



UNIVERSIDADE
ESTADUAL de LONDRINA

LETÍCIA MARTINS BIRELO

**APLICAÇÃO DE TÉCNICAS ESPECTROSCÓPICAS E DE
IMAGEAMENTO PARA A CARACTERIZAÇÃO DE TRÊS
OBRAS DE THOMAS GAINSBOROUGH**

Londrina
2024

LETÍCIA MARTINS BIRELO

**APLICAÇÃO DE TÉCNICAS ESPECTROSCÓPICAS E DE
IMAGEAMENTO PARA A CARACTERIZAÇÃO DE TRÊS
OBRAS DE THOMAS GAINSBOROUGH**

Dissertação de Pós-Graduação em Física da
Universidade Estadual de Londrina, como
requisito parcial à obtenção do título de Mestre.

Orientador: Prof. Dr. Carlos Roberto Appoloni
Co-orientador: Prof. Dr. Rafael Molari

Londrina
2024

LETÍCIA MARTINS BIRELO

**APLICAÇÃO DE TÉCNICAS ESPECTROSCÓPICAS E DE
IMAGEAMENTO PARA A CARACTERIZAÇÃO DE TRÊS
OBRAS DE THOMAS GAINSBOROUGH**

Dissertação de Pós-Graduação em Física da
Universidade Estadual de Londrina, como requisito
parcial à obtenção do título de Mestre.

BANCA EXAMINADORA

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

Profa. Dra. Márcia de Almeida Rizzutto
Universidade de São Paulo - USP

Prof. Dr. Eduardo Inocente Jussiani
Universidade Estadual de Londrina - UEL

Londrina, 30 de Julho de 2024 .

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, agradeço a Deus por sempre guiar meus passos e ser minha bússola em todos os momentos da minha vida.

Aos meus familiares, especialmente à minha mãe, Leida Martins Tavares, e à minha avó (in memoriam), Tereza Gomes Tavares, por todo amor, carinho, apoio e encorajamento. Todas as minhas conquistas são fruto dessas mulheres guerreiras, que dedicaram suas vidas à minha criação e para que eu me tornasse a pessoa que sou hoje.

Agradeço ao meu namorado, Lucas Ramanauskas Tavares, por todo amor, carinho, incentivo e por acreditar em mim, mesmo nas vezes em que eu mesma não acreditava. Com sua paciência e apoio incondicional, ele sempre me encoraja a ser a minha melhor versão, tanto no âmbito pessoal quanto profissional.

Agradeço ao meu orientador, Prof. Dr. Carlos Roberto Appoloni, e ao meu coorientador, Prof. Dr. Rafael Molari, por toda a paciência, por compartilharem seus conhecimentos e por me incentivarem em cada passo deste trabalho. Sem dúvida, são modelos de pesquisadores e orientadores que levarei como referência ao longo da minha vida.

Sou extremamente grata pelos amigos que fiz durante o Mestrado e que levarei para a vida toda: Aline Mariani, Anna Carolinne Bráz, Cheila Sumenssi, João Marcos Fávaro Lopes, José Vinicius Ribeiro e Mateus Gruener Lima. E um agradecimento especial àquela que me acompanha desde a graduação, Ana Paula Rodrigues dos Santos. Amigos são como irmãos de alma, e, por mais que isso seja um clichê, é exatamente assim que me sinto em relação a cada um deles.

Um agradecimento especial à Prof^a. Dr^a. Márcia de Almeida Rizzutto e à Elizabeth Kajiya, que nos ajudaram nas medidas das pinturas durante a semana em que estivemos no MASP. Em especial, agradeço à Beth, que sempre esteve pronta para me ajudar sem hesitar, e cuja amizade quero levar para sempre.

Ao Museu de Arte de São Paulo Assis Chateaubriand, pela colaboração científica e por permitir o estudo das pinturas discutidas neste trabalho. Agradeço à equipe de acervo, conservação e restauro, especialmente à Aline Assumpção e à Camila Zanon Paglione.

Ao Laboratório de Arqueologia e Ciências Aplicadas ao Patrimônio Cultural, do Instituto

de Física da USP, por ter disponibilizado os equipamentos de espectroscopia Raman, Espectroscopia de Reflectância por Fibra Óptica (FORS) e a placa digitalizadora para realizar as radiografias.

Assim como ao MASP agradeço por disponibilizar o tubo de raios X para a realização da radiografias.

Aos membros da banca avaliadora, Prof^ª. Dr^ª. Márcia de Almeida Rizzutto e Prof. Dr. Eduardo Inocente Jussiani, por aceitarem avaliar meu trabalho e contribuir para seu enriquecimento.

À CAPES (Conselho de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior) e à Fundação Araucária, pelas bolsas concedidas. Agradeço também ao Programa de Pós-Graduação em Física da UEL pelo financiamento essencial para a realização desta pesquisa.

Por fim, agradeço a todas as pessoas que, de alguma forma, passaram pela minha vida pessoal e acadêmica, e contribuíram para a realização deste trabalho.

*“Nada na vida deve ser temido, apenas
compreendido. É preciso compreender mais para
temer