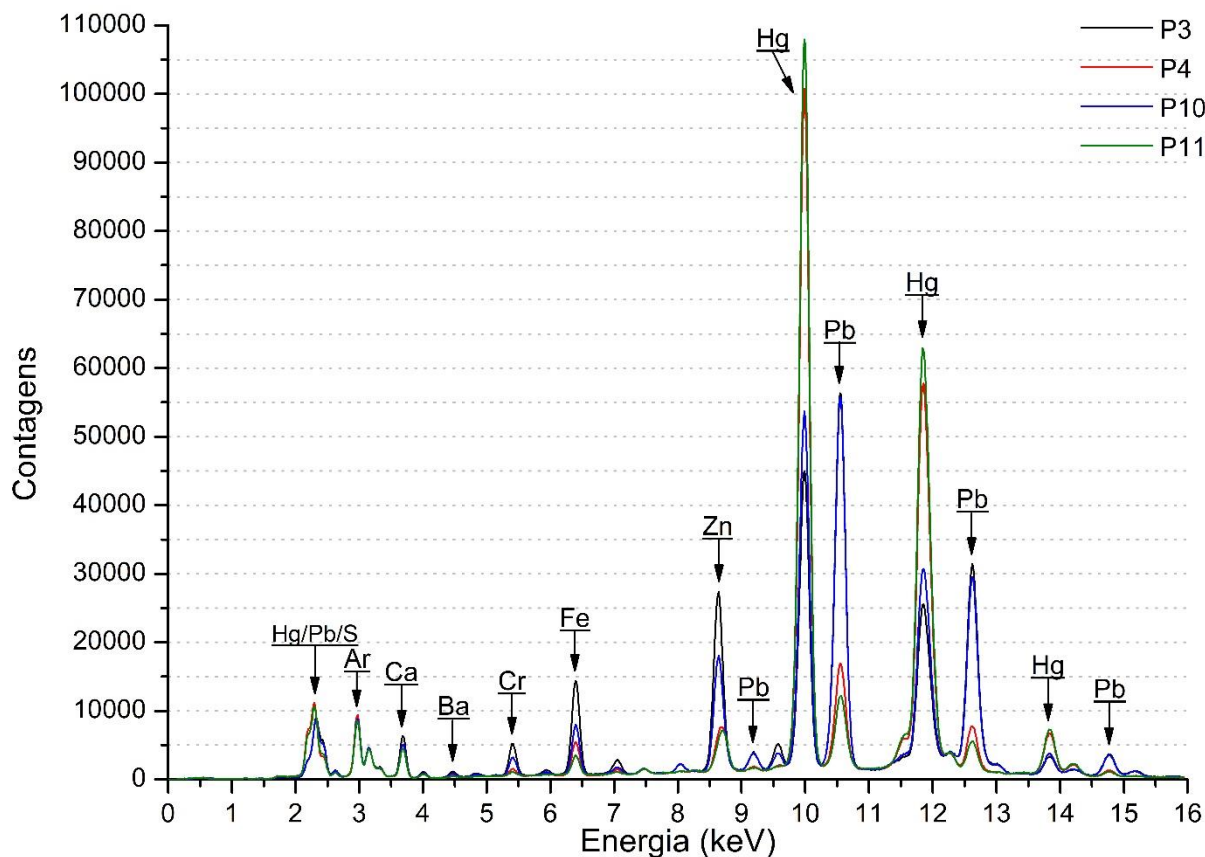
Outro elemento, o Ca, foi identificado, com uma intensidade quase que constante, em todos os espectros de raios X obtidos durante a análise desta pintura. Este comportamento indica que o Ca pode também estar presente em uma camada subjacente da pintura. Dessa forma, é possível sugerir que a pintura também foi realizada sobre uma camada preparatória de um substrato à base de Ca, possivelmente carbonato de cálcio e/ou sulfato de cálcio. O Zn é um terceiro elemento identificado em todos os espectros de raios X. De fato, além do Zn, as análises dos espectros pelo software PyMca também indicaram a presença de Ba, embora em baixíssima intensidade, em todas as regiões analisadas. A presença simultânea de Zn e Ba pode indicar o uso do pigmento litopone também como um dos constituintes da camada de preparação da pintura.

De maneira resumida, é possível sugerir que a camada de preparação da pintura é composta por uma combinação de carbonato e/ou sulfato de cálcio, branco de chumbo e litopone.

5.3.2 Fundo Vermelho

A figura 74 apresenta uma sobreposição dos espectros de PXRF obtidos nas regiões de fundo de cor vermelha. Foram medidos um total de quatro pontos: P3, P4, P10 e P11.

Figura 74 – Sobreposição dos espectros de PXRF obtidos nas regiões de fundo de cor vermelha



Fonte: O próprio autor.

Os espectros de raios X são caracterizados pela presença de picos de Hg, Pb, Zn, Fe, Cr, Ba, Ca e Ar.

A presença de intensos picos de Hg, associada à coloração observada na região, indica o uso do pigmento vermelhão. Além disso, a presença de picos de intensidades variáveis de Fe pode indicar o uso de um pigmento ocre, possivelmente ocre vermelho, na região analisada.

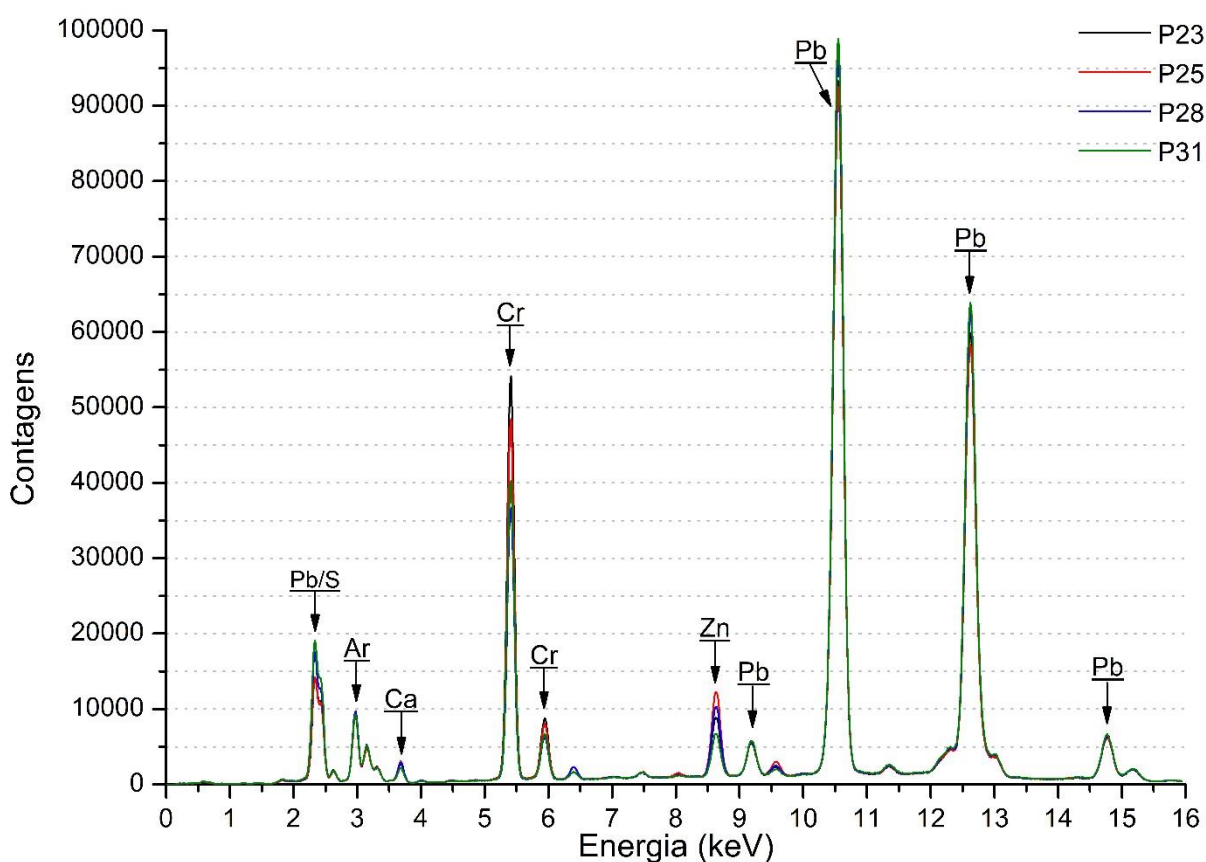
Ademais, a detecção de Cr nos pontos P3 e P10 indica que o artista se utilizou de um pigmento à base de cromo nestas regiões em particular. De fato, quando observadas de perto, as regiões correspondentes a estes pontos apresentam uma tonalidade próxima à cor laranja. Com base nestas informações é possível sugerir o uso do pigmento laranja de cromo a fim de se obter a tonalidade observada para as regiões em questão. A identificação de laranja de cromo, além do pigmento vermelhão, nas regiões correspondentes aos pontos P3 e P10 pode explicar o fato de o elemento Hg apresentar uma intensidade menor nestes pontos, quando

comparado com as regiões correspondentes aos pontos P4 e P11, onde foi, possivelmente, empregado apenas o pigmento vermelho.

5.3.3 Cadeira Amarela

A figura 75 apresenta uma sobreposição dos espectros de PXRf obtidos na cadeira amarela. Foram medidos um total de quatro pontos: P23, P25, P28 e P31.

Figura 75 – Sobreposição dos espectros de PXRf obtidos na cadeira amarela



Fonte: o próprio autor

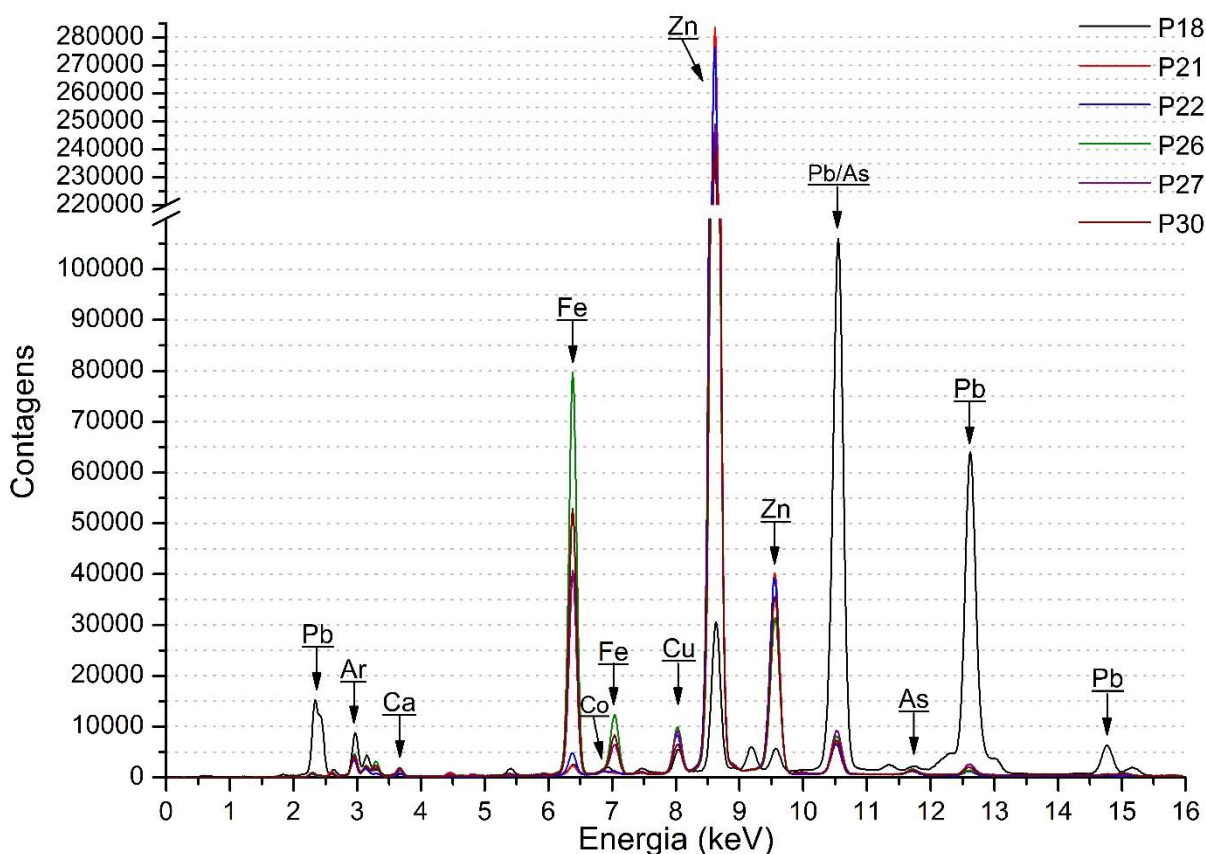
Os espectros de raios X são caracterizados pela presença de picos de Pb, Cr, Zn, Ca e Ar.

A presença de intensos picos de Cr nos quatro espectros obtidos sobre a cadeira amarela indica que o artista se utilizou de um pigmento à base de Cr, possivelmente amarelo de cromo, para a execução da cadeira presente na pintura.

5.3.4 Camisa Azul

A figura 76 apresenta uma sobreposição dos espectros de PXRf obtidos na camisa azul do estudante. Foram medidos um total de seis pontos: P18, P21, P22, P26, P27 e P30.

Figura 76 – Sobreposição dos espectros de PXRf obtidos na camisa azul do estudante



Fonte: o próprio autor

Os espectros de raios X são caracterizados pela presença de picos de Zn, Pb, Fe, Co, Cu, As, Ca e Ar.

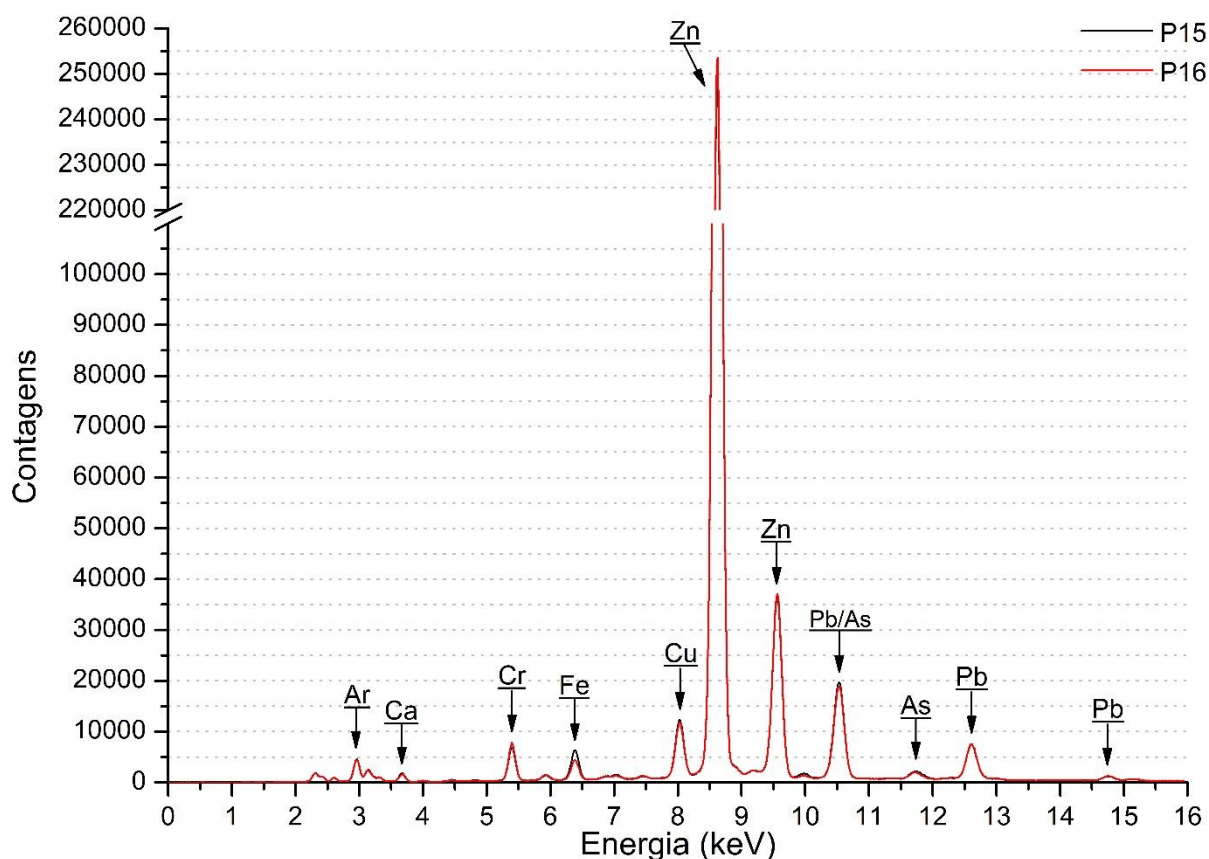
A presença de intensos picos de Fe nos pontos P26, P27 e P30 indica que o artista se utilizou do pigmento azul da Prússia para a execução dos contornos em azul escuro da camisa do jovem estudante. Além do mais, os espectros correspondentes aos pontos P21 e P22 apresentam uma intensidade de Fe muito menor que o observado para os três pontos já mencionados, ao mesmo tempo em que apresentam uma intensidade maior de Zn. Assim, é possível sugerir que o tom de azul mais claro foi obtido a partir do uso dos pigmentos azul da Prússia e branco de zinco.

A detecção simultânea dos elementos Cu e As em todos os espectros indica que o artista também se utilizou do pigmento verde esmeralda durante a execução da camisa do estudante.

O Co foi identificado no espectro correspondente ao ponto P18. A presença deste elemento, associada à coloração observada para a região indica a presença do pigmento azul de cobalto. Todavia, segundo informações da conservadora responsável na época pelo Laboratório de Conservação e Restauro do MASP, o ponto P18 está em uma região de repinte. Assim, é possível que o azul de cobalto tenha sido introduzido à pintura em um processo de intervenção. Outro fator intrigante a ser destacado refere-se ao comportamento observado para os picos de Pb e Zn. A intensidade de Zn no ponto P18 é bem menor que dos demais cinco pontos analisados, enquanto que o comportamento oposto é observado para os picos de Pb. A grande intensidade observada para o Pb no ponto P18 indica o uso de branco de chumbo em conjunto com o pigmento azul de cobalto. Este comportamento anômalo observado para os picos de Zn e Pb é mais um indício de que esta região não é uma região original da pintura.

5.3.5 Gola Verde da Camisa

A figura 77 apresenta uma sobreposição dos espectros de PXRf obtidos na gola da camisa do estudante. Foram medidos um total de dois pontos: P15 e P16.

Figura 77 – Sobreposição dos espectros de PXRF obtidos na gola da camisa do estudante

Fonte: o próprio autor

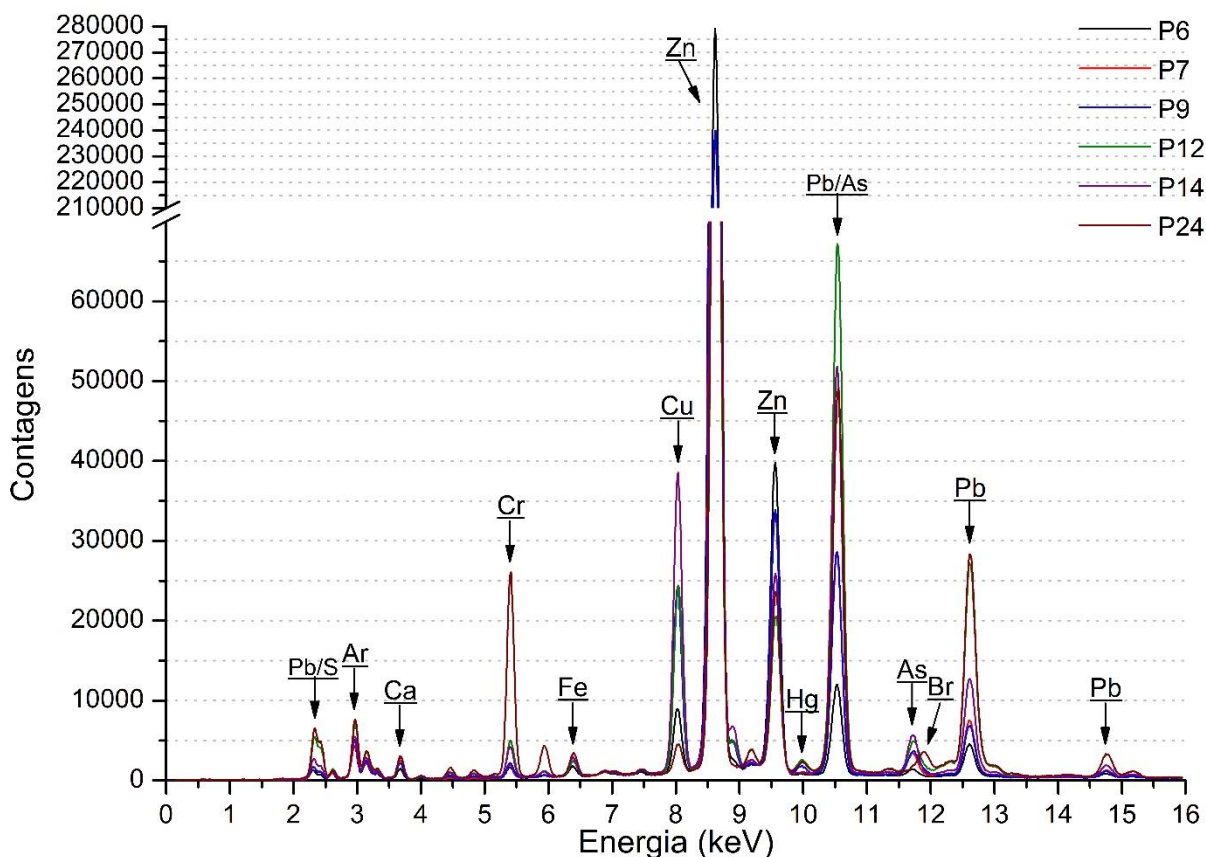
Os espectros de raios X são caracterizados pela presença de picos de Zn, Pb, Fe, Cu, As, Cr, Ca e Ar.

A presença simultânea de Cu e As nos espectros de raios X obtidos sobre a gola de tom esverdeado da camisa azul do estudante indica a utilização do pigmento verde esmeralda. A presença de Fe nos espectros de raios X indica o uso também do pigmento azul da Prússia. Além disso, a grande intensidade observada para o Zn indica o uso de branco de zinco na região. A combinação destes pigmentos é a mesma combinação observada para a região azul da camisa, discutida anteriormente. A principal diferença é a presença de Cr nos pontos obtidos sobre a gola da camisa. Assim, é possível indicar o uso também de um pigmento à base de Cr, provavelmente amarelo de cromo, uma vez que a gola da camisa apresenta uma coloração verde-amarelada.

5.3.6 Carnação

A figura 78 apresenta uma sobreposição dos espectros de PXRF obtidos na carnação do estudante. Foram medidos um total de seis pontos: P6, P7, P9, P12, P14 e P24.

Figura 78 – Sobreposição dos espectros de PXRF obtidos na carnação do estudante



Fonte: o próprio autor

Os espectros de raios X são caracterizados pela presença de picos de Zn, Pb, Cu, As, Cr, Fe, Br, Hg, Ca e Ar.

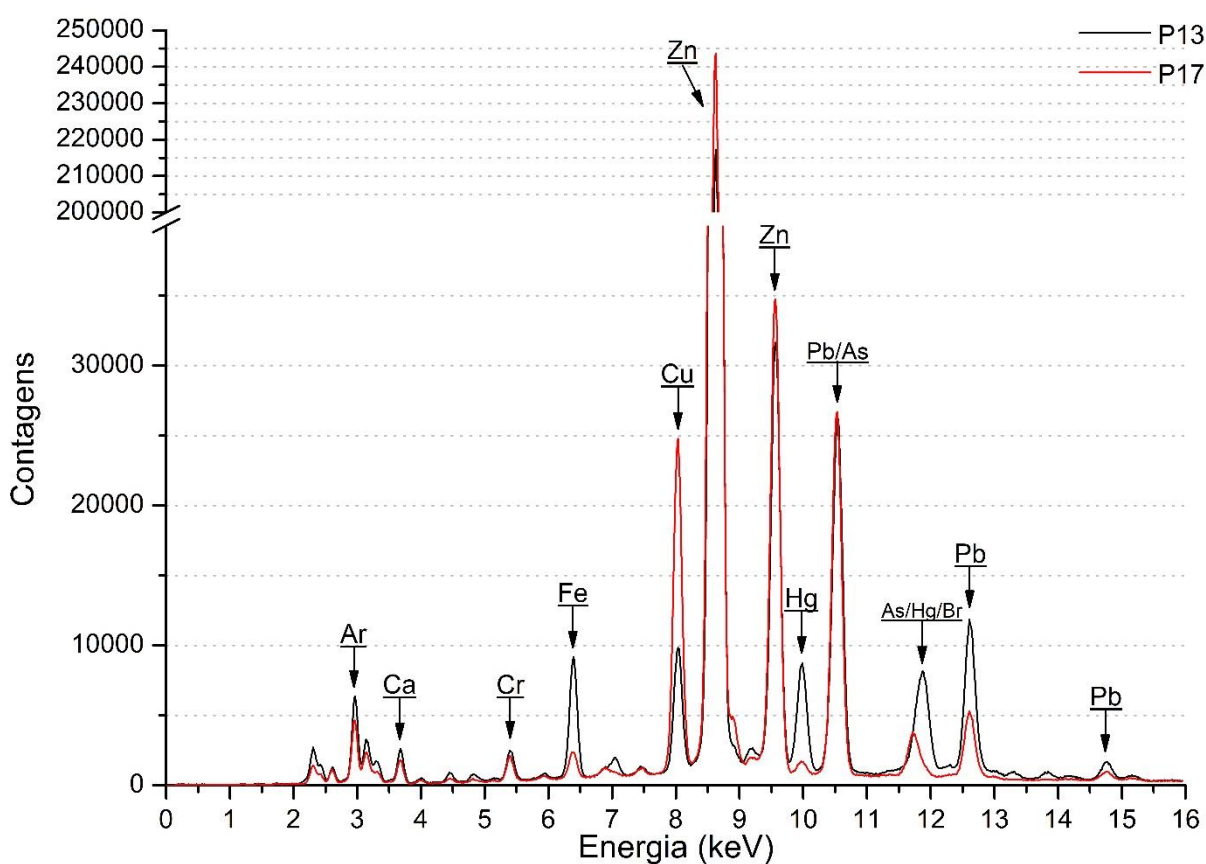
Mais uma vez, a presença simultânea de picos de Cu e As nos espectros de raios X indica o uso do pigmento verde esmeralda. Além disso, a identificação de Cr em todos os seis espectros indica o uso de um pigmento à base de Cr, ou seja, amarelo e/ou laranja de cromo. A presença de Fe indica o uso de um pigmento ocre, talvez ocre vermelho ou ocre amarelo, enquanto que a presença de Hg indica o uso de vermelhão. Por fim, os intensos picos de Zn indicam que o artista também se utilizou do pigmento branco de zinco, possivelmente para clarear o tom dos demais pigmentos utilizados na região.

Em particular, o espectro obtido no ponto P24, sobre o dedo anelar da mão direita do estudante, apresenta o pico característico do elemento Br. A presença de Br em uma pintura de Vincent van Gogh pode ser associada ao uso de laca de eosina (GELDOF; MEGENS; SALVANT, 2013).

5.3.7 Lábios

A figura 79 apresenta uma sobreposição dos espectros de PXRF obtidos nos lábios do estudante. Foram medidos um total de dois pontos: P13 e P17.

Figura 79 – Sobreposição dos espectros de PXRF obtidos nos lábios do estudante



Fonte: o próprio autor

Os espectros de raios X são caracterizados pela presença de picos de Zn, Pb, Cu, As, Fe, Cr, Br, Ca e Ar.

Os espectros obtidos nos lábios são semelhantes aos espectros obtidos nos tons de pele do estudante. Este resultado é coerente, uma vez que a região dos lábios é circundada por regiões de pele. A principal diferença entre os espectros obtidos na carnação e

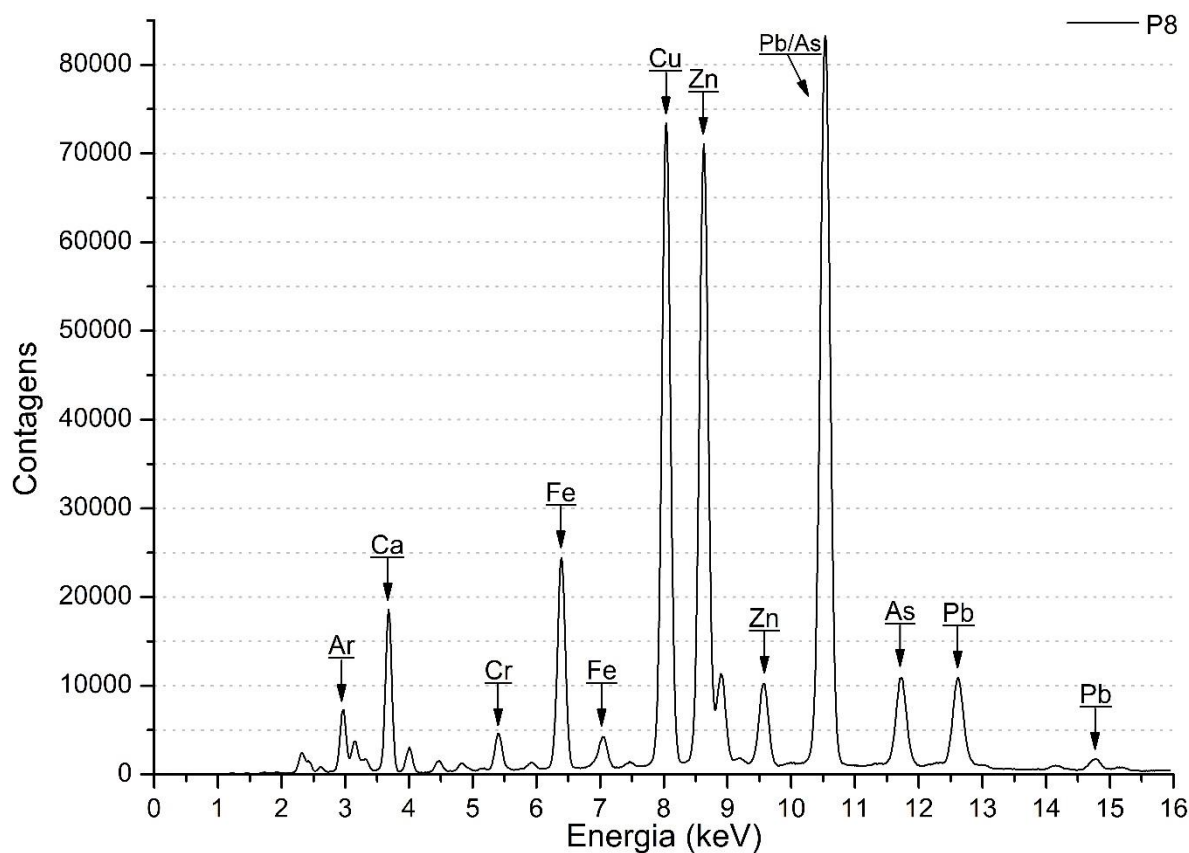
os espectros obtidos nos lábios está relacionado à intensidade dos elementos Hg e Fe no ponto P13, exatamente a região vermelha mais escura no lábio superior. O comportamento observado para o Fe e para o Hg, associado à coloração observada para o lábio superior, indica que o artista se utilizou de um pigmento ocre, possivelmente ocre vermelho, e do pigmento vermelhão para a execução dos lábios.

O elemento Br também foi detectado no espectro correspondente ao ponto P13. A presença de Br é um indício de que o artista também se utilizou de laca de eosina em conjunto com os pigmentos citados anteriormente (GELDOF; MEGENS; SALVANT, 2013).

5.3.8 Cabelo

A figura 80 apresenta o espectro de PXRF obtido no cabelo do estudante. Foi medido apenas um ponto: P8.

Figura 80 – Espectro de PXRF obtido no cabelo do estudante



Fonte: o próprio autor

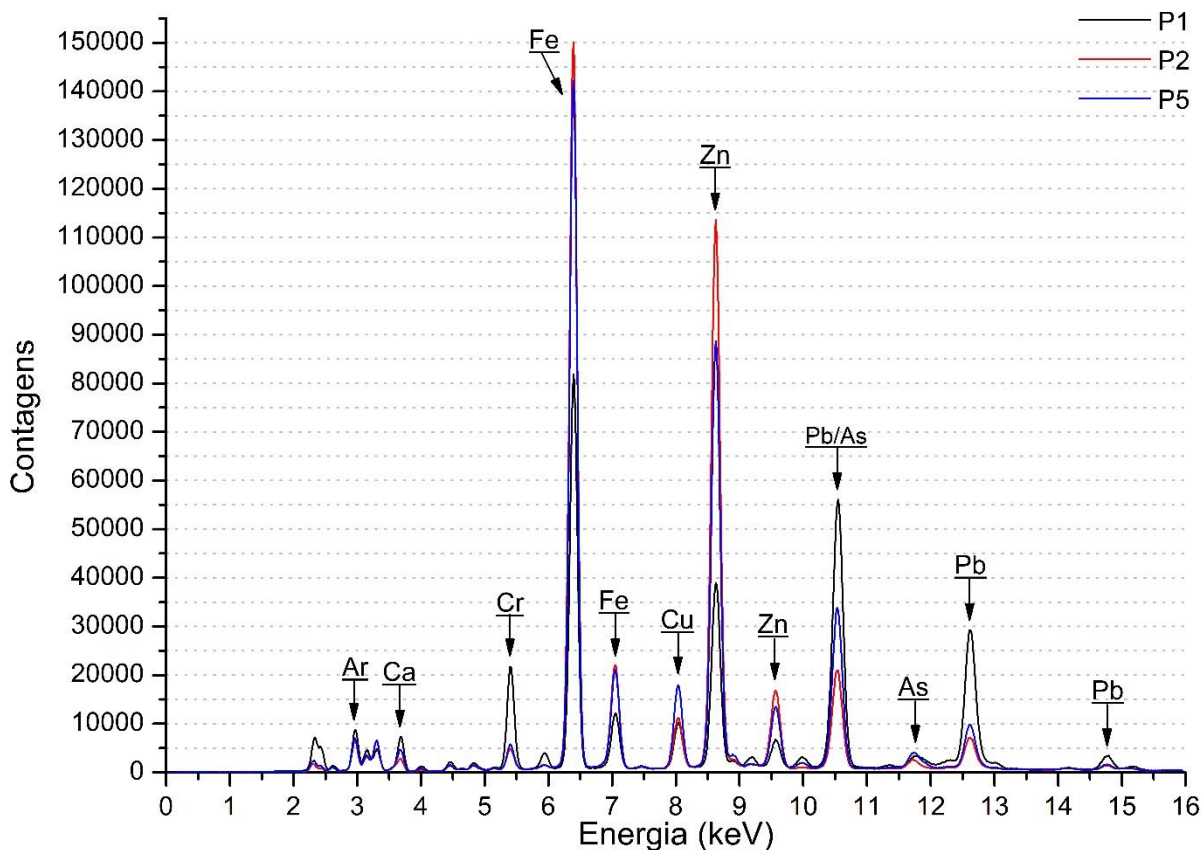
O espectro de raios X é caracterizado pela presença de picos de Zn, Pb, Cu, As, Cr, Fe, Ca e Ar.

O espectro de raios X obtido sobre uma região de tonalidade verde escura sobre o cabelo do jovem estudante apresenta simultaneamente picos de Cu e As. A presença destes dois elementos caracteriza o uso do pigmento verde esmeralda. Além disso, a presença de Cr no espectro de raios X indica o uso também de amarelo e/ou laranja de cromo. Ainda, o intenso pico de Fe é um indicativo do uso também de um pigmento ocre, talvez ocre amarelo e/ou ocre vermelho, ou do pigmento azul da Prússia. Diferente do observado para as demais regiões analisadas, o elemento Ca apresenta uma grande intensidade nesta região em particular.

5.3.9 Chapéu

A figura 81 apresenta uma sobreposição dos espectros de PXRF obtidos no chapéu do estudante. Foram medidos um total de três pontos, dois pontos na região mais escura: P2 e P5; e um ponto no detalhe em amarelo: P1.

Figura 81 – Sobreposição dos espectros de PXRF obtidos no chapéu do estudante



Fonte: o próprio autor

Os espectros de raios X são caracterizados pela presença de picos de Fe, Zn, Pb, Cu, As, Cr, Ca e Ar.

A presença de intensos picos de Fe, associada à coloração observada para o chapéu, especialmente para os pontos P2 e P5, indica que o artista fez uso, possivelmente, do pigmento azul da Prússia. Além disso, nestes pontos também é possível identificar a presença simultânea de picos de Cu e As, o que revela o uso do pigmento verde esmeralda. O elemento Cr também foi identificado nos espectros correspondentes aos pontos P2 e P5, o que indica o uso de amarelo de cromo e/ou laranja de cromo na região.

Em particular, o ponto P1, obtido sobre o detalhe amarelo, apresenta uma maior intensidade de Cr em relação aos demais pontos discutidos no parágrafo anterior. Este comportamento sugere que os detalhes em amarelo foram executados, possivelmente, com o pigmento amarelo de cromo. O Fe é outro elemento detectado na região, o que pode indicar o uso também de um pigmento ocre, talvez ocre amarelo.

5.3.10 Resumo dos Materiais Identificados

De modo a sintetizar os resultados, a tabela 3 apresenta os possíveis materiais presentes na pintura “O Escolar (O Filho do Carteiro)”, de Vincent van Gogh.

Todos os resultados obtidos nas regiões originais desta pintura estão de acordo com resultados encontrados na literatura. Em particular, o pigmento branco de zinco foi identificado nas pinturas “*Pink peach trees (Souvenir de Mauve)*” (março/1888), “*Fishing boats on the beach at Les-Saintes-Maries-de-la-Mer*” (junho/1888), “*The bedroom*” (outubro/1888), “*Marie Ginoux (The Arlésienne)*” (novembro/1888), “*The sower*” (novembro/1888) e “*Orchard in blossom*” (abril/1889), todas de Vincent van Gogh e executadas no período em que o artista vivia em Arles, assim como “O Escolar (O Filho do Carteiro)” (GELDOF; MEGENS; SALVANT, 2013).

Em relação aos pigmentos à base de Cr, isto é, amarelo de cromo e laranja de cromo, estes já foram identificados nas pinturas “*Pink peach trees (Souvenir de Mauve)*” (março/1888), “*Seascape near Les-Saintes-Maries-de-la-Mer*” (junho/1888), “*Fishing boats on the beach at Les-Saintes-Maries-de-la-Mer*” (junho/1888), “*The bedroom*” (outubro/1888), “*Marie Ginoux (The Arlésienne)*” (novembro/1888), “*The sower*” (novembro/1888) e “*Orchard in blossom*” (abril/1889), todas executadas por Vincent van Gogh em Arles (GELDOF; MEGENS; SALVANT, 2013).

Tabela 3 – Possíveis materiais presentes na pintura “O Escolar (O Filho do Carteiro)”, de Vincent van Gogh

	Elementos-Chave	Materiais	Composição Química (CABRAL, 1995; GETTENS; STOUT, 1966)	Período de Utilização (CABRAL, 1995; GETTENS; STOUT, 1966)
Camadas Subjacentes	Pb	Branco de chumbo	$2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb(OH)}_2$	Desde: t.a. Até: séc. XX
	Ca	Carbonato de cálcio e/ou sulfato de cálcio	$\text{CaCO}_3 / \text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Desde: t.a. Até: atualidade
	Zn, Ba	Litopone	$\sim 30\% \text{ZnS} + 70\% \text{BaSO}_4$	Desde: 1874 Até: atualidade
Branco	Zn	Branco de zinco	ZnO	Desde: 1834 Até: atualidade
	Pb	Branco de chumbo*	$2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb(OH)}_2$	Desde: t.a. Até: séc. XX
Amarelos	Cr, Pb	Amarelo de cromo	PbCrO_4 ou $\text{PbCrO}_4 \cdot \text{PbSO}_4$	Desde: 1818 Até: atualidade
	Fe	Ocre amarelo	$\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	Desde: t.a. Até: atualidade
Azuis	Fe	Azul da Prússia	$\text{Fe}_4[\text{Fe(CN)}_6]_3$	Desde: 1704 Até: atualidade
	Co	Azul de cobalto*	$\text{CoO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$	Desde: 1804 Até: atualidade
Vermelhos	Hg	Vermelhão	HgS	Desde: t.a. Até: séc. XX
	Fe	Ocre vermelho	Fe_2O_3	Desde: t.a. Até: atualidade
	Br	Laca de eosina	$\text{C}_{20}\text{H}_6\text{O}_5\text{Br}_4\text{K}_2$	Desde: 1871 Até: atualidade
Verdes	Cu, As	Verde esmeralda	$\text{Cu}[\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2]_2 \cdot 3\text{Cu}[\text{AsO}_2]_2$	Desde: 1814 Até: séc. XX
Laranjas	Cr, Pb	Laranja de cromo	$\text{PbCrO}_4 \cdot \text{Pb(OH)}_2$	Desde: 1809 Até: atualidade

t.a.: tempos antigos.

* pigmentos identificados em possíveis regiões de intervenção.

Fonte: o próprio autor

O pigmento azul da Prússia é outro a ser identificado em pinturas de Vincent van Gogh executadas no período em que o artista vivia em Arles. O uso de azul da Prússia foi reportado nas pinturas “*Pink peach trees (Souvenir de Mauve)*” (março/1888), “*Seascape near Les-Saintes-Maries-de-la-Mer*” (junho/1888), “*Fishing boats on the beach at Les-Saintes-Maries-de-la-Mer*” (junho/1888), “*Arles seen from the wheatfields*” (junho/1888), “*The bedroom*” (outubro/1888), “*Marie Ginoux (The Arlésienne)*” (novembro/1888) e “*The sower*” (novembro/1888) (GELDOF; MEGENS; SALVANT, 2013).

Com respeito aos pigmentos vermelhos, tanto o pigmento vermelhão, quanto o ocre vermelho e a laca de eosina já foram identificados em pinturas executadas por Vincent van Gogh no período de sua estadia em Arles. O pigmento vermelhão foi identificado nas pinturas “*Avenue of plane trees*” (março/1888), “*Pink peach trees (Souvenir de Mauve)*” (março/1888), “*Seascape near Les-Saintes-Maries-de-la-Mer*” (junho/1888), “*Fishing boats on the beach at Les-Saintes-Maries-de-la-Mer*” (junho/1888), “*The bedroom*” (outubro/1888), “*Marie Ginoux (The Arlésienne)*” (novembro/1888), “*The sower*” (novembro/1888) e “*Orchard in blossom*” (abril/1889), enquanto que o ocre vermelho foi identificado nas pinturas “*Arles seen from the wheatfields*” (junho/1888), “*Marie Ginoux (The Arlésienne)*” (novembro/1888) e “*The sower*” (novembro/1888) e a laca de eosina foi identificada nas pinturas “*Pink peach trees (Souvenir de Mauve)*” (março/1888), “*The bedroom*” (outubro/1888), “*Marie Ginoux (The Arlésienne)*” (novembro/1888), “*The sower*” (novembro/1888), e “*Orchard in blossom*” (abril/1889) (GELDOF; MEGENS; SALVANT, 2013).

Por fim, quanto ao pigmento verde esmeralda, este já foi identificado nas pinturas “*Avenue of plane trees*” (março/1888), “*Pink peach trees (Souvenir de Mauve)*” (março/1888), “*Seascape near Les-Saintes-Maries-de-la-Mer*” (junho/1888), “*Fishing boats on the beach at Les-Saintes-Maries-de-la-Mer*” (junho/1888), “*Arles seen from the wheatfields*” (junho/1888), “*The bedroom*” (outubro/1888), “*Marie Ginoux (The Arlésienne)*” (novembro/1888), “*The sower*” (novembro/1888) e “*Orchard in blossom*” (abril/1889), todas pintadas por Vincent van Gogh em Arles (GELDOF; MEGENS; SALVANT, 2013).

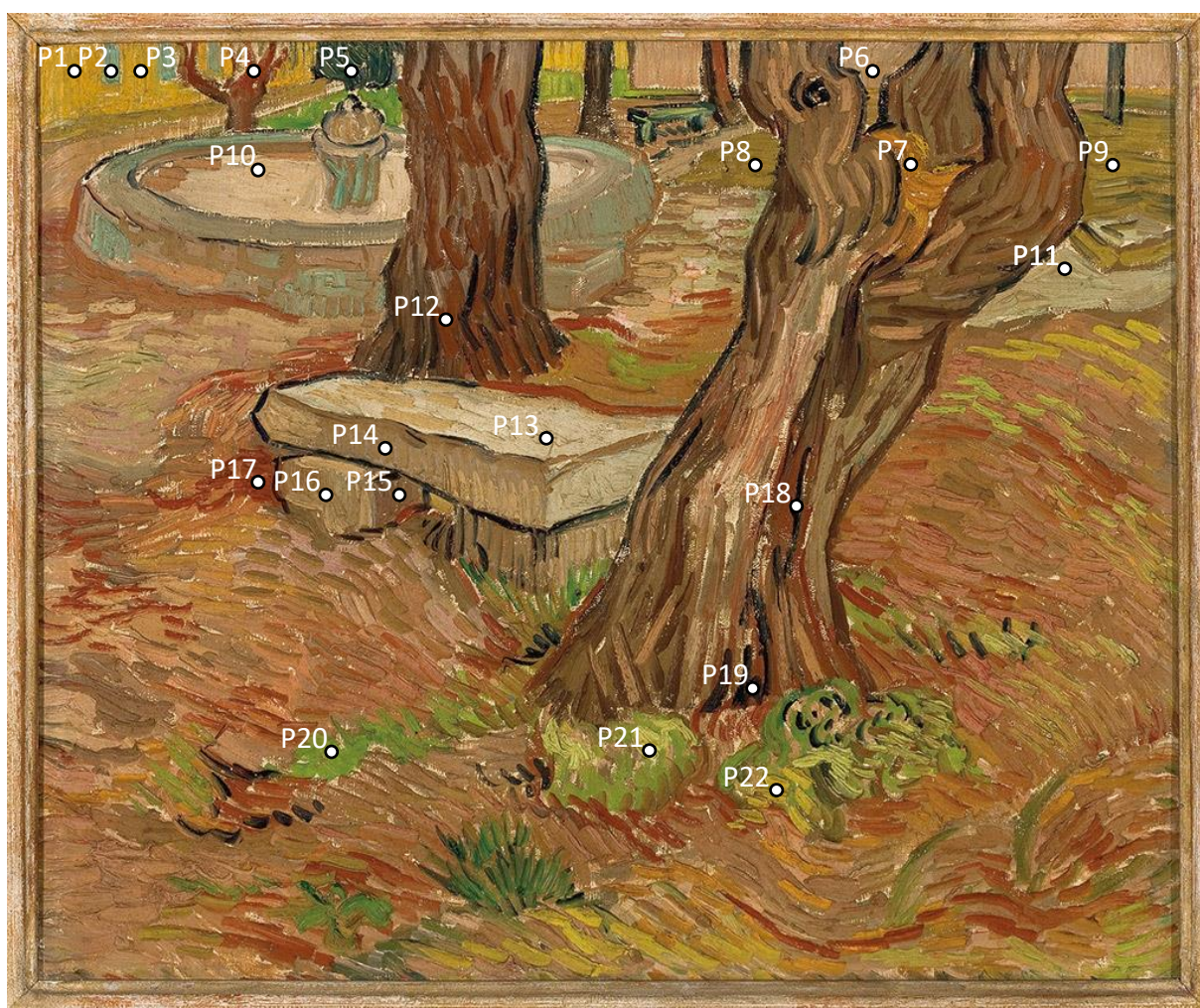
Em adição às informações descritas, como parte do projeto de catalogação da obra de Vincent van Gogh, projeto este que é uma colaboração entre o Museu Van Gogh e a Agência do Patrimônio Cultural dos Países Baixos, uma amostra de secção transversal da pintura “O Escolar (O Filho do Carteiro)” foi analisada pela Agência do Patrimônio Cultural dos Países Baixos por meio de microscopia óptica e microscopia eletrônica de varredura com espectroscopia de raios X por dispersão em energia (SEM-EDX). A amostra foi coletada na região da camisa azul do estudante, sendo sua localização: 5,5 cm a partir da extremidade direita

e 12,6 cm a partir da extremidade inferior da pintura. A partir da análise da amostra, foi possível identificar que a camada preparatória da pintura contém litopone, carbonato de cálcio e branco de chumbo. Foi possível identificar também que a tinta azul da camisa consiste de uma camada não-homogênea de tinta que contém branco de zinco, azul da Prússia e verde esmeralda (GELDOF, 2019). Os materiais identificados durante a análise da secção transversal são os mesmos identificados pela análise não-destrutiva de PXRF, o que evidencia a qualidade da análise por PXRF. Embora os resultados tenham sido relatados por meio de uma comunicação pessoal, espera-se que estes resultados sejam publicados pelas instituições envolvidas no trabalho em um futuro próximo.

5.4 O BANCO DE PEDRA NO ASILO DE SAINT-RÉMY, DE VINCENT VAN GOGH

A figura 82 apresenta a distribuição de regiões analisadas por fluorescência de raios X portátil (PXRF) na pintura “O Banco de Pedra no Asilo de Saint-Rémy”, de Vincent van Gogh. Foram analisadas um total de 22 regiões, de diferentes cores e tonalidades.

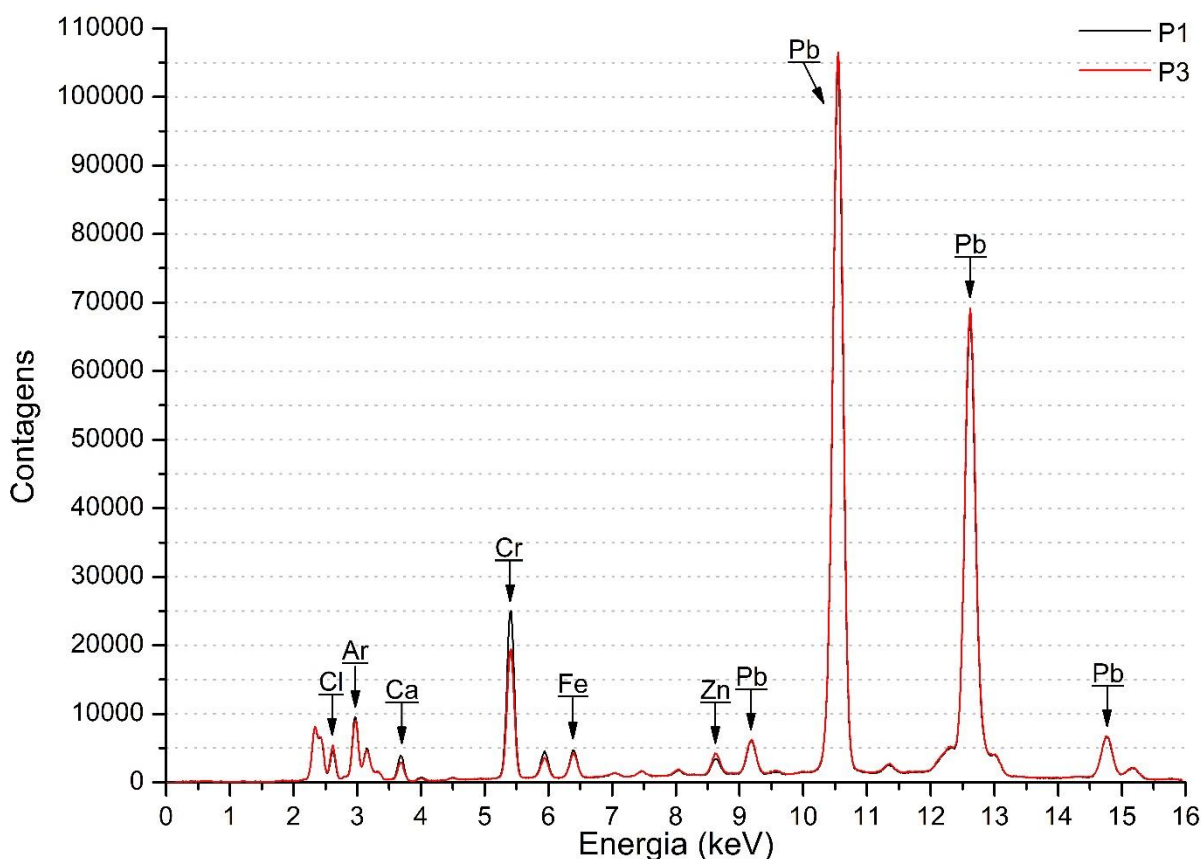
Figura 82 – Distribuição de regiões analisadas por PXRF na pintura “O Banco de Pedra no Asilo de Saint-Rémy”, de Vincent van Gogh



Fonte: adaptado de MASP (2019a)

5.4.1 Parede Amarela

A figura 83 apresenta uma sobreposição dos espectros de PXRF obtidos na parede amarela. Foram medidos um total de dois pontos: P1 e P3.

Figura 83 – Sobreposição dos espectros de PXRF obtidos na parede amarela

Fonte: o próprio autor

Os espectros de raios X são caracterizados pela presença de picos de Pb, Cr, Fe, Zn, Ca, Cl e Ar.

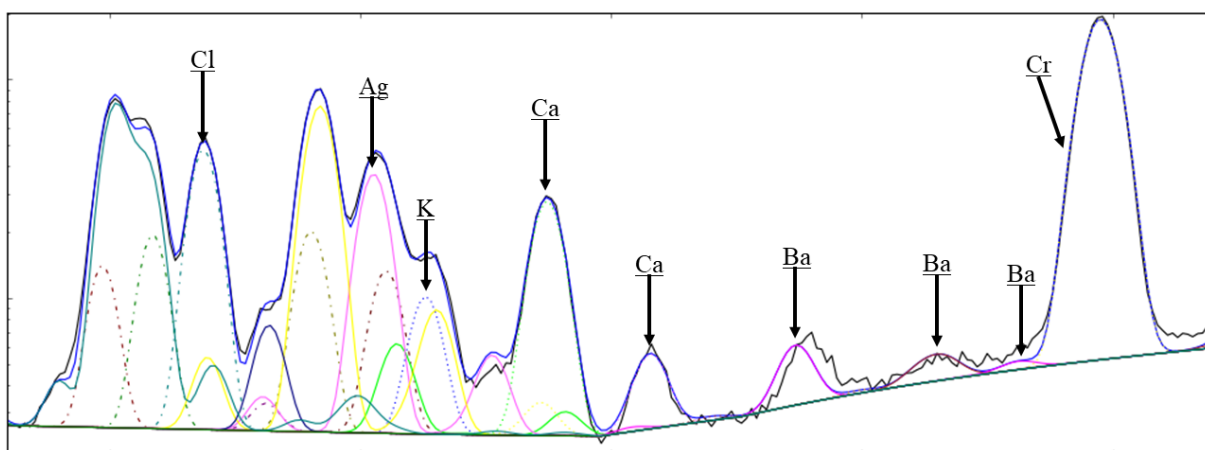
A presença de picos de Cr, associada a coloração observada para a região, indica que o artista se utilizou do pigmento amarelo de cromo para execução da parede. Além disso, a detecção de um pequeno pico de Fe pode indicar o uso também de um pigmento ocre, talvez ocre amarelo.

Embora o Pb seja um dos elementos-chave que caracterizam o pigmento amarelo de cromo, este elemento foi detectado em todas as regiões analisadas nesta pintura. Este comportamento indica que o Pb está presente também em uma camada subjacente da pintura. Desse modo, é possível sugerir que a pintura foi executada sobre uma camada preparatória que contém, provavelmente, branco de chumbo.

O Ca é outro elemento identificado em todos os espectros de raios X obtidos durante a análise desta pintura. Além disso, o Ca apresenta uma intensidade aproximadamente constante em todas as regiões analisadas. O comportamento observado para o Ca indica que este elemento pode estar presente em uma camada subjacente da pintura. Nesse contexto, é

possível sugerir que a pintura foi executada sobre uma camada de preparação que também contém um substrato à base de Ca, possivelmente carbonato e/ou sulfato de cálcio. Ademais, o Zn foi também identificado, com uma intensidade aproximadamente constante, em todos os espectros de raios X obtidos durante a análise desta pintura. Além do Zn, a análise dos espectros de raios X por meio do software PyMca indicou a presença de Ba, em baixa intensidade, também em todos os espectros de raios X. A figura 84 apresenta a análise, por meio do software PyMca, do espectro correspondente ao ponto P3, onde é possível observar a identificação de pequenos picos característicos do elemento Ba. A detecção simultânea de Zn e Ba em todas as regiões analisadas pode indicar a presença do pigmento litopone também como um dos constituintes da camada de preparação da pintura. Nesse contexto, é possível sugerir que a camada de preparação desta pintura é composta por uma combinação de branco de chumbo, carbonato e/ou sulfato de cálcio e litopone.

Figura 84 – Análise por meio do software PyMca do espectro correspondente ao ponto P3

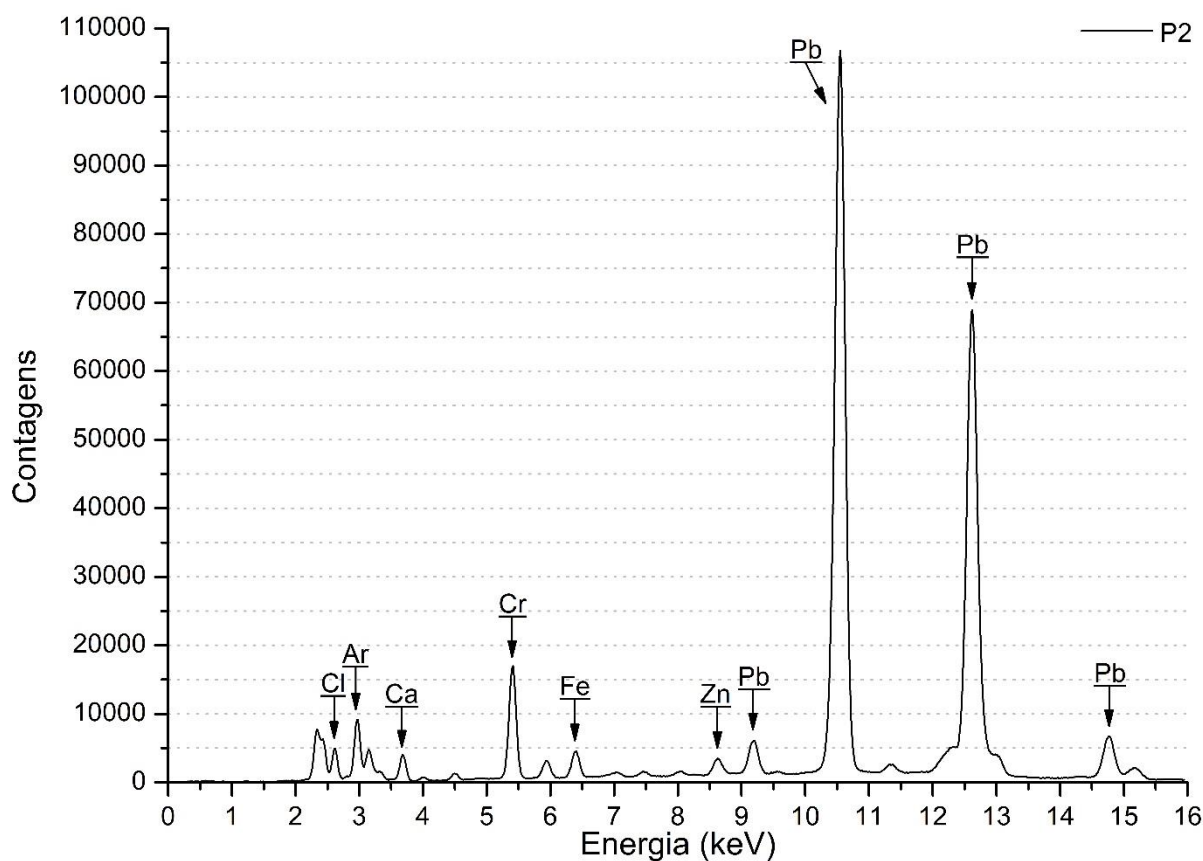


Fonte: o próprio autor

Por fim, o Cl é outro elemento identificado em todos os espectros de raios X obtidos nessa pintura. Além disso, o Cl apresenta uma intensidade praticamente constante em todos os espectros. No entanto, o elemento Cl não é característico de nenhum pigmento específico.

5.4.2 Janela Azul

A figura 85 apresenta o espectro de PXRF obtido na janela azul. Foi medido apenas um ponto: P2.

Figura 85 – Espectro de PXRf obtido na janela azul

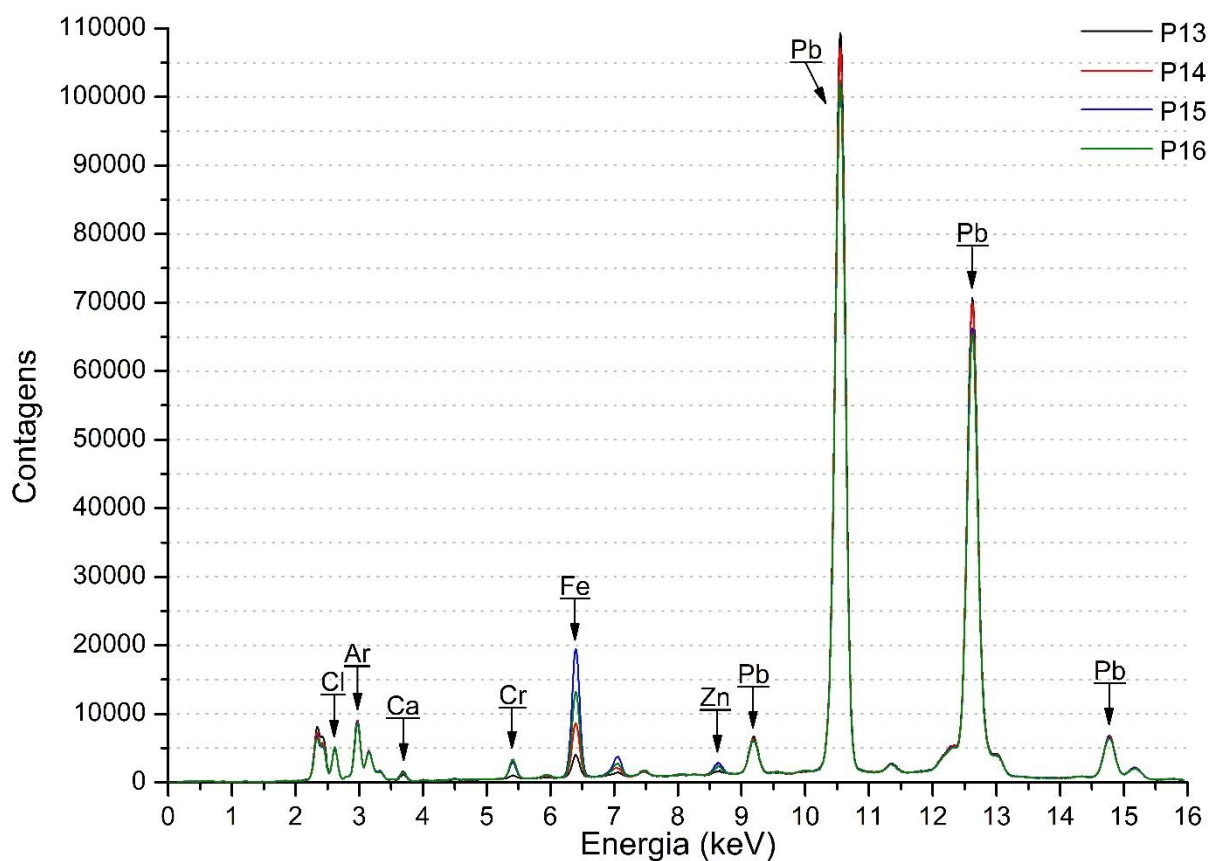
Fonte: o próprio autor

Os espectros de raios X são caracterizados pela presença de picos de Pb, Cr, Fe, Zn, Ca, Cl e Ar.

A detecção de Cr, associada a coloração observada para a região, indica a utilização do pigmento viridian para a execução da janela. A detecção de um pequeno pico de Fe pode indicar o uso também de um pigmento ocre.

5.4.3 Banco de Pedra

A figura 86 apresenta uma sobreposição dos espectros de PXRf obtidos no banco de pedra. Foram medidos um total de quatro pontos: P13, P14, P15 e P16.

Figura 86 – Sobreposição dos espectros de PXRF obtidos no banco de pedra

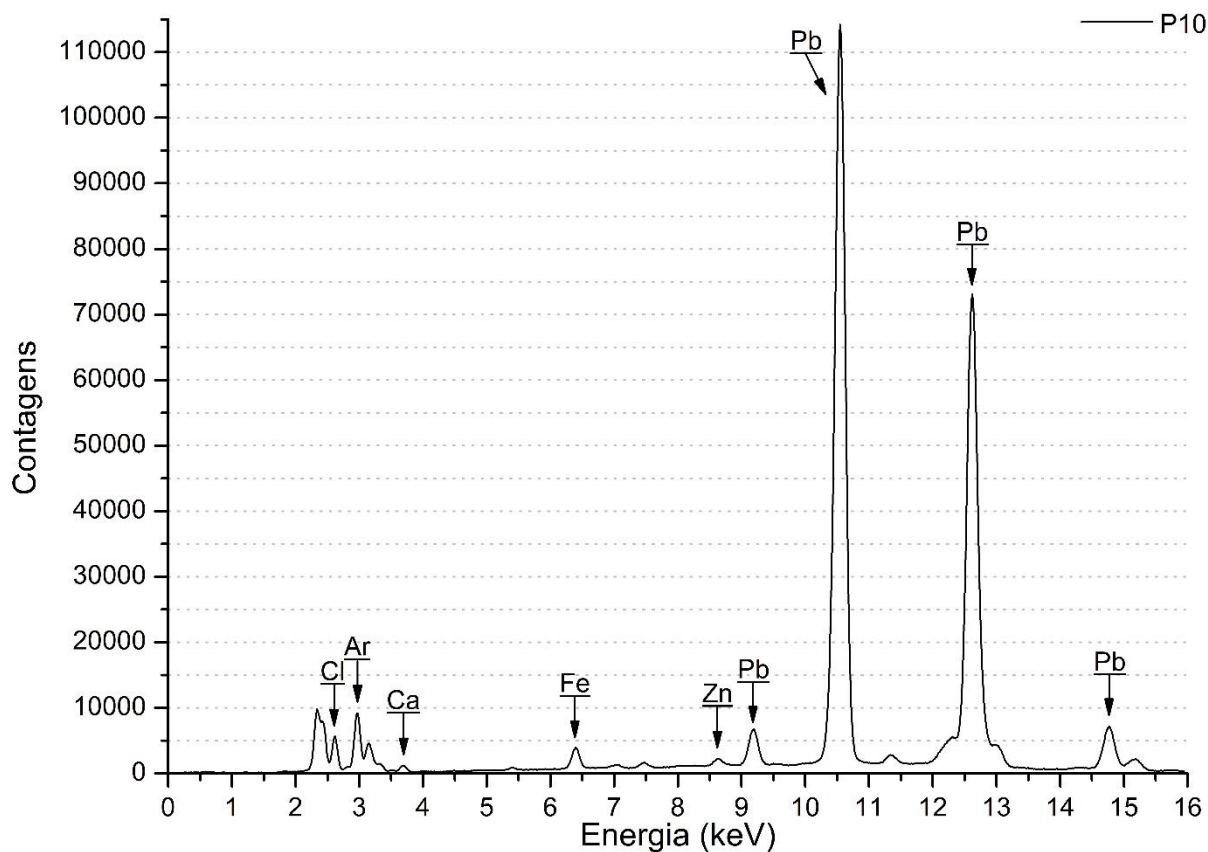
Fonte: o próprio autor

Os espectros de raios X são caracterizados pela presença de picos de Pb, Cr, Fe, Zn, Ca, Cl e Ar.

A detecção de intensidades variadas de Fe indica a utilização de um pigmento ocre para execução do branco de pedra. Além disso, a detecção de um pequeno pico de Cr indica a presença também de um pigmento à base de Cr, talvez amarelo de cromo, laranja de cromo e/ou viridian. Por fim, a grande intensidade observada para os picos do elemento Pb, associada à coloração observada para o banco de pedra, pode indicar o uso de branco de chumbo a fim de se clarear a tonalidade dos pigmentos utilizados.

5.4.4 Fonte

A figura 87 apresenta o espectro de PXRF obtido na fonte. Foi medido apenas um ponto: P10.

Figura 87 – Espectro de PXRF obtido na fonte

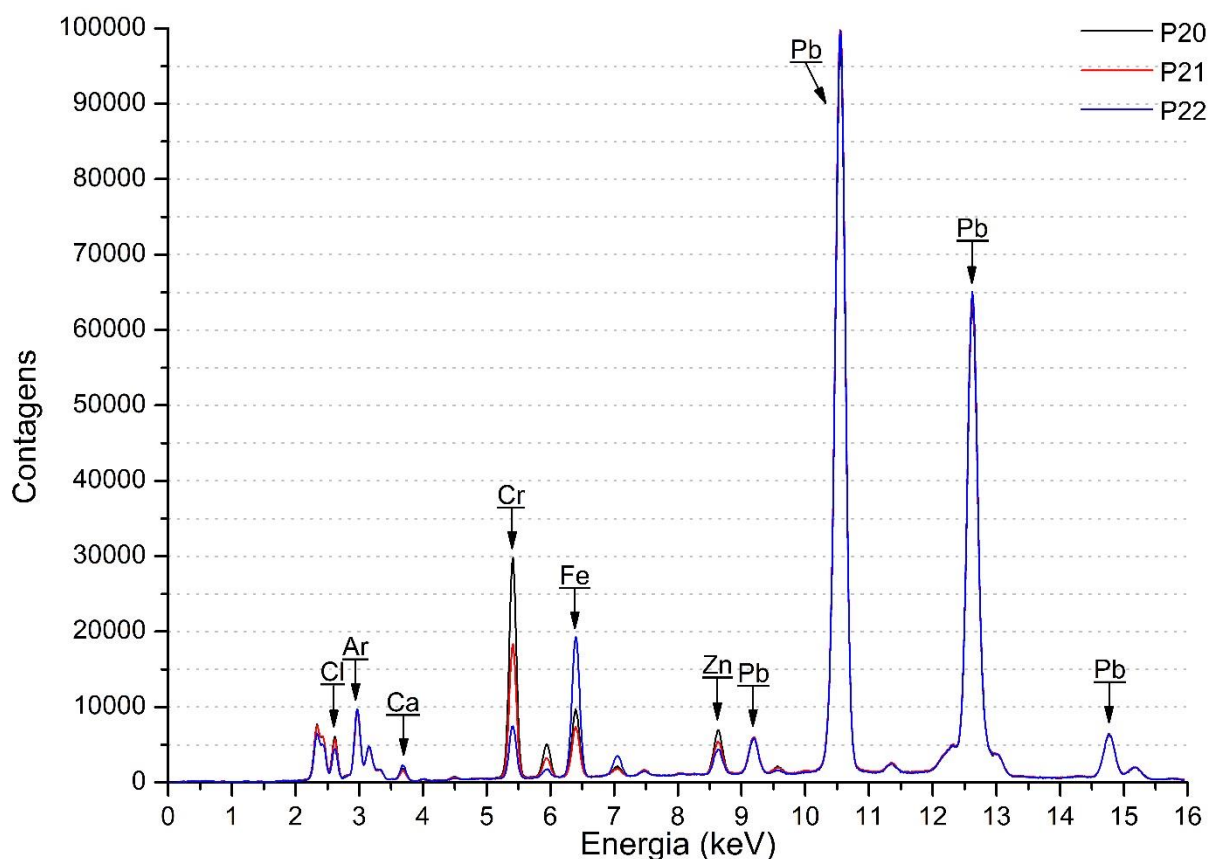
Fonte: o próprio autor

Os espectros de raios X são caracterizados pela presença de picos de Pb, Fe, Zn, Ca, Cl e Ar.

A detecção de Fe indica o uso de um pigmento ocre na região. Além disso, a grande intensidade observada para o elemento Pb, associada à coloração da fonte na região analisada, indica a utilização do pigmento branco de chumbo também com o intuito de se clarear a tonalidade dos pigmentos utilizados, assim como o observado para o banco de pedra.

5.4.5 Arbustos

A figura 88 apresenta uma sobreposição dos espectros de PXRF obtidos nos arbustos. Foram medidos um total de três pontos: P20, P21 e P22.

Figura 88 – Sobreposição dos espectros de PXRF obtidos nos arbustos

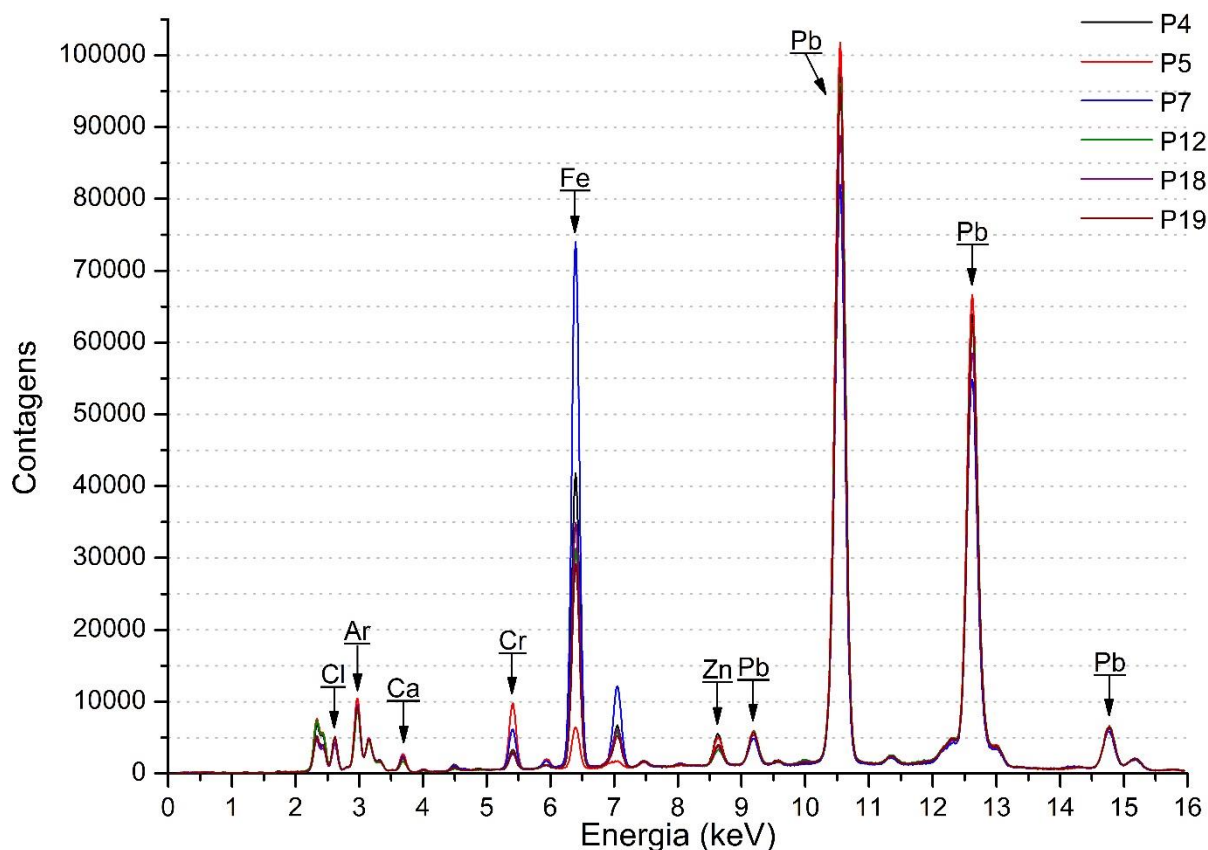
Fonte: o próprio autor

Os espectros de raios X são caracterizados pela presença de picos de Pb, Cr, Fe, Zn, Ca, Cl e Ar.

A detecção de Cr, associada à coloração dos arbustos, indica a utilização do pigmento viridian. Além disso, como os arbustos apresentam uma coloração verde-amarelada, é possível indicar o uso também do pigmento amarelo de cromo. Além disso, a detecção de Fe indica o uso também de pigmentos ocre, talvez ocre marrons, vermelhos e/ou amarelos, uma vez que o chão, onde os arbustos estão localizados, apresenta uma grande variedade de tons terrosos.

5.4.6 Árvores

A figura 89 apresenta uma sobreposição dos espectros de PXRF obtidos nas árvores. Foram medidos um total de seis pontos: P4, P5, P7, P12, P18 e P19.

Figura 89 – Sobreposição dos espectros de PXRf obtidos nas árvores

Fonte: o próprio autor

Os espectros de raios X são caracterizados pela presença de picos de Pb, Cr, Fe, Zn, Ca, Cl e Ar.

A detecção de intensos picos de Fe indica o uso de pigmentos ocre para a execução, principalmente, dos troncos das árvores, em especial ocre marrons, sem desconsiderar o uso também de ocre amarelos e vermelhos.

Em particular, o espectro obtido na copa da árvore, correspondente à região P5, apresenta a maior intensidade observada para o Cr, indicando o uso do pigmento viridian para a execução da região verde. Além disso, a região correspondente ao ponto P7 apresenta a segunda maior intensidade para o elemento Cr. De fato, a região correspondente ao ponto P7 apresenta detalhes em laranja e amarelo, assim é possível indicar o uso também de amarelo de cromo e/ou laranja de cromo.

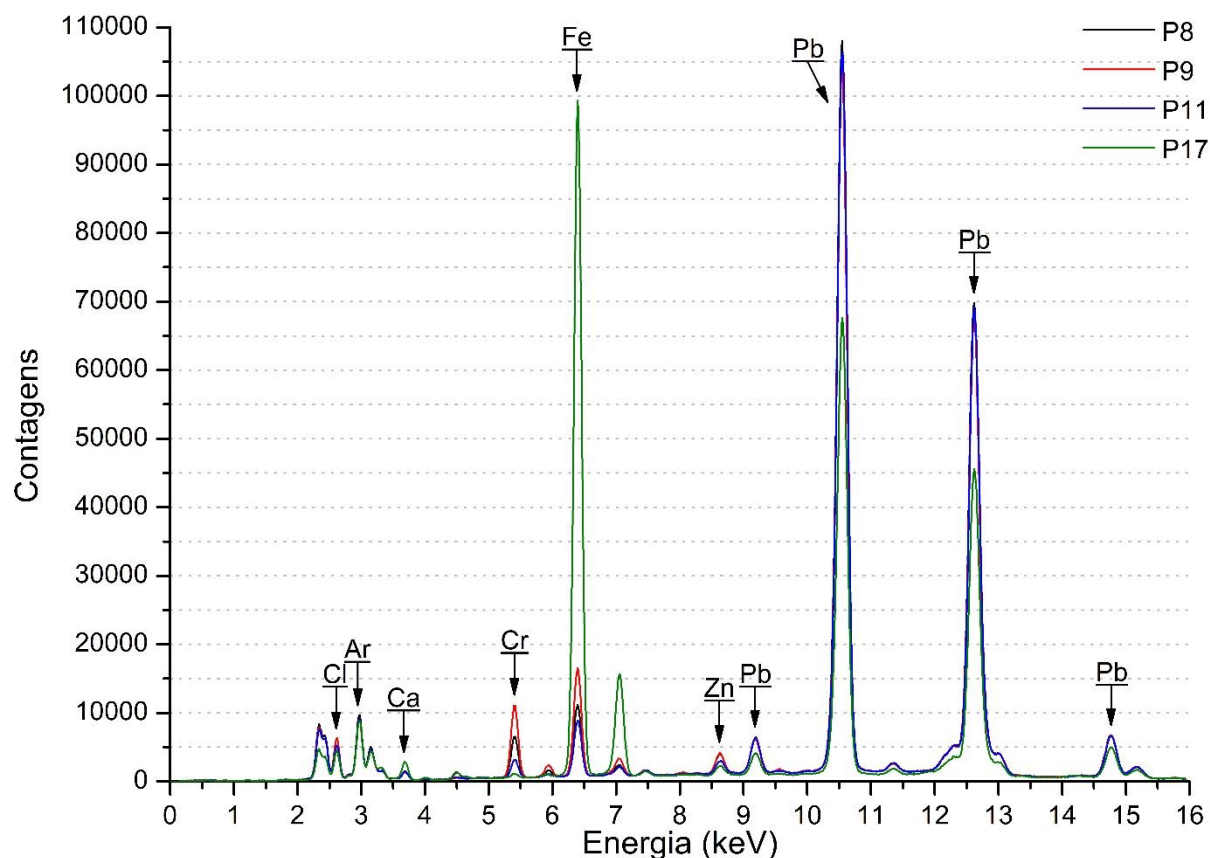
Em relação aos detalhes pretos nos troncos das árvores, correspondentes aos pontos P18 e P19, a análise dos espectros de raios X não indicou nenhum elemento inorgânico que caracterize a utilização de um pigmento preto. O Ca, que é um elemento-chave para identificação de preto de osso, manteve-se aproximadamente com a mesma intensidade

observada para outras regiões da pintura onde não há detalhes pretos. Assim, a hipótese é do uso de um pigmento preto orgânico. Uma segunda hipótese seria a de que o artista tenha se utilizado de uma mistura de pigmentos para se obter uma tinta preta para a execução dos detalhes em questão, uma vez que picos característicos dos elementos Fe e Cr foram identificados nos espectros obtidos sobre os detalhes pretos nas árvores.

5.4.7 Chão

A figura 90 apresenta uma sobreposição dos espectros de PXRF obtidos em regiões do chão. Foram medidos um total de quatro pontos: P8, P9, P11 e P17.

Figura 90 – Sobreposição dos espectros de PXRF obtidos no chão



Fonte: o próprio autor

Os espectros de raios X são caracterizados pela presença de picos de Pb, Cr, Fe, Zn, Ca, Cl e Ar.

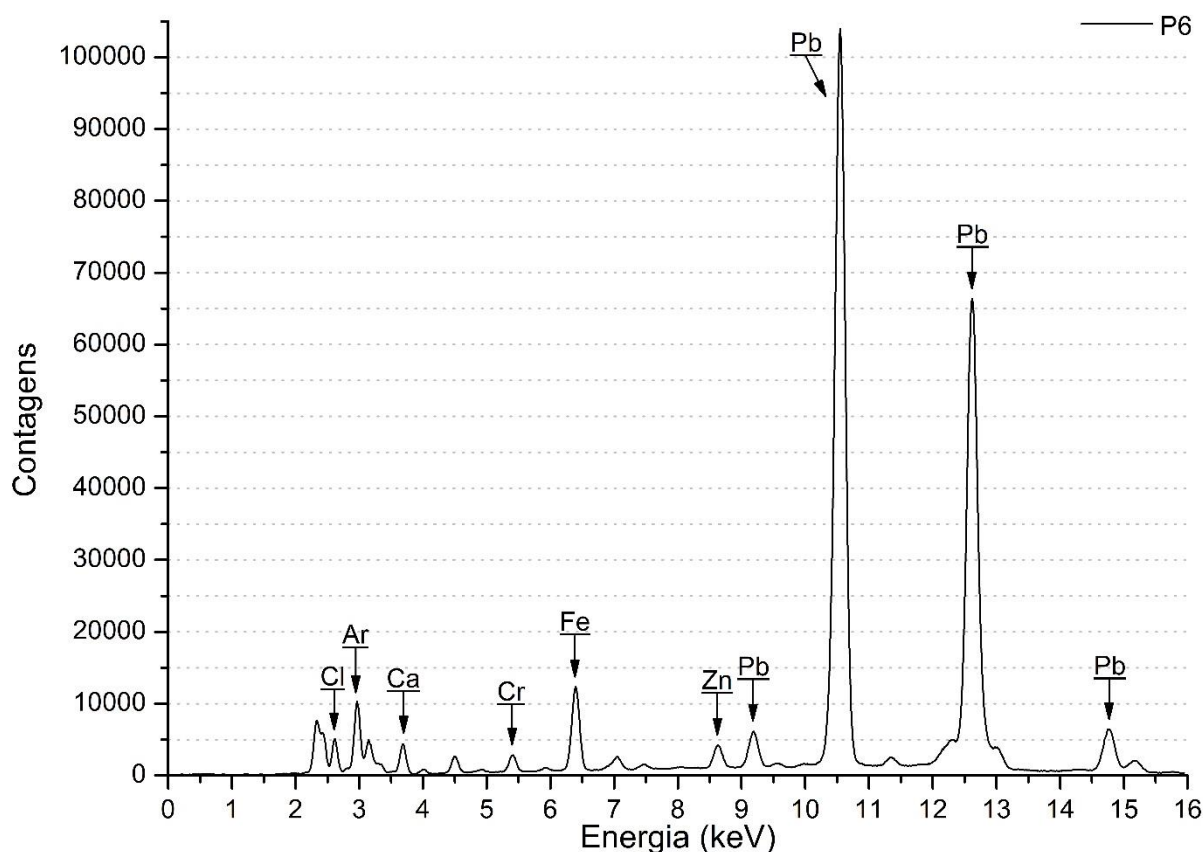
A detecção de picos de Fe nas regiões analisadas do chão indica o uso de pigmentos ocres, talvez ocres marrons, vermelhos e/ou amarelos, uma vez que o chão apresenta

diferentes variedades de tons terrosos. Além disso, a partir da detecção de Cr, temos a indicação de um pigmento à base de Cr, que pode ser amarelo de cromo, laranja de cromo e/ou viridian. De fato, as maiores intensidades de Cr foram identificadas em regiões de coloração castanha, tendendo para o amarelo, evidenciando o possível uso de amarelo de cromo com um pigmento ocre.

5.4.8 Parede Marrom

A figura 91 apresenta o espectro de PXRf obtido na parede marrom. Foi medido apenas um ponto: P6.

Figura 91 – Espectro de PXRf obtido na parede marrom



Fonte: o próprio autor

Os espectros de raios X são caracterizados pela presença de picos de Pb, Cr, Fe, Zn, Ca, Cl e Ar.

A detecção de Fe, associada à coloração observada para a parede, indica a utilização de um pigmento ocre, possivelmente um ocre marrom. A detecção de Cr indica o uso

também de um pigmento à base de Cr, que pode ser amarelo de cromo, laranja de cromo e/ou viridian.

5.4.9 Resumo dos Materiais Identificados

De modo a sintetizar os resultados, a tabela 4 apresenta os possíveis materiais presentes na pintura “O Banco de Pedra no Asilo de Saint-Rémy”, de Vincent van Gogh. Entre as pinturas de Vincent van Gogh discutidas neste trabalho, a pintura “O Banco de Pedra no Asilo de Saint-Rémy” é a que apresenta a paleta menos diversa.

Todos os resultados obtidos nas regiões analisadas desta pintura estão de acordo com resultados encontrados na literatura. Em particular, o pigmento branco de chumbo foi identificado nas pinturas “*Undergrowth*” (julho/1889), “*Pietà (after Delacroix)*” (setembro/1889), “*The thresher (after Millet)*” (setembro/1889), “*The sheaf-binder (after Millet)*” (setembro/1889), “*Peasant woman bruising flax (after Millet)*” (setembro/1889), “*Peasant woman binding sheaves (after Millet)*” (setembro/1889), “*The sheep-shearer (after Millet)*” (setembro 1889), “*The woodcutter (after Millet)*” (setembro/1889), “*Noon: rest (after Millet)*” (janeiro/1890), “*Snow-covered field with a harrow (after Millet)*” (janeiro/1890), “*Garden with butterflies*” (primavera/1890), “*The Good Samaritan (after Delacroix)*” (maio/1890) e “*The raising of Lazarus (after Rembrandt)*” (maio/1890), todas executadas por Vincent van Gogh no período que o artista vivia em Saint-Rémy-de-Provence (GELDOLF; MEGENS; SALVANT, 2013).

Com respeito aos pigmentos ocres, o pigmento ocre amarelo já foi identificado nas pinturas “*The reaper (after Millet)*” (setembro/1889), “*Peasant woman bruising flax (after Millet)*” (setembro/1889), “*Peasant woman binding sheaves (after Millet)*” (setembro/1889), “*The sheep-shearer (after Millet)*” (setembro 1889) e “*Snow-covered field with a harrow (after Millet)*” (janeiro/1890), enquanto que o pigmento ocre vermelho já foi identificado nas pinturas “*The reaper (after Millet)*” (setembro/1889), “*The sheaf-binder (after Millet)*” (setembro/1889), “*Noon: rest (after Millet)*” (janeiro/1890) e “*The Good Samaritan (after Delacroix)*” (maio/1890), todas também executadas por Vincent van Gogh em Saint-Rémy-de-Provence (GELDOLF; MEGENS; SALVANT, 2013).

Por fim, pigmentos pretos orgânicos foram identificados nas pinturas “*Entrance to a quarry*” (julho/1889), “*Pietà (after Delacroix)*” (setembro/1889), “*The thresher (after Millet)*” (setembro/1889), “*The woodcutter (after Millet)*” (setembro/1889), “*Night (after Millet)*” (outubro–novembro/1889), “*Olive grove with two olive pickers*” (dezembro/1889),

“*Snow-covered field with a harrow (after Millet)*” (janeiro/1890) e “*The raising of Lazarus (after Rembrandt)*” (maio/1890), todas também executadas no período em que Vincent van Gogh residia em Saint-Rémy-de-Provence (GELDOF; MEGENS; SALVANT, 2013).

Tabela 4 – Possíveis materiais presentes na pintura “O Banco de Pedra no Asilo de Saint-Rémy”, de Vincent van Gogh

	Elementos-Chave	Materiais	Composição Química (CABRAL, 1995; GETTENS; STOUT, 1966)	Período de Utilização (CABRAL, 1995; GETTENS; STOUT, 1966)
Camadas Subjacentes	Pb	Branco de chumbo	$2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb(OH)}_2$	Desde: t.a. Até: séc. XX
	Ca	Carbonato de cálcio e/ou sulfato de cálcio	$\text{CaCO}_3 / \text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Desde: t.a. Até: atualidade
	Zn, Ba	Litopone	~ 30% ZnS + 70% BaSO_4	Desde: 1874 Até: atualidade
Branco	Pb	Branco de chumbo	$2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb(OH)}_2$	Desde: t.a. Até: séc. XX
Pretos	--	Preto orgânico	C	Desde: t.a. Até: atualidade
Amarelos	Cr, Pb	Amarelo de cromo	PbCrO_4 ou $\text{PbCrO}_4 \cdot \text{PbSO}_4$	Desde: 1818 Até: atualidade
	Fe	Ocre amarelo	$\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	Desde: t.a. Até: atualidade
Vermelhos	Fe	Ocre vermelho	Fe_2O_3	Desde: t.a. Até: atualidade
Verdes	Cr	Viridian	$\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Desde: 1859 Até: atualidade
Laranjas	Cr, Pb	Laranja de cromo	$\text{PbCrO}_4 \cdot \text{Pb(OH)}_2$	Desde: 1809 Até: atualidade
Marrons	Fe	Ocre marrom	$\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{MnO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ + argila	Desde: t.a. Até: atualidade

t.a.: tempos antigos.

Fonte: o próprio autor

A discussão acerca da identificação dos pigmentos amarelo de cromo, laranja de cromo e viridian, em pinturas de Vincent van Gogh executadas em Saint-Rémy-de-Provence, será apresentada após a análise das pinturas “Passeio ao Crepúsculo” e “A Arlesiana”.

5.5 PASSEIO AO CREPÚSCULO, DE VINCENT VAN GOGH

A figura 92 apresenta a distribuição de regiões analisadas por fluorescência de raios X portátil (PXRF) na pintura “Passeio ao Crepúsculo”, de Vincent van Gogh. Foram analisadas um total de 22 regiões, de diferentes cores e tonalidades.

Figura 92 – Distribuição de regiões analisadas por PXRF na pintura “Passeio ao Crepúsculo”, de Vincent van Gogh

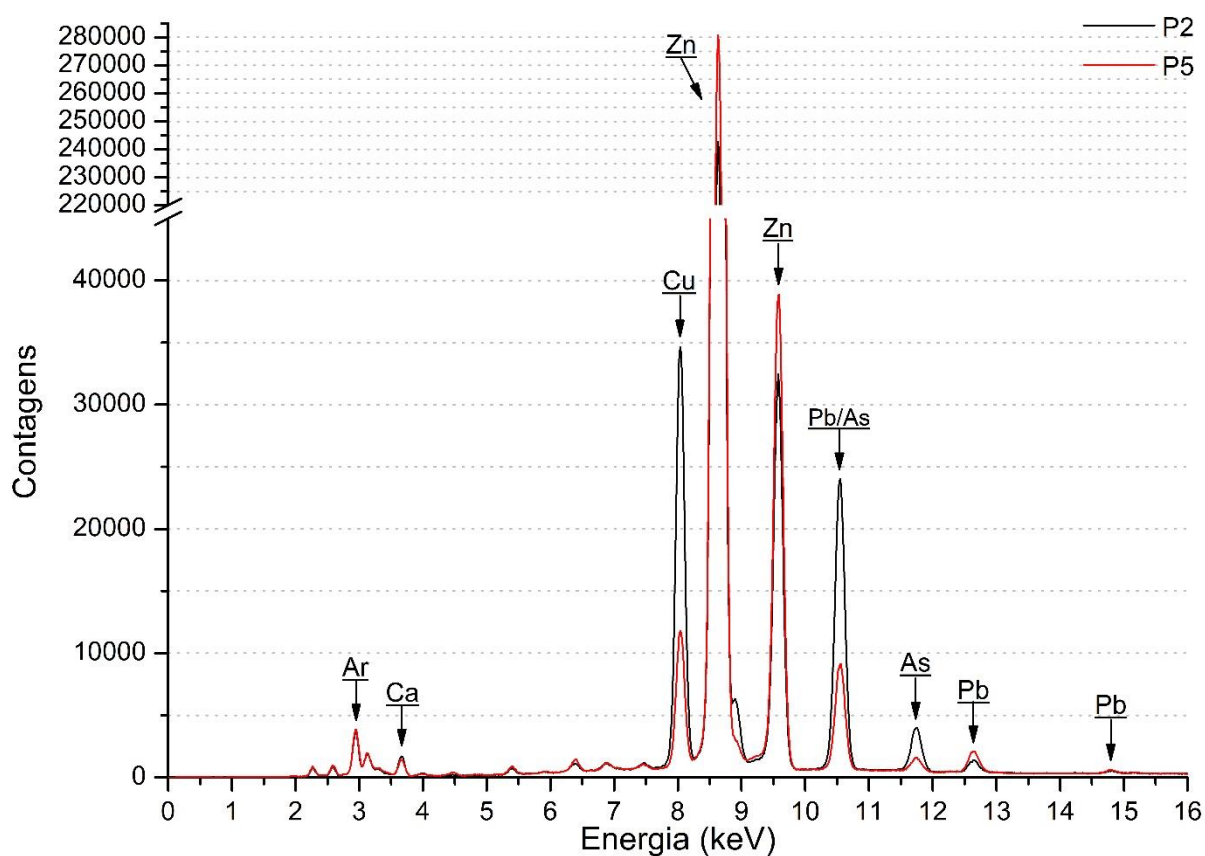


Fonte: adaptado de MASP (2019a)

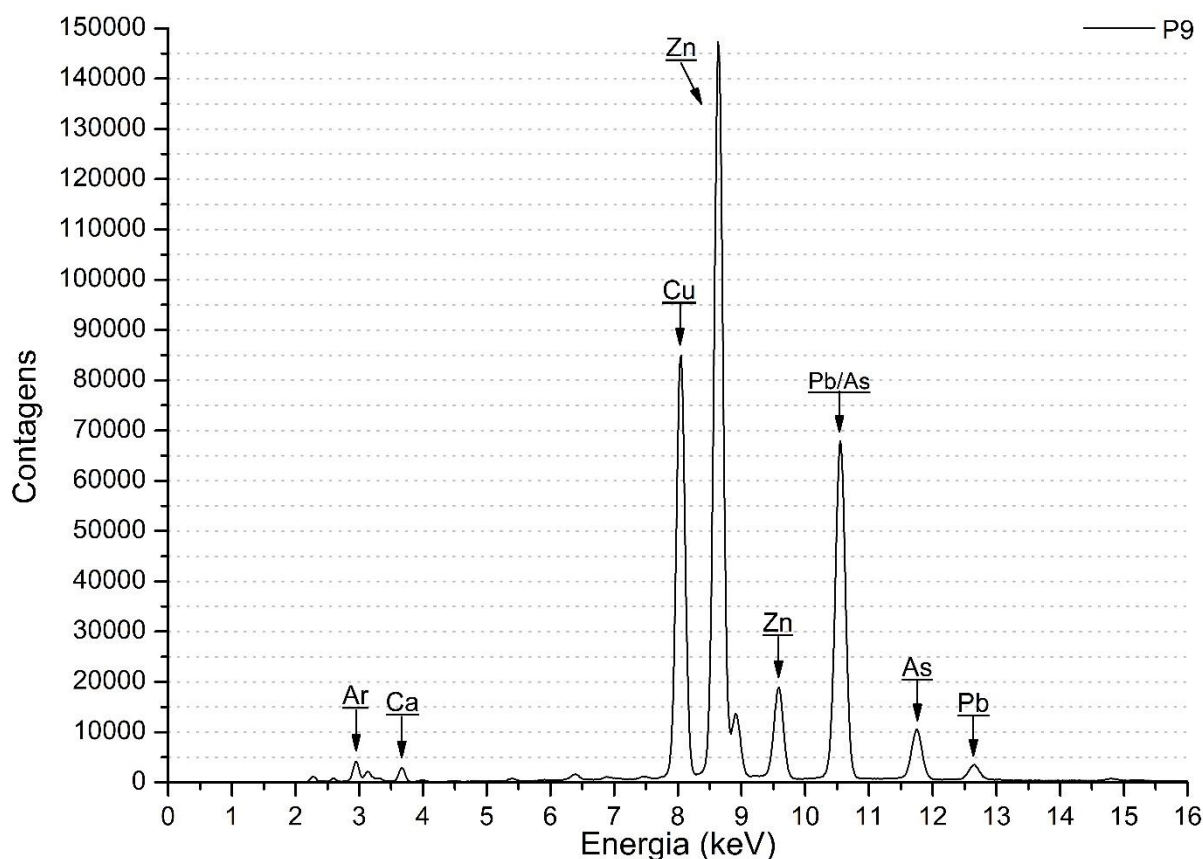
5.5.3 Gramado

As figuras 93 e 94 apresentam os espectros de PXRf obtidos no gramado. Foram medidos um total de três pontos. Dois pontos em regiões de gramado verde-claro: P2 e P5; e um ponto em uma região de gramado verde-escuro: P9.

Figura 93 – Sobreposição dos espectros de PXRf obtidos no gramado verde-claro



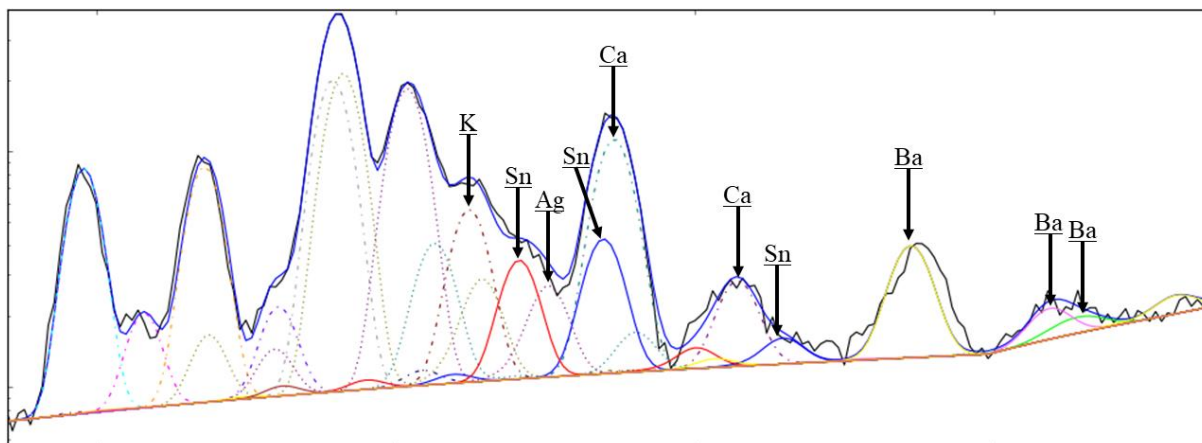
Fonte: o próprio autor

Figura 94 – Espectro de PXRF obtido no gramado verde-escuro

Fonte: o próprio autor

Os espectros de raios X são caracterizados pela presença de picos de Zn, Pb, Cu, As, Ca e Ar.

A presença simultânea de picos de Cu e As, associada à coloração observada para a região, indica que o artista se utilizou do pigmento verde esmeralda para a execução das regiões de gramado. Além disso, é possível observar que as regiões de gramado verde-claro apresentam uma intensidade maior de Zn em comparação com a região de gramado verde-escuro. Dessa forma, é possível sugerir que o artista também se utilizou do pigmento branco de zinco a fim de se obter uma tonalidade mais clara de verde para a representação do gramado por onde o casal está caminhando. Ademais, os espectros correspondentes aos pontos P2 e P5 apresentam também a presença do elemento Sn. A figura 95 apresenta a análise, por meio do software PyMca, do espectro correspondente ao ponto P5, onde é possível observar a identificação dos picos característicos do elemento Sn. A presença de Sn, em uma pintura de Vincent van Gogh, é um indicativo do uso de uma laca (GELDOF; MEGENS; SALVANT, 2013). Algumas opções seriam a laca de carmim de cochonilha, ou ainda, *redwood lake*.

Figura 95 – Análise por meio do software PyMca do espectro correspondente ao ponto P5

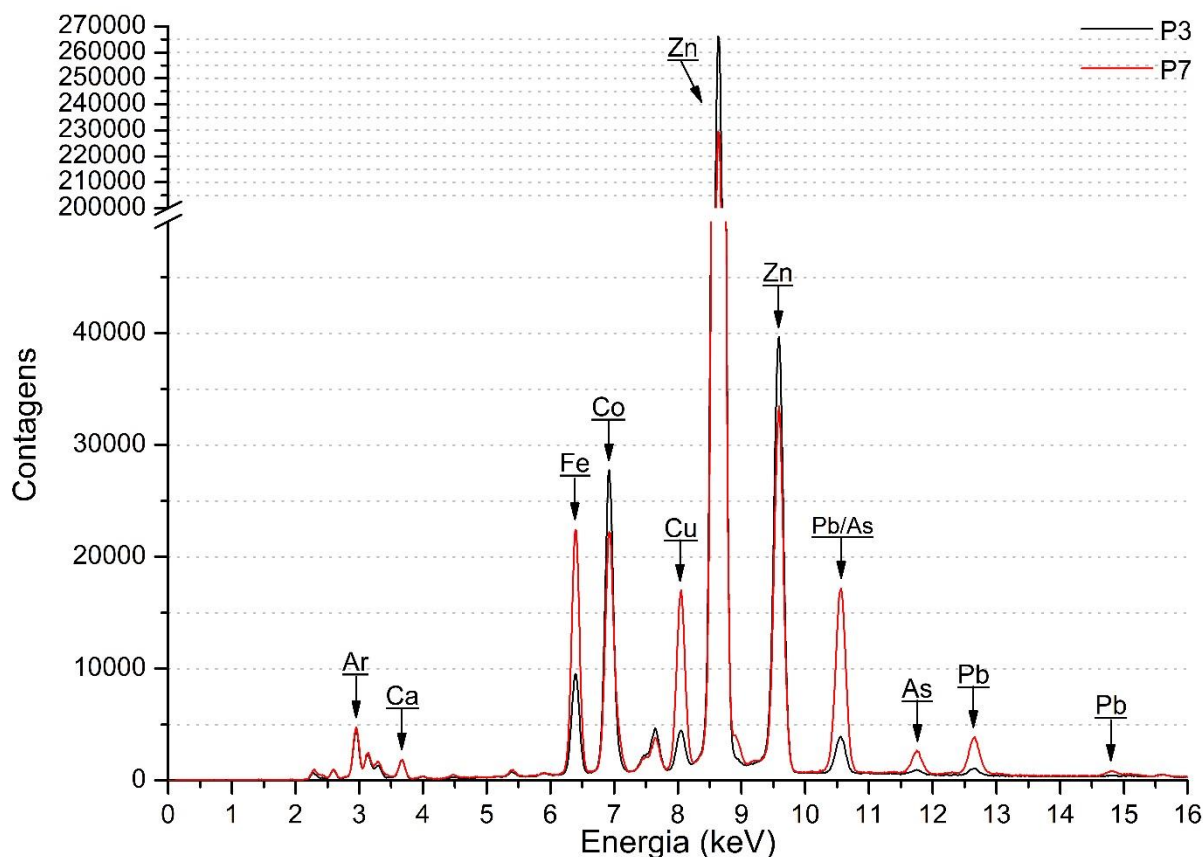
Fonte: o próprio autor

É preciso destacar que o elemento Zn foi identificado em todas as regiões analisadas nesta pintura. Este comportamento indica que o Zn também está presente, possivelmente, em uma camada subjacente da pintura. De fato, além do Zn, as análises dos espectros realizadas pelo software PyMca também indicaram a presença de Ba (vide figura 95), embora em baixíssima intensidade, em todas as regiões analisadas nesta pintura. A presença simultânea de Zn e Ba indica a presença do pigmento litopone na camada de preparação da pintura.

Outro elemento, o Pb, também foi identificado em todos os espectros de raios X obtidos durante a análise desta pintura. Este comportamento indica que o Pb pode também estar presente em uma camada subjacente da pintura. Dessa forma, é possível sugerir que a pintura também foi executada sobre uma camada de preparação composta por, possivelmente, branco de chumbo. Além disso, o Ca é um outro elemento identificado em todas as regiões analisadas. Este comportamento indica que a pintura também foi realizada sobre uma camada preparatória composta, possivelmente, por carbonato de cálcio e/ou sulfato de cálcio. De maneira resumida, é possível sugerir que a pintura foi executada sobre a uma camada de preparação constituída por carbonato e/ou sulfato de cálcio, branco de chumbo e litopone.

5.5.2 Roupa Azul

A figura 96 apresenta uma sobreposição dos espectros de PXRF obtidos nas vestimentas do homem. Foram medidos um total de dois pontos: P3 e P7.

Figura 96 – Sobreposição dos espectros de PXRf obtidos nas vestimentas do homem

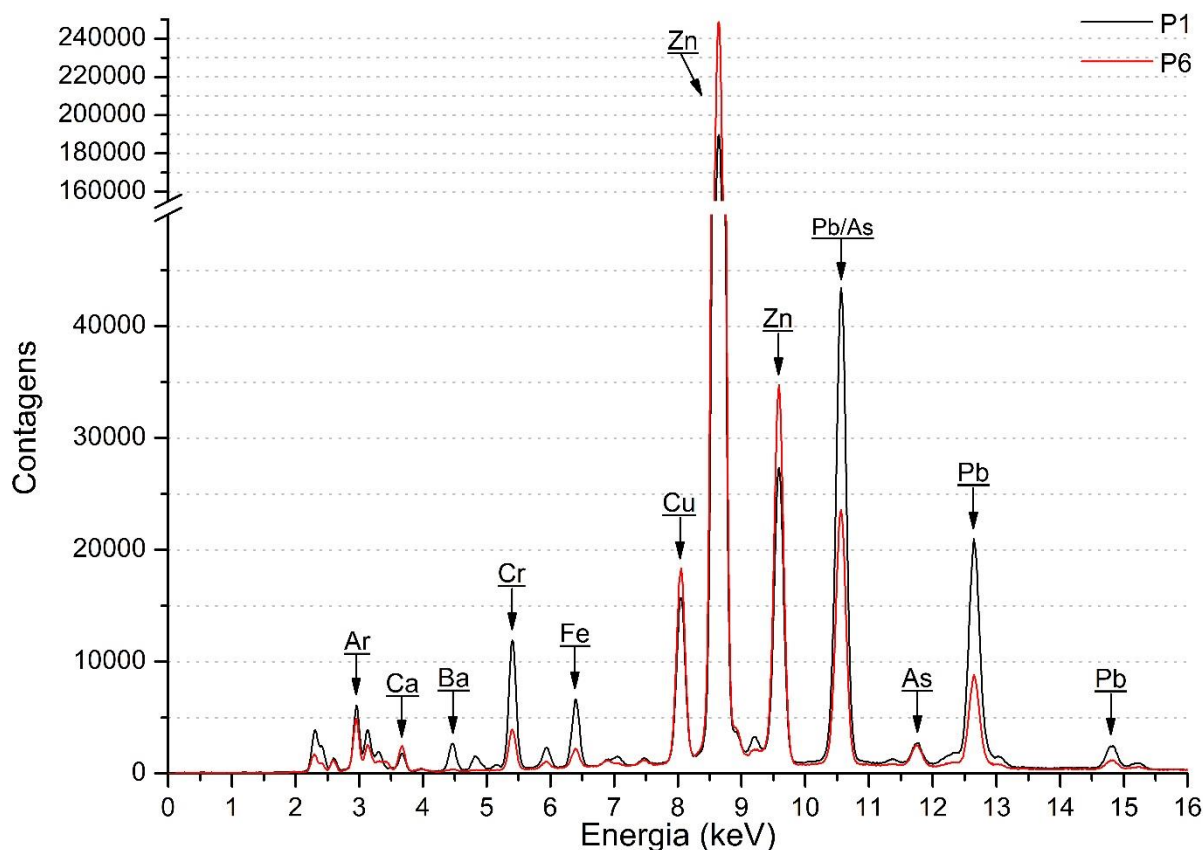
Fonte: o próprio autor

Os espectros de raios X são caracterizados pela presença de picos de Zn, Pb, Fe, Co, Cu, As, Ca e Ar.

A presença de picos de Fe e Co, associada à coloração observada para a região, indica que o artista se utilizou dos pigmentos azul da Prússia e azul de cobalto para a execução das vestimentas do homem. Além disso, a presença simultânea de picos de Cu e As indica a presença também do pigmento verde esmeralda na região. A presença do pigmento verde esmeralda já foi observada durante a análise do gramado, assim, é possível que os picos de Cu e As sejam provenientes de uma camada de verde esmeralda localizada atrás da camada de tinta azul utilizada para representar as vestimentas do homem.

5.5.3 Vestido Amarelo

A figura 97 apresenta uma sobreposição dos espectros de PXRf obtidos no vestido da mulher. Foram medidos um total de dois pontos: P1 e P6.

Figura 97 – Sobreposição dos espectros de PXRF obtidos no vestido da mulher

Fonte: o próprio autor

Os espectros de raios X são caracterizados pela presença de picos de Zn, Pb, Cr, Fe, Cu, As, Ba, Ca e Ar.

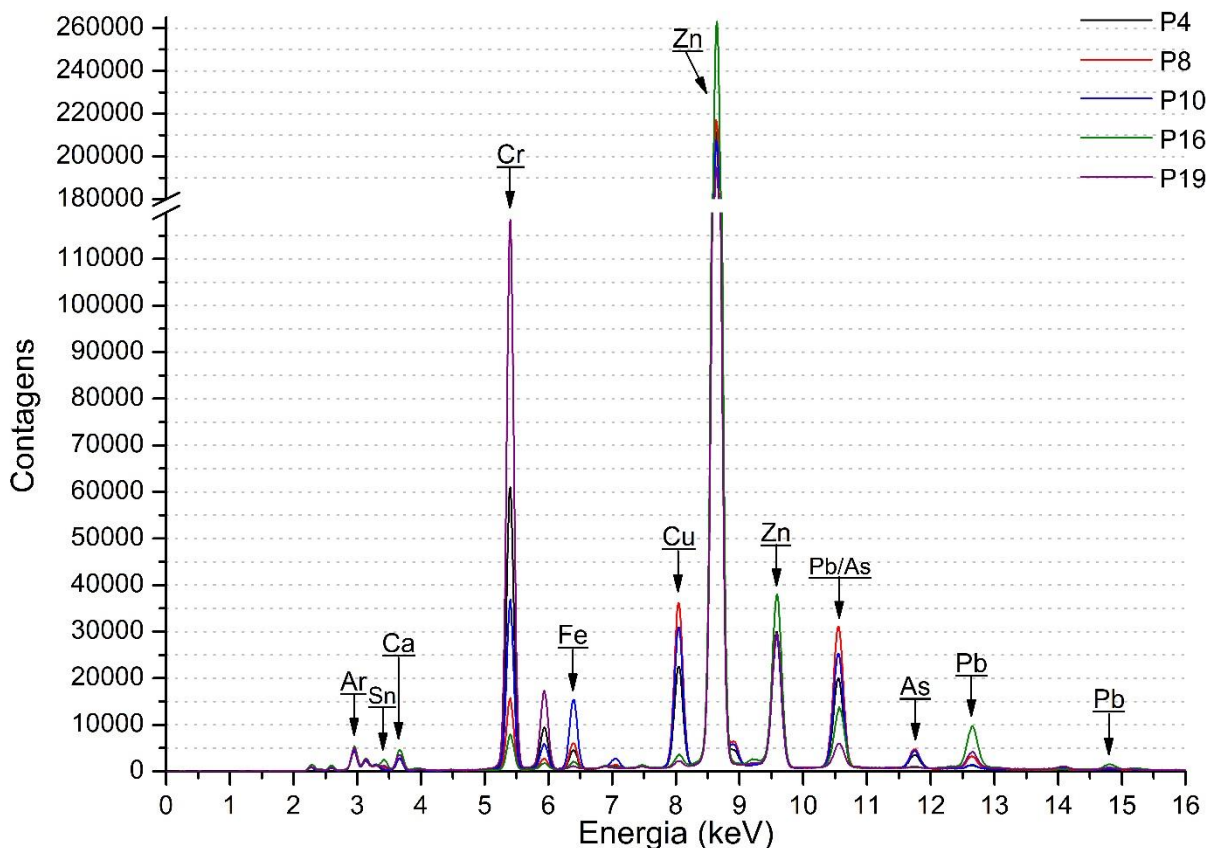
A presença de picos de Cr, associada à coloração observada para a região, indica que o artista se utilizou do pigmento amarelo de cromo para a execução do vestido. Além disso, a presença de picos de Ba em maior intensidade no ponto P1 pode indicar o uso também do pigmento amarelo de bário. A identificação de Fe pode indicar que o pigmento azul da Prússia foi utilizado para a execução dos detalhes e contornos observados no vestido.

Mais uma vez, a presença simultânea de picos de Cu e As indica a presença também do pigmento verde esmeralda na região. Como relatado durante a análise das vestimentas do homem, a presença do pigmento verde esmeralda já foi observada durante a análise do gramado, assim, é possível que os picos de Cu e As sejam provenientes de uma camada de verde esmeralda localizada atrás da camada de tinta amarela utilizada para representar o vestido da mulher.

5.5.4 Árvores e Arbustos

A figura 98 apresenta uma sobreposição dos espectros de PXRF obtidos nas árvores e arbustos. Foram medidos um total de cinco pontos: P4, P8, P10, P16 e P19.

Figura 98 – Sobreposição dos espectros de PXRF obtidos nas árvores e arbustos



Fonte: o próprio autor

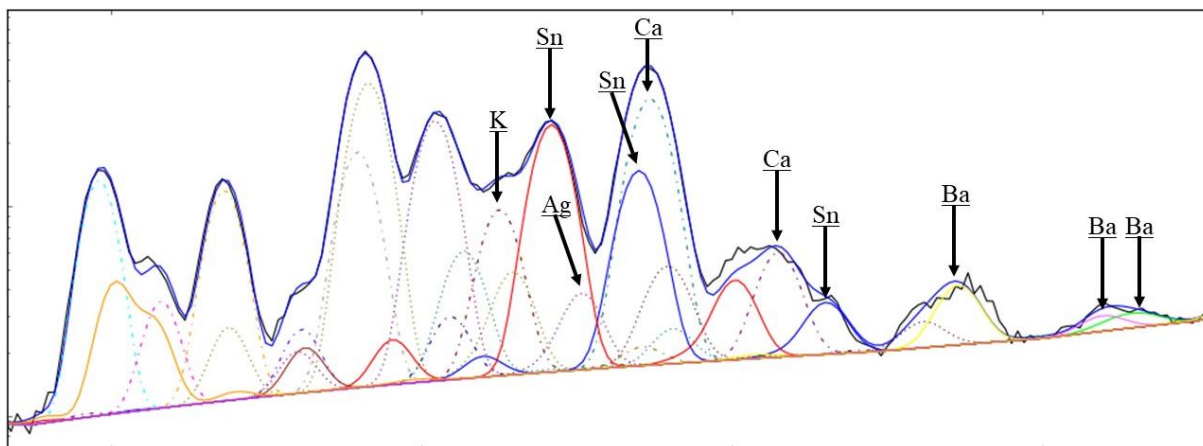
Os espectros de raios X são caracterizados pela presença de picos de Zn, Cr, Cu, Pb, As, Sn, Ca e Ar.

A presença simultânea de picos de Cu e As, associada à coloração observada para a região, indica que o artista se utilizou do pigmento verde esmeralda para a execução das árvores e arbustos. Além disso, a presença de Cr indica o uso também de um pigmento verde à base de Cr, possivelmente o pigmento viridian. A presença de Fe, identificado em especial nos pontos P4, P8 e P10, pode indicar o uso do pigmento azul da Prússia para execução de detalhes e contornos visíveis nas árvores.

Além disso, os espectros apresentam também a presença do elemento Sn, conforme ilustrado na figura 99, que apresenta a desconvolução realizada por meio do software

PyMca do espectro correspondente ao ponto P16. Como já relatado, a presença de Sn em pinturas de Vincent van Gogh indica o uso de uma laca (GELDOF; MEGENS; SALVANT, 2013), possivelmente laca de carmim de cochinha e/ou *redwood lake*. É interessante observar que a maior intensidade observada para o Sn foi na região correspondente ao ponto P16, onde a árvore apresenta uma coloração marrom.

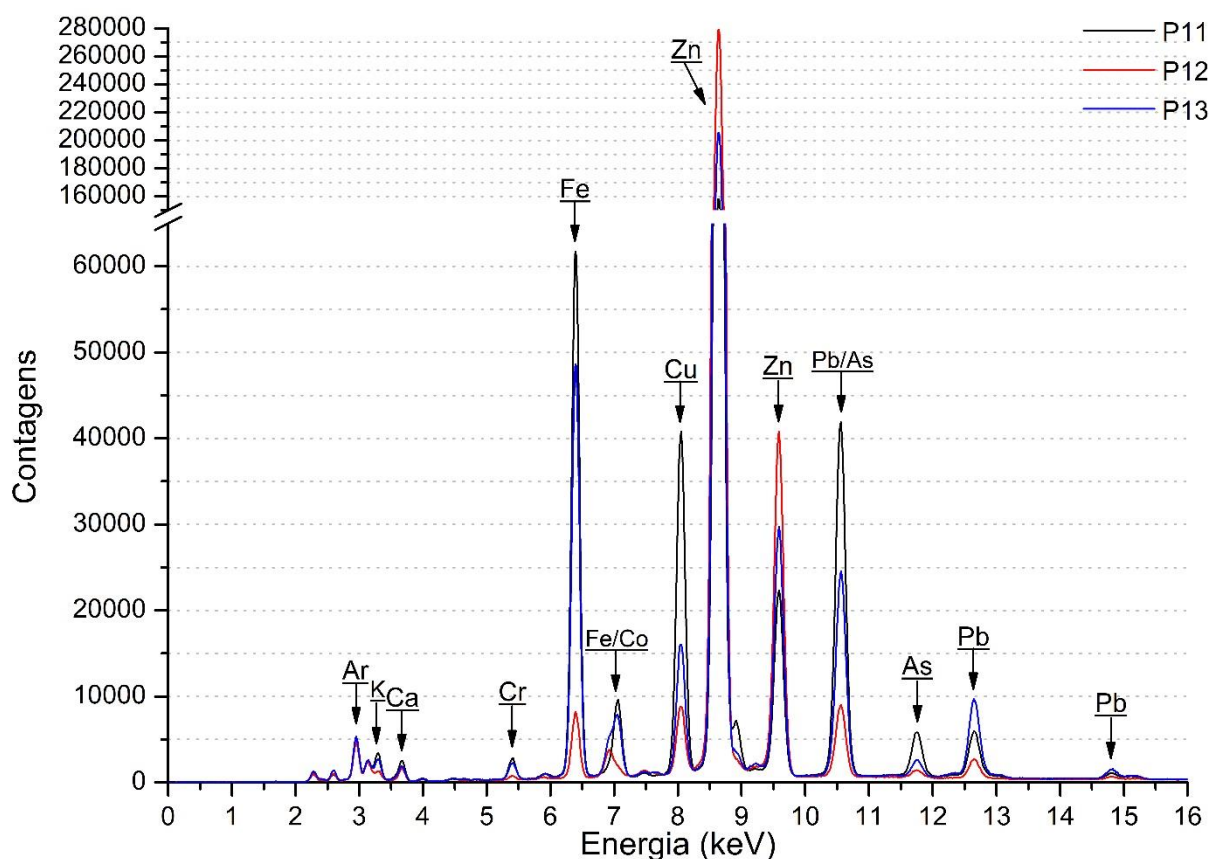
Figura 99 – Análise por meio do software PyMca do espectro correspondente ao ponto P16



Fonte: o próprio autor

5.5.5 Montanhas

A figura 100 apresenta uma sobreposição dos espectros de PXRF obtidos nas montanhas. Foram medidos um total de três pontos: P11, P12 e P13.

Figura 100 – Sobreposição dos espectros de PXRF obtidos nas montanhas

Fonte: o próprio autor

Os espectros de raios X são caracterizados pela presença de picos de Zn, Fe, Pb, Co, Cr, K, Cu, As, Ca e Ar.

A presença de picos de Fe e Co, associada à coloração observada para a região, indica que o artista se utilizou dos pigmentos azul da Prússia e azul de cobalto para a execução das montanhas. Em particular, as regiões mais escuras, correspondentes aos pontos P11 e P13, que apresentam uma grande intensidade de Fe, apresentam também a presença do elemento K. Apesar de o K não ser um dos elementos-chave que caracterizam o pigmento azul da Prússia, sua identificação pode colaborar com os estudos de proveniência deste pigmento em particular, uma vez que a presença deste elemento pode estar associada com o modo com que o pigmento era preparado, o que poderia variar de fabricante para fabricante (GETTENS; STOUT, 1966; BERRIE, 1997).

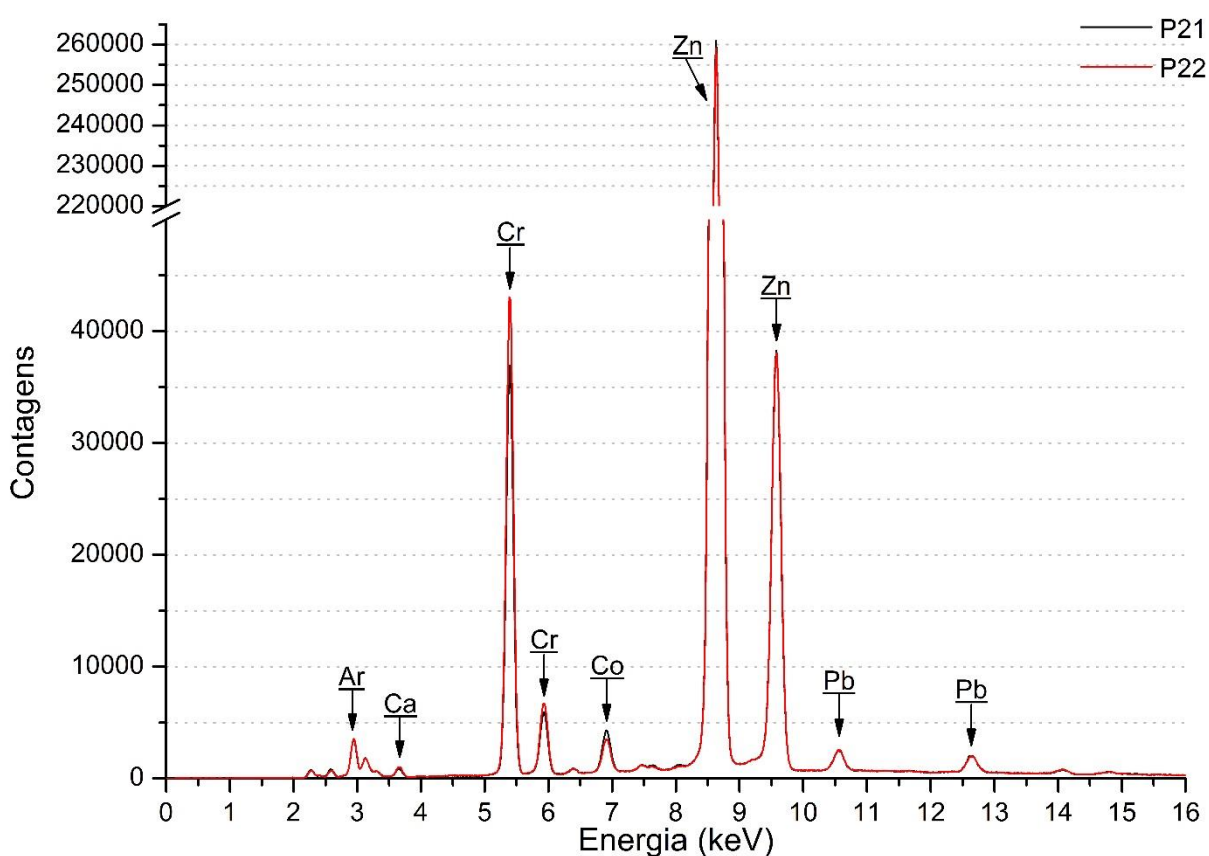
Novamente, a presença simultânea de picos de Cu e As indica a presença também do pigmento verde esmeralda na região. O elemento Cr foi identificado nas regiões correspondentes aos pontos P11 e P13, a presença deste elemento indica o uso de um pigmento

à base de Cr na região. Entre os pigmentos à base de Cr, podemos indicar o uso, talvez, de viridian, amarelo de cromo e/ou laranja de cromo.

5.5.6 Céu Turquesa

A figura 101 apresenta uma sobreposição dos espectros de PXRf obtidos no céu de coloração turquesa. Foram medidos um total de dois pontos: P21 e P22.

Figura 101 – Sobreposição dos espectros de PXRf obtidos no céu de coloração turquesa



Fonte: o próprio autor

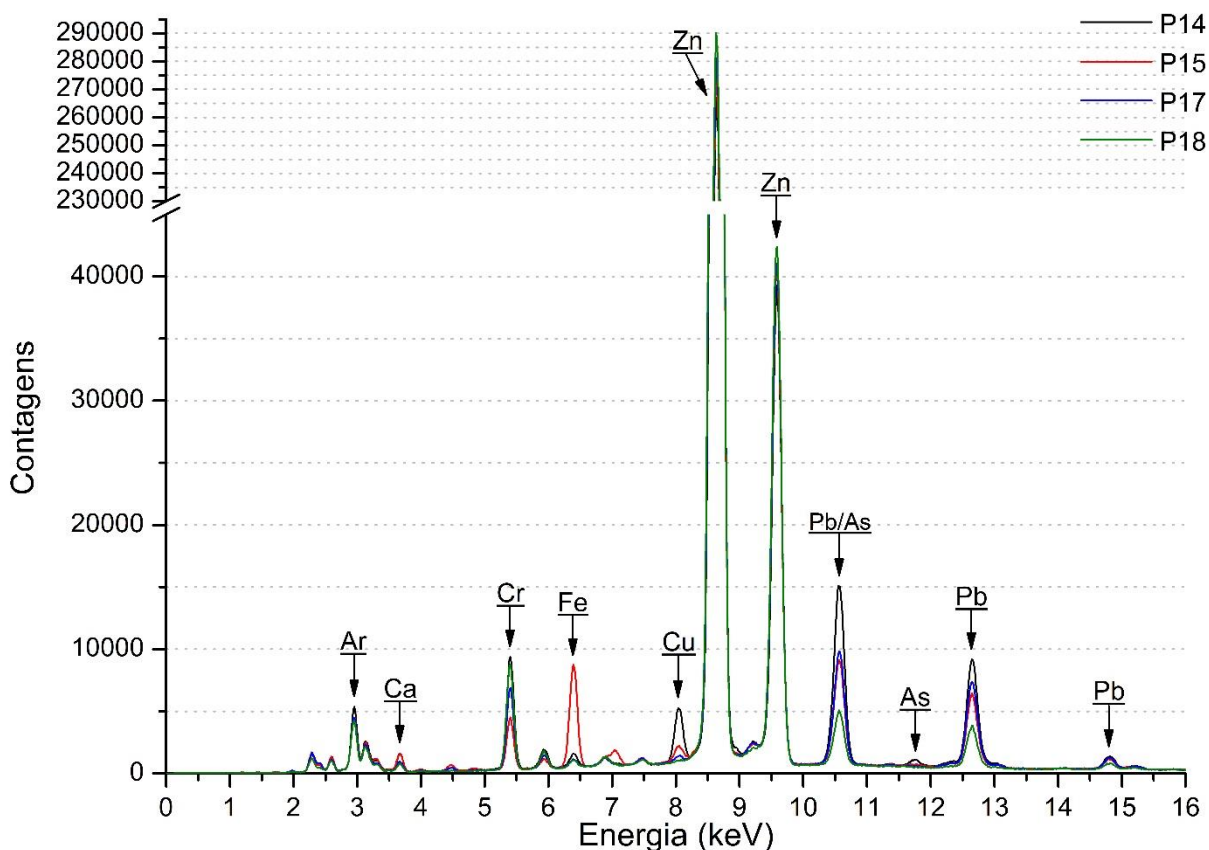
Os espectros de raios X são caracterizados pela presença de picos de Zn, Cr, Co, Pb, Ca e Ar.

A presença de picos de Co, associada à coloração observada para a região, indica que o artista se utilizou do pigmento azul de cobalto. Além disso, a presença de grandes picos de Cr indica o uso também de um pigmento à base de Cr, possivelmente o pigmento viridian. A partir dos resultados é possível sugerir que o artista utilizou uma mistura de azul de cobalto com viridian para a execução da região de coloração turquesa do céu.

5.5.7 Céu Laranja

A figura 102 apresenta uma sobreposição dos espectros de PXRF obtidos no céu de coloração laranja. Foram medidos um total de quatro pontos: P14, P15, P17 e P18.

Figura 102 – Sobreposição dos espectros de PXRF obtidos no céu de coloração laranja



Fonte: o próprio autor

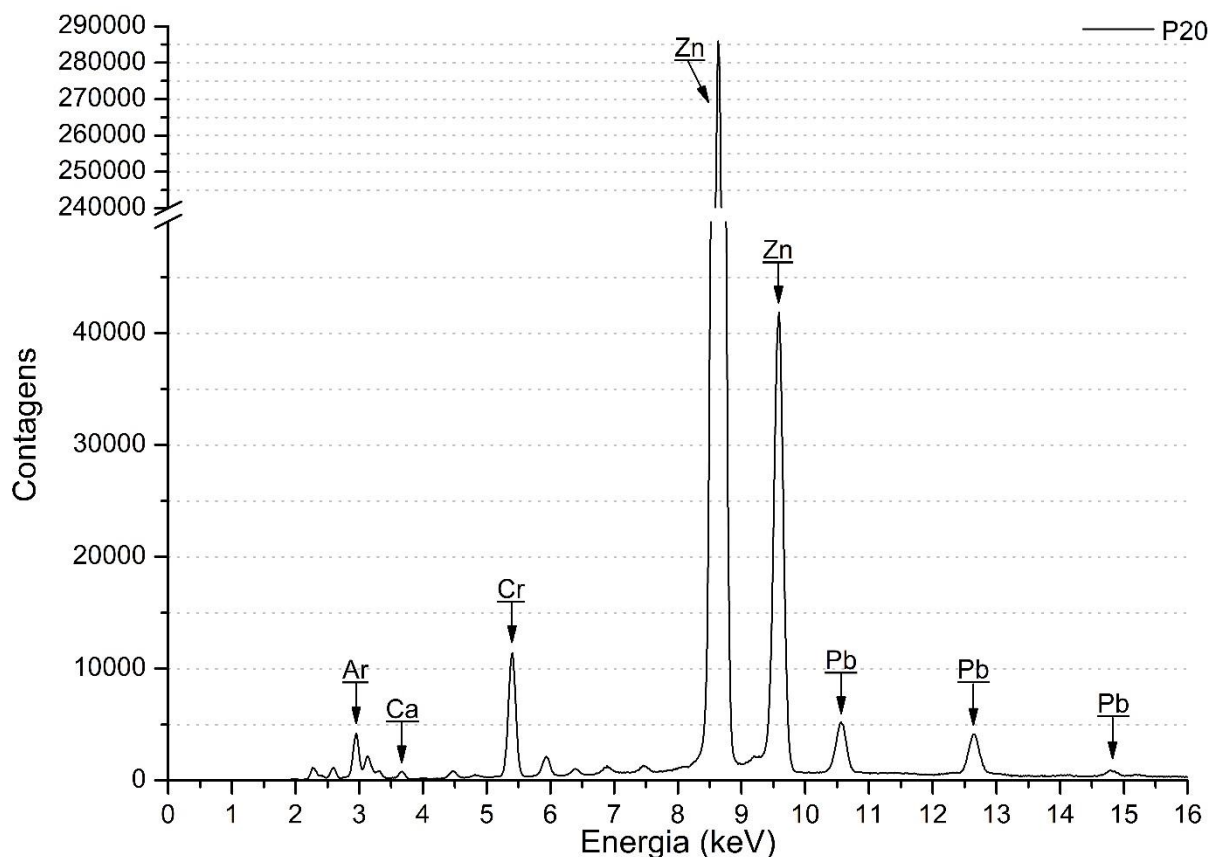
Os espectros de raios X são caracterizados pela presença de picos de Zn, Cr, Fe, Pb, Cu, As, Ca e Ar.

A presença de picos de Cr, associada à coloração observada para a região, indica que o artista se utilizou do pigmento laranja de cromo para a execução da região do céu de coloração laranja. Além disso, o espectro correspondente ao ponto P14 apresenta a presença de picos de Cu e As, provavelmente devido ao fato de o ponto P14 estar muito próximo de uma árvore, onde foi identificado a presença do pigmento verde esmeralda. Ainda, o elemento Fe foi identificado no espectro correspondente ao ponto P15. A proximidade entre o ponto P15 e as montanhas de coloração azul escura presentes na pintura, onde foi identificado a presença de azul da Prússia, pode explicar a detecção da Fe neste ponto em particular.

5.5.8 Lua

A figura 103 apresenta o espectro de PXRf obtido sobre a lua. Foi medido apenas um ponto: P20.

Figura 103 – Espectro de PXRf obtido sobre a lua



Fonte: o próprio autor

O espectro de raios X é caracterizado pela presença de picos de Zn, Cr, Pb, Ca e Ar.

A presença de picos de Cr, associada à coloração observada para a região, indica que o artista se utilizou do pigmento amarelo de cromo para a representação da lua presente na pintura.

5.5.9 Resumo dos Materiais Identificados

De modo a sintetizar os resultados, a tabela 5 apresenta os possíveis materiais presentes na pintura “Passeio ao Crepúsculo”, de Vincent van Gogh.

Tabela 5 – Possíveis materiais presentes na pintura “Passeio ao Crepúsculo”, de Vincent van Gogh.

	Elementos-Chave	Materiais	Composição Química (CABRAL, 1995; GETTENS; STOUT, 1966)	Período de Utilização (CABRAL, 1995; GETTENS; STOUT, 1966)
Camadas Subjacentes	Pb	Branco de chumbo	$2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$	Desde: t.a. Até: séc. XX
	Ca	Carbonato de cálcio e/ou sulfato de cálcio	$\text{CaCO}_3 / \text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Desde: t.a. Até: atualidade
	Zn, Ba	Litopone	$\sim 30\% \text{ZnS} + 70\% \text{BaSO}_4$	Desde: 1874 Até: atualidade
Branco	Zn	Branco de zinco	ZnO	Desde: 1834 Até: atualidade
Amarelos	Cr, Pb	Amarelo de cromo	PbCrO_4 ou $\text{PbCrO}_4 \cdot \text{PbSO}_4$	Desde: 1818 Até: atualidade
	Ba, Cr	Amarelo de bário	BaCrO_4	Desde: 1809 Até: atualidade
Azuis	Fe	Azul da Prússia	$\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$	Desde: 1704 Até: atualidade
	Co	Azul de cobalto	$\text{CoO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$	Desde: 1804 Até: atualidade
Vermelhos	Sn (substrato)	Laca de carmim de cochonilha e/ou <i>redwood lake</i>	$\text{C}_{22}\text{H}_{20}\text{O}_{13} / \text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{O}_{15}$	Desde: Idade Média Até: atualidade
Verdes	Cu, As	Verde esmeralda	$\text{Cu}[\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2]_2 \cdot 3\text{Cu}[\text{AsO}_2]_2$	Desde: 1814 Até: séc. XX
	Cr	Viridian	$\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Desde: 1859 Até: atualidade
Laranjas	Cr, Pb	Laranja de cromo	$\text{PbCrO}_4 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$	Desde: 1809 Até: atualidade

Fonte: o próprio autor

Todos os resultados obtidos nas regiões analisadas desta pintura estão de acordo com resultados encontrados na literatura. Em particular, o pigmento azul da Prússia foi identificado nas pinturas “*Undergrowth*” (julho/1889), “*Pietà (after Delacroix)*” (setembro/1889), “*The reaper (after Millet)*” (setembro/1889), “*Peasant woman bruising flax*”

(*after Millet*)” (setembro/1889), “*Peasant woman binding sheaves (after Millet)*” (setembro/1889), “*Diggers (after Millet)*” (outubro–dezembro/1889), “*Noon: rest (after Millet)*” (janeiro/1890) e “*The Good Samaritan (after Delacroix)*” (maio/1890), todas executadas por Vincent van Gogh no período que o artista vivia em Saint-Rémy-de-Provence (GELDOLF; MEGENS; SALVANT, 2013).

O pigmento azul de cobalto é outro pigmento azul identificado em pinturas de Vincent van Gogh executadas no período em que o artista vivia em Saint-Rémy-de-Provence. O uso de azul de cobalto foi reportado nas pinturas “*Emperor moth*” (junho/1889), “*Undergrowth*” (julho/1889), “*Pietà (after Delacroix)*” (setembro/1889), “*The reaper (after Millet)*” (setembro/1889), “*The thresher (after Millet)*” (setembro/1889), “*The sheaf-binder (after Millet)*” (setembro/1889), “*Peasant woman bruising flax (after Millet)*” (setembro/1889), “*Peasant woman binding sheaves (after Millet)*” (setembro/1889), “*The sheep-shearer (after Millet)*” (setembro 1889), “*The woodcutter (after Millet)*” (setembro/1889), “*Diggers (after Millet)*” (outubro–dezembro/1889), “*Noon: rest (after Millet)*” (janeiro/1890), “*Snow-covered field with a harrow (after Millet)*” (janeiro/1890) e “*The Good Samaritan (after Delacroix)*” (maio/1890) (GELDOLF; MEGENS; SALVANT, 2013).

O pigmento branco de zinco também foi identificado em pinturas de Vincent van Gogh executadas no período em que o artista vivia em Saint-Rémy-de-Provence. O uso de branco de zinco foi reportado nas pinturas “*Emperor moth*” (junho/1889), “*Undergrowth*” (julho/1889), “*Pietà (after Delacroix)*” (setembro/1889), “*The reaper (after Millet)*” (setembro/1889), “*The thresher (after Millet)*” (setembro/1889), “*The sheaf-binder (after Millet)*” (setembro/1889), “*Peasant woman bruising flax (after Millet)*” (setembro/1889), “*Peasant woman binding sheaves (after Millet)*” (setembro/1889), “*The sheep-shearer (after Millet)*” (setembro 1889), “*The woodcutter (after Millet)*” (setembro/1889), “*Diggers (after Millet)*” (outubro–dezembro/1889), “*Noon: rest (after Millet)*” (janeiro/1890), “*Garden with butterflies*” (primavera/1890), “*The Good Samaritan (after Delacroix)*” (maio/1890) e “*The raising of Lazarus (after Rembrandt)*” (maio/1890) (GELDOLF; MEGENS; SALVANT, 2013).

Com respeito aos pigmentos à base de Cr, isto é, amarelo de cromo e laranja de cromo, estes já foram identificados nas pinturas “*Emperor moth*” (junho/1889), “*Undergrowth*” (julho/1889), “*Pietà (after Delacroix)*” (setembro/1889), “*The reaper (after Millet)*” (setembro/1889), “*The thresher (after Millet)*” (setembro/1889), “*The sheaf-binder (after Millet)*” (setembro/1889), “*Peasant woman binding sheaves (after Millet)*” (setembro/1889), “*The sheep-shearer (after Millet)*” (setembro 1889), “*The woodcutter (after Millet)*” (setembro/1889), “*Diggers (after Millet)*” (outubro–dezembro/1889), “*Noon: rest*

(*after Millet*)” (janeiro/1890), “*Snow-covered field with a harrow (after Millet)*” (janeiro/1890), “*The Good Samaritan (after Delacroix)*” (maio/1890) e “*The raising of Lazarus (after Rembrandt)*” (maio/1890), todas também executadas por Vincent van Gogh em Saint-Rémy-de-Provence (GELDOF; MEGENS; SALVANT, 2013).

Por fim, o Sn foi identificado como indicador do uso de lacas nas pinturas “*Tree trunks with Ivy*” (julho/1889), “*The bedroom*” (setembro/1889), “*The woodcutter (after Millet)*” (setembro/1889), “*Night (after Millet)*” (outubro–dezembro/1889), “*Diggers (after Millet)*” (outubro–dezembro/1889), “*Cypresses and two women*” (fevereiro/1890), “*Garden with butterflies*” (primavera/1890), “*The Good Samaritan (after Delacroix)*” (maio/1890) e “*The raising of Lazarus (after Rembrandt)*” (maio/1890), todas pintadas por Vincent van Gogh em Saint-Rémy-de-Provence (GELDOF; MEGENS; SALVANT, 2013).

A discussão acerca da identificação do pigmento branco de chumbo em pinturas de Vincent van Gogh executadas em Saint-Rémy-de-Provence foi apresentada após a análise da pintura “O Banco de Pedra no Asilo de Saint-Rémy”, enquanto que a discussão acerca da identificação dos pigmentos verde esmeralda e viridian em pinturas de Vincent van Gogh executadas em Saint-Rémy-de-Provence será apresentada após a análise da pintura “A Arlesiana”.

Em adição às informações descritas, também como parte do projeto de catalogação da obra de Vincent van Gogh, uma amostra de secção transversal da pintura “Passeio ao Crepúsculo” foi analisada pela Agência do Patrimônio Cultural dos Países Baixos por meio de microscopia óptica e microscopia eletrônica de varredura com espectroscopia de raios X por dispersão em energia (SEM-EDX). A amostra foi coletada na região do gramado verde-claro, sendo sua localização: 0,05 cm a partir da extremidade esquerda e 5,6 cm a partir da extremidade inferior da pintura. A partir da análise da amostra, foi possível identificar que a camada preparatória da pintura contém branco de chumbo, carbonato de cálcio, litopone e sulfato de bário. Foi possível identificar também que a região foi executada a partir de uma mistura dos pigmentos branco de zinco, verde esmeralda, um pigmento vermelho orgânico em substrato de Al e Sn e uma pequena quantidade de azul ultramarino (GELDOF, 2019). Os materiais identificados durante a análise da secção transversal são os mesmos identificados pela análise não-destrutiva de PXRF, com exceção do sulfato de bário e do pigmento azul ultramarino. No entanto, é preciso destacar que o pigmento azul ultramarino (cuja composição química é $(\text{Na,Ca})_8[(\text{SO}_4,\text{S,Cl})_2(\text{AlSiO}_4)_6]$ quando se trata do azul ultramarino natural e $(\text{Na}_{8-10}\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24})\text{S}_{2-4}$ quando se trata do azul ultramarino francês) é dificilmente detectado por XRF, uma vez que é constituído por elementos de baixo número atômico, os quais apresentam

baixa sensibilidade para a técnica de XRF e, em especial, para sistemas portáteis, como o equipamento utilizado para o estudo desta pintura. Ainda assim, os resultados obtidos por meio da análise da secção transversal evidenciam a qualidade da análise por PXRF. Como relatado anteriormente, embora os resultados tenham sido relatados por meio de uma comunicação pessoal, espera-se que estes resultados sejam publicados pelas instituições envolvidas no trabalho em um futuro próximo.

5.6 A ARLESIANA, DE VINCENT VAN GOGH

A figura 104 apresenta a distribuição de regiões analisadas por fluorescência de raios X portátil (PXRF) na pintura “A Arlesiana”, de Vincent van Gogh. Foram analisadas um total de 27 regiões, de diferentes cores e tonalidades.

Figura 104 – Distribuição de regiões analisadas por PXRF na pintura “A Arlesiana”, de Vincent van Gogh

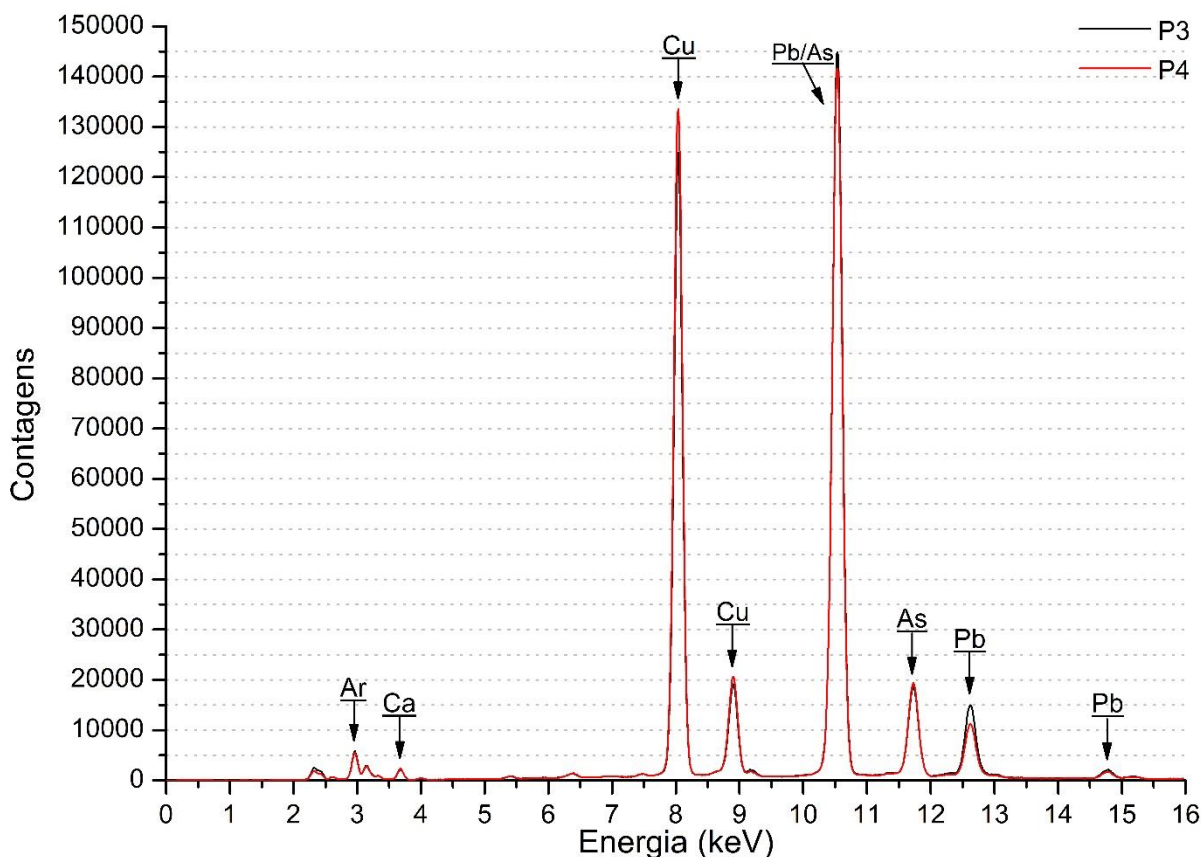


Fonte: adaptado de MASP (2019a)

5.6.1 Mesa

A figura 105 apresenta uma sobreposição dos espectros de PXRF obtidos na mesa. Foram medidos um total de dois pontos: P3 e P4.

Figura 105 – Sobreposição dos espectros de PXRF obtidos na mesa



Fonte: o próprio autor

Os espectros de raios X são caracterizados pela presença de picos de Cu, As, Pb, Ca e Ar.

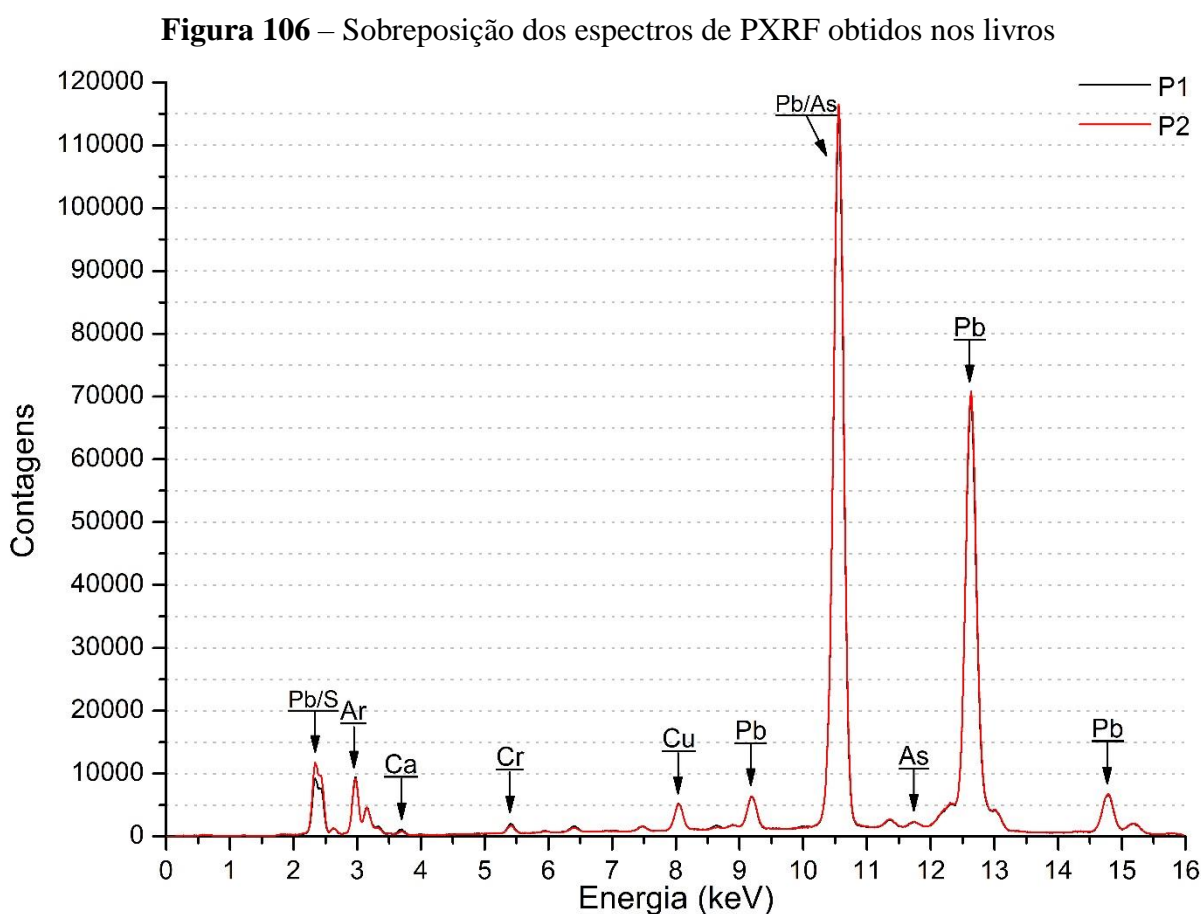
A presença simultânea de picos de Cu e As nos espectros de raios X, associada à coloração observada para a região, indica que o artista se utilizou do pigmento verde esmeralda para a execução da mesa presente na pintura.

O elemento Pb foi detectado em todas as regiões analisadas nesta pintura. Este comportamento é um indício de que o Pb está presente em uma camada subjacente da pintura. Dessa forma, é possível sugerir que a pintura foi executada sobre uma camada de preparação composta por, possivelmente, branco de chumbo. Além disso, outro elemento, o Ca, foi igualmente identificado em todos os espectros de raios X obtidos durante a análise desta

pintura. Este comportamento indica que a pintura também foi realizada sobre uma camada de preparação composta, possivelmente, por carbonato de cálcio e/ou sulfato de cálcio.

5.6.2 Livros

A figura 106 apresenta uma sobreposição dos espectros de PXRF obtidos nos livros. Foram medidos um total de dois pontos: P1 e P2.



Fonte: o próprio autor

Os espectros de raios X são caracterizados pela presença de picos de Pb, Cu, As, Cr, Ca e Ar.

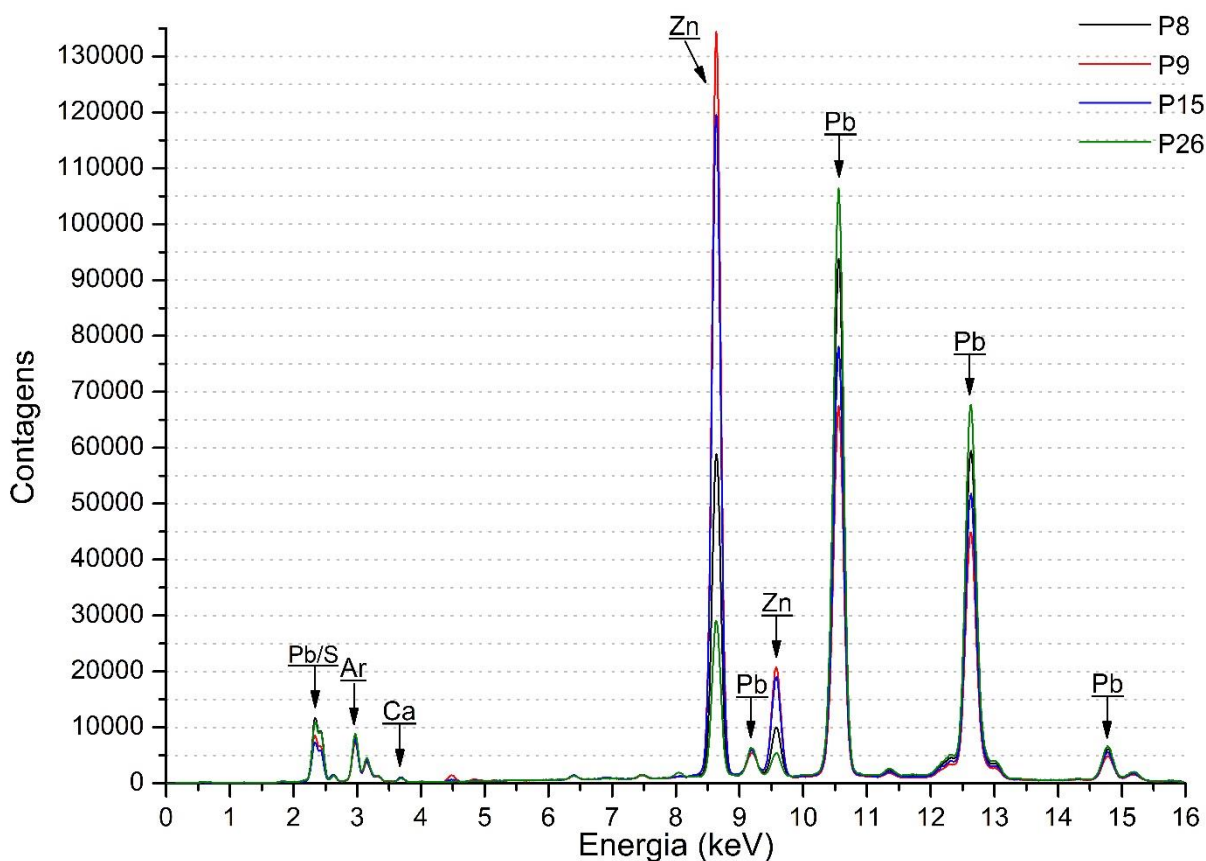
A presença simultânea de picos de Cu e As nos espectros de raios X, associada à coloração observada para a região, indica que o artista também se utilizou do pigmento verde esmeralda para a execução dos livros presente sobre a mesa. Além disso, é possível observar um aumento na intensidade do elemento Pb nos espectros obtidos sobre os livros, quando comparado, por exemplo, com os espectros obtidos sobre a mesa, discutidos anteriormente. O

aumento na intensidade do Pb nestas regiões indica que o artista se utilizou do pigmento branco de chumbo em conjunto com o verde esmeralda, com o intuito de se obter uma tonalidade mais clara de verde para execução dos livros. A detecção de Cr indica o uso também de um pigmento à base de Cr na região, possivelmente o pigmento viridian.

5.6.3 Fundo Rosa

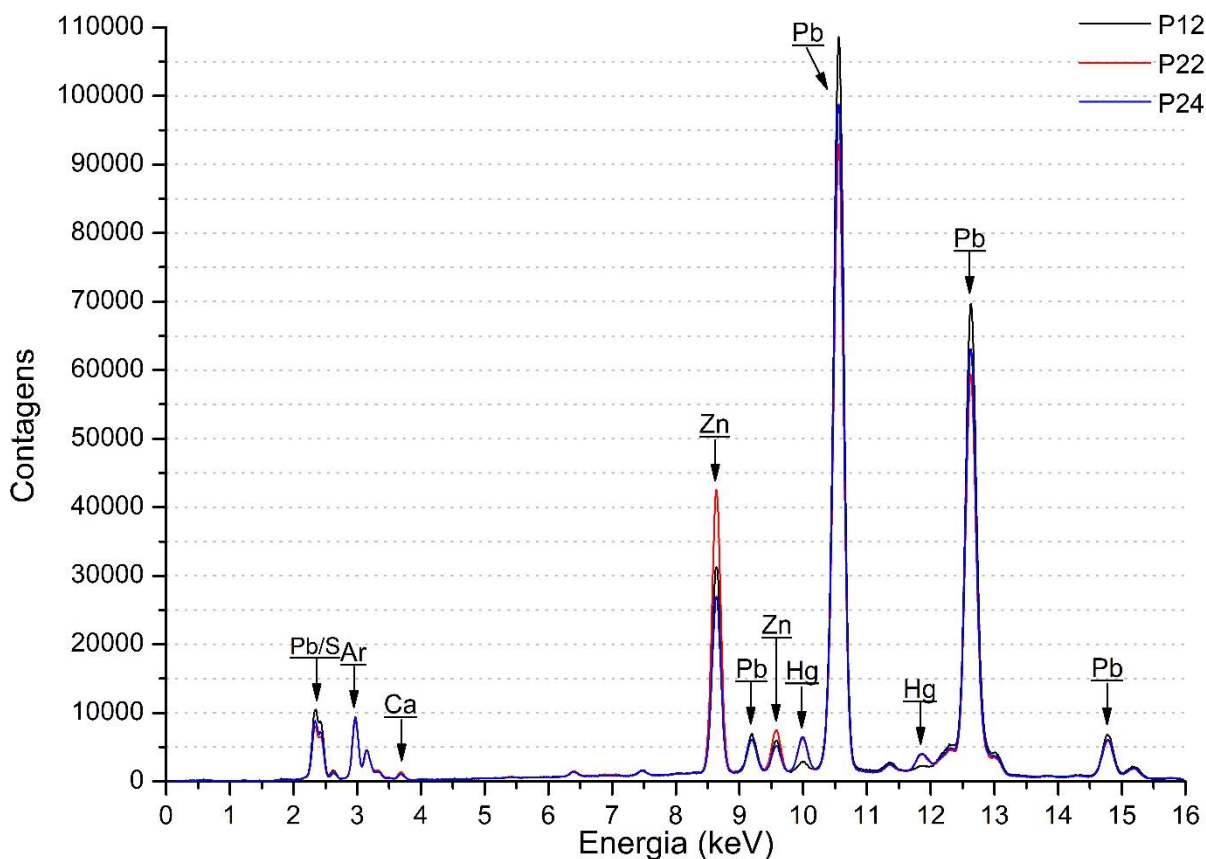
As figuras 107 e 108 apresentam os espectros de PXRF obtidos no fundo rosa da pintura. Foram medidos um total de sete pontos. Quatro pontos em regiões rosas-claro: P8, P9, P15 e P26; e três pontos em regiões rosas texturizadas: P12, P22 e P24.

Figura 107 – Sobreposição dos espectros de PXRF obtidos em regiões rosas-claro no fundo da pintura



Fonte: o próprio autor

Figura 108 – Sobreposição dos espectros de PXRf obtidos em regiões rosas texturizadas no fundo da pintura



Fonte: o próprio autor

Os espectros de raios X são caracterizados pela presença de picos de Zn, Pb, Ca e Ar. Em particular, os espectros correspondentes aos pontos P12, P22 e P24, obtidos nas regiões rosas texturizadas, são também caracterizados pela presença de picos de Hg.

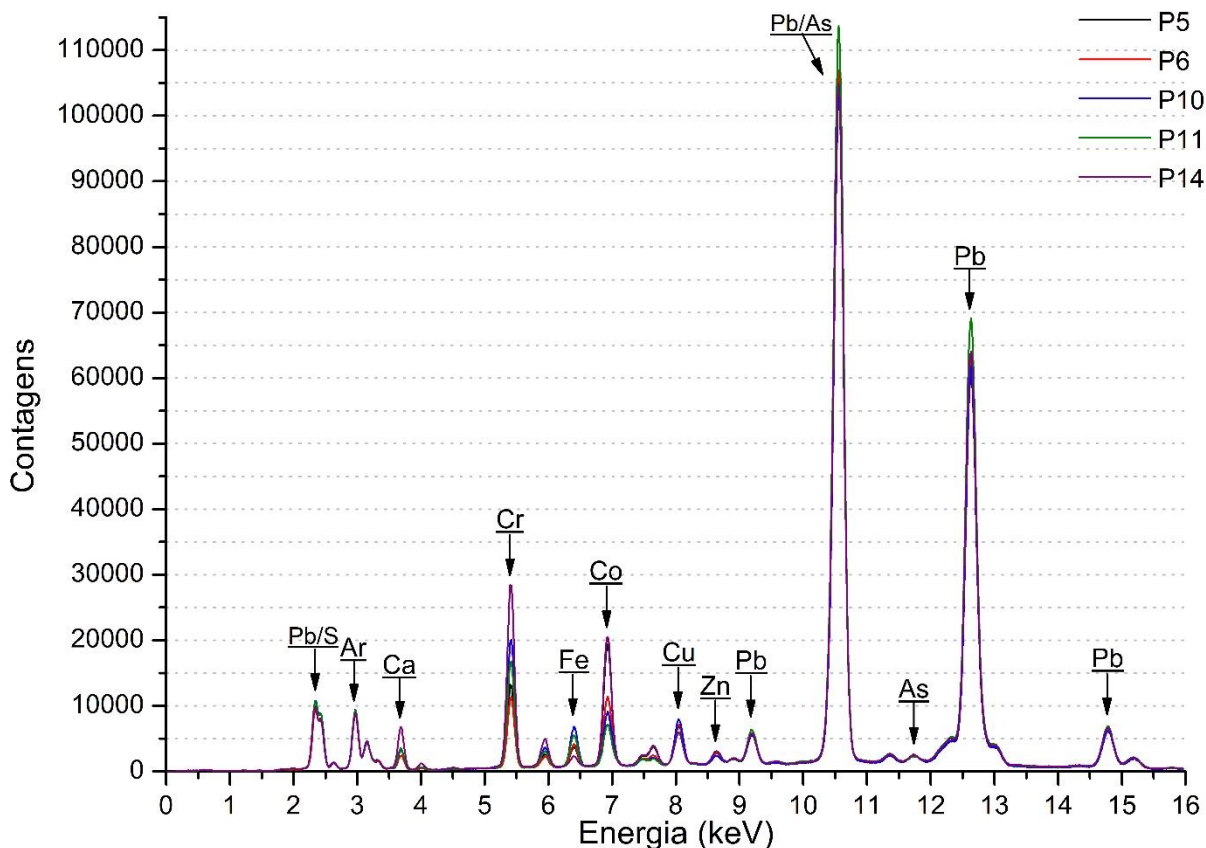
Os espectros de raios X obtidos nas regiões rosas-claro, à esquerda da Madame Ginoux, não apresentam elementos que caracterizem o uso de um pigmento rosa ou vermelho na região. Assim, é possível sugerir que o artista se utilizou de um pigmento orgânico para a execução da região mais clara do fundo rosa. Além disso, a presença de grandes picos de Zn indica que o artista também se utilizou do pigmento branco de zinco, possivelmente a fim de se clarear a tonalidade do pigmento orgânico, provavelmente de cor vermelha, utilizado para a execução do fundo rosa-claro. A presença também de branco de chumbo não pode ser descartada, uma vez que o pigmento pode ter sido utilizado, em conjunto com o branco de zinco, para clarear o pigmento orgânico vermelho utilizado.

A presença de Hg nos espectros obtidos nas regiões rosas texturizadas indica que o artista se utilizou do pigmento vermelhão para a execução dos detalhes visíveis, principalmente, à direita da Madame Ginoux.

5.6.4 Vestido

A figura 109 apresenta uma sobreposição dos espectros de PXRf obtidos no vestido da Madame Ginoux. Foram medidos um total de cinco pontos: P5, P6, P10, P11 e P14.

Figura 109 – Sobreposição dos espectros de PXRf obtidos no vestido da Madame Ginoux



Fonte: o próprio autor

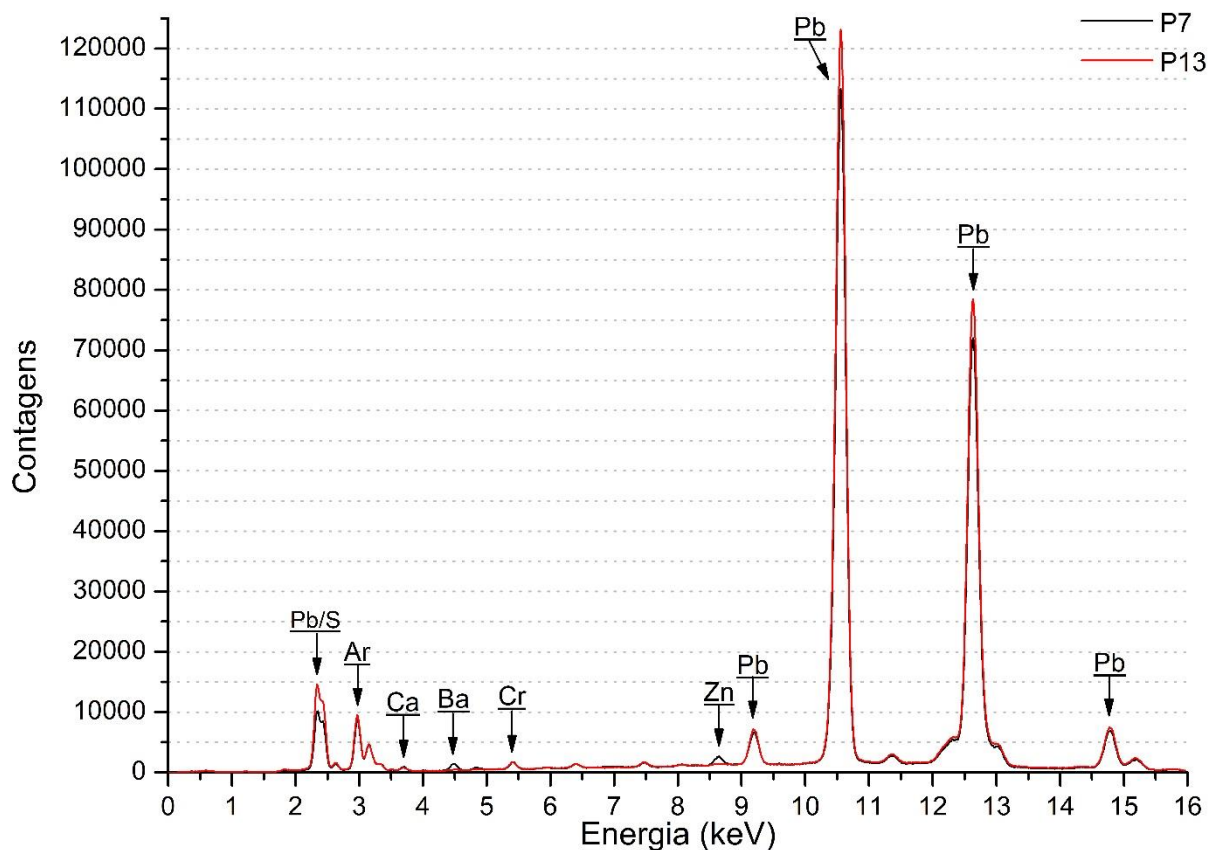
Os espectros de raios X são caracterizados pela presença de picos de Pb, Co, Fe, Cr, Cu, As, Zn, Ca e Ar.

A presença de Fe e Co nos espectros de raios X, associada à coloração observada para a região, indica que o artista se utilizou dos pigmentos azul da Prússia e azul de cobalto para a execução do vestido da Madame Ginoux. Além disso, a presença simultânea de Cu e As indica o uso também do pigmento verde esmeralda na região. Ainda, a presença de Cr indica o uso, possivelmente, do pigmento viridian.

5.6.5 Gola do Vestido

A figura 110 apresenta uma sobreposição dos espectros de PXRf obtidos na gola do vestido da Madame Ginoux. Foram medidos um total de dois pontos: P7 e P13.

Figura 110 – Sobreposição dos espectros de PXRf obtidos na gola do vestido da Madame Ginoux



Fonte: o próprio autor

Os espectros de raios X são caracterizados pela presença de picos de Pb, Cr, Zn, Ba, Ca e Ar.

A presença de Cr nos espectros de raios X, associada à coloração observada para a região, indica que o artista se utilizou do pigmento viridian para a execução da gola do vestido da Madame Ginoux. A presença de grandes picos de Pb é um indício de que o artista pode ter se utilizado também do pigmento branco de chumbo, a fim de se obter uma tonalidade mais clara do pigmento utilizado.

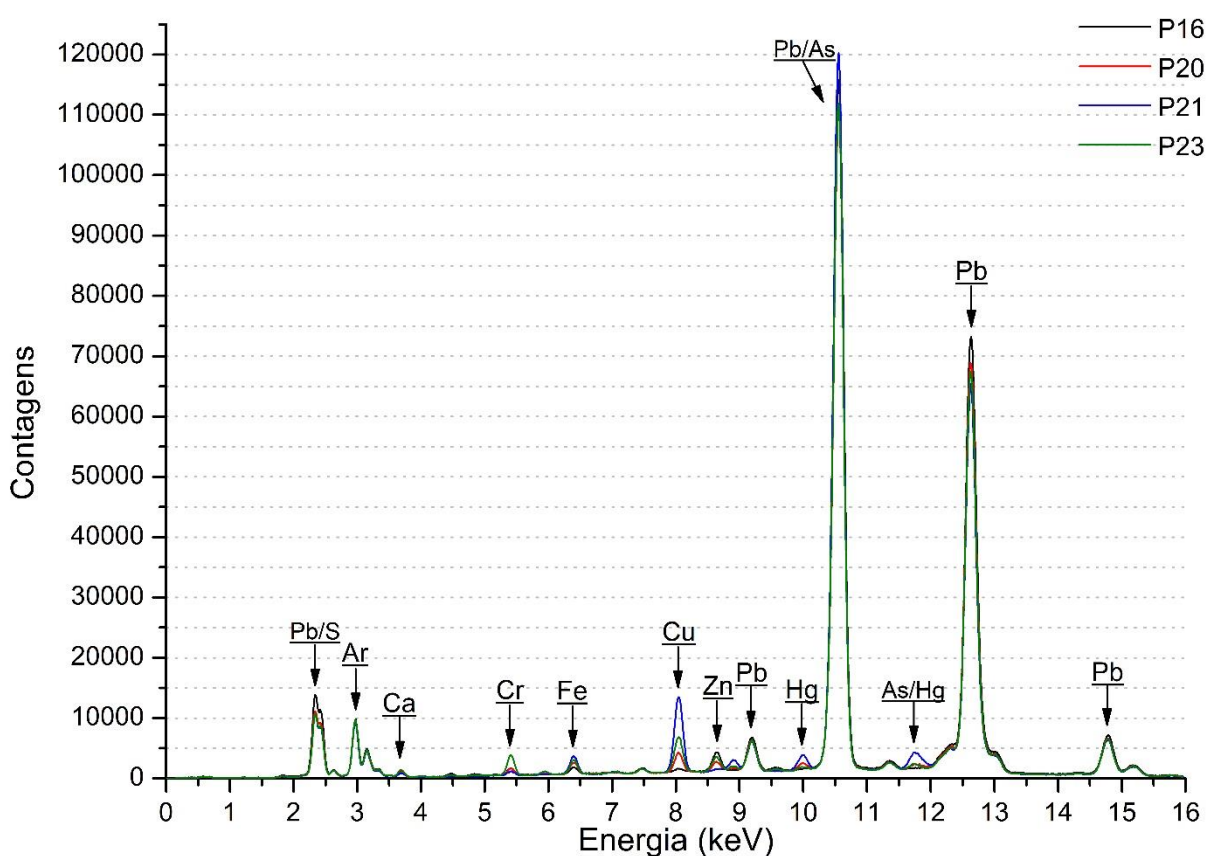
A presença simultânea de Zn e Ba é um indício da presença do pigmento litopone na pintura. De fato, os picos observados para os elementos Zn e Ba são muito pouco

intensos. Assim, é possível sugerir que o pigmento litopone não está presente na camada pictórica, mas, sim, em uma camada subjacente, possivelmente na camada de preparação.

5.6.6 Carnação

A figura 111 apresenta uma sobreposição dos espectros de PXRF obtidos na carnação da Madame Ginoux. Foram medidos um total de quatro pontos: P16, P20, P21 e P23.

Figura 111 – Sobreposição dos espectros de PXRF obtidos na carnação da Madame Ginoux



Fonte: o próprio autor

Os espectros de raios X são caracterizados pela presença de picos de Pb, Cu, As, Cr, Fe, Hg, Zn, Ca e Ar.

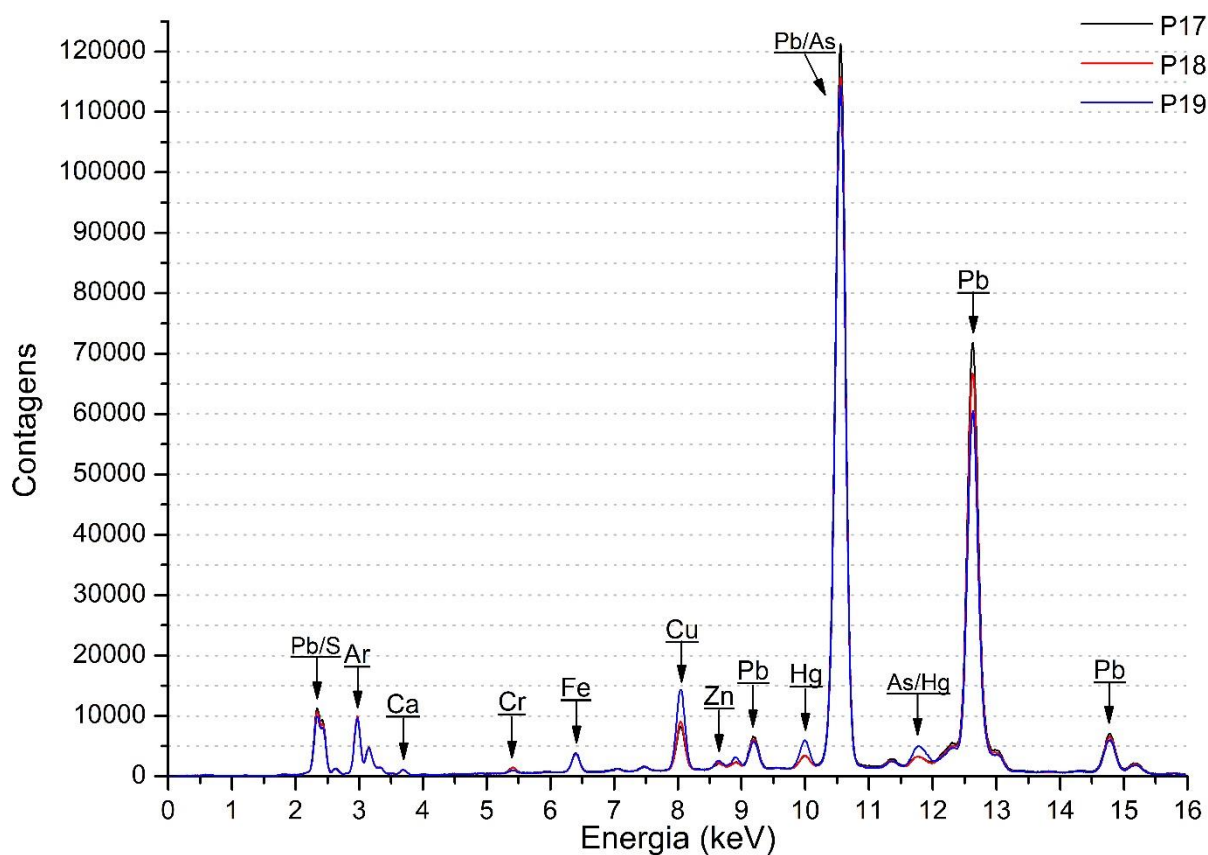
A presença simultânea de picos de Cu e As nos espectros de raios X indica o uso do pigmento verde esmeralda na carnação da Madame Ginoux. Além disso, a identificação de Hg indica o uso também do pigmento vermelhão. A presença de Fe pode indicar o uso de um pigmento ocre, talvez ocre vermelho e/ou ocre amarelo. Ainda, a presença de Cr indica o uso de um pigmento à base de Cr na região, sendo possível sugerir o uso do pigmento viridian,

já identificado em outras regiões desta pintura. Por fim, a presença de intensos picos de Pb pode indicar o uso também de branco de chumbo, assim como a presença de Zn pode indicar o uso de branco de zinco, possivelmente para clarear o tom dos demais pigmentos utilizados na região.

5.6.7 Lábios

A figura 112 apresenta uma sobreposição dos espectros de PXRF obtidos nos lábios da Madame Ginoux. Foram medidos um total de três pontos: P17, P18 e P19.

Figura 112 – Sobreposição dos espectros de PXRF obtidos nos lábios da Madame Ginoux



Fonte: o próprio autor

Os espectros de raios X são caracterizados pela presença de picos de Pb, Cu, As, Cr, Fe, Hg, Zn, Ca e Ar.

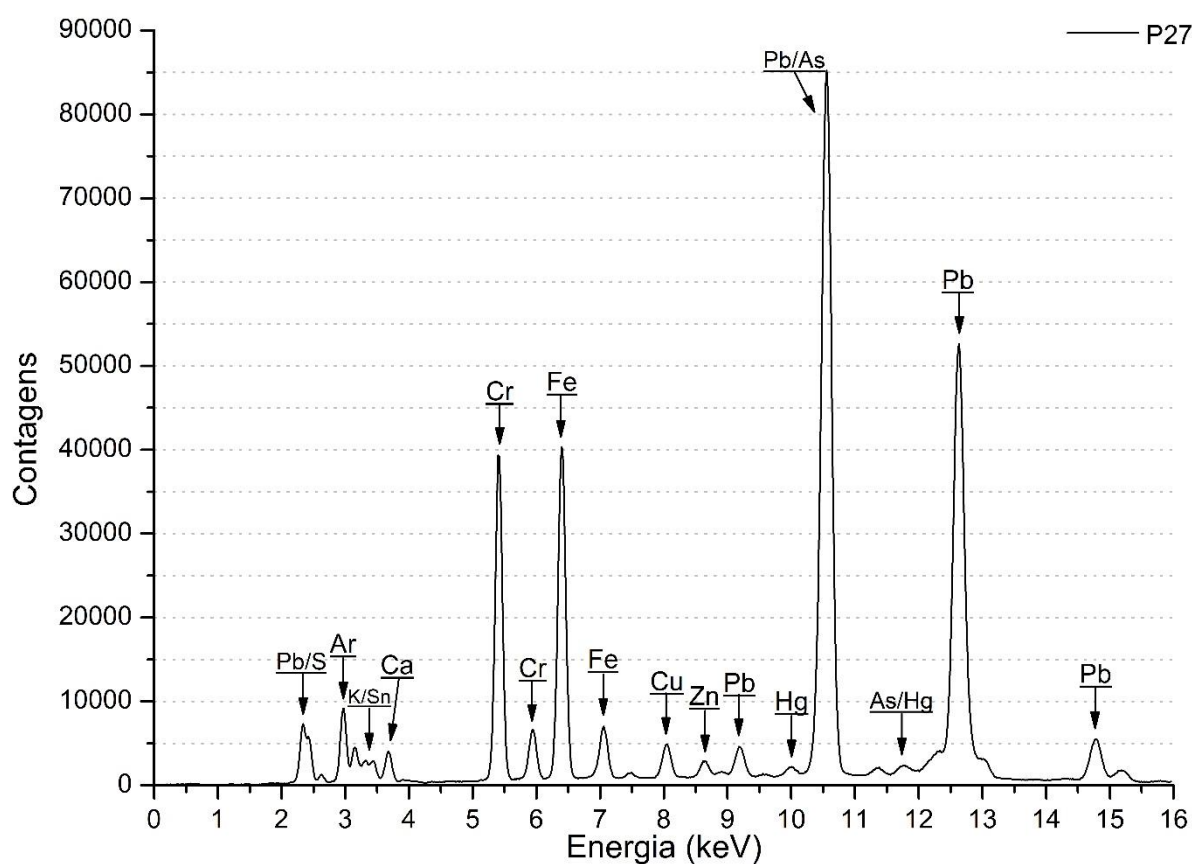
Os espectros obtidos nos lábios são semelhantes aos espectros obtidos nos tons de pele da Madame Ginoux. Este resultado é coerente, uma vez que a região dos lábios é circundada por regiões de pele. A principal diferença entre os espectros de raios X obtidos nos

tons de pele e os espectros obtidos nos lábios está relacionada à maior intensidade do elemento Hg, em particular para o ponto P19, exatamente a região vermelha mais escura no lábio superior. Assim, é possível sugerir que o artista se utilizou do pigmento vermelhão para a execução dos lábios da Madame Ginoux.

5.6.8 Chapéu

A figura 113 apresenta o espectro de PXRf obtido no chapéu da Madame Ginoux. Foi medido apenas um ponto: P27.

Figura 113 – Espectro de PXRf obtido no chapéu da Madame Ginoux



Fonte: o próprio autor

O espectro de raios X é caracterizado pela presença de picos de Pb, Fe, Cr, Cu, As, Hg, K, Sn, Zn, Ca e Ar.

A presença de Fe no espectro de raios X, associada à coloração observada para a região, indica que o artista se utilizou do pigmento azul da Prússia para a execução do chapéu da Madame Ginoux. Além disso, a presença de Cr indica o uso, possivelmente, também

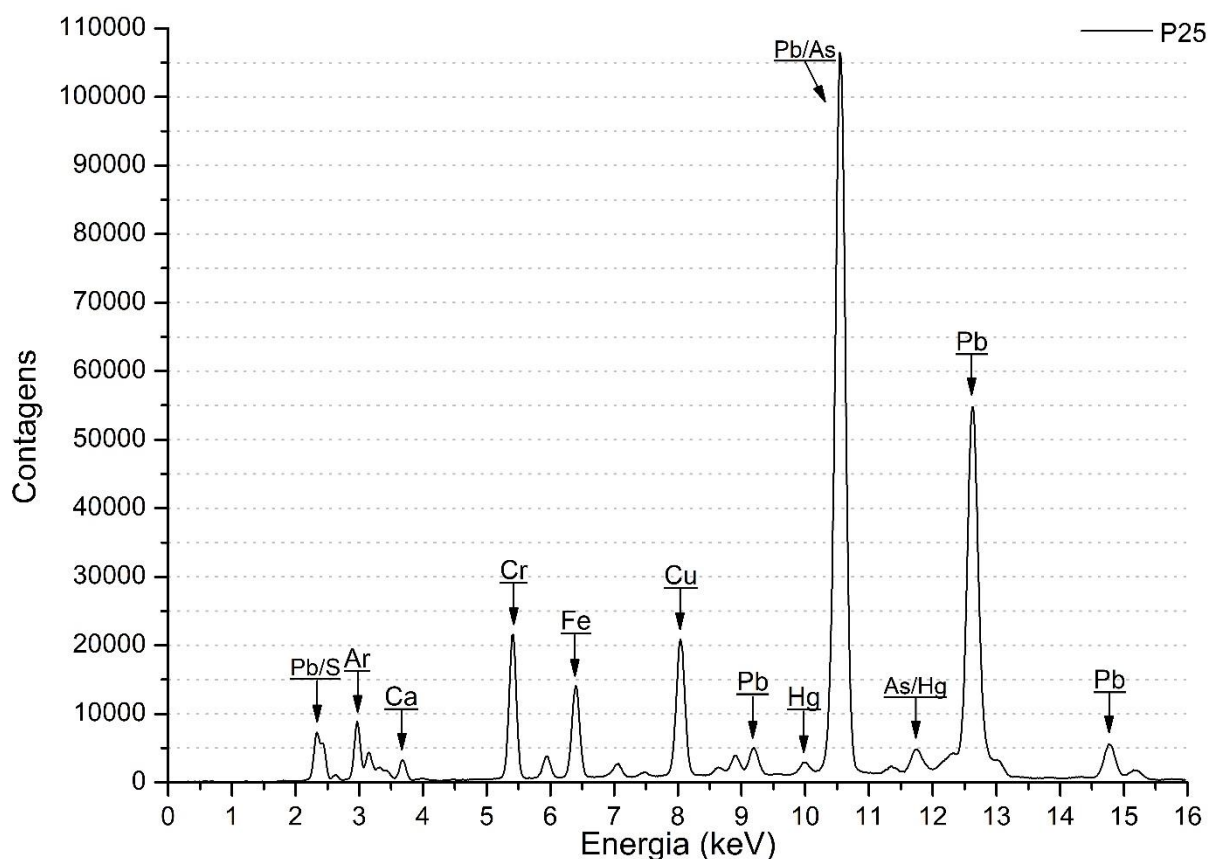
do pigmento viridian, como já observado em outras regiões desta pintura. Ademais, a presença simultânea de Cu e As indica que o artista se utilizou também do pigmento verde esmeralda em conjunto com os pigmentos já mencionados. Por fim, a presença de um pequeno pico de Hg indica a presença também do pigmento vermelhão na região analisada.

É interessante observar também que a grande intensidade observada para o Fe é acompanhada de um pequeno aumento na intensidade observada para o elemento K. Este comportamento já foi observado durante a análise das montanhas presentes na pintura “Passeio ao Crepúsculo”. Assim como já relatado anteriormente, apesar de o K não ser um dos elementos-chave que caracterizam o pigmento azul da Prússia, sua identificação pode colaborar com os estudos de proveniência deste pigmento em particular, uma vez que a presença deste elemento pode estar associada com o modo com que o pigmento era preparado, o que poderia variar de fabricante para fabricante (GETTENS; STOUT, 1966; BERRIE, 1997).

Por fim, a presença de Sn no espectro de raios X é um indício do uso de uma laca na região analisada. Algumas opções seriam a laca de carmim de cochonilha, ou ainda, *redwood lake* (GELDOF; MEGENS; SALVANT, 2013).

5.6.9 Cabelo

A figura 114 apresenta o espectro de PXRf obtido no cabelo da Madame Ginoux. Foi medido apenas um ponto: P25.

Figura 114 – Espectro de PXRf obtido no cabelo da Madame Ginoux

Fonte: o próprio autor

O espectro de raios X é caracterizado pela presença de picos de Pb, Fe, Cr, Cu, As, Hg, Ca e Ar.

A presença de picos de Fe no espectro de raios X indica que o artista se utilizou do pigmento azul da Prússia para execução do cabelo. Além disso, a detecção de Hg indica a presença do pigmento vermelhão na região analisada. Por fim, a detecção simultânea de Cu e As, assim como a detecção de Cr, indica que o artista também se utilizou do pigmento verde esmeralda e possivelmente do pigmento viridian para a execução dos detalhes em verde no cabelo da Madame Ginoux.

5.6.10 Resumo dos Materiais Identificados

De modo a sintetizar os resultados, a tabela 6 apresenta os possíveis materiais presentes na pintura “A Arlesiana”, de Vincent van Gogh.

Tabela 6 – Possíveis materiais presentes na pintura “A Arlesiana”, de Vincent van Gogh

	Elementos-Chave	Materiais	Composição Química (CABRAL, 1995; GETTENS; STOUT, 1966)	Período de Utilização (CABRAL, 1995; GETTENS; STOUT, 1966)
Camadas Subjacentes	Pb	Branco de chumbo	$2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$	Desde: t.a. Até: séc. XX
	Ca	Carbonato de cálcio e/ou sulfato de cálcio	$\text{CaCO}_3 / \text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Desde: t.a. Até: atualidade
	Zn, Ba	Litopone	$\sim 30\% \text{ZnS} + 70\% \text{BaSO}_4$	Desde: 1874 Até: atualidade
Branco	Pb	Branco de chumbo	$2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$	Desde: t.a. Até: séc. XX
	Zn	Branco de zinco	ZnO	Desde: 1834 Até: atualidade
Amarelos	Fe	Ocre amarelo	$\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Desde: t.a. Até: atualidade
Azuis	Fe	Azul da Prússia	$\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$	Desde: 1704 Até: atualidade
	Co	Azul de cobalto	$\text{CoO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$	Desde: 1804 Até: atualidade
Vermelhos	Hg	Vermelhão	HgS	Desde: t.a. Até: séc. XX
	Sn (substrato)	Laca de carmim de cochonilha e/ou <i>redwood lake</i>	$\text{C}_{22}\text{H}_{20}\text{O}_{13} / \text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{O}_{15}$	Desde: Idade Média Até: atualidade
	Fe	Ocre vermelho	Fe_2O_3	Desde: t.a. Até: atualidade
Verdes	Cu, As	Verde esmeralda	$\text{Cu}[\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2]_2 \cdot 3\text{Cu}[\text{AsO}_2]_2$	Desde: 1814 Até: séc. XX
	Cr	Viridian	$\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Desde: 1859 Até: atualidade

Fonte: o próprio autor

Todos os resultados obtidos nas regiões analisadas desta pintura estão de acordo com resultados encontrados na literatura. Em particular, o pigmento verde esmeralda foi identificado nas pinturas “*Undergrowth*” (julho/1889), “*Pietà (after Delacroix)*” (setembro/1889), “*The reaper (after Millet)*” (setembro/1889), “*The thresher (after Millet)*”

(setembro/1889), “*The sheaf-binder (after Millet)*” (setembro/1889), “*Peasant woman bruising flax (after Millet)*” (setembro/1889), “*Peasant woman binding sheaves (after Millet)*” (setembro/1889), “*The sheep-shearer (after Millet)*” (setembro 1889), “*The woodcutter (after Millet)*” (setembro/1889), “*Diggers (after Millet)*” (outubro–dezembro/1889), “*Noon: rest (after Millet)*” (janeiro/1890), “*The Good Samaritan (after Delacroix)*” (maio/1890) e “*The raising of Lazarus (after Rembrandt)*” (maio/1890), todas executadas por Vincent van Gogh no período que o artista vivia em Saint-Rémy-de-Provence (GELDOF; MEGENS; SALVANT, 2013).

Com respeito ao pigmento viridian, este já foi identificado nas pinturas “*Undergrowth*” (julho/1889), “*Pietà (after Delacroix)*” (setembro/1889), “*The sheaf-binder (after Millet)*” (setembro/1889), “*The woodcutter (after Millet)*” (setembro/1889), “*Diggers (after Millet)*” (outubro–dezembro/1889), “*Noon: rest (after Millet)*” (janeiro/1890), “*Snow-covered field with a harrow (after Millet)*” (janeiro/1890), “*The Good Samaritan (after Delacroix)*” (maio/1890) e “*The raising of Lazarus (after Rembrandt)*” (maio/1890), todas também executadas por Vincent van Gogh em Saint-Rémy-de-Provence (GELDOF; MEGENS; SALVANT, 2013).

Por fim, o pigmento vermelhão foi identificado nas pinturas “*Emperor moth*” (junho/1889), “*Undergrowth*” (julho/1889), “*Pietà (after Delacroix)*” (setembro/1889), “*The reaper (after Millet)*” (setembro/1889), “*Peasant woman binding sheaves (after Millet)*” (setembro/1889), “*The sheep-shearer (after Millet)*” (setembro 1889), “*Diggers (after Millet)*” (outubro–dezembro/1889), “*Noon: rest (after Millet)*” (janeiro/1890) e “*The Good Samaritan (after Delacroix)*” (maio/1890), todas pintadas por Vincent van Gogh em Saint-Rémy-de-Provence (GELDOF; MEGENS; SALVANT, 2013).

A discussão acerca da identificação do pigmento branco de chumbo e de pigmentos ocres em pinturas de Vincent van Gogh executadas em Saint-Rémy-de-Provence foi apresentada após a análise da pintura “O Banco de Pedra no Asilo de Saint-Rémy”, enquanto que a discussão acerca da identificação dos pigmentos azul da Prússia, azul de cobalto e branco de zinco em pinturas de Vincent van Gogh executadas em Saint-Rémy-de-Provence foi apresentada após a análise da pintura “Passeio ao Crepúsculo”.

Em adição às informações descritas, também como parte do projeto de catalogação da obra de Vincent van Gogh, uma amostra de secção transversal da pintura “A Arlesiana” foi analisada pela Agência do Patrimônio Cultural dos Países Baixos por meio de microscopia óptica e microscopia eletrônica de varredura com espectroscopia de raios X por dispersão em energia (SEM-EDX). A amostra foi coletada na região do fundo rosa-claro, sendo

sua localização: 0,1 cm a partir da extremidade esquerda e 18,6/18,8 cm a partir da extremidade inferior da pintura. A partir da análise da amostra, foi possível identificar que a camada preparatória da pintura consiste de branco de chumbo, litopone e carbonato de cálcio. Foi possível identificar também que a região foi executada a partir de uma mistura dos pigmentos branco de zinco, possivelmente branco de chumbo e um pigmento vermelho orgânico que contém uma pequena quantidade de Al e Ca e que se assemelha à laca de carmim de cochonilha (GELDOF, 2019). Os materiais identificados durante a análise da secção transversal são os mesmos identificados pela análise não-destrutiva de PXRF, o que evidencia a qualidade da análise por PXRF. Como relatado anteriormente, embora os resultados tenham sido relatados por meio de uma comunicação pessoal, espera-se que estes resultados sejam publicados pelas instituições envolvidas no trabalho em um futuro próximo.

5.6.11 Visão Geral dos Possíveis Materiais Presentes nas Quatro Pinturas de Vincent van Gogh

De modo a permitir, de uma maneira mais conveniente, a comparação dos resultados, a tabela 7 apresenta os possíveis materiais presentes nas regiões originais das quatro pinturas de Vincent van Gogh analisadas neste trabalho.

Tabela 7 – Possíveis materiais presentes nas regiões originais das quatro pinturas de Vincent van Gogh analisadas

	“O Escolar (O Filho do Carteiro)”	“O Banco de Pedra no Asilo de Saint-Rémy”	“Passeio ao Crepúsculo”	“A Arlesiana”
Carbonato de cálcio e/ou sulfato de cálcio	✓	✓	✓	✓
Litopone	✓	✓	✓	✓
Branco de chumbo	✓	✓	✓	✓
Branco de zinco	✓		✓	✓
Amarelo de cromo	✓	✓	✓	
Amarelo de bário			✓	
Azul da Prússia	✓		✓	✓
Azul de cobalto			✓	✓
Vermelhão	✓			✓
Laca de Eosina	✓			
Laca de carmim de cochonilha e/ou <i>redwood lake</i>			✓	✓
Laranja de cromo	✓	✓	✓	
Verde esmeralda	✓		✓	✓
Viridian		✓	✓	✓
Ocres	✓	✓		✓
Preto orgânico		✓		

Fonte: o próprio autor

5.7 NATUREZA-MORTA COM PRATO, VASO E FLORES, AUTOR DESCONHECIDO, ANTERIORMENTE ATRIBUÍDO A VINCENT VAN GOGH

A figura 115 apresenta a distribuição de regiões analisadas por fluorescência de raios X portátil (PXRF) na pintura “Natureza-Morta com Prato, Vaso e Flores”, de autoria desconhecida, anteriormente atribuído a Vincent van Gogh. Foram analisadas um total de 24 regiões, de diferentes cores e tonalidades.

Figura 115 – Distribuição de regiões analisadas por PXRF na pintura “Natureza-Morta com Prato, Vaso e Flores”, autor desconhecido, anteriormente atribuído a Vincent van Gogh

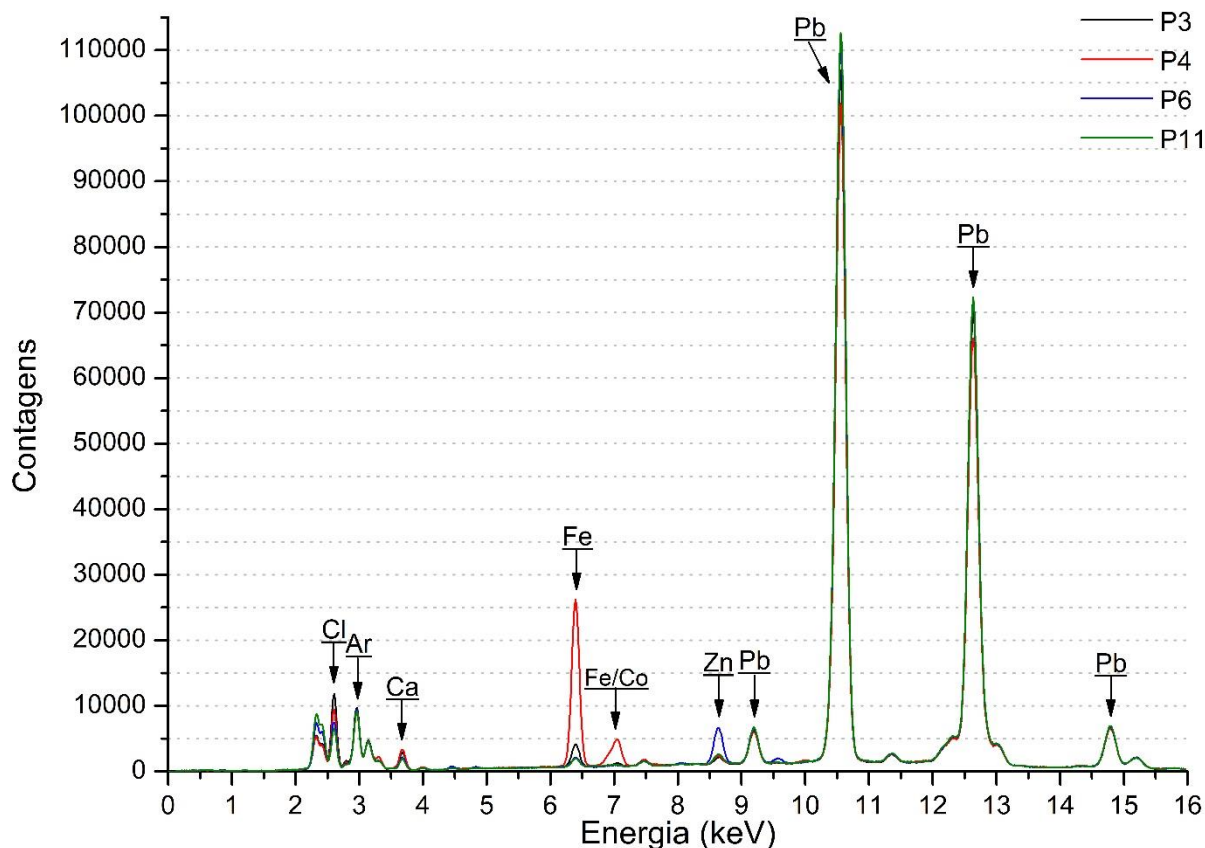


Fonte: adaptado de MASP (2019a)

5.7.1 Prato de Porcelana

A figura 116 apresenta uma sobreposição dos espectros de PXRF obtidos no prato de porcelana. Foram medidos um total de quatro pontos: P3, P4, P6 e P11.

Figura 116 – Sobreposição dos espectros de PXRF obtidos no prato de porcelana



Fonte: o próprio autor

Os espectros de raios X são caracterizados pela presença de picos de Pb, Fe, Co, Zn, Ca, Cl e Ar.

O elemento Cl foi identificado em todos os espectros de raios X obtidos nesta pintura, e além disso, apresenta uma intensidade quase que constante em todos os espectros de raios X. Este comportamento indica que o Cl não é característico de nenhum pigmento específico.

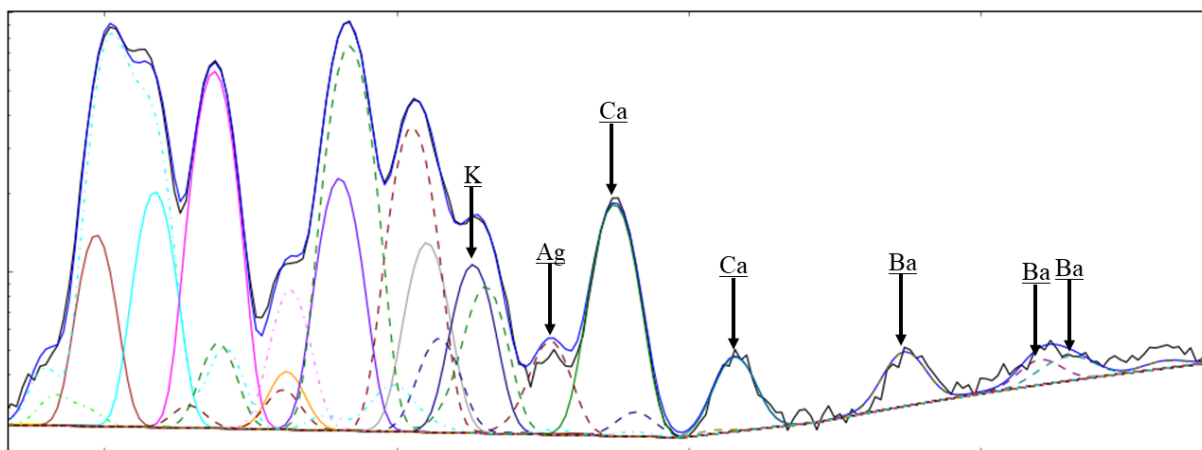
A presença de picos de Pb nos espectros de raios X, associada à coloração observada para a região, indica que o artista se utilizou do pigmento branco de chumbo para execução do prato de porcelana. Além disso, os espectros de raios X apresentam os picos característicos do elemento Zn. Assim, é possível sugerir o uso também do pigmento branco de

zinco nesta região. A presença de Fe e Co, em particular nos espectros de raios X obtidos na borda colorida do prato, indica o uso dos pigmentos azul da Prússia e azul de cobalto para a execução da borda azul do prato de porcelana.

De fato, o elemento Pb foi identificado em todos os espectros de raios X obtidos nesta pintura. Este comportamento indica que o Pb está também presente em uma camada subjacente da pintura. Dessa forma, é possível sugerir que a pintura foi executada sobre uma camada de preparação composta, possivelmente, por branco de chumbo. Além disso, o Ca é outro elemento identificado em todas as regiões analisadas. O comportamento observado para o Ca indica que a pintura também foi executada sobre uma camada de preparação composta, possivelmente, por carbonato de cálcio e/ou sulfato de cálcio.

O Zn também foi identificado, ainda que em baixa intensidade em algumas regiões, em todos os espectros de raios X obtidos nesta pintura. Assim, é possível sugerir que o Zn também está presente em uma camada subjacente da pintura. De fato, durante a análise dos espectros de raios X por meio do software PyMca, foi também observado a presença de pequenos picos de Ba em diversas regiões da pintura. A figura 117 apresenta a análise do espectro correspondente ao ponto P11, onde é possível observar a identificação dos picos característicos do elemento Ba.

Figura 117 – Análise por meio do software PyMca do espectro correspondente ao ponto P11



Fonte: o próprio autor

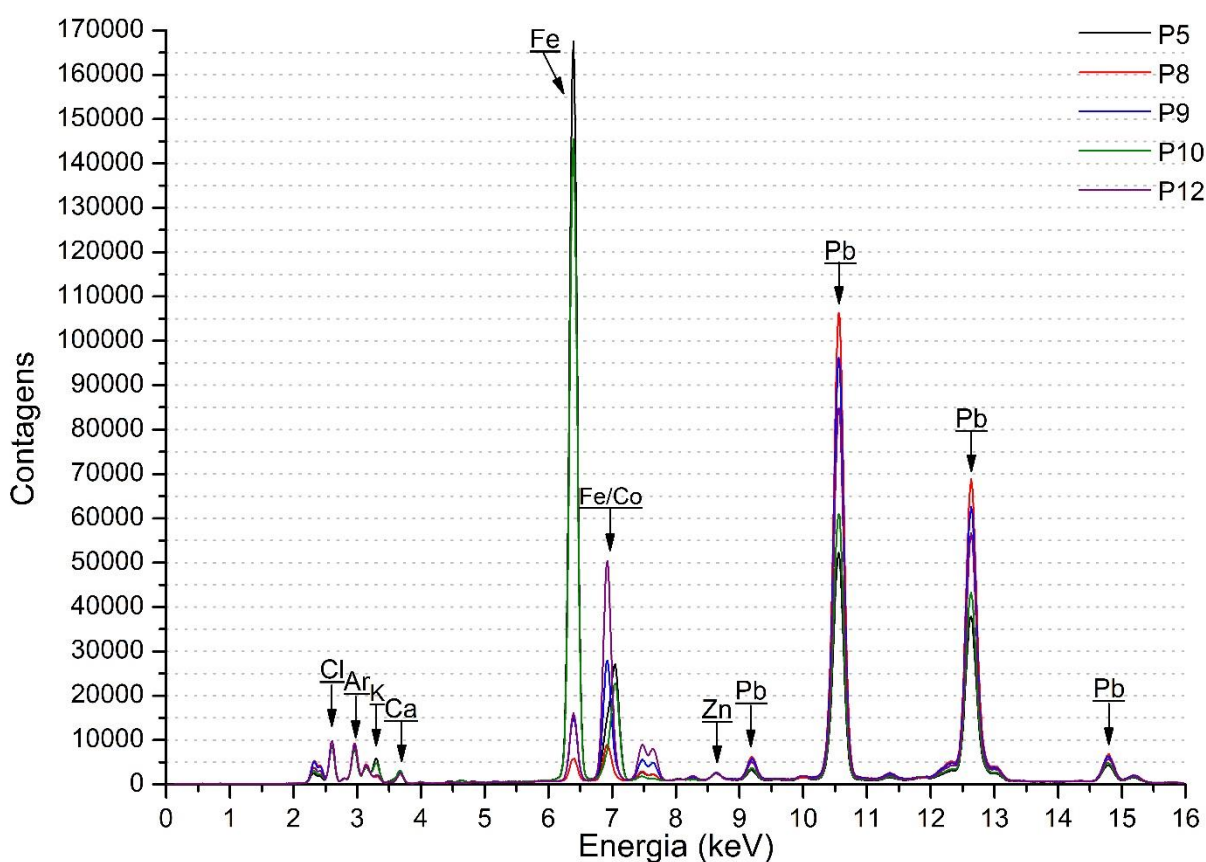
A presença de picos de Zn, associada à identificação de Ba em determinadas regiões da pintura, pode indicar a presença também do pigmento litopone na camada de preparação da pintura. De maneira resumida, é possível sugerir que a pintura foi executada

sobre a uma camada de preparação constituída por branco de chumbo, carbonato de cálcio e/ou sulfato de cálcio e litopone.

5.7.2 Vaso

A figura 118 apresenta uma sobreposição dos espectros de PXRf obtidos no vaso. Foram medidos um total de cinco pontos: P5, P8, P9, P10 e P12.

Figura 118 – Sobreposição dos espectros de PXRf obtidos no vaso



Fonte: o próprio autor

Os espectros de raios X são caracterizados pela presença de picos de Fe, Co, K, Pb, Zn, Ca, Cl e Ar.

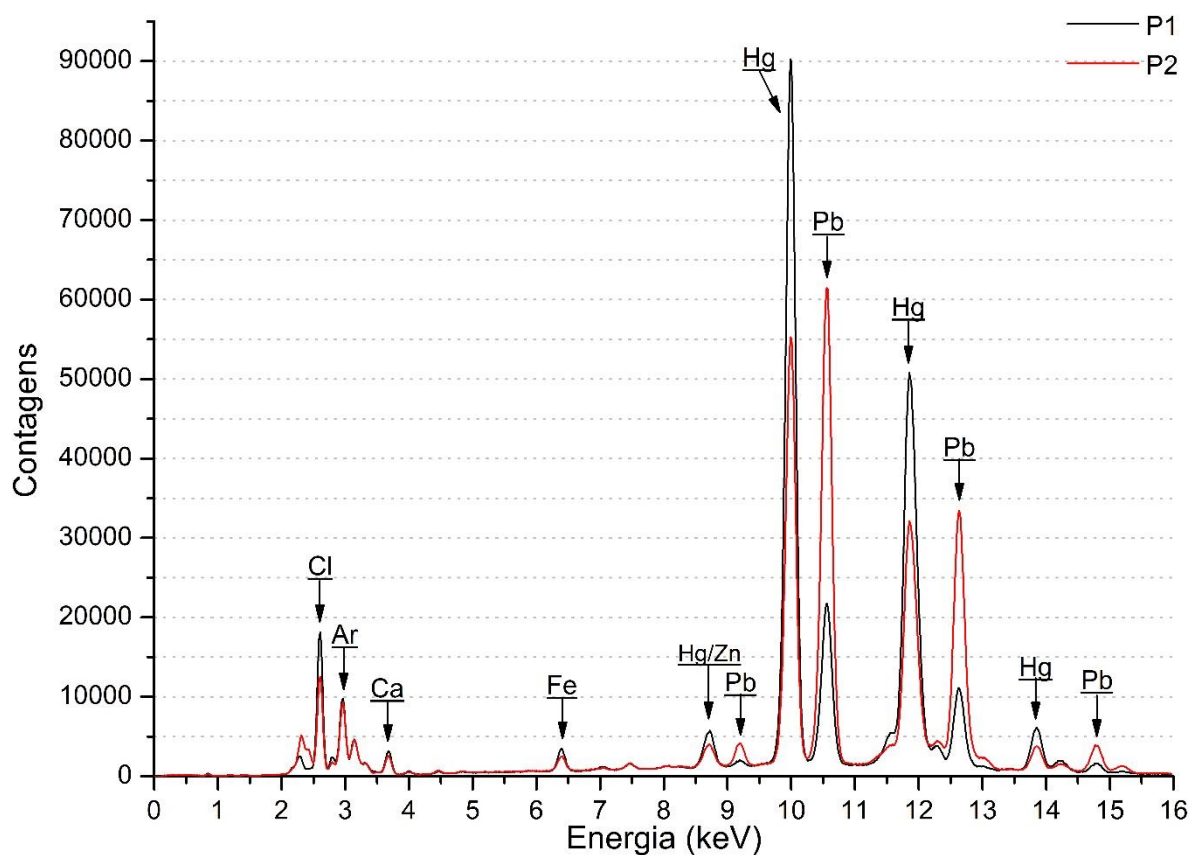
A presença de Fe e Co nos espectros de raios X, associada à coloração observada para a região, indica que o artista se utilizou dos pigmentos azul da Prússia e azul de cobalto para a execução do vaso. Em particular, os espectros correspondentes aos pontos P5 e P10, obtidos sobre as regiões mais escuras do vaso e que apresentam uma grande intensidade de Fe, apresentam também a presença do elemento K. Mais uma vez, apesar do K não ser um

dos elementos que caracterizam o pigmento azul da Prússia, sua identificação pode colaborar com estudos de proveniência deste pigmento em particular, uma vez que a presença deste elemento pode estar associada com o modo com que o pigmento era preparado, o que poderia variar de fabricante para fabricante (GETTENS; STOUT, 1966; BERRIE, 1997).

5.7.3 Fundo Vermelho

A figura 119 apresenta uma sobreposição dos espectros de PXRF obtidos no fundo vermelho da pintura. Foram medidos um total de dois pontos: P1 e P2.

Figura 119 – Sobreposição dos espectros de PXRF obtidos no fundo vermelho da pintura



Fonte: o próprio autor

Os espectros de raios X são caracterizados pela presença de picos de Hg, Pb, Fe, Zn, Ca, Cl e Ar.

A presença de intensos picos de Hg nos espectros de raios X, associada à coloração observada para a região, indica que o artista se utilizou do pigmento vermelhão para

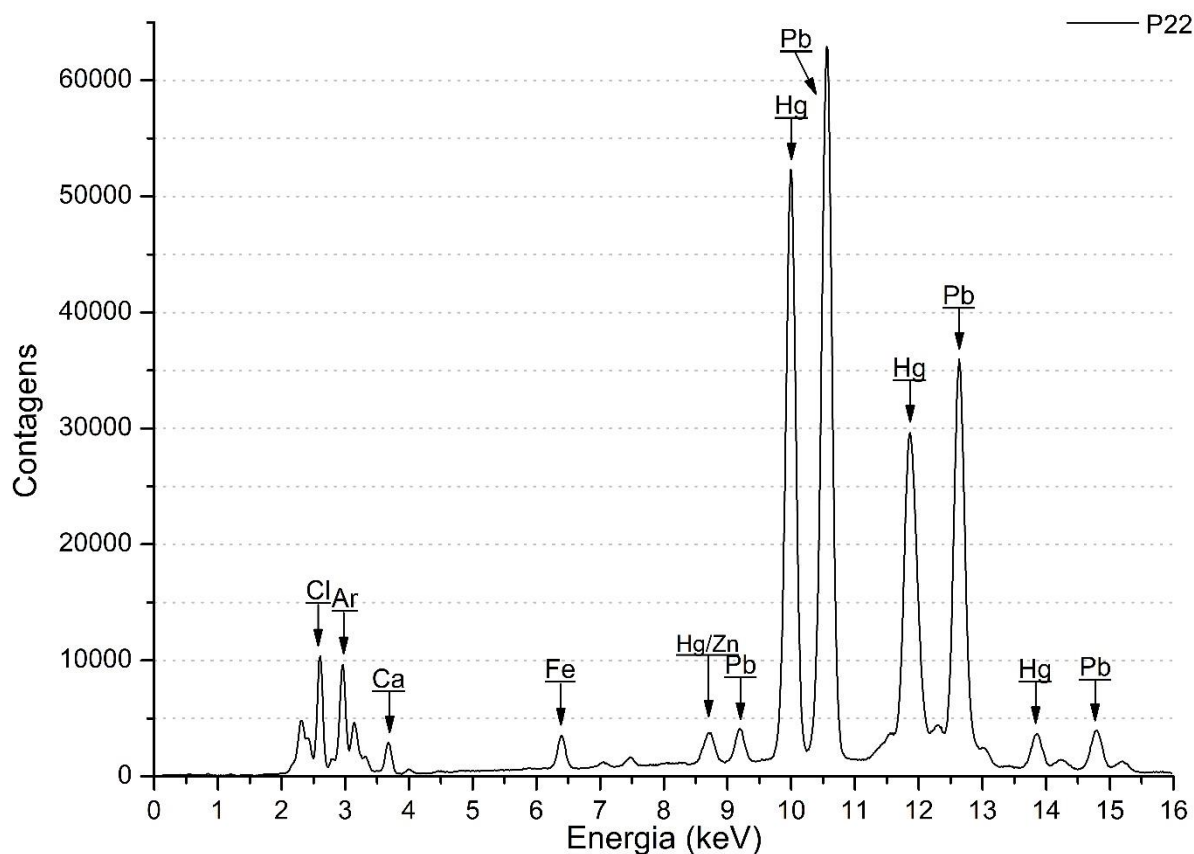
execução do fundo vermelho da pintura. Além disso, a identificação de pequenos picos de Fe pode indicar o uso também de um pigmento ocre, possivelmente ocre vermelho.

Em particular, o espectro de raios X correspondente ao ponto P2 apresenta uma maior intensidade de Pb. É possível observar ainda, que a região correspondente ao ponto P2 apresenta uma coloração menos intensa de vermelho em comparação com a região correspondente ao ponto P1. Assim, é possível sugerir que o artista também se utilizou do pigmento branco de chumbo em conjunto com o pigmento vermelhão em determinadas regiões de fundo da pintura.

5.7.4 Flores

As figuras 120, 121 e 122 apresentam os espectros de PXRF obtidos nas flores presentes na pintura. Foram medidos um total de quatro pontos. Um ponto sobre uma flor vermelha: P22; dois pontos sobre uma flor amarela: P18 e P21; e um ponto sobre uma flor rosa: P15.

Figura 120 – Espectro de PXRF obtido sobre uma flor vermelha

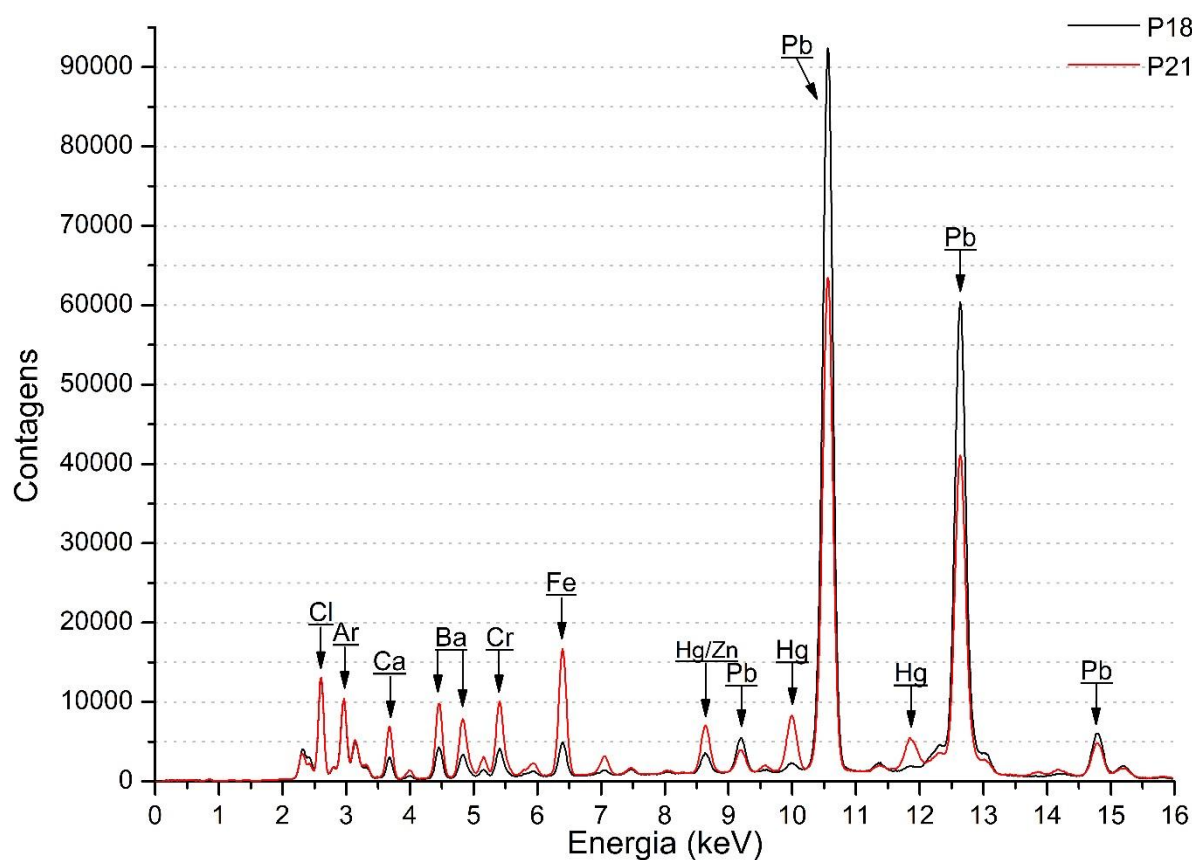


Fonte: o próprio autor

O espectro de raios X obtido sobre a flor vermelha é caracterizado pela presença de picos de Hg, Pb, Fe, Zn, Ca, Cl e Ar.

A presença de picos de Hg nos espectros de raios X, associada à coloração observada para a região, indica que o artista se utilizou do pigmento vermelhão para execução da flor vermelha. Além disso, a presença de Fe indica o uso também de um pigmento ocre, possivelmente ocre vermelho.

Figura 121 – Sobreposição dos espectros de PXRf obtidos sobre uma flor amarela



Fonte: o próprio autor

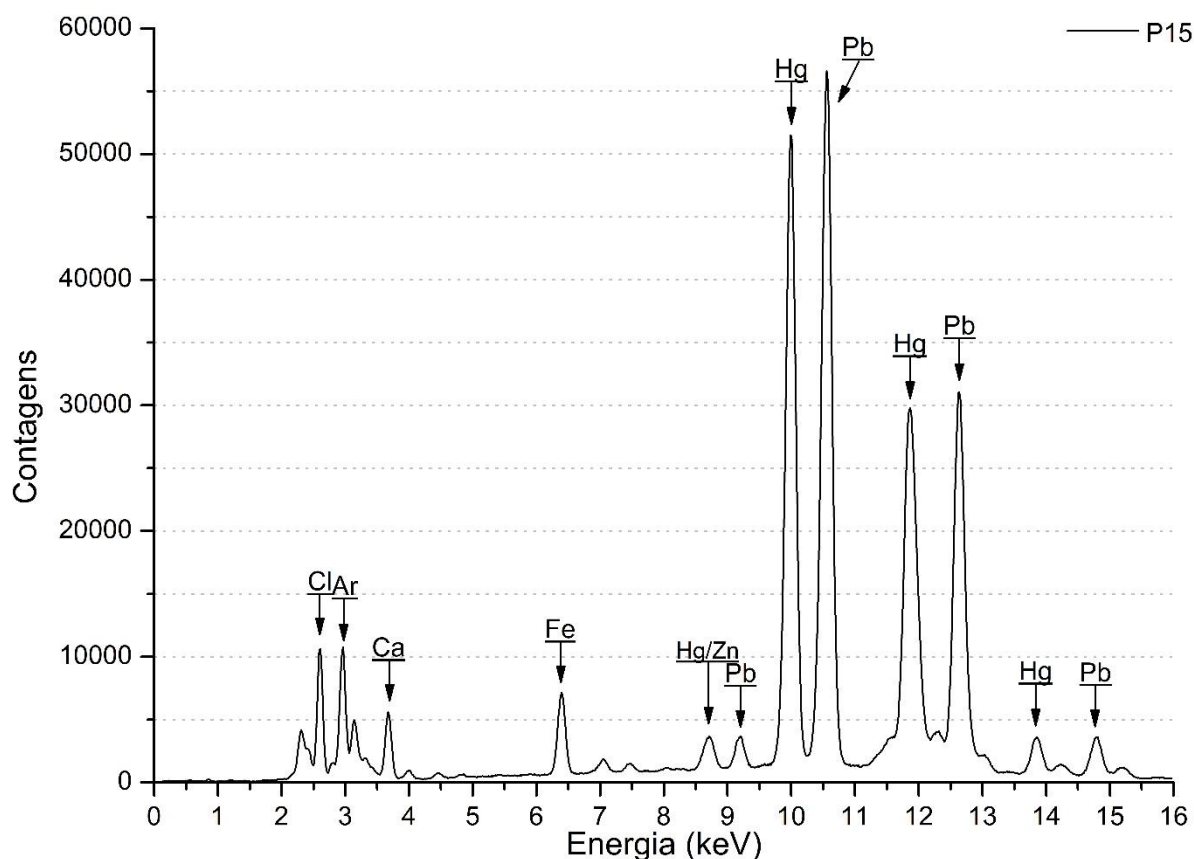
Os espectros de raios X obtidos sobre a flor amarela são caracterizados pela presença de picos de Pb, Fe, Cr, Ba, Hg, Zn, Ca, Cl e Ar.

A presença de picos de Ba e Cr nos espectros de raios X, associada à coloração observada para a região, pode indicar que o artista se utilizou do pigmento amarelo de bário para a execução da flor amarela. Além disso, apesar de o Cr ser um dos elementos que caracterizam o pigmento amarelo de bário, o mesmo também pode ser um indicativo do uso do pigmento amarelo de cromo. Assim, é possível sugerir que o artista tenha se utilizado do pigmento amarelo de bário, ou de uma combinação de amarelo de bário com amarelo de cromo

para a execução da flor amarela. Ademais, a presença de Fe nos espectros de raios X indica a utilização também de um pigmento ocre pelo artista, possivelmente ocre amarelo.

Em particular, o espectro correspondente ao ponto P21 apresenta também os picos característicos do elemento Hg, o que é um indicativo do uso do pigmento vermelhão nesta região.

Figura 122 – Espectro de PXRF obtido sobre uma flor rosa



Fonte: o próprio autor

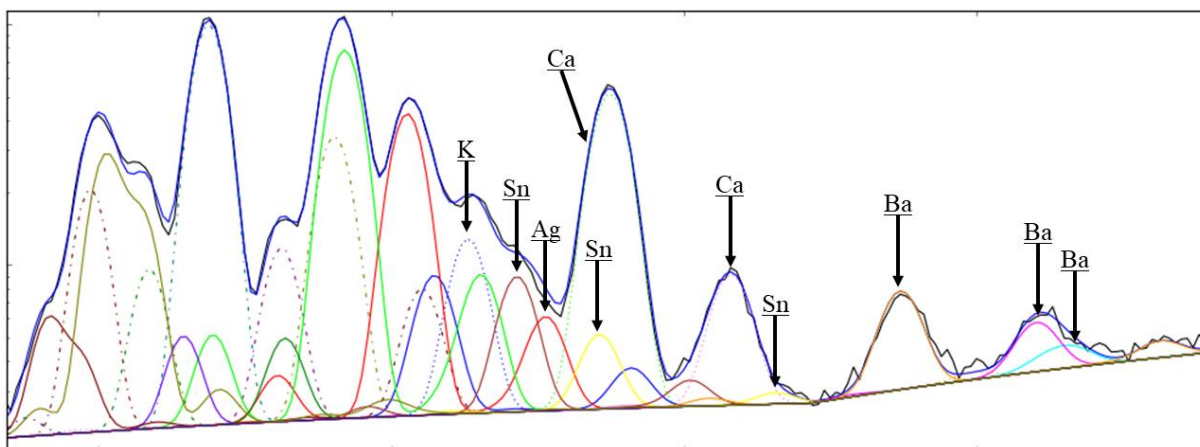
O espectro de raios X obtido sobre a flor rosa é caracterizado pela presença de picos de Hg, Pb, Fe, Zn, Ca, Cl e Ar.

A presença de picos de Hg e Fe poderia indicar que o artista se utilizou dos pigmentos vermelhão e ocre vermelho para a execução da flor rosa, entretanto, para que os pigmentos vermelhos fossem “clareados” até a cor rosa, seria necessário o uso de um pigmento branco. De fato, o Pb, que poderia caracterizar o uso do pigmento branco de chumbo, também foi detectado na região analisada, contudo, a intensidade observada para o Pb não indica, aparentemente, a presença de branco de chumbo na camada pictórica, uma vez que a intensidade

de Pb na flor rosa é, ainda, ligeiramente menor que a intensidade de Pb observada no espectro correspondente a flor vermelha (figura 120).

Ademais, a análise do espectro correspondente ao ponto P15 por meio do software PyMca indicou a presença do elemento Sn, como apresentado na figura 123. Assim como já feito nas pinturas “Passeio ao Crepúsculo” e “A Arlesiana”, de Vincent van Gogh, é possível sugerir o uso de um pigmento do tipo laca na flor de cor rosa. Como já mencionado anteriormente, algumas das opções seriam a laca de carmim de cochonilha, ou ainda, *redwood lake* (GELDOF; MEGENS; SALVANT, 2013).

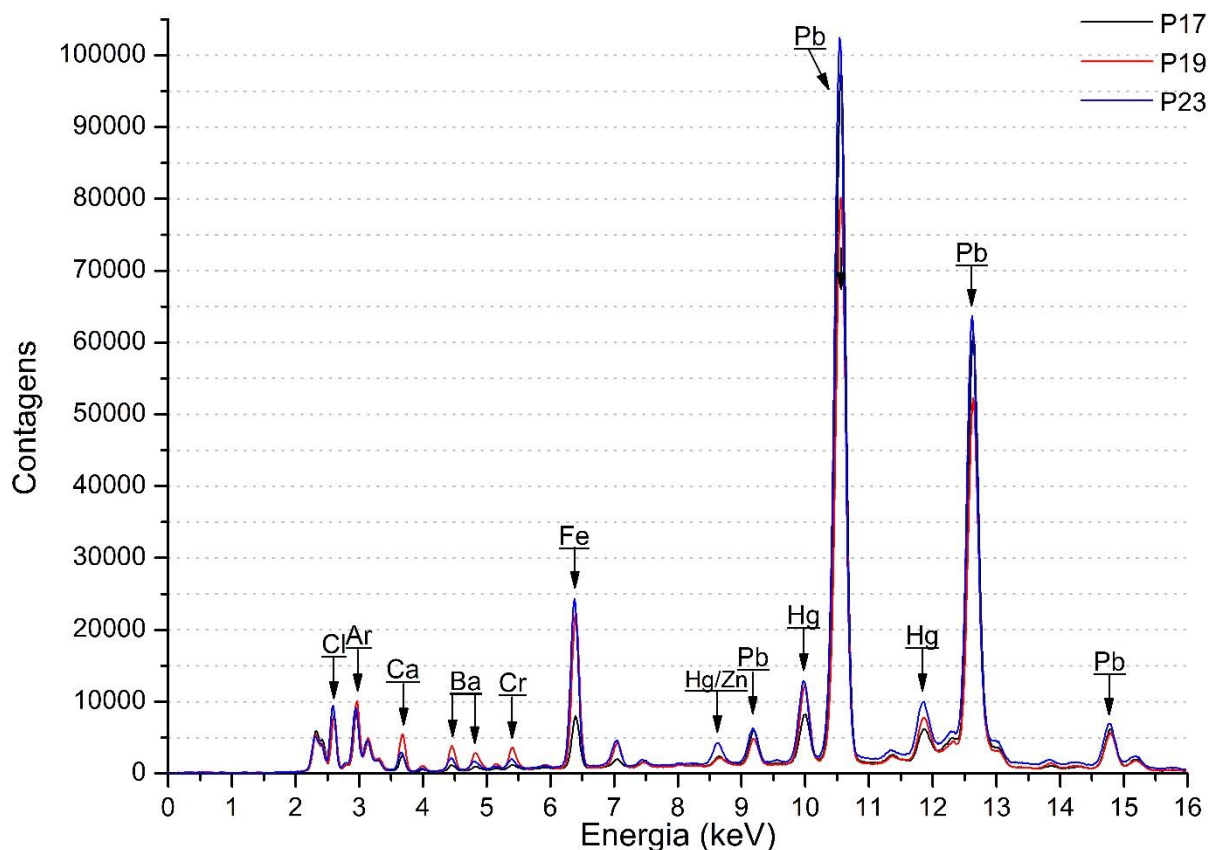
Figura 123 – Análise por meio do software PyMca do espectro correspondente ao ponto P15



Fonte: o próprio autor

5.7.5 Caules e Folhas

A figura 124 apresenta uma sobreposição dos espectros de PXRF obtidos nos caules e folhas. Foram medidos um total de três pontos: P17, P19 e P23.

Figura 124 – Sobreposição dos espectros de PXRF obtidos nos caules e folhas

Fonte: o próprio autor

Os espectros de raios X são caracterizados pela presença de picos de Pb, Fe, Ba, Cr, Hg, Zn, Ca, Cl e Ar.

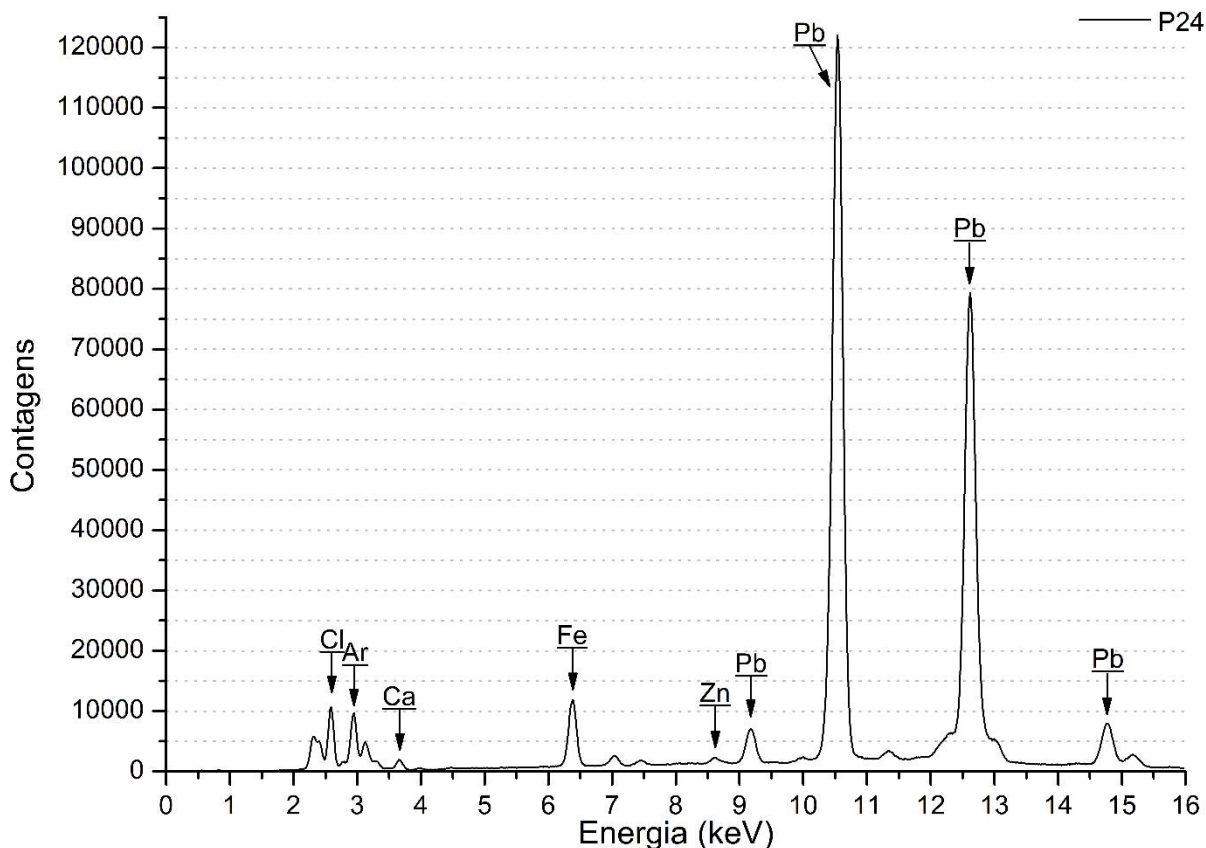
A detecção de Fe, Cr e Ba, associada à coloração dos caules e folhas, indica o uso do pigmento verde de cromo. Segundo Gettens e Stout (1966), o pigmento verde de cromo é feito a partir da mistura dos pigmentos azul da Prússia e amarelo de cromo, pigmentos estes que são caracterizados pelos elementos Fe e Cr, respectivamente. O Ba, terceiro elemento-chave utilizado para a caracterização do pigmento, é proveniente do processo de fabricação do pigmento. Também segundo Gettens e Stout (1966), no processo de fabricação do pigmento, uma pasta de azul da Prússia é adicionada a uma pasta de barita, caulinita e amarelo de cromo, e o conteúdo é agitado até que esteja completamente misturado. O resultado é uma mistura muito homogênea de modo que os componentes não podem ser distinguidos microscopicamente.

A presença de Hg nos espectros de raios X indica a presença do pigmento vermelhão nas regiões analisadas, talvez em uma camada abaixo da camada de tinta verde visível na pintura.

5.7.6 Mesa Amarela

A figura 125 apresenta o espectro de PXRF obtido na mesa amarela. Foi medido apenas um ponto: P24.

Figura 125 – Espectro de PXRF obtido na mesa amarela



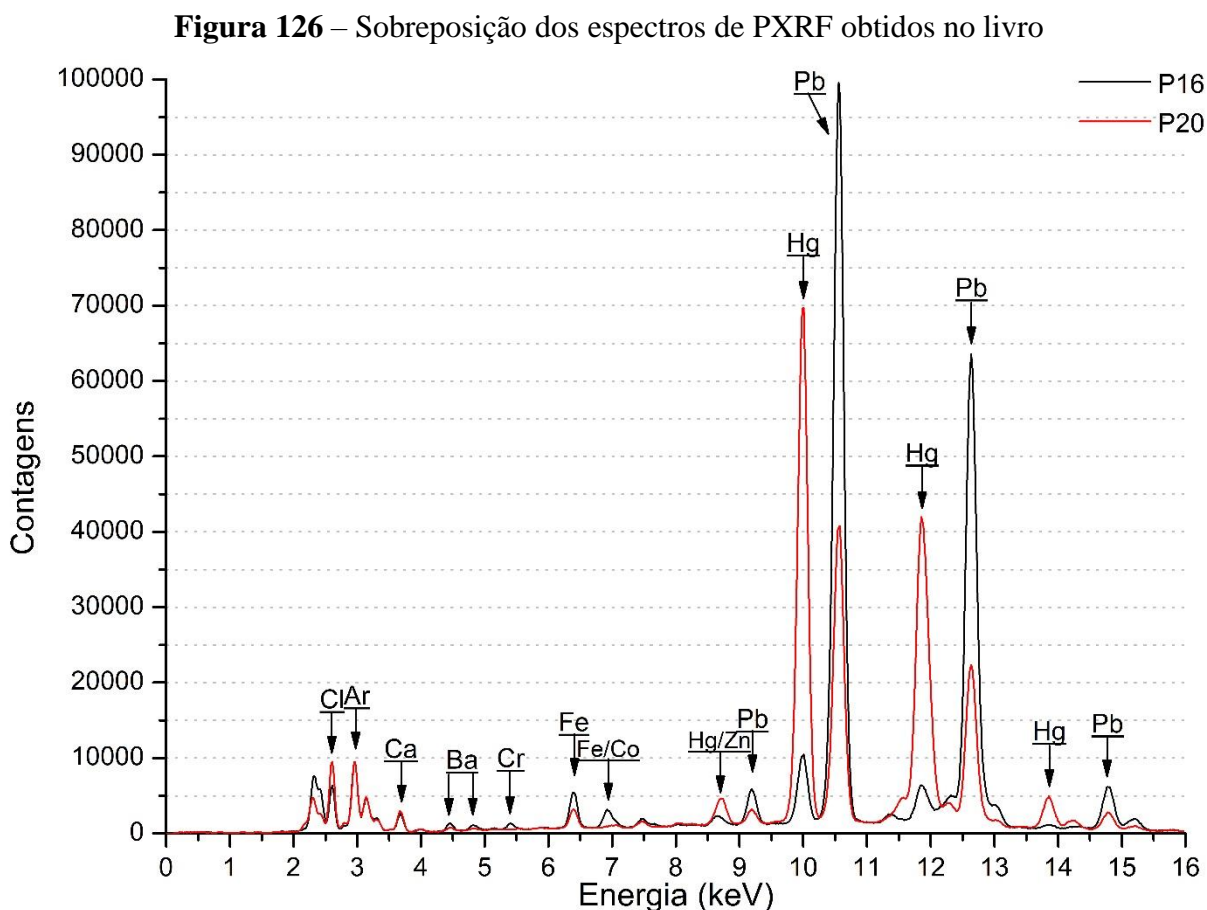
Fonte: o próprio autor

O espectro de raios X é caracterizado pela presença de picos de Pb, Fe, Zn, Ca, Cl e Ar.

A presença de picos de Fe nos espectros de raios X, associada à coloração observada para a região, indica que o artista se utilizou de um pigmento ocre, possivelmente ocre amarelo, para a execução da mesa presente na pintura. Além disso, a grande intensidade observada para o elemento Pb indica que o artista também se utilizou do pigmento branco de chumbo para a execução da mesa, possivelmente, a fim de se obter uma tonalidade mais clara para o pigmento amarelo utilizado.

5.7.7 Livro

A figura 126 apresenta uma sobreposição dos espectros de PXRF obtidos no livro. Foram medidos um total de dois pontos: P16 e P20.



Fonte: o próprio autor

Os espectros de raios X são caracterizados pela presença de picos de Pb, Hg, Fe, Co, Cr, Ba, Zn, Ca, Cl e Ar.

A presença de intensos picos de Hg, em especial no espectro de raios X correspondente ao ponto P20, indica que o artista se utilizou do pigmento vermelhão para a execução da lateral vermelha do livro. Além disso, a presença de Fe pode indicar o uso também de um pigmento ocre, possivelmente ocre vermelho, em conjunto com o pigmento vermelhão.

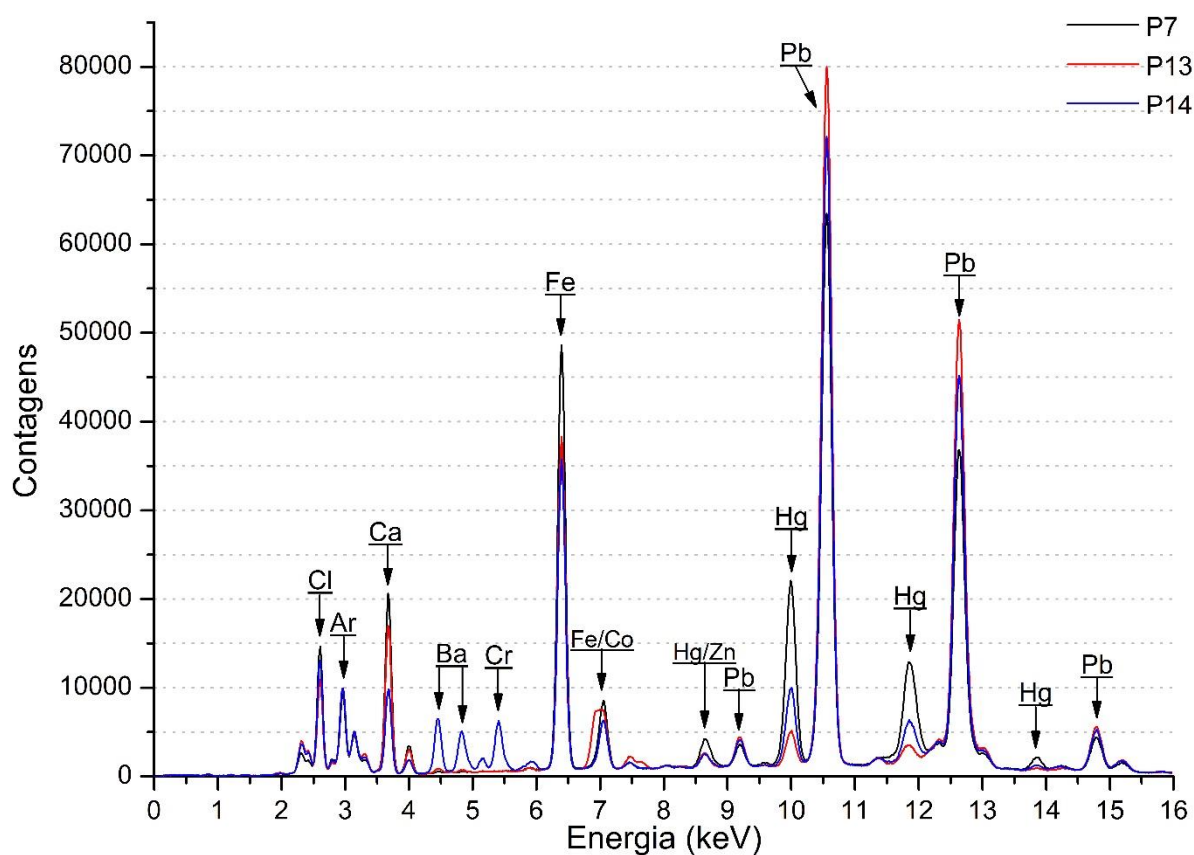
A presença de Co no espectro de raios X correspondente ao ponto P16 indica que o artista se utilizou do pigmento azul de cobalto para execução da capa do livro. Além disso, a presença dos elementos Fe, Ba e Cr no espectro de raios X correspondente ao ponto P16 pode indicar que o artista também se utilizou do mesmo pigmento utilizado para a execução

dos caules e folhas (regiões verdes) presentes na pintura, ou seja, verde de cromo. De fato, a capa do livro apresenta uma cor próxima ao ciano, uma cor intermediária entre a cor azul e a cor verde, o que está de acordo com a hipótese levantada.

5.7.8 Sombra

A figura 127 apresenta uma sobreposição dos espectros de PXRF obtidos em regiões de sombra. Foram medidos um total de três pontos: P7, P13 e P14.

Figura 127 – Sobreposição dos espectros de PXRF obtidos em regiões de sombra



Fonte: o próprio autor

Os espectros de raios X são caracterizados pela presença de picos de Pb, Fe, Ca, Hg, Co, Cr, Ba, Zn, Cl e Ar.

Os espectros de raios X obtidos nas regiões de sombra apresentam um aumento na intensidade de Ca em relação às demais regiões desta pintura. Este comportamento, associado à coloração escura observada para as regiões, indica que o artista se utilizou do pigmento preto de osso para a execução das regiões de sombra. Além disso, a presença de

intensos picos de Fe indica o uso também de, possivelmente, azul da Prússia, além de possíveis pigmentos ocres. A identificação de Hg indica a presença também do pigmento vermelhão nas regiões analisadas.

O elemento Co, detectado em particular no ponto P13 indica o uso do pigmento azul de cobalto nesta região em particular. Por fim, a detecção de Cr e Ba, em particular no espectro correspondente o ponto P14, indica a presença do pigmento amarelo de bário, amarelo de cromo e/ou verde de cromo, nesta região.

5.7.9 Resumo dos Materiais Identificados

De modo a sintetizar os resultados, a tabela 8 apresenta os possíveis materiais presentes na pintura “Natureza-Morta com Prato, Vaso e Flores”, autor desconhecido, anteriormente atribuído a Vincent van Gogh.

Conforme relatado anteriormente, a pintura “Natureza-Morta com Prato, Vaso e Flores” foi atribuída à Vincent van Gogh no primeiro catálogo *raisonné* das obras do artista, de autoria de Jacob de la Faille e publicado em 1928. No entanto, teve sua autoria contestada no terceiro catálogo *raisonné* sobre a obra do artista, publicado em 1970 (MARTINEZ, 2015). Desse modo, parece pertinente confrontar os resultados obtidos durante a análise da “Natureza-Morta com Prato, Vaso e Flores” com os resultados obtidos durante a análise das pinturas de Vincent van Gogh discutidas neste trabalho. É preciso destacar que a comparação aqui realizada não tem o intuito de inferir uma possível atribuição da pintura à Vincent van Gogh, servindo apenas como um comparativo entre pinturas executadas em um período de tempo muito próximo.

Em primeiro lugar, todos os pigmentos identificados na pintura estão de acordo com os pigmentos disponíveis para os artistas no período em que a pintura foi executada. Quanto às camadas subjacentes, os materiais branco de chumbo, carbonato de cálcio e/ou sulfato de cálcio e litopone também foram identificados nas pinturas “O Escolar (O Filho do Carteiro)”, “O Banco de Pedra no Asilo de Saint-Rémy”, “Passeio ao Crepúsculo” e “A Arlesiana”.

Em relação aos pigmentos brancos, o pigmento branco de chumbo foi identificado na camada pictórica das pinturas “O Banco de Pedra no Asilo de Saint-Rémy” e “A Arlesiana”, enquanto que o pigmento branco de zinco foi identificado na camada pictórica das pinturas “O Escolar (O Filho do Carteiro)”, “Passeio ao Crepúsculo” e “A Arlesiana”.

Tabela 8 – Possíveis materiais presentes na pintura “Natureza-Morta com Prato, Vaso e Flores”, autor desconhecido, anteriormente atribuído a Vincent van Gogh

	Elementos-Chave	Materiais	Composição Química (CABRAL, 1995; GETTENS; STOUT, 1966)	Período de Utilização (CABRAL, 1995; GETTENS; STOUT, 1966)
Camadas Subjacentes	Pb	Branco de chumbo	$2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb(OH)}_2$	Desde: t.a. Até: séc. XX
	Ca	Carbonato de cálcio e/ou sulfato de cálcio	$\text{CaCO}_3 / \text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Desde: t.a. Até: atualidade
	Zn, Ba	Litopone	~ 30% ZnS + 70% BaSO_4	Desde: 1874 Até: atualidade
Branco	Pb	Branco de chumbo	$2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb(OH)}_2$	Desde: t.a. Até: séc. XX
	Zn	Branco de zinco	ZnO	Desde: 1834 Até: atualidade
Pretos	Ca	Preto de osso	$\text{C} + \text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	Desde: t.a. Até: atualidade
Amarelos	Ba, Cr	Amarelo de bário	BaCrO_4	Desde: 1809 Até: atualidade
	Cr, Pb	Amarelo de cromo	PbCrO_4 ou $\text{PbCrO}_4 \cdot \text{PbSO}_4$	Desde: 1818 Até: atualidade
	Fe	Ocre amarelo	$\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Desde: t.a. Até: atualidade
Azuis	Fe	Azul da Prússia	$\text{Fe}_4[\text{Fe(CN)}_6]_3$	Desde: 1704 Até: atualidade
	Co	Azul de cobalto	$\text{CoO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$	Desde: 1804 Até: atualidade
Vermelhos	Hg	Vermelhão	HgS	Desde: t.a. Até: séc. XX
	Fe	Ocre vermelho	Fe_2O_3	Desde: t.a. Até: atualidade
	Sn (substrato)	Laca de Carmim de Cochonilha e/ou <i>Redwood Lake</i>	$\text{C}_{22}\text{H}_{20}\text{O}_{13} / \text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{O}_{15}$	Desde: Idade Média Até: atualidade
Verdes	Fe, Cr	Verde de cromo	$\text{Fe}_4[\text{Fe(CN)}_6]_3 + \text{PbCrO}_4$	Desde: 1850 Até: atualidade

Fonte: o próprio autor

Com respeito ao pigmento preto de osso, este não foi identificado em nenhuma das pinturas de Vincent van Gogh discutidas neste trabalho. De fato, a única indicação do uso de um pigmento preto foi encontrada na pintura “O Banco de Pedra no Asilo de Saint-Rémy”, onde a hipótese é do uso de um pigmento preto orgânico.

Quanto aos pigmentos amarelos, um indício da utilização de amarelo de bário foi identificado na pintura “Passeio ao Crepúsculo”, e o pigmento amarelo de cromo foi identificado nas pinturas “O Escolar (O Filho do Carteiro)”, “O Banco de Pedra no Asilo de Saint-Rémy” e “Passeio ao Crepúsculo”.

Em relação aos pigmentos ocre, ocre amarelo foi identificado nas pinturas “O Escolar (O Filho do Carteiro)”, “O Banco de Pedra no Asilo de Saint-Rémy” e “A Arlesiana”, enquanto o pigmento ocre vermelho foi identificado nas pinturas “O Escolar (O Filho do Carteiro)”, “O Banco de Pedra no Asilo de Saint-Rémy” e “A Arlesiana”.

O pigmento azul da Prússia foi identificado nas pinturas “O Escolar (O Filho do Carteiro)”, “Passeio ao Crepúsculo” e “A Arlesiana”, enquanto que o pigmento azul de cobalto foi identificado nas regiões originais das pinturas “Passeio ao Crepúsculo” e “A Arlesiana”.

Quanto ao pigmento vermelhão, este foi identificado nas pinturas “O Escolar (O Filho do Carteiro)” e “A Arlesiana”. Por fim, o elemento Sn, que pode caracterizar a utilização de lacas, foi detectado em regiões das pinturas “Passeio ao Crepúsculo” e “A Arlesiana”.

CONCLUSÕES

A XRF há muito vem sendo utilizada na investigação de materiais do patrimônio histórico, artístico e cultural. No entanto, a aplicação de métodos das ciências naturais no estudo de objetos de grande valor histórico, artístico e cultural é relativamente recente no Brasil. No que se refere ao estudo de pinturas, ainda são poucos os trabalhos publicados por grupos de pesquisa brasileiros em revistas de relevância nacional e internacional. Face ao exposto, desenvolver esta metodologia com a profundidade apresentada neste trabalho, compatível com a literatura internacional, e levando em consideração a importância artística e cultural das obras de arte estudadas, torna o trabalho aqui exposto de grande relevância acadêmica e científica.

Em relação à pintura “Retrato de Jovem Aristocrata – Um Jovem Noivo da Família Rava” (1539), de Lucas Cranach, o Velho, a partir da análise por PXRF foi possível inferir a composição da camada de preparação da pintura e indicar os pigmentos presentes nas regiões originais da pintura, bem como os pigmentos presentes em regiões de intervenção. Os possíveis pigmentos presentes nas regiões originais da pintura são o branco de chumbo, preto de osso (em conjunto com o aditivo *white vitriol*), ocre amarelo, azurita, vermelhão, ocre vermelho e ocre marrom. Todos estes pigmentos estão de acordo com os pigmentos disponíveis para os artistas no período em que a pintura foi executada. Os pigmentos indicados em regiões de intervenção foram o branco de bário, branco de titânio e azul de cobalto. Além disso, a detecção de branco de titânio indica que essa intervenção ocorreu após o início do século XX.

Quanto à análise em laboratório, de amostras coletadas em diferentes regiões da pintura durante o processo de restauro, os resultados da análise por TXRF confirmaram as informações obtidas por meio da análise *in situ*. Foi possível também concluir que o elemento Cl, identificado em todos os espectros de PXRF, era um dos constituintes da matriz do verniz que recobria a pintura. De modo geral, a análise por TXRF se mostrou complementar à análise por PXRF. A maior limitação para uma maior utilização da técnica de TXRF para a análise de pinturas está relacionada com o fato que como a maioria das pinturas de cavalete são cobertas por uma camada de verniz, a amostragem só é possível durante o procedimento de restauro das obras. Por fim, os resultados obtidos durante a análise da pintura foram publicados no periódico internacional *Radiation Physics and Chemistry* (ISSN 0969-806X) sob o título “A PXRF and TXRF study of *The Portrait of a Young Gentleman (1539), by Lucas Cranach the Elder*”, disponível em <https://doi.org/10.1016/j.radphyschem.2019.108413>.

No caso da pintura “Retrato de Jovem com Corrente de Ouro” (c. 1635), de Rembrandt van Rijn e/ou ateliê, os resultados de PXRF permitiram inferir a composição da camada de preparação da pintura e também indicar os pigmentos presentes na camada pictórica. Os possíveis pigmentos presentes na pintura são o branco de chumbo, preto de osso, ocre amarelo, azurita, malaquita e/ou verdigris, azul de esmalte, vermelhão, ocre vermelho e ocre marrom. Todos os pigmentos identificados estão de acordo com os pigmentos disponíveis para os artistas no período em que a pintura foi executada. Além disso, todos os resultados também estão de acordo com resultados encontrados na literatura. Em particular, a partir da análise por PXRF da assinatura presente na pintura, foi possível concluir que a mesma foi executada com o pigmento azul de esmalte, pigmento este que já era utilizado desde o início do século XVI. Por fim, os resultados obtidos durante a análise da pintura foram publicados no periódico internacional *Applied Radiation and Isotopes* (ISSN 0969-8043) sob o título “*Non-destructive X-ray fluorescence analysis of the Portrait of a Young Man with a Golden Chain (c. 1635), by Rembrandt and/or atelier*”, disponível em <https://doi.org/10.1016/j.apradiso.2020.109346>. Espera-se que novas análises e interpretações por uma equipe interdisciplinar mais ampla forneçam mais informações acerca da questão relativa à atribuição da obra de arte.

Quanto à pintura “O Escolar (O Filho do Carteiro)” (1888), de Vincent van Gogh, a partir da análise por PXRF foi possível inferir os materiais constituintes de camadas subjacentes da pintura e também indicar os materiais presentes em regiões originais da pintura, assim como os pigmentos presentes em uma região de intervenção. Os possíveis materiais presentes nas regiões originais da pintura são o branco de zinco, amarelo de cromo, ocre amarelo, azul da Prússia, vermelhão, ocre vermelho, laca de eosina, verde esmeralda e laranja de cromo. Os possíveis pigmentos presentes em uma região de intervenção são o branco de chumbo e o azul de cobalto. Os resultados obtidos nas regiões originais da pintura foram confrontados com dados da literatura e foi possível verificar que todos estes materiais estão de acordo com os materiais utilizados por Vincent van Gogh no período em que o artista vivia em Arles.

Em relação à pintura “O Banco de Pedra no Asilo de Saint-Rémy” (1889), de Vincent van Gogh, os resultados de PXRF, mais uma vez, permitiram inferir a composição de camadas subjacentes da pintura e também indicar os pigmentos presentes na camada pictórica. Entre as pinturas de Vincent van Gogh discutidas neste trabalho, esta é a que apresenta a paleta de cores menos diversa. Os possíveis pigmentos presentes na pintura são o branco de chumbo, amarelo de cromo, ocre amarelo, ocre vermelho, viridian, laranja de cromo e ocre marrom. Além disso, devido à ausência de um elemento inorgânico que caracterizasse o pigmento preto

utilizado na pintura, foi possível sugerir o uso também de um pigmento preto orgânico. Os resultados obtidos durante a análise da pintura foram também confrontados com informações da literatura e foi possível constatar que os pigmentos indicados estão de acordo com os pigmentos utilizados pelo artista enquanto vivia em Saint-Rémy-de-Provence.

No caso da pintura “Passeio ao Crepúsculo” (1889 – 1890), de Vincent van Gogh, a partir da análise por PXRF foi possível também inferir a composição de camadas subjacentes da pintura e indicar os possíveis materiais presentes na camada pictórica. Os possíveis pigmentos presentes na pintura são o branco de zinco, amarelo de cromo, amarelo de bário, azul da Prússia, azul de cobalto, verde esmeralda, viridian e laranja de cromo. Além disso, a partir da detecção do elemento Sn em determinadas regiões da pintura, foi possível indicar também o uso de um composto vermelho orgânico, talvez a laca de carmim de cochonilha e/ou *redwood lake*. Mais uma vez, os resultados obtidos durante a análise da pintura foram confrontados com dados da literatura e foi possível verificar que os materiais indicados estão de acordo com os pigmentos utilizados por Vincent van Gogh enquanto o artista vivia em Saint-Rémy-de-Provence.

Em relação a “A Arlesiana” (1890), de Vincent van Gogh, com base nos dados de PXRF foi possível, mais uma vez, inferir a composição de camadas subjacentes da pintura, além de ser possível indicar os materiais presentes na camada pictórica. Os possíveis pigmentos presentes na pintura são o branco de chumbo, branco de zinco, ocre amarelo, azul da Prússia, azul de cobalto, vermelhão, ocre vermelho, verde esmeralda e viridian. Além disso, devido à ausência de marcadores inorgânicos nos espectros obtidos no fundo rosa-claro, foi possível indicar o uso de um composto orgânico para execução desta região. Além do mais, a partir da detecção do elemento Sn no espectro obtido no chapéu da Madame Ginoux, foi possível indicar o uso também de uma laca, talvez a laca de carmim de cochonilha e/ou *redwood lake*. Novamente, os resultados obtidos durante a análise da pintura foram confrontados com dados da literatura e foi possível constatar que os materiais identificados estão de acordo com os pigmentos utilizados por Vincent van Gogh enquanto residia em Saint-Rémy-de-Provence.

É preciso destacar que os resultados obtidos durante a análise das quatro pinturas de Vincent van Gogh foram submetidos ao periódico internacional *Radiation Physics and Chemistry* (ISSN 0969-806X) sob o título “*Pigment analysis in four paintings by Vincent Van Gogh by portable X-ray fluorescence (pXRF)*”.

Por fim, quanto à pintura “Natureza-Morta com Prato, Vaso e Flores” (1884 – 1885), de autoria desconhecida, anteriormente atribuído a Vincent van Gogh, os resultados de PXRF, mais uma vez, permitiram inferir a composição de camadas subjacentes

da pintura, bem como indicar os materiais presentes na camada pictórica. Os possíveis pigmentos presentes na pintura são o branco de chumbo, branco de zinco, preto de osso, amarelo de bário, amarelo de cromo, ocre amarelo, azul da Prússia, azul de cobalto, vermelhão, ocre vermelho e verde de cromo. Além disso, a partir da detecção do elemento Sn em uma flor de cor rosa, foi possível indicar o uso de um composto vermelho orgânico. Todos os pigmentos identificados estão de acordo com os pigmentos disponíveis para os artistas no fim do século XIX, período em que a pintura foi executada.

Todos os resultados obtidos nas sete pinturas estudadas foram compartilhados com o departamento de acervo, conservação e restauro do MASP, de modo a contribuir com a documentação científica das obras para os arquivos do museu. Em particular, os resultados obtidos nas pinturas “O Escolar (O Filho do Carteiro)”, “Passeio ao Crepúsculo” e “A Arlesiana” também foram compartilhados com Museu Van Gogh e com a Agência do Patrimônio Cultural dos Países Baixos, de modo a contribuir com o projeto do novo catálogo das obras de Vincent van Gogh, previsto para ser publicado em 2021.

De modo geral, este trabalho alcançou todos os objetivos propostos. É fato que os resultados divulgados neste trabalho contribuem de forma significativa com a documentação científica das obras, uma vez que até então nenhuma das pinturas havia sido objeto de estudo. Além disso, considerando que a metodologia de XRF fornece um bom mapa da composição química elementar dos materiais e uma boa indicação dos pigmentos, sendo por excelência na literatura em geral a primeira abordagem analítica realizada no estudo de uma obra de arte, este trabalho também poderá contribuir significativamente para guiar futuras investigações que venham a ser realizadas nestas obras utilizando-se outras técnicas analíticas. Finalmente, espera-se que os resultados aqui divulgados auxiliem pesquisadores da área, isto é, historiadores, restauradores e conservadores da arte, a entenderem o método de trabalho dos artistas estudados, assim como o processo criativo dos mesmos. Espera-se também que este trabalho contribua com a reconstrução da história das obras de arte, no que se refere à sua criação e sua modificação com o tempo.

REFERÊNCIAS

ALFELD, Matthias *et al.* Neutron activation autoradiography and scanning macro-XRF of Rembrandt van Rijn's Susanna and the Elders (Gemäldegalerie Berlin): a comparison of two methods for imaging of historical paintings with elemental contrast. **Applied Physics A**, v. 119, n. 3, p. 795-805, 2015.

AMPTEK INC. **X-123SDD Complete X-Ray Spectrometer with Silicon Drift Detector (SDD) – Amptek – X-ray Detectors and Electronics**. Disponível em: <<https://www.amptek.com/products/sdd-x-ray-detectors-for-xrf-eds/x-123sdd-complete-x-ray-spectrometer-with-silicon-drift-detector-sdd#Documentation>>. Acesso em: 05 jul. 2019.

APPOLONI, C. R. *et al.* Estudo de cerâmica arqueológica do Paraná por técnicas nucleares não destrutivas. **Revista do Museu de Arqueologia e Etnologia da Universidade de São Paulo**, p. 135-149, 1997.

APPOLONI, C. R. *et al.* Study of the pigments elementary chemical composition of a painting in process of attribution to Gainsborough employing a portable X-rays fluorescence system. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment**, v. 580, n. 1, p. 710-713, 2007.

APPOLONI, C. R.; LOPES, F.; BRUNO, M. A. Analysis of the painting 'Moema' by PXRF, TXRF and Raman Spectroscopy. *In*: BARBOSA, Karen. (Org.). **Moema - restauração / restoration**, p. 59-78. São Paulo: Comuniqué Editorial, 2013.

APPOLONI, Carlos Roberto *et al.* EDXRF study of Tupi-Guarani archaeological ceramics. **Radiation Physics and Chemistry**, v. 61, n. 3-6, p. 711-712, 2001.

APPOLONI, Carlos Roberto; PARREIRA, Paulo Sérgio. Doze anos de atividades em arte e arqueometria no Laboratório de Física Nuclear Aplicada da Universidade Estadual de Londrina. **Revista Brasileira de Arqueometria, Restauração e Conservação**, v. 1, n. 6, p. 301-304, 2007.

BARNETT, John R.; MILLER, Sarah; PEARCE, Emma. Colour and art: A brief history of pigments. **Optics & Laser Technology**, v. 38, n. 4-6, p. 445-453, 2006.

BÁRTOVÁ, H. *et al.* The use of various X-ray fluorescence analysis modalities for the investigation of historical paintings: The case study on the Late Gothic panel painting. **Radiation Physics and Chemistry**, v. 139, p. 100-108, 2017.

BERRIE, Barbara H. Prussian blue. *In*: West Fitzhugh, E (ed.). **Artists' pigments: A Handbook of Their History and Characteristics** volume 3. Washington: National Gallery of Art, 1997. p. 191-217.

BEZUR, A.; CAMPOS, P. H. O. V.; CENTENO, S. A.; DUVERNOIS, I.; JOSENHANS, F. V.; LONDERO, P.; MAGALHAES, A. G.; RIZZUTTO, M. A.; SCHWARZ, C. Modigliani's late portraits. **The Burlington Magazine**, v. 160, p. 400-407, 2018.

BRUKER CORP. **S2 PICOFOX - Technical Details, TXRF Spectrometer for Trace Analysis - S2 PICOFOX | Bruker**. Disponível em: <<https://www.bruker.com/pt/products/x-ray-diffraction-and-elemental-analysis/micro-xrf-and-txrf/s2-picofox/technical-details.html>>. Acesso em: 05 jul. 2019.

BRUYN, J., HAAK, B., LEVIE, S.H., VAN THIEL, P.J.J., VAN DE WETERING, E. **A Corpus of Rembrandt Paintings, vol. 1: 1625–1631**. The Hague: Stichting Foundation Rembrandt Research Project, 1982.

BRUYN, J., HAAK, B., LEVIE, S.H., VAN THIEL, P.J.J., VAN DE WETERING, E. **A Corpus of Rembrandt Paintings, vol. 2: 1631–1634**. The Hague: Stichting Foundation Rembrandt Research Project, 1986.

BRUYN, J., HAAK, B., LEVIE, S.H., VAN THIEL, P.J.J., VAN DE WETERING, E. **A Corpus of Rembrandt Paintings, vol. 3: 1635–1642**. The Hague: Stichting Foundation Rembrandt Research Project, 1989.

BURCHAM, W. E., **Nuclear physics an introduction**. 2. ed. London: Longman Group Limited, 1973.

CABRAL, J. P. Exame científico de pinturas de cavalete. **Colóquio/Ciências n°16**, 1995.

CALZA, Cristiane *et al.* Analysis of the painting “Gioventú”(Eliseu Visconti) using EDXRF and computed radiography. **Applied Radiation and Isotopes**, v. 68, n. 4-5, p. 861-865, 2010.

CALZA, Cristiane *et al.* Characterization of Brazilian artists' palette from the XIX century using EDXRF portable system. **Applied Radiation and Isotopes**, v. 68, n. 4-5, p. 866-870, 2010.

CALZA, Cristiane Ferreira. **Desenvolvimento de um Sistema Portátil de Fluorescência de Raios X com Aplicações em Arqueometria**. 2007. Tese (Doutorado) – COPPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2007

CALZA, Cristiane; PEDREIRA, Andrea; LOPES, Ricardo Tadeu. Analysis of paintings from the nineteenth century Brazilian painter Rodolfo Amoedo using EDXRF portable system. **X-Ray Spectrometry: An International Journal**, v. 38, n. 4, p. 327-332, 2009.

CAMPOS, P. H. O. V.; KAJIYA, E. A. M.; RIZZUTTO, M. A.; NEIVA, A. C.; PINTO, H. P. F.; ALMEIDA, P. A. D. X-ray fluorescence and imaging analyses of paintings by the Brazilian artist Oscar Pereira Da Silva. **Radiation Physics and Chemistry**, v. 95, p. 362-367, 2014.

ČECHÁK, T. *et al.* X-ray fluorescence as a tool for investigating archaeological finds. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment**, v. 580, n. 1, p. 717-720, 2007.

CESAREO, R. X-ray physics: Interaction with matter, production, detection. **Rivista del Nuovo Cimento**, v. 23, n.7, 2000.

CRANACH DIGITAL ARCHIVE. **Cranach Digital Archive - Gallery**. Disponível em: <<http://lucascranach.org/gallery>>. Acesso em: 20 maio 2019a.

CRANACH DIGITAL ARCHIVE. **Cranach Digital Archive - Lucas Cranach**. Disponível em: <<http://lucascranach.org/home/lucas-cranach#b0>>. Acesso em: 23 abr. 2019b.

CURRIE, L. Detection and quantitation in X-ray fluorescence spectroscopy. In: **X-ray Fluorescence of Environmental Samples**. Ann Arbor: Ann Arbor Science Publishers Inc., p. 289-306, 1977.

CURRIE, Lloyd A. Limits for qualitative detection and quantitative determination. Application to radiochemistry. **Analytical chemistry**, v. 40, n. 3, p. 586-593, 1968.

DA SILVA, Alice Tavares *et al.* MA-XRF imaging on René Magritte's La condition humaine: insights into the artist's palette and technique and the discovery of a third quarter of La pose enchantée. **Heritage Science**, v. 5, n. 1, p. 37, 2017.

DE DREU, Pieter (ed.). **Rembrandt's Painting Materials: on linen, lead white and linseed oil**. 4. revised ed. Amersfoort: Bekking & Blitz, 2019. 48 p. ISBN 9789061095422.

DE KEYSER, Nouchka *et al.* Jan Davidsz. de Heem (1606–1684): a technical examination of fruit and flower still lifes combining MA-XRF scanning, cross-section analysis and technical historical sources. **Heritage Science**, v. 5, n. 1, p. 1-13, 2017.

DELANEY, John K. *et al.* Mapping the pigment distribution of Vermeer's Girl with a Pearl Earring. **Heritage Science**, v. 8, n. 1, p. 4, 2020.

DOS SANTOS, Hellen Cristine *et al.* Real-time MA-XRF imaging spectroscopy of the Virgin with the Child painted by Antonello de Saliba in 1497. **Microchemical Journal**, v. 140, p. 96-104, 2018.

EDWARDS, H. G. M. *et al.* Romano-British wall-paintings II: Raman spectroscopic analysis of two villa sites at Nether Heyford, Northants. **Analytica chimica acta**, v. 484, n. 2, p. 211-221, 2003.

EISBERG, Robert; RESNICK, Robert. **Física Quântica: átomos, moléculas, sólidos, núcleos e partículas**. Rio de Janeiro: Editora Campus, 1979.

EVENO, Myriam *et al.* The Louvre Crucifix by Giotto—Unveiling the original decoration by 2D-XRF, X-ray radiography, Emissiography and SEM-EDX analysis. **Heritage Science**, v. 2, n. 1, p. 1-9, 2014.

FARIA D. L. A.; EDWARDS, H. G. M. Raman Spectroscopy: application for the nondestructive chemical analysis of Prehistoric Archaeological Pigments and Biomaterials. **Asian Chemistry Letters, India**, v. 5, p. 145, 2001.

FERRERO, J. L. *et al.* Analysis of pigments from Spanish works of art using a portable EDXRF spectrometer. **X-Ray Spectrometry: An International Journal**, v. 31, n. 6, p. 441-447, 2002.

FERRETTI, M. X-ray Fluorescence Applications for the Study and Conservation of Cultural Heritage. *In*: CREAGH, D. C.; BRADLEY, D. A. **Radiation in Art and Archeometry**. Elsevier, 2000.

FLORIDO, Janice (org.). **Catálogo do Museu de Arte de São Paulo Assis Chateaubriand: Arte Italiana, Península Ibérica, Europa Central**. 2. ed. São Paulo: Prêmio, 2008. 386 p. ISBN 978-85-86193-40-8.

FOISTER, Susan. 'Lucas Cranach the Elder and workshop, Saints Genevieve and Apollonia and Saints Christina and Ottilia (The St Catherine Altarpiece: Reverses of Shutters)', from 'The German Paintings before 1800'. Londres: forthcoming, 2015a. Disponível em: <www.nationalgallery.org.uk/paintings/research/lucas-cranach-the-elder-and-workshop-saints-genevieve-and-apollonia-christina-and-ottilia>. Acesso em: 13 nov. 2019.

FOISTER, Susan. **‘Lucas Cranach the Elder, Cupid complaining to Venus’, from ‘The German Paintings before 1800’**. Londre: forthcoming, 2015b. Disponível em: <www.nationalgallery.org.uk/paintings/research/lucas-cranach-the-elder-cupid-complaining-to-venus>. Acesso em: 13 nov. 2019.

FOISTER, Susan. **‘Lucas Cranach the Elder, Portrait of a Woman’, from ‘The German Paintings before 1800’**. Londres: forthcoming, 2015c. Disponível em: <www.nationalgallery.org.uk/paintings/research/lucas-cranach-the-elder-portrait-of-a-woman>. Acesso em: 13 nov. 2019.

FOISTER, Susan. **‘Lucas Cranach the Elder, Portrait of Johann the Steadfast and Portrait of Johann Friedrich the Magnanimous’, from ‘The German Paintings before 1800’**. Londres: forthcoming, 2015d. Disponível em: <www.nationalgallery.org.uk/paintings/research/lucas-cranach-the-elder-portraits-of-johann-the-steadfast-and-johann-friedrich-the-magnanimous>. Acesso em: 13 nov. 2019.

FOISTER, Susan. **‘Lucas Cranach the Elder, Portrait of Johannes Feige’, from ‘The German Paintings before 1800’**. Londres: forthcoming, 2015e. Disponível em: <www.nationalgallery.org.uk/paintings/research/lucas-cranach-the-elder-portrait-of-johannes-feige>. Acesso em: 13 nov. 2019.

FOISTER, Susan. **‘Lucas Cranach the Elder, Primitive People’, from ‘The German Paintings before 1800’**. Londres: forthcoming, 2015f. Disponível em: <www.nationalgallery.org.uk/paintings/research/lucas-cranach-the-elder-primitive-people>. Acesso em: 13 nov. 2019.

GAUGLITZ, G.; VO-DINH, T. **Handbook of Spectroscopy**, Weinheim: Wiley-VCH, 2003.

GELDOF, Muriel. **Van Gogh paintings - São Paulo Museum of Art, Marie Ginoux (The Arlésienne, F542), The school boy (Camille Roulin, F665), Landscape with couple walking and crescent moon (F704)**. Research report from Cultural Heritage Agency of the Netherlands, 2019. (comunicação pessoal, não disponível publicamente)

GELDOF, Muriel; MEGENS, Luc; SALVANT, Johanna. Van Gogh’s Palette in Arles, Saint-Rémy and Auvers-sur-Oise. *In: Van Gogh’s studio practice*. Brussels: Mercatorfonds, 2013.

GETTENS, Rutherford John; STOUT, George Leslie. **Painting materials: a short encyclopaedia**. Courier Corporation, 1966.

GRIFONI, E. *et al.* The chemical-physical knowledge before the restoration: the case of “The Plague in Lucca”, a masterpiece of Lorenzo Viani (1882–1936). **Heritage Science**, v. 3, n. 1, p. 26, 2015.

HAND, John Oliver; MANSFIELD, Sally E. **German Paintings of the fifteenth through seventeenth centuries**. Washington: National gallery of art, 1993.

JENKINS, Ron. **X-ray fluorescence spectrometry**. New York: Wiley, 1999.

KAJIYA, E. A. M. *et al.* Evaluation of the veracity of one work by the artist Di Cavalcanti through non-destructive techniques: XRF, imaging and brush stroke analysis. **Radiation Physics and Chemistry**, v. 95, p. 373-377, 2014.

KAPLAN, Irving. **Nuclear Physics**. 2.ed. Addison-Wesley Publishing Company, 1977.

KLOCKENKÄMPER, R.; VON BOHLEN, A.; MOENS, Luc. Analysis of pigments and inks on oil paintings and historical manuscripts using total reflection x-ray fluorescence spectrometry. **X-Ray Spectrometry: An International Journal**, v. 29, n. 1, p. 119-129, 2000.

KRIŽNAR, Anabelle *et al.* Portable XRF study of pigments applied in Juan Hispalense’s 15th century panel painting. **X-Ray Spectrometry**, v. 40, n. 2, p. 96-100, 2011.

LEO, W. R. **Techniques for Nuclear and Particle Physics Experiments A How-to Approach**. 2. rev. ed. Berlin: Springer-Verlag, 1994.

LEONARDI, Renzo. Nuclear physics and painting: sub-topic of the wide and fascinating field of science and art. **Nuclear Physics A**, v. 752, p. 659-674, 2005.

LEUTENEGGER, Paolo *et al.* Works of art investigation with silicon drift detectors. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment**, v. 439, n. 2-3, p. 458-470, 2000.

MARTINEZ, Felipe Sevilhano. **Van Gogh no MASP** (2015), 221. Dissertação de Mestrado (Mestre em História da Arte), IFCH, Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP), 2015.

MARTINS, A. *et al.* Jackson Pollock’s Number 1A, 1948: a non-invasive study using macro-x-ray fluorescence mapping (MA-XRF) and multivariate curve resolution-alternating least squares (MCR-ALS) analysis. **Heritage Science**, v. 4, n. 1, p. 1-13, 2016a.

MARTINS, Ana *et al.* Piet Mondrian's Broadway Boogie Woogie: non invasive analysis using macro X-ray fluorescence mapping (MA-XRF) and multivariate curve resolution-alternating least square (MCR-ALS). **Heritage Science**, v. 4, n. 1, p. 22, 2016b.

MARTINS, Roberto de Andrade. A Descoberta dos Raios X: O Primeiro Comunicado de Röntgen. **Revista Brasileira de Ensino de Física**, v. 20, n. 4, p. 373, 1998.

MARTINS, Roberto de Andrade. Investigando o invisível: as pesquisas sobre raios X logo após a sua descoberta por Röntgen. **Revista da Sociedade Brasileira de História da Ciência**, v. 17, p. 81-102, 1997.

MASP. **Acervo**. Disponível em: <<https://masp.org.br/acervo>>. Acesso em: 11 maio 2019a.

MASP. **Sobre o MASP**. Disponível em: <<https://masp.org.br/sobre>>. Acesso em: 10 maio 2019b.

MORI, E. K.; DEL LAMA, E. A.; RIZZUTTO, M. A.; KAJIYA, E. A. M.; CAMPOS, P. H. O. V. An Analysis of Alfredo Volpi Paintings by X-ray Fluorescence, Spectrophotometry and Technical Photography. **e-Conservation Journal**, v. 5, p. 94, 2017.

MOXTEK INC. **FTC-200 X-ray Tube Controller Datasheet**. Disponível em: <<https://moxtek.com/wp-content/uploads/pdfs/FTC-200-X-ray-Source-Controller-TUB-DATA-FTC2001.pdf>>. Acesso em: 05 jul. 2019a.

MOXTEK INC. **40kV Cable with MAGNUM® X-ray Sources Datasheet**. Disponível em: <<https://moxtek.com/wp-content/uploads/pdfs/TUB-DATA-1004-TUB00045-Rev-D.pdf>>. Acesso em: 05 jul. 2019b.

MÜHLETHALER, Bruno; THISSEN, Jean. Smalt. **Studies in Conservation**, v. 14, n. 2, p. 47-61, 1969.

NASCIMENTO FILHO, V. F. **Técnicas analíticas nucleares de fluorescência de raios X por dispersão de energia (ED-XRF) e reflexão total (TXRF)**. Centro de Energia Nuclear na Agricultura/CENA-USP, Piracicaba, 1999.

NUSSENZVEIG, H. M. **Curso de Física Básica – vol. 4: Ótica, relatividade e física quântica**. 1. ed. São Paulo: Edgar Blucher, 1998.

PARREIRA, Paulo Sérgio *et al.* **Sistema portátil de fluorescência de raios X**. Titular: Universidade Estadual de Londrina. BR n. PI 0801331-4. Depósito: 5 maio 2008. Concessão: 12 mar. 2019.

PARREIRA, Paulo Sérgio. Metodologia de EDXRF e aplicações com um sistema portátil. **LFNATEC - Publicação Técnica do Laboratório de Física Nuclear Aplicada/UUEL**, Londrina, v.10, n. 01, jun. 2006.

RIZZUTTO, M. A. *et al.* External-PIXE analysis for the study of pigments from a painting from the Museum of Contemporary Art. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms**, v. 332, p. 411-414, 2014.

RIZZUTTO, Márcia A. *et al.* Pixe externo para análises de objetos de arte e arqueologia. **Revista brasileira de arqueometria, restauração e conservação**, v. 1, n. 6, p. 309-312, 2007.

RODRIGUES JÚNIOR, A. A. O que é irradiação? E contaminação radioativa? Vamos esclarecer. **Física na Escola**, v. 8, n. 2, p. 40-43, 2007.

RODRIGUEZ, S. Hennen *et al.* Non-Destructive and Portable Analyses Helping the Study and Conservation of a Saraceni Copper Plate Painting in the São Paulo Museum of Art. **Microchemical Journal**, p. 104787, 2020.

ROLDÁN, C. *et al.* Joaquin Sorolla's pigment characterisation of the paintings 'Vision of Spain' by means of EDXRF portable system. **X-Ray Spectrometry**, v. 40, n. 4, p. 289-296, 2011.

ROLDÁN, Clodoaldo *et al.* EDXRF analysis of the Pentecost Triptych from the "São Pedro de Miragaia" church (Porto, Portugal). **Radiation Physics and Chemistry**, v. 82, p. 7-11, 2013.

ROSADO, Alessandra. **História da Arte Técnica: um olhar contemporâneo sobre a práxis das Ciências Humanas e Naturais no estudo de pinturas sobre tela e madeira**, Tese (Doutorado) – Escola de Belas Artes da Universidade Federal de Minas Gerais, Minas Gerais, 2011.

ROSI, F. *et al.* Disclosing Jackson Pollock's palette in Alchemy (1947) by non-invasive spectroscopies. **Heritage Science**, v. 4, n. 1, p. 18, 2016.

RUBERTO, Chiara *et al.* Imaging study of Raffaello's "La Muta" by a portable XRF spectrometer. **Microchemical Journal**, v. 126, p. 63-69, 2016.

SAETTONE, E. A. O. *et al.* Plasma cleaning and analysis of archeological artefacts from Sipan. **Journal of Physics D: Applied Physics**, v. 36, n. 7, p. 842, 2003.

SCIUTI, S.; SUBER, G. Nuclear and atomic physics in Art Research and Diagnostic. **La Rivista del Nuovo Cimento (1978-1999)**, v. 14, n. 7, p. 1-75, 1991.

ŠEFCŮ, R. *et al.* Investigation of the panel painting of St Anne with the Virgin Mary and the Child Jesus using analytical and imaging methods. **Applied Radiation and Isotopes**, v. 95, p. 8-12, 2015.

SOLÉ, V. A. *et al.* A multiplatform code for the analysis of energy-dispersive X-ray fluorescence spectra. **Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy**, v. 62, n. 1, p. 63-68, 2007.

SPRING, Marika; HIGGITT, Catherine; SAUNDERS, David. Investigation of pigment-medium interaction processes in oil paint containing degraded smalt. **National Gallery Technical Bulletin**, v. 26, p. 56-70, 2005.

SZÖKEFALVI-NAGY, Zoltán *et al.* Non-destructive XRF analysis of paintings. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms**, v. 226, n. 1-2, p. 53-59, 2004.

TERTIAN, R.; CLAISSE, F. **Principles of Quantitative X-ray Fluorescence Analysis**. Londres: Heyden & Son Ltd., 1982.

UHLIR, Katharina *et al.* Rembrandt's Old Woman Praying, 1629/30: A look below the surface using X-ray fluorescence mapping. **X-Ray Spectrometry**, 2018.

VAN GOGH MUSEUM. **Van Gogh's Life, 1853–1890**. Disponível em: <<https://www.vangoghmuseum.nl/en/vincent-van-gogh-life-and-work/van-goghs-life-1853-1890>>. Acesso em: 11 maio 2019.

VAN GRIEKEN, R. E.; MARKOWICZ, A. A. **Handbook of X-ray Spectrometry Second Edition Revised and Expanded**. Nova York-Basel: Marcel Dekker Inc., 2002.

VÁZQUEZ, Cristina *et al.* Inorganic pigment study of the San Pedro Gonzalez Telmo Sibyls using total reflection X-ray fluorescence. **Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy**, v. 65, n. 9-10, p. 852-858, 2010.

WALTHER, Ingo F.; METZGER, Rainer. **Vincent Van Gogh: Obra Completa de Pintura**. Taschen, 2015.

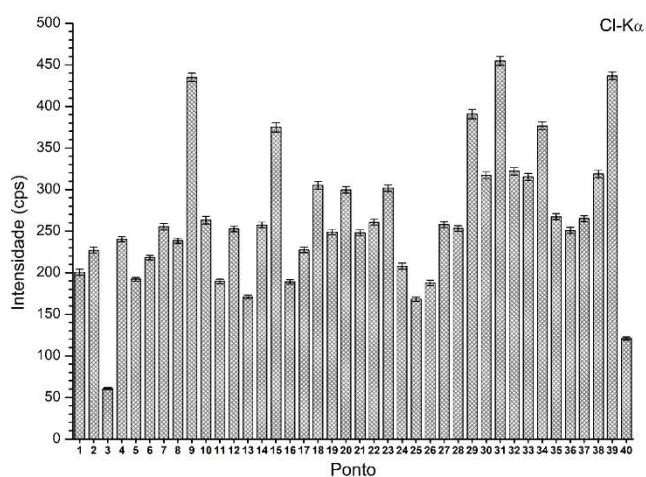
WHEELOCK JR., Arthur K. **Rembrandt van Rijn** *In: NGA Online Editions*. Disponível em: <<https://purl.org/nga/collection/constituent/1822>>. Acesso em: 14 maio 2019.

APÊNDICES

APÊNDICE A – Gráficos de barras elementares para a pintura “Retrato de Jovem Aristocrata – Um Jovem Noivo da Família Rava”, de Lucas Cranach, o Velho

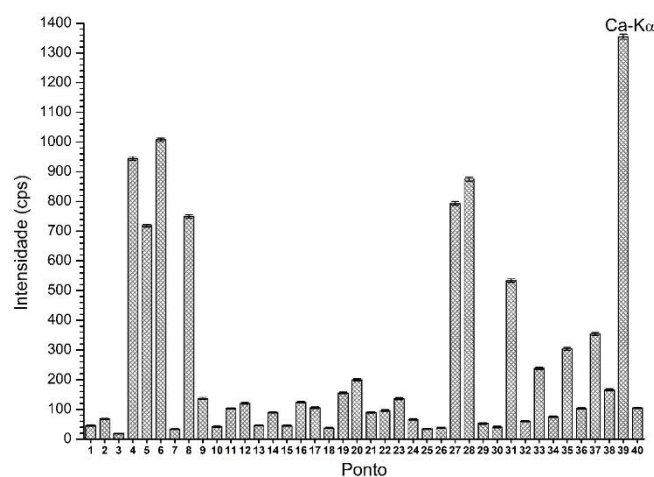
As figuras a seguir apresentam os gráficos de barras elementares obtidos durante o estudo da pintura “Retrato de Jovem Aristocrata – Um Jovem Noivo da Família Rava”, de Lucas Cranach, o Velho. As barras de erro apresentadas nos gráficos de barras referem-se ao desvio propagado no cálculo da intensidade, a partir dos resultados fornecidos pelo software PyMca.

Figura A1 – Gráfico de barras das intensidades da linha $K\alpha$ do elemento Cl



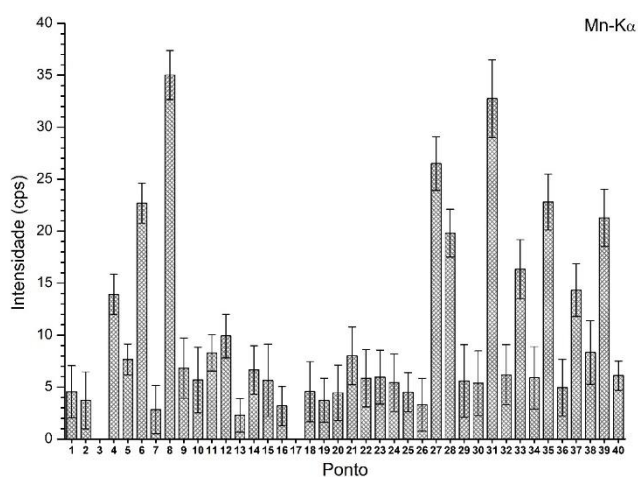
Fonte: o próprio autor

Figura A2 – Gráfico de barras das intensidades da linha $K\alpha$ do elemento Ca



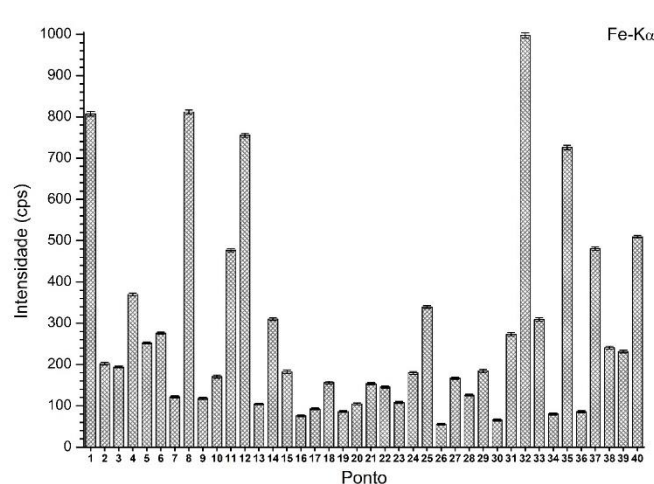
Fonte: o próprio autor

Figura A3 – Gráfico de barras das intensidades da linha $K\alpha$ do elemento Mn



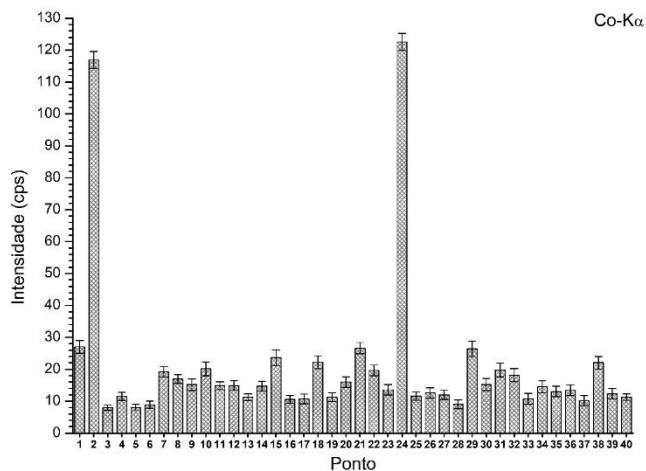
Fonte: o próprio autor

Figura A4 – Gráfico de barras das intensidades da linha $K\alpha$ do elemento Fe



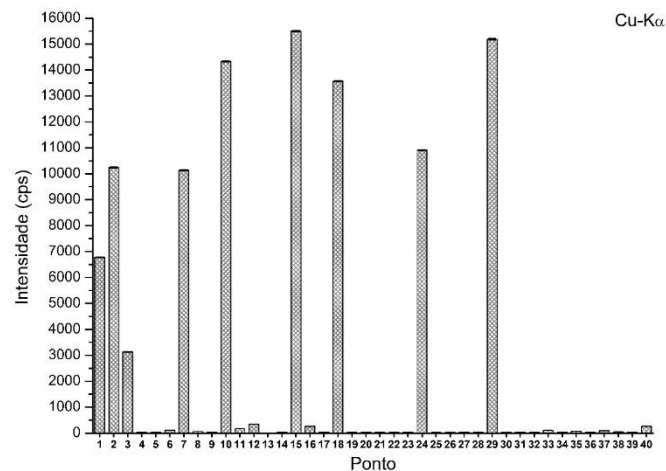
Fonte: o próprio autor

Figura A5 – Gráfico de barras das intensidades da linha $K\alpha$ do elemento Co



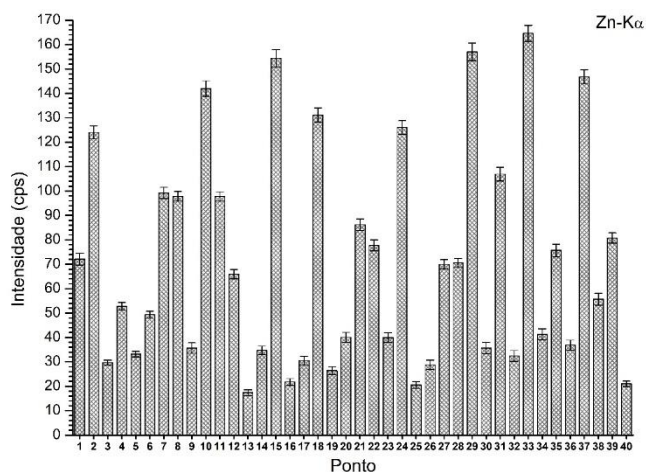
Fonte: o próprio autor

Figura A6 – Gráfico de barras das intensidades da linha $K\alpha$ do elemento Cu



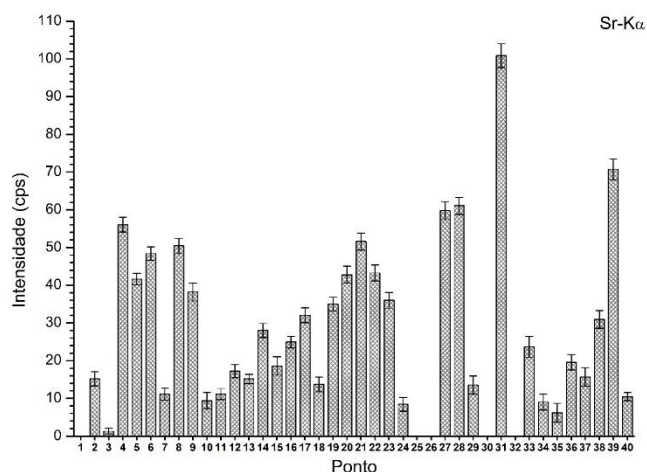
Fonte: o próprio autor

Figura A7 – Gráfico de barras das intensidades da linha $K\alpha$ do elemento Zn



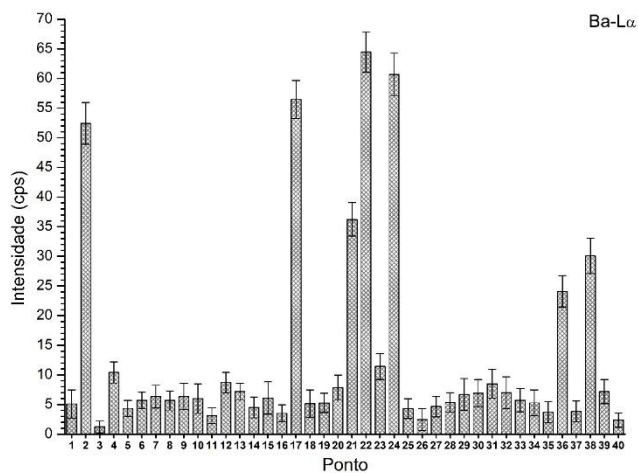
Fonte: o próprio autor

Figura A8 – Gráfico de barras das intensidades da linha $K\alpha$ do elemento Sr



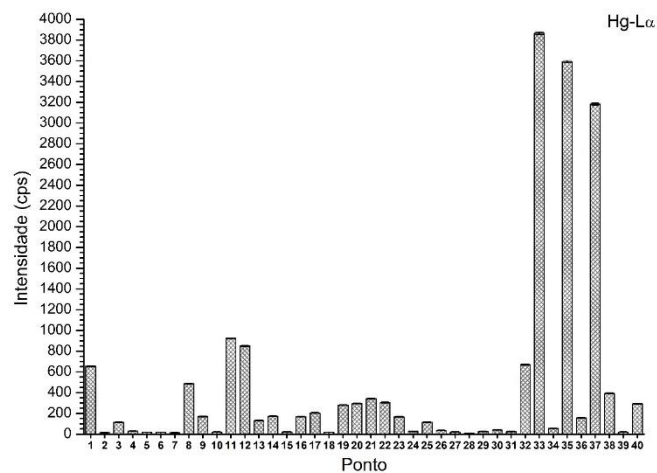
Fonte: o próprio autor

Figura A9 – Gráfico de barras das intensidades da linha $L\alpha$ do elemento Ba



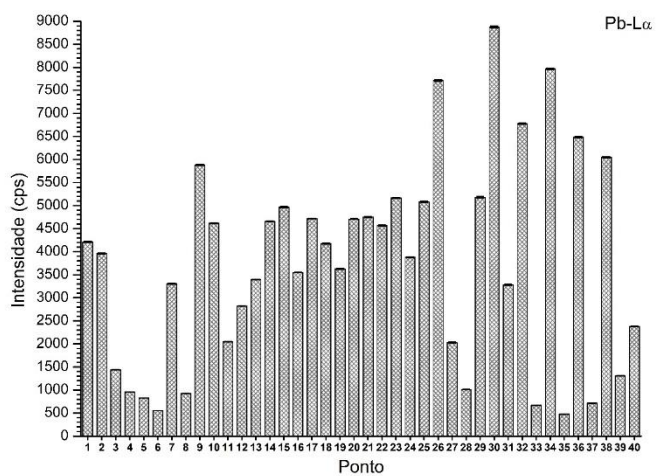
Fonte: o próprio autor

Figura A10 – Gráfico de barras das intensidades da linha $L\alpha$ do elemento Hg



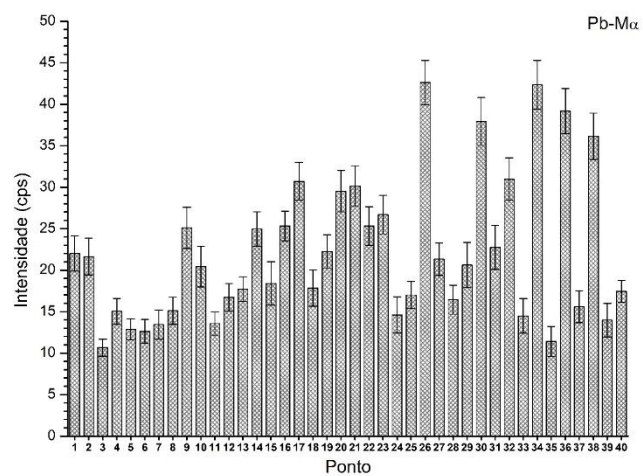
Fonte: o próprio autor

Figura A11 – Gráfico de barras das intensidades da linha $L\alpha$ do elemento Pb



Fonte: o próprio autor

Figura A12 – Gráfico de barras das intensidades da linha $M\alpha$ do elemento Pb

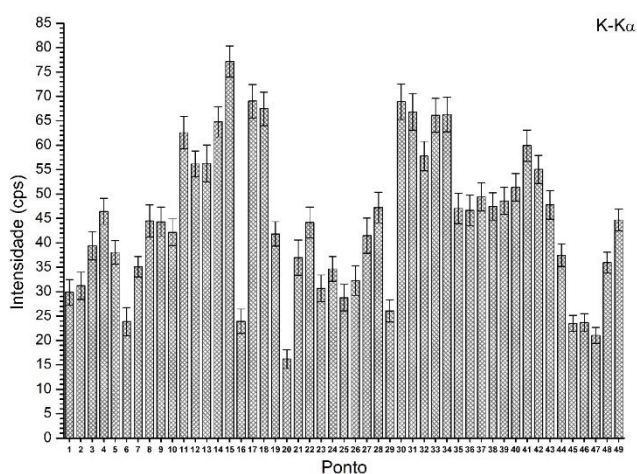


Fonte: o próprio autor

APÊNDICE B – Gráficos de barras elementares para a pintura “Retrato de Jovem com Corrente de Ouro, de Rembrandt van Rijn e/ou ateliê

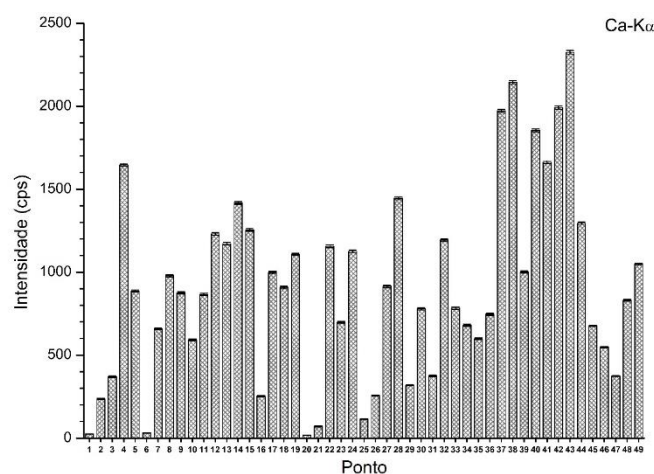
As figuras a seguir apresentam os gráficos de barras elementares obtidos durante o estudo da pintura “Retrato de Jovem com Corrente de Ouro, de Rembrandt van Rijn e/ou ateliê. As barras de erro apresentadas nos gráficos de barras referem-se ao desvio propagado no cálculo da intensidade, a partir dos resultados fornecidos pelo software PyMca.

Figura B1 – Gráfico de barras das intensidades da linha $K\alpha$ do elemento K



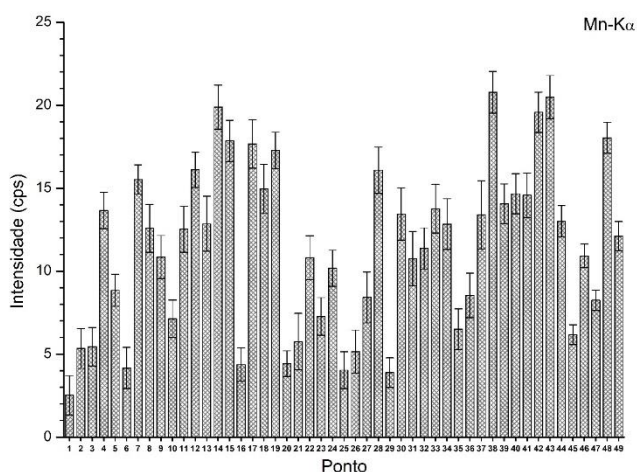
Fonte: o próprio autor

Figura B2 – Gráfico de barras das intensidades da linha $K\alpha$ do elemento Ca



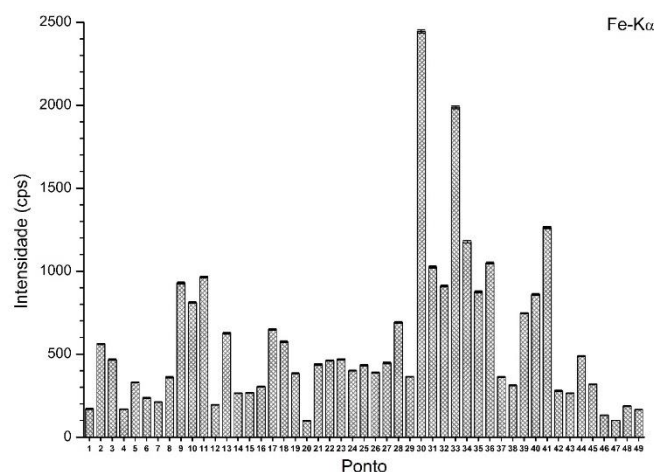
Fonte: o próprio autor

Figura B3 – Gráfico de barras das intensidades da linha $K\alpha$ do elemento Mn



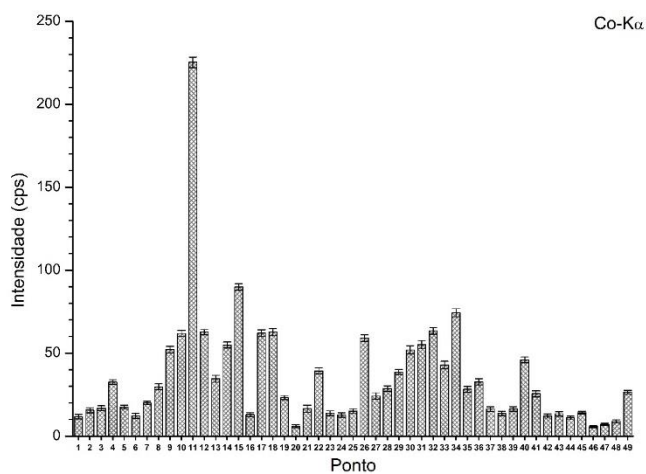
Fonte: o próprio autor

Figura B4 – Gráfico de barras das intensidades da linha $K\alpha$ do elemento Fe



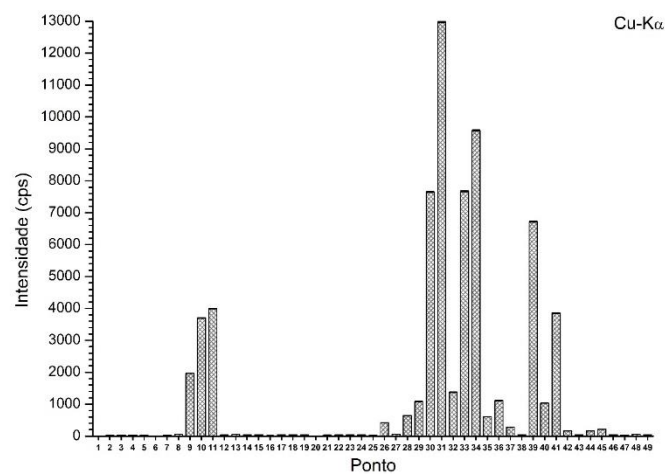
Fonte: o próprio autor

Figura B5 – Gráfico de barras das intensidades da linha $K\alpha$ do elemento Co



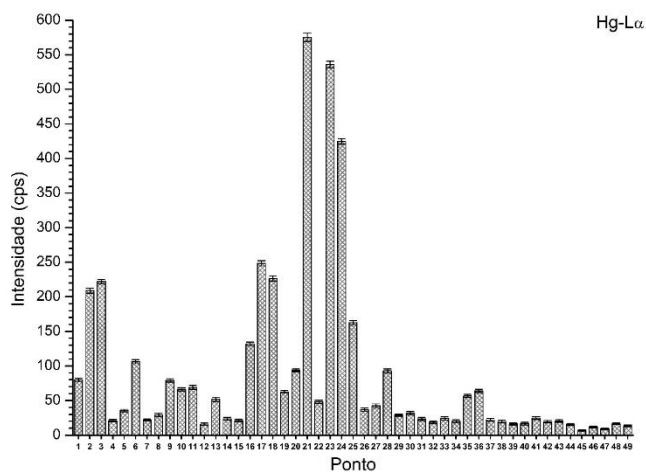
Fonte: o próprio autor

Figura B6 – Gráfico de barras das intensidades da linha $K\alpha$ do elemento Cu



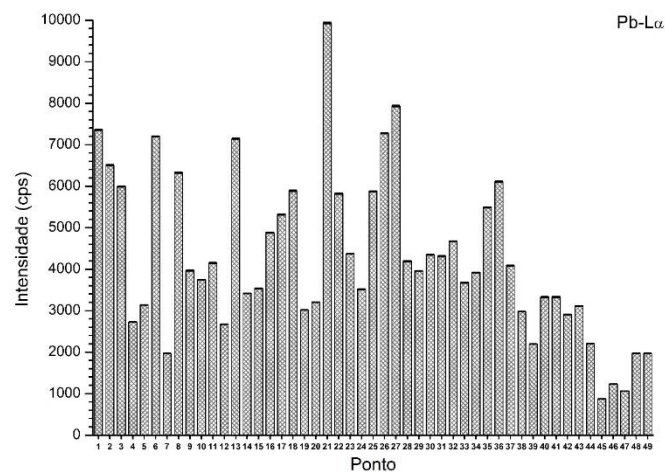
Fonte: o próprio autor

Figura B7 – Gráfico de barras das intensidades da linha $L\alpha$ do elemento Hg



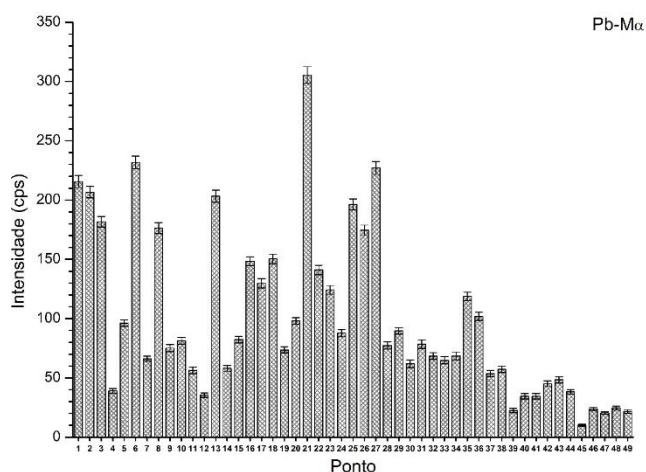
Fonte: o próprio autor

Figura B8 – Gráfico de barras das intensidades da linha $L\alpha$ do elemento Pb



Fonte: o próprio autor

Figura B9 – Gráfico de barras das intensidades da linha $M\alpha$ do elemento Pb

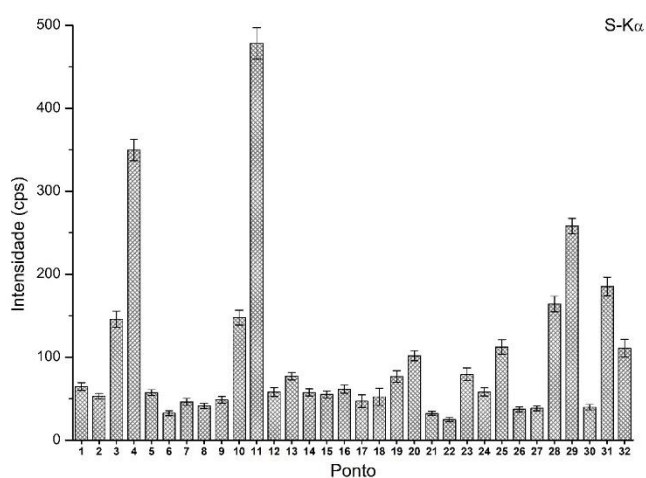


Fonte: o próprio autor

APÊNDICE C – Gráficos de barras elementares para a pintura “O Escolar (O Filho do Carteiro)”, de Vincent van Gogh

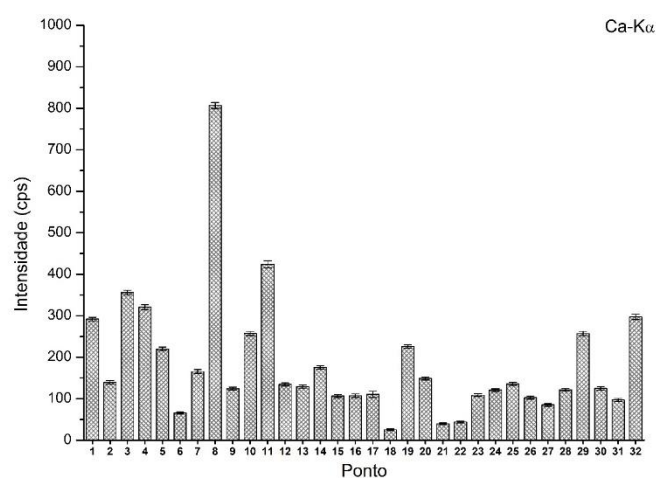
As figuras a seguir apresentam os gráficos de barras elementares obtidos durante o estudo da pintura “O Escolar (O Filho do Carteiro)”, de Vincent van Gogh. As barras de erro apresentadas nos gráficos de barras referem-se ao desvio propagado no cálculo da intensidade, a partir dos resultados fornecidos pelo software PyMca.

Figura C1 – Gráfico de barras das intensidades da linha $K\alpha$ do elemento S



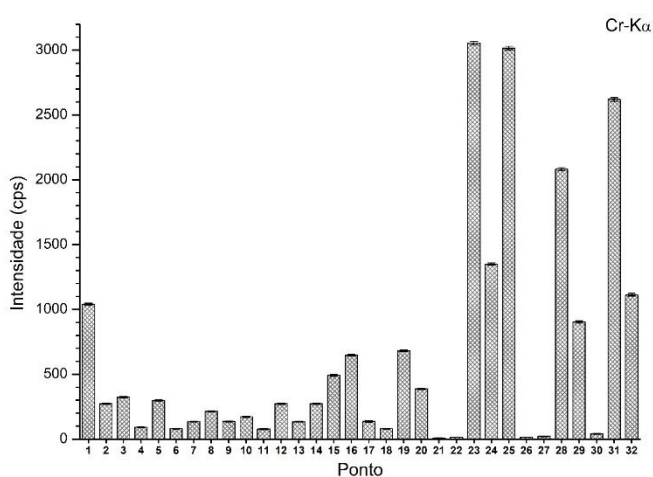
Fonte: o próprio autor

Figura C2 – Gráfico de barras das intensidades da linha $K\alpha$ do elemento Ca



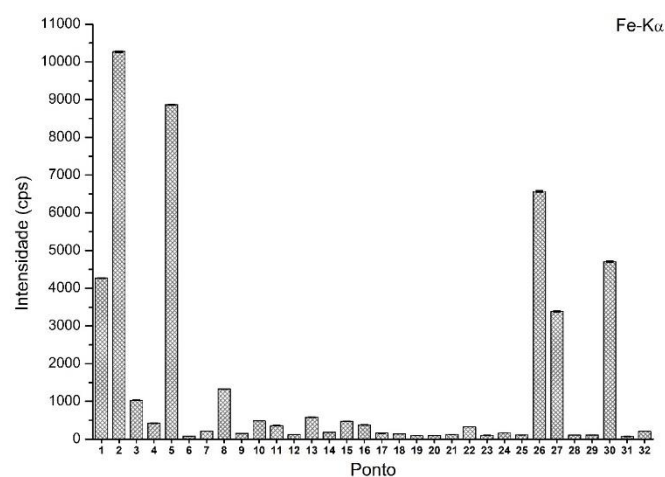
Fonte: o próprio autor

Figura C3 – Gráfico de barras das intensidades da linha $K\alpha$ do elemento Cr



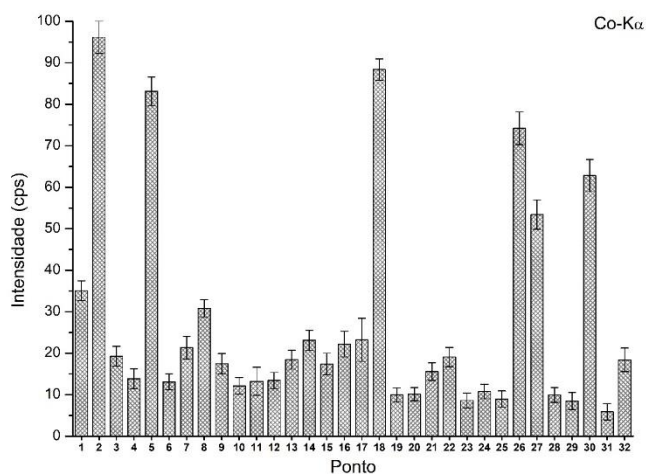
Fonte: o próprio autor

Figura C4 – Gráfico de barras das intensidades da linha $K\alpha$ do elemento Fe



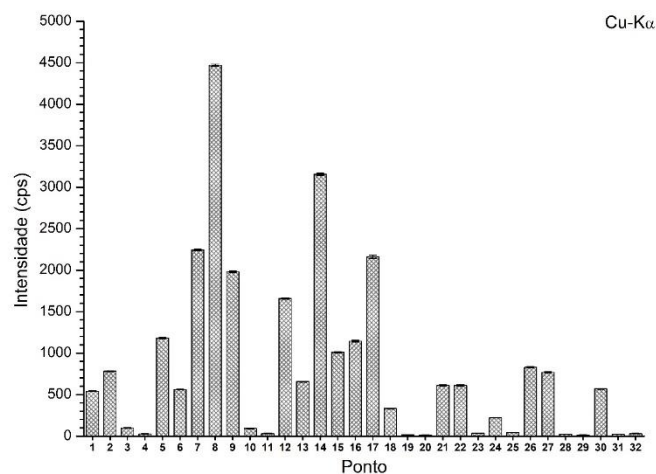
Fonte: o próprio autor

Figura C5 – Gráfico de barras das intensidades da linha $K\alpha$ do elemento Co



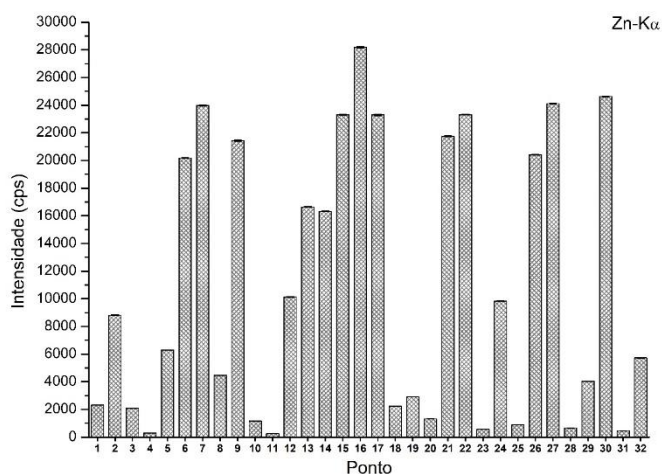
Fonte: o próprio autor

Figura C6 – Gráfico de barras das intensidades da linha $K\alpha$ do elemento Cu



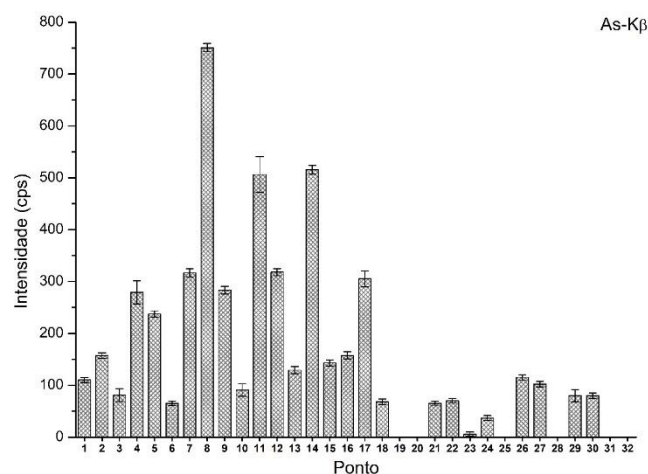
Fonte: o próprio autor

Figura C7 – Gráfico de barras das intensidades da linha $K\alpha$ do elemento Zn



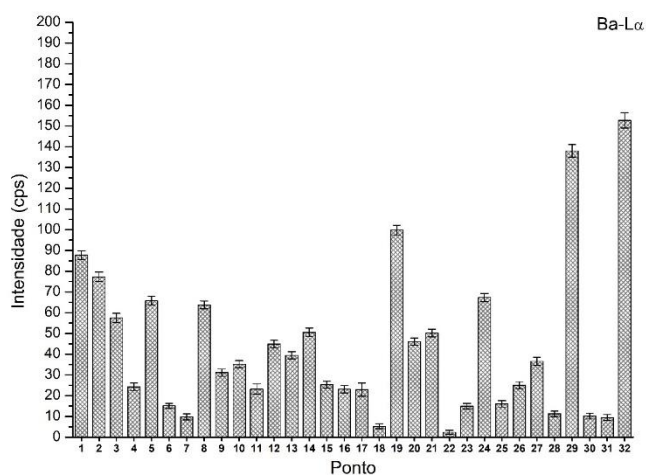
Fonte: o próprio autor

Figura C8 – Gráfico de barras das intensidades da linha $K\beta$ do elemento As



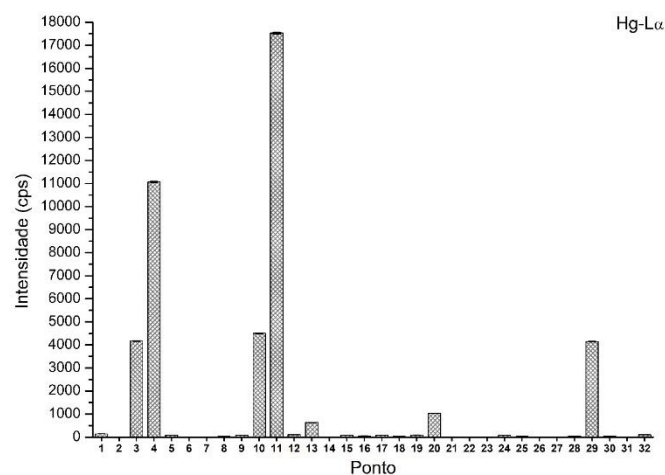
Fonte: o próprio autor

Figura C9 – Gráfico de barras das intensidades da linha $L\alpha$ do elemento Ba



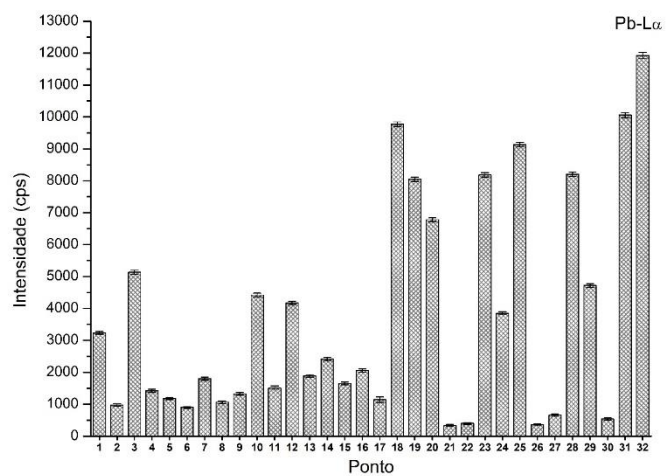
Fonte: o próprio autor

Figura C10 – Gráfico de barras das intensidades da linha $L\alpha$ do elemento Hg



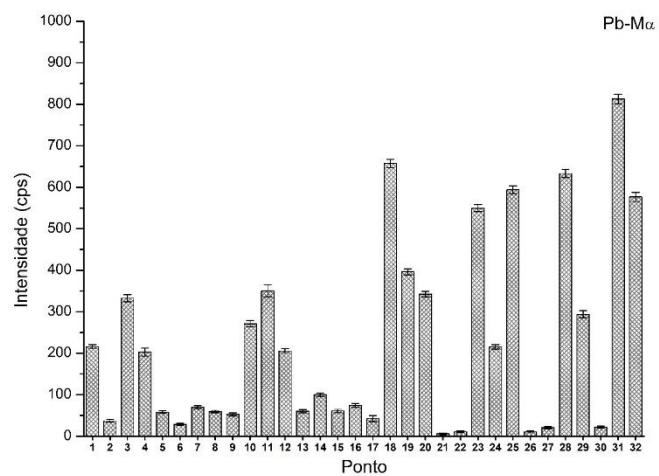
Fonte: o próprio autor

Figura C11 – Gráfico de barras das intensidades da linha $L\alpha$ do elemento Pb



Fonte: o próprio autor

Figura C12 – Gráfico de barras das intensidades da linha $M\alpha$ do elemento Pb

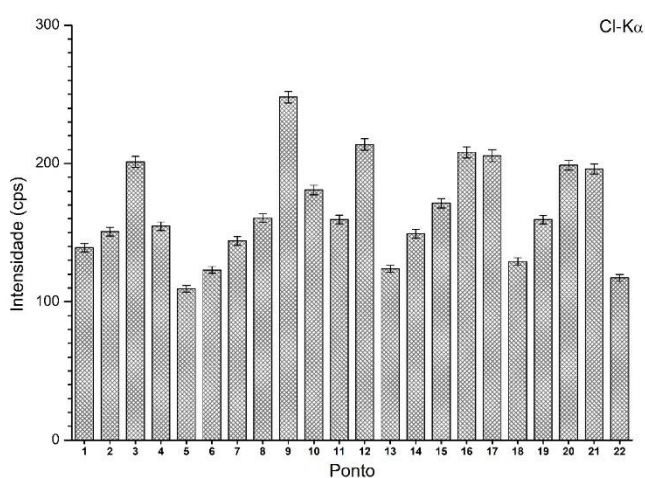


Fonte: o próprio autor

APÊNDICE D – Gráficos de barras elementares para a pintura “O Banco de Pedra no Asilo de Saint-Rémy, de Vincent van Gogh

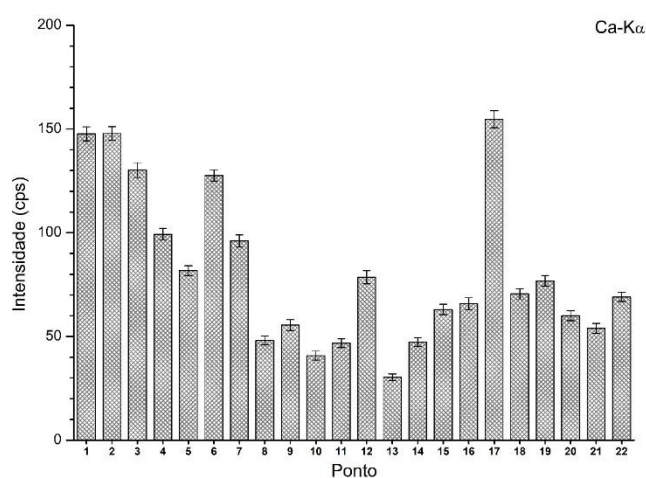
As figuras a seguir apresentam os gráficos de barras elementares obtidos durante o estudo da pintura “O Banco de Pedra no Asilo de Saint-Rémy, de Vincent van Gogh. As barras de erro apresentadas nos gráficos de barras referem-se ao desvio propagado no cálculo da intensidade, a partir dos resultados fornecidos pelo software PyMca.

Figura D1 – Gráfico de barras das intensidades da linha $K\alpha$ do elemento Cl



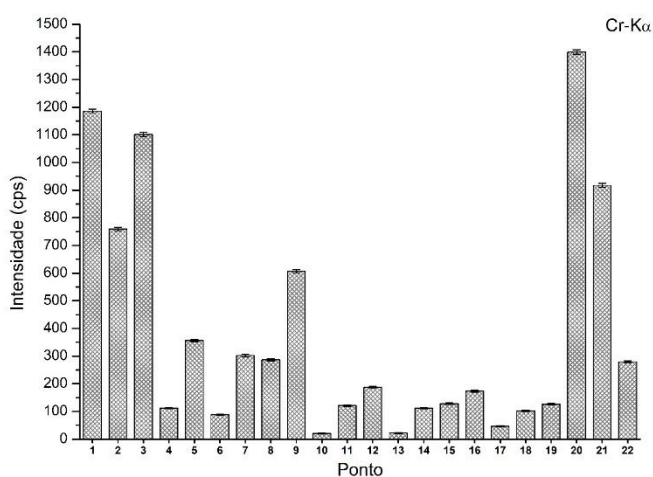
Fonte: o próprio autor

Figura D2 – Gráfico de barras das intensidades da linha $K\alpha$ do elemento Ca



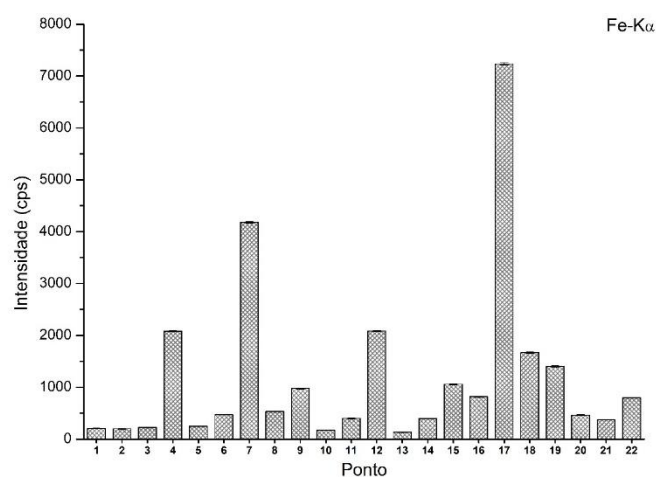
Fonte: o próprio autor

Figura D3 – Gráfico de barras das intensidades da linha $K\alpha$ do elemento Cr



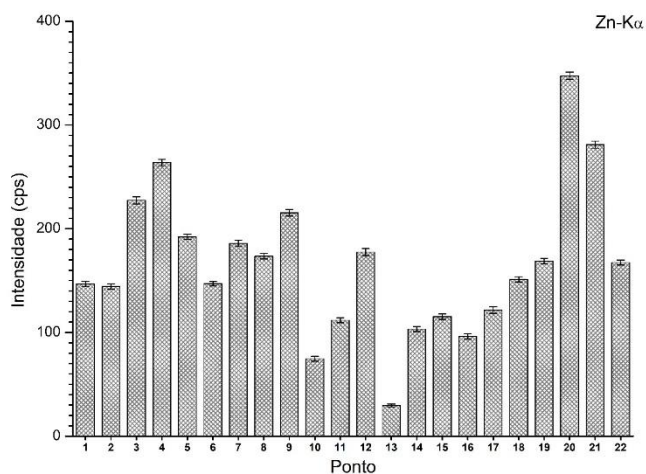
Fonte: o próprio autor

Figura D4 – Gráfico de barras das intensidades da linha $K\alpha$ do elemento Fe



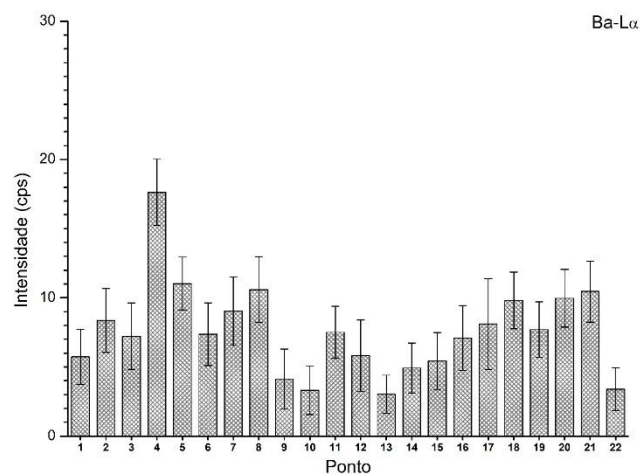
Fonte: o próprio autor

Figura D5 – Gráfico de barras das intensidades da linha $K\alpha$ do elemento Zn



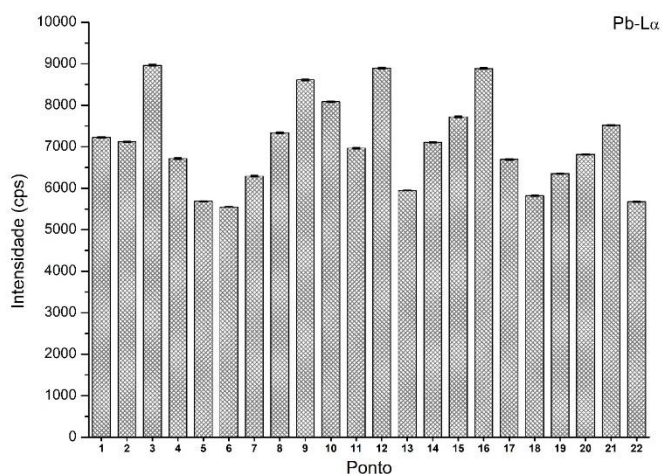
Fonte: o próprio autor

Figura D6 – Gráfico de barras das intensidades da linha $L\alpha$ do elemento Ba



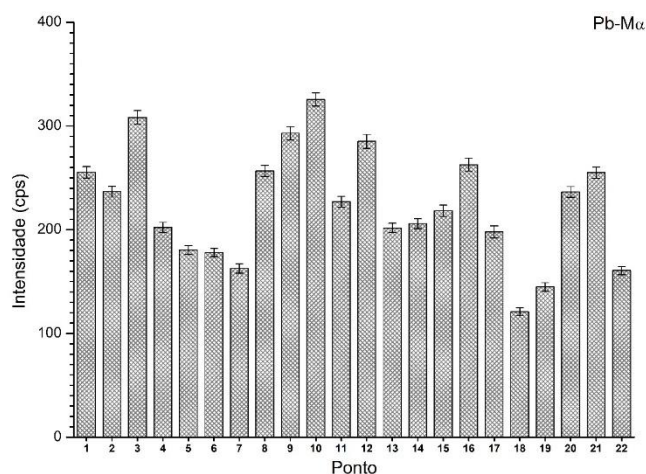
Fonte: o próprio autor

Figura D7 – Gráfico de barras das intensidades da linha $L\alpha$ do elemento Pb



Fonte: o próprio autor

Figura D8 – Gráfico de barras das intensidades da linha $M\alpha$ do elemento Pb

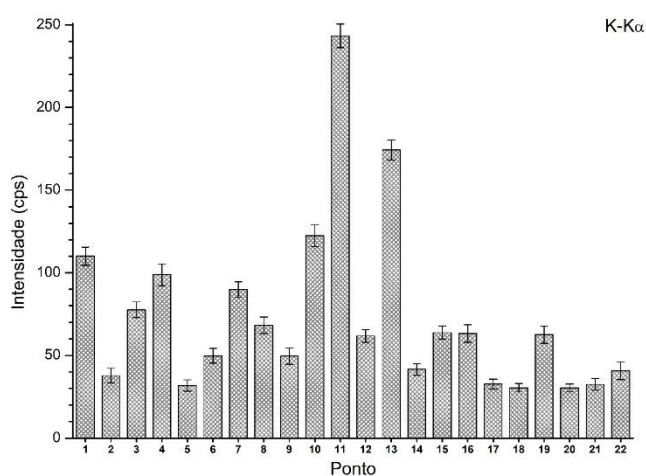


Fonte: o próprio autor

APÊNDICE E – Gráficos de barras elementares para a pintura “Passeio ao Crepúsculo”, de Vincent van Gogh

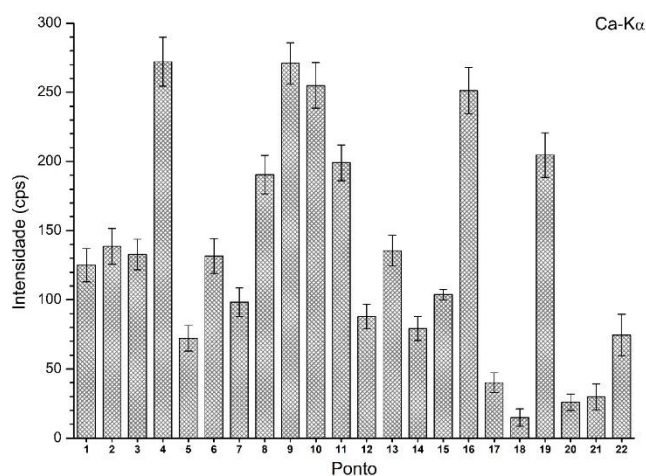
As figuras a seguir apresentam os gráficos de barras elementares obtidos durante o estudo da pintura “Passeio ao Crepúsculo”, de Vincent van Gogh. As barras de erro apresentadas nos gráficos de barras referem-se ao desvio propagado no cálculo da intensidade, a partir dos resultados fornecidos pelo software PyMca.

Figura E1 – Gráfico de barras das intensidades da linha $K\alpha$ do elemento K



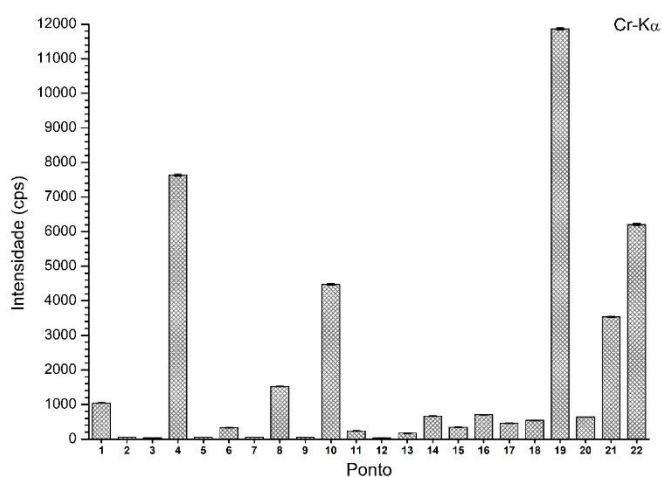
Fonte: o próprio autor

Figura E2 – Gráfico de barras das intensidades da linha $K\alpha$ do elemento Ca



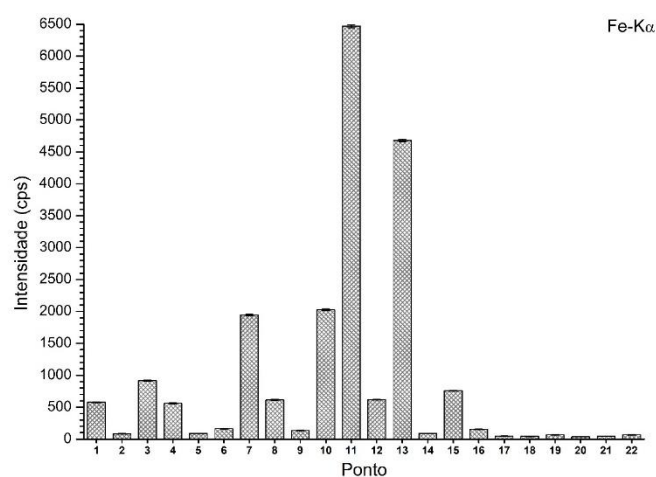
Fonte: o próprio autor

Figura E3 – Gráfico de barras das intensidades da linha $K\alpha$ do elemento Cr



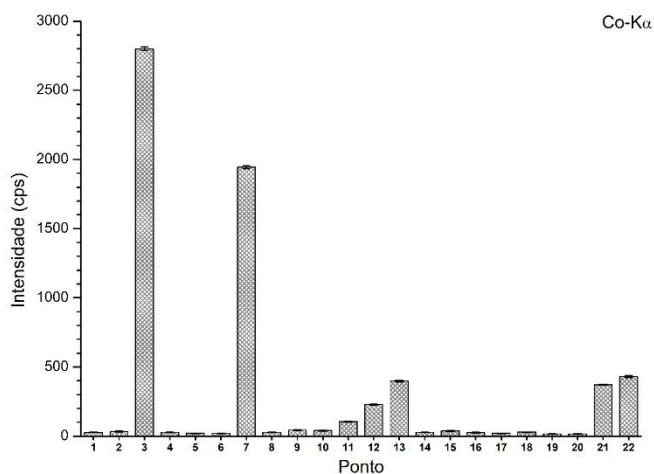
Fonte: o próprio autor

Figura E4 – Gráfico de barras das intensidades da linha $K\alpha$ do elemento Fe



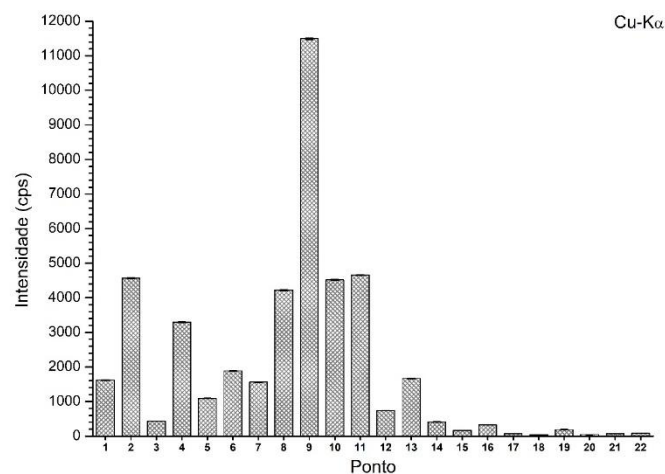
Fonte: o próprio autor

Figura E5 – Gráfico de barras das intensidades da linha $K\alpha$ do elemento Co



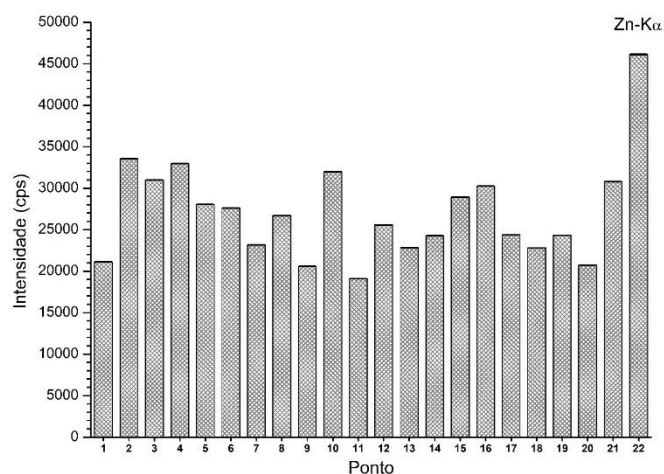
Fonte: o próprio autor

Figura E6 – Gráfico de barras das intensidades da linha $K\alpha$ do elemento Cu



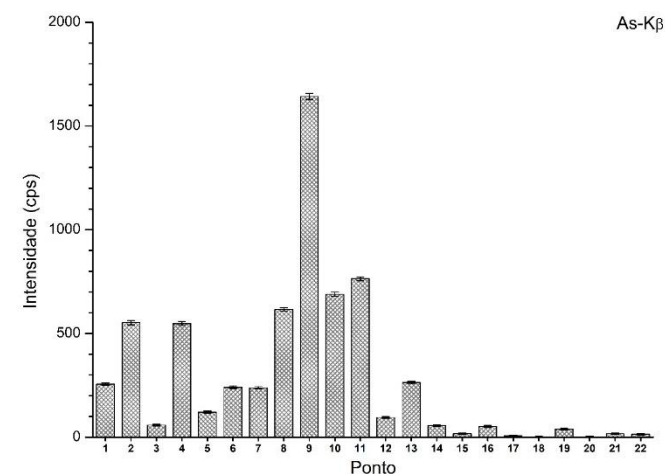
Fonte: o próprio autor

Figura E7 – Gráfico de barras das intensidades da linha $K\alpha$ do elemento Zn



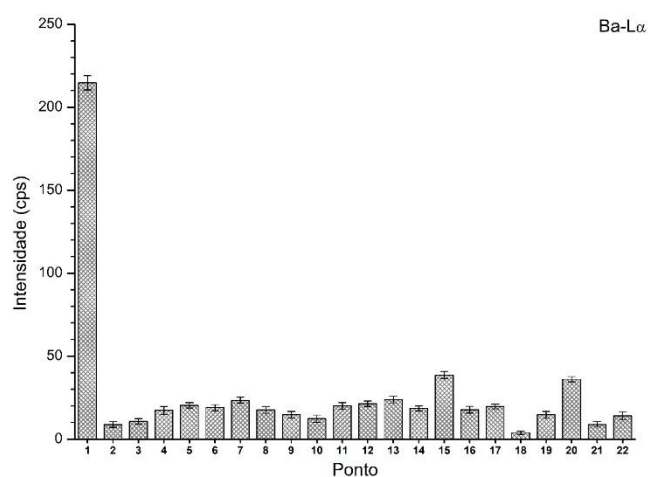
Fonte: o próprio autor

Figura E8 – Gráfico de barras das intensidades da linha $K\beta$ do elemento As



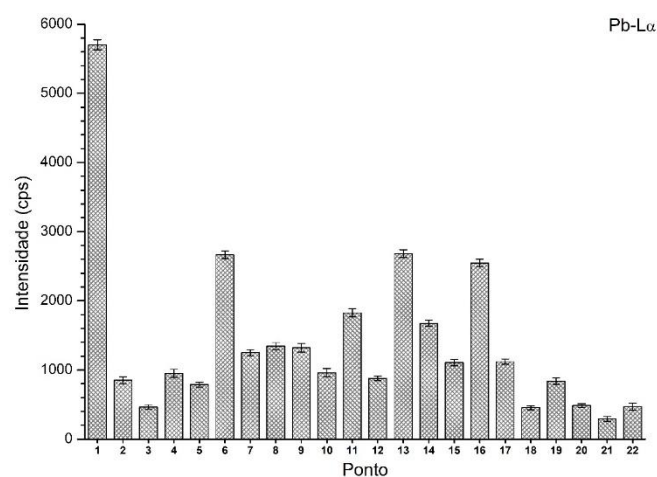
Fonte: o próprio autor

Figura E9 – Gráfico de barras das intensidades da linha $L\alpha$ do elemento Ba



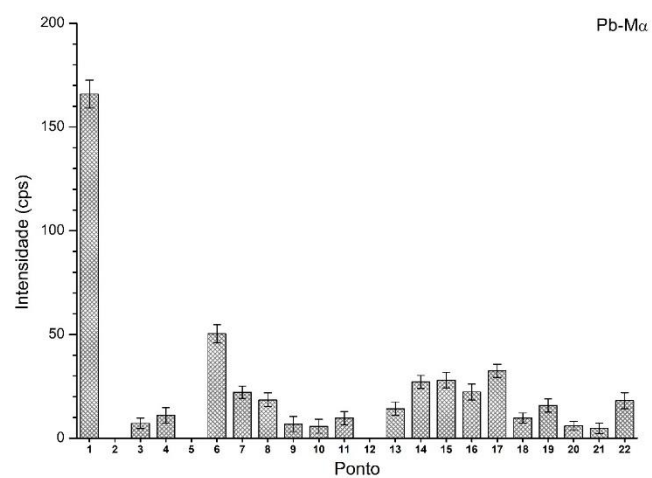
Fonte: o próprio autor

Figura E10 – Gráfico de barras das intensidades da linha $L\alpha$ do elemento Pb



Fonte: o próprio autor

Figura E11 – Gráfico de barras das intensidades da linha $M\alpha$ do elemento Pb

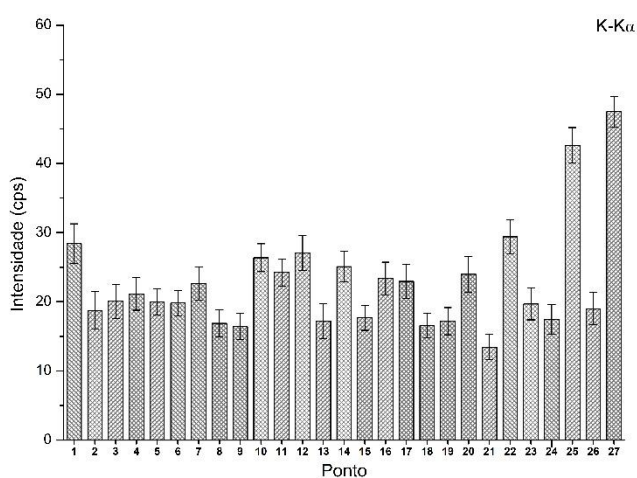


Fonte: o próprio autor

APÊNDICE F – Gráficos de barras elementares para a pintura “A Arlesiana”, de Vincent van Gogh

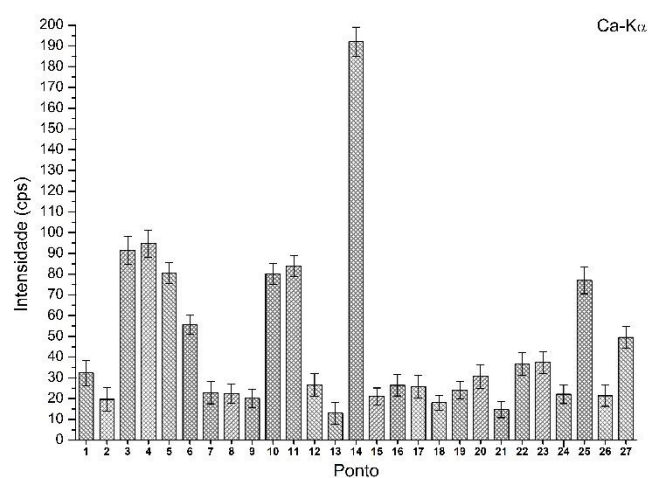
As figuras a seguir apresentam os gráficos de barras elementares obtidos durante o estudo da pintura “A Arlesiana”, de Vincent van Gogh. As barras de erro apresentadas nos gráficos de barras referem-se ao desvio propagado no cálculo da intensidade, a partir dos resultados fornecidos pelo software PyMca.

Figura F1 – Gráfico de barras das intensidades da linha $K\alpha$ do elemento K



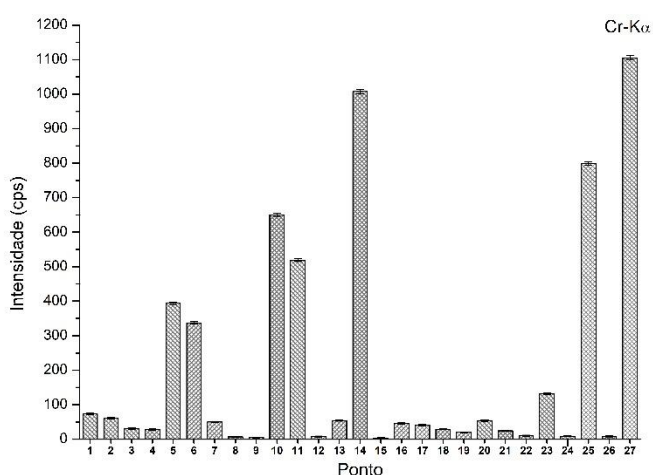
Fonte: o próprio autor

Figura F2 – Gráfico de barras das intensidades da linha $K\alpha$ do elemento Ca



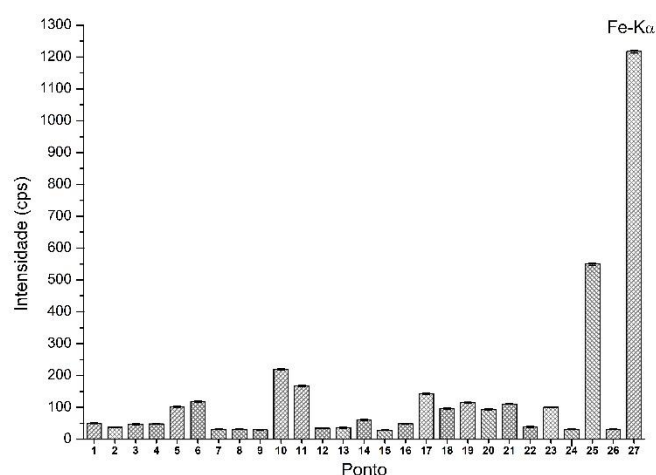
Fonte: o próprio autor

Figura F3 – Gráfico de barras das intensidades da linha $K\alpha$ do elemento Cr



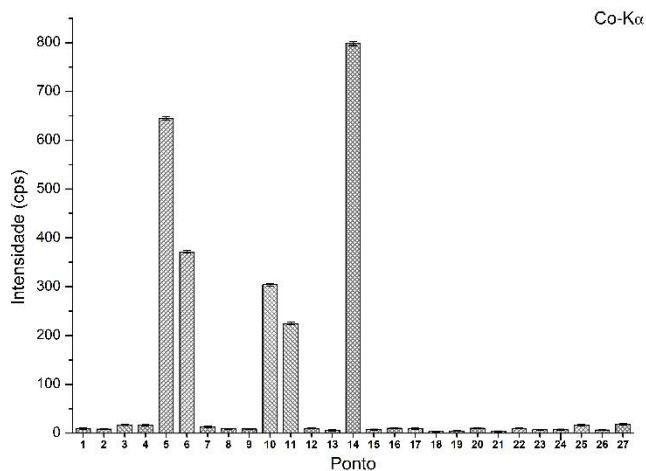
Fonte: o próprio autor

Figura F4 – Gráfico de barras das intensidades da linha $K\alpha$ do elemento Fe



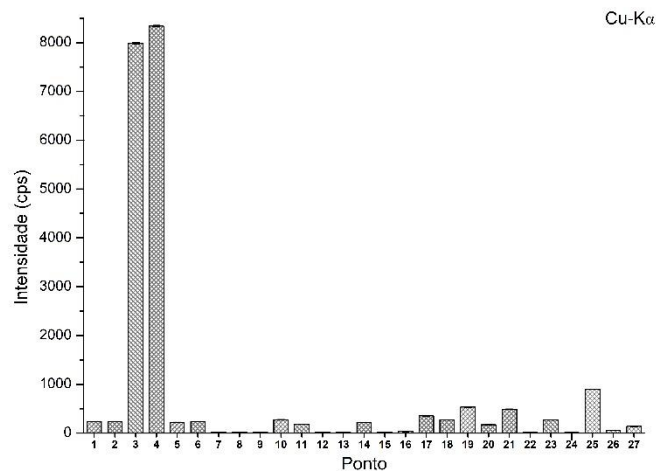
Fonte: o próprio autor

Figura F5 – Gráfico de barras das intensidades da linha $K\alpha$ do elemento Co



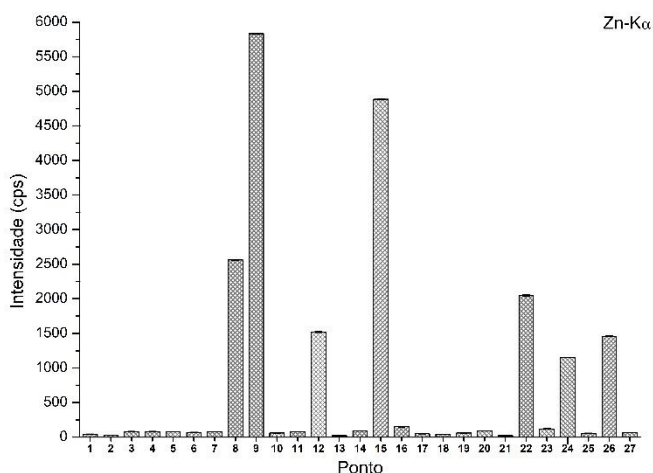
Fonte: o próprio autor

Figura F6 – Gráfico de barras das intensidades da linha $K\alpha$ do elemento Cu



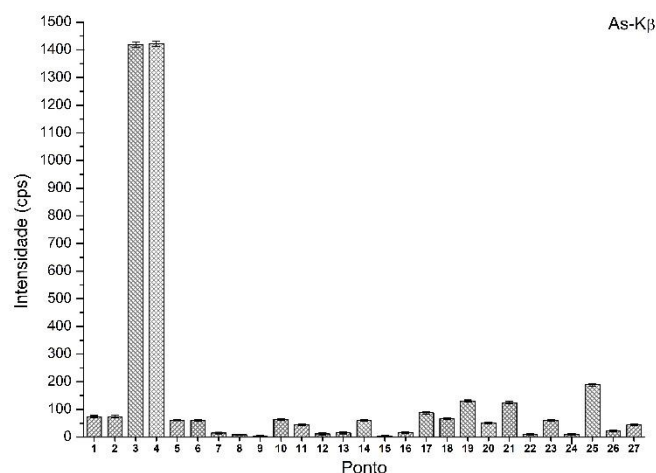
Fonte: o próprio autor

Figura F7 – Gráfico de barras das intensidades da linha $K\alpha$ do elemento Zn



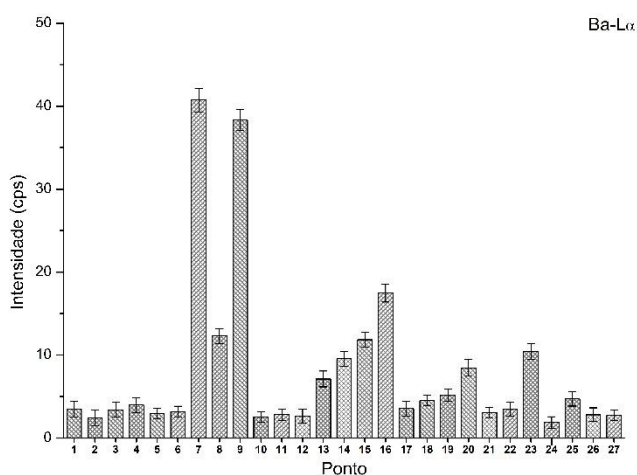
Fonte: o próprio autor

Figura F8 – Gráfico de barras das intensidades da linha $K\beta$ do elemento As



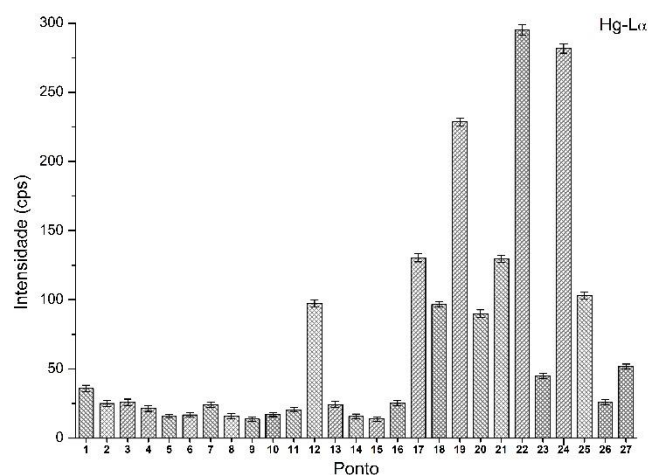
Fonte: o próprio autor

Figura F9 – Gráfico de barras das intensidades da linha $L\alpha$ do elemento Ba



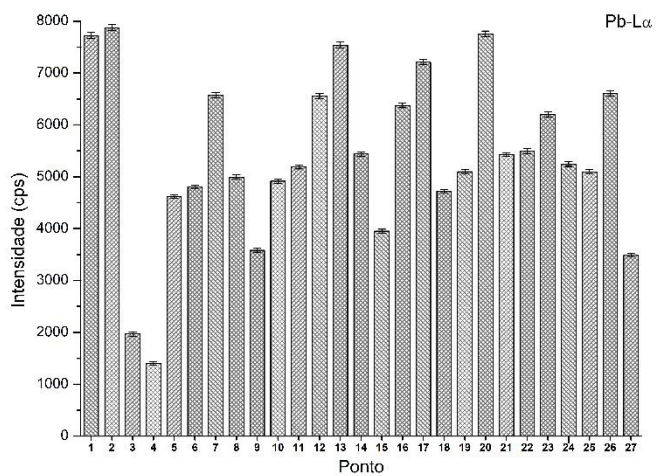
Fonte: o próprio autor

Figura F10 – Gráfico de barras das intensidades da linha $L\alpha$ do elemento Hg



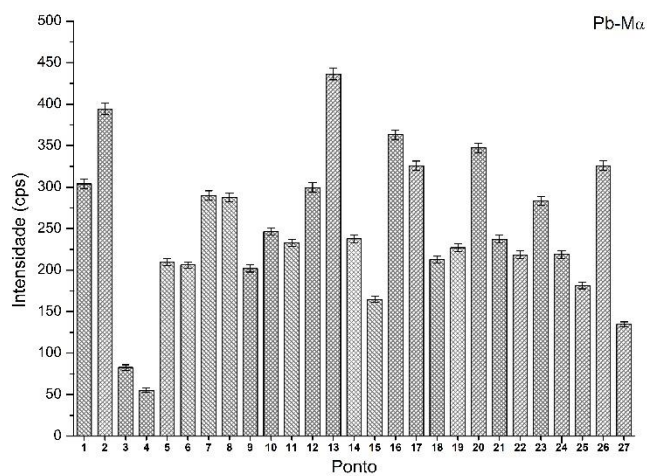
Fonte: o próprio autor

Figura F11 – Gráfico de barras das intensidades da linha $L\alpha$ do elemento Pb



Fonte: o próprio autor

Figura F12 – Gráfico de barras das intensidades da linha $M\alpha$ do elemento Pb

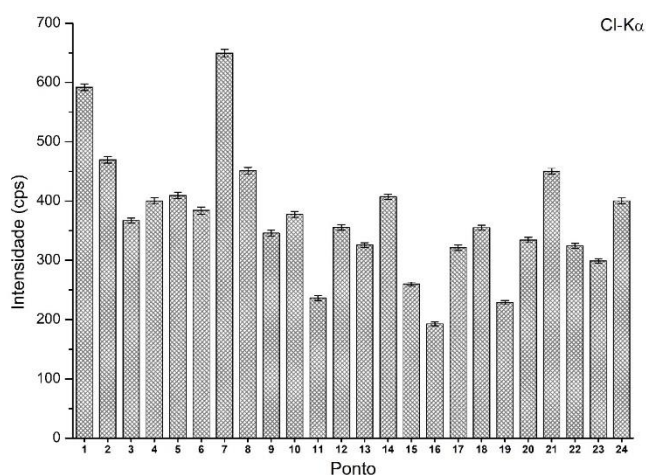


Fonte: o próprio autor

APÊNDICE G – Gráficos de barras elementares para a pintura “Natureza-Morta com Prato, Vaso e Flores, autor desconhecido, anteriormente atribuído a Vincent van Gogh

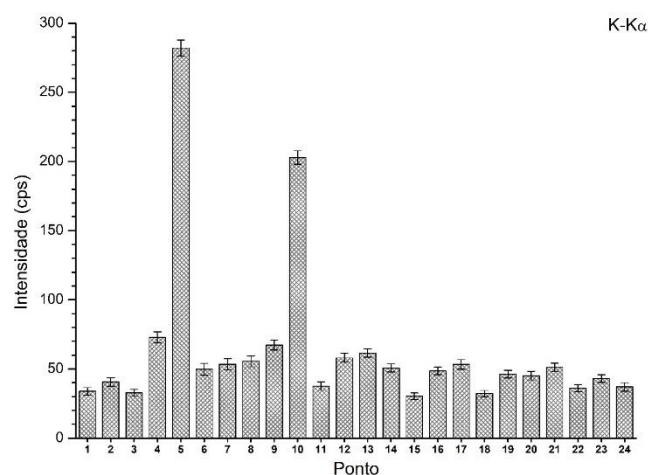
As figuras a seguir apresentam os gráficos de barras elementares obtidos durante o estudo da pintura “Natureza-Morta com Prato, Vaso e Flores, autor desconhecido, anteriormente atribuído a Vincent van Gogh. As barras de erro apresentadas nos gráficos de barras referem-se ao desvio propagado no cálculo da intensidade, a partir dos resultados fornecidos pelo software PyMca.

Figura G1 – Gráfico de barras das intensidades da linha $K\alpha$ do elemento Cl



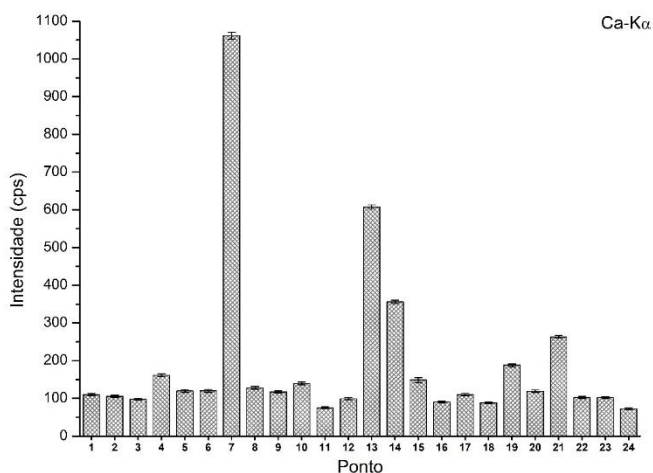
Fonte: o próprio autor

Figura G2 – Gráfico de barras das intensidades da linha $K\alpha$ do elemento K



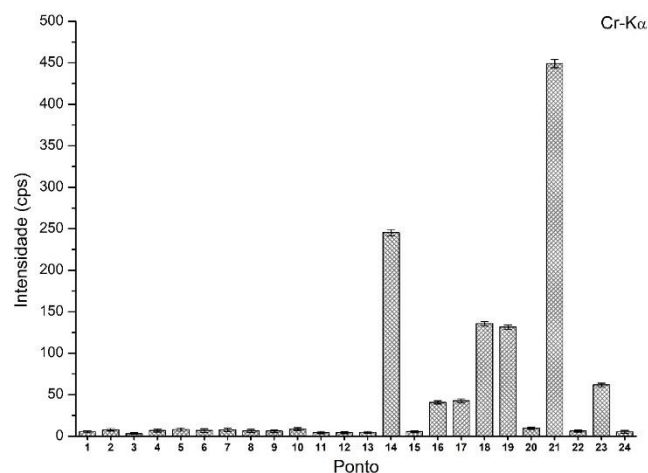
Fonte: o próprio autor

Figura G3 – Gráfico de barras das intensidades da linha $K\alpha$ do elemento Ca



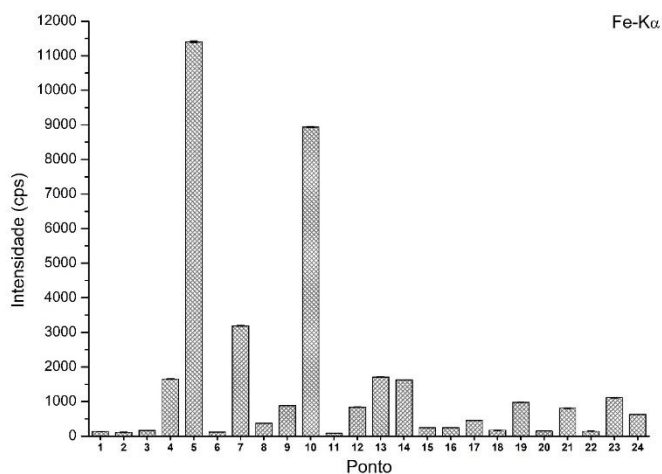
Fonte: o próprio autor

Figura G4 – Gráfico de barras das intensidades da linha $K\alpha$ do elemento Cr



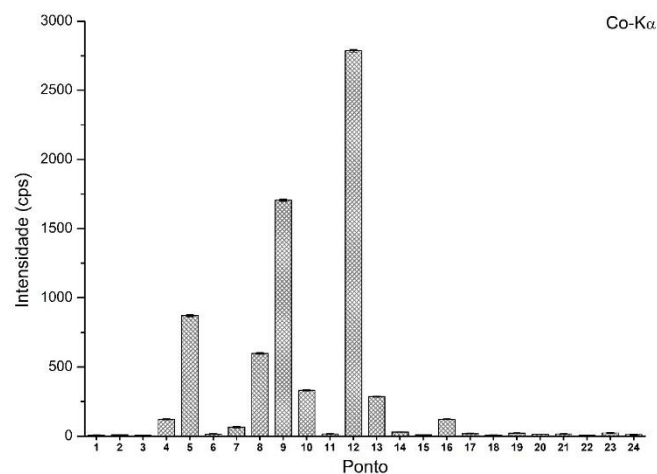
Fonte: o próprio autor

Figura G5 – Gráfico de barras das intensidades da linha $K\alpha$ do elemento Fe



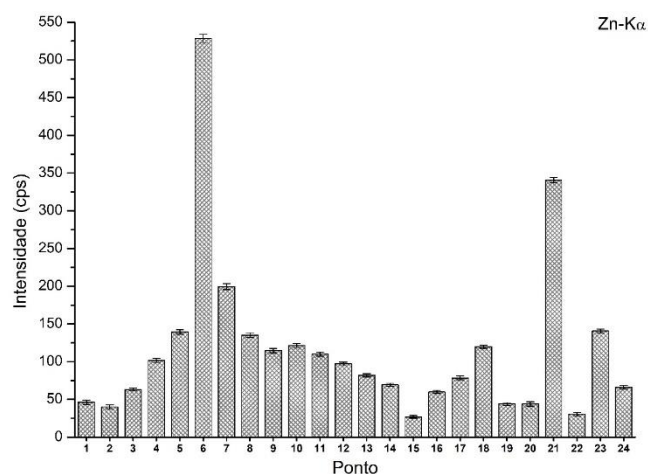
Fonte: o próprio autor

Figura G6 – Gráfico de barras das intensidades da linha $K\alpha$ do elemento Co



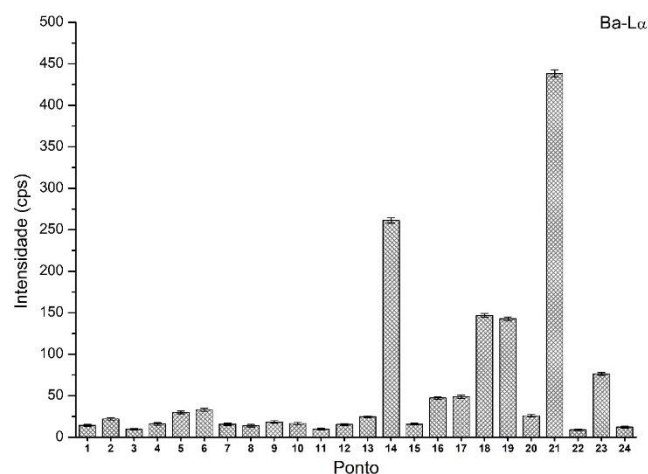
Fonte: o próprio autor

Figura G7 – Gráfico de barras das intensidades da linha $K\alpha$ do elemento Zn



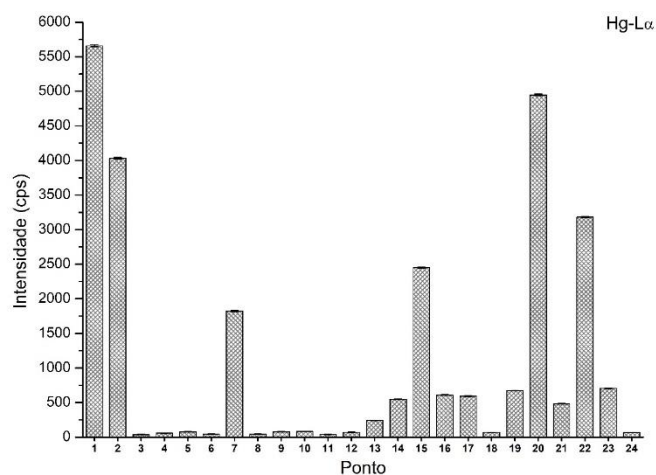
Fonte: o próprio autor

Figura G8 – Gráfico de barras das intensidades da linha $L\alpha$ do elemento Ba



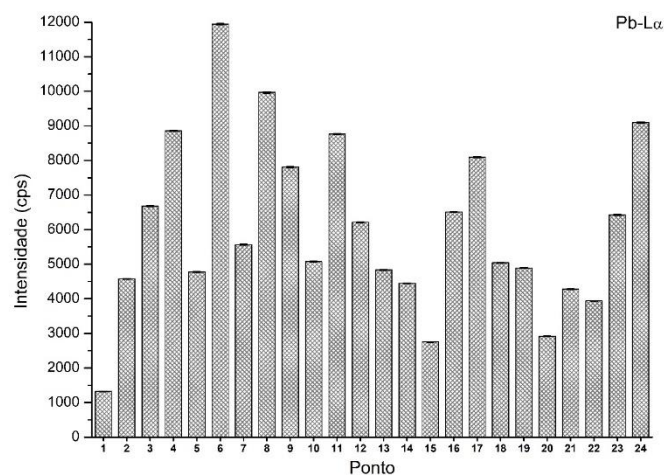
Fonte: o próprio autor

Figura G9 – Gráfico de barras das intensidades da linha $L\alpha$ do elemento Hg



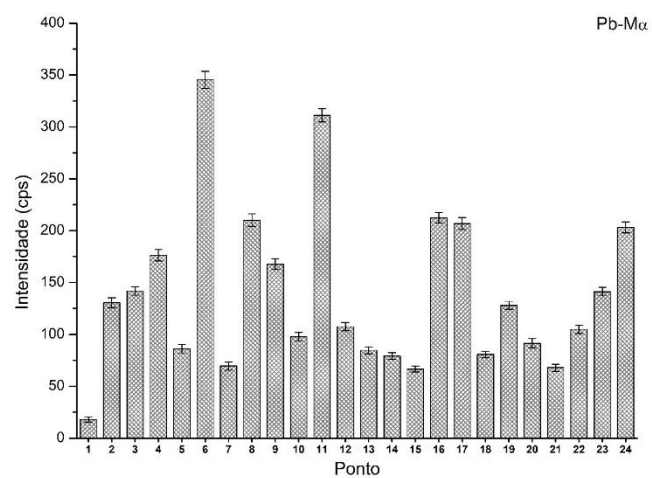
Fonte: o próprio autor

Figura G10 – Gráfico de barras das intensidades da linha $L\alpha$ do elemento Pb



Fonte: o próprio autor

Figura G11 – Gráfico de barras das intensidades da linha $M\alpha$ do elemento Pb



Fonte: o próprio autor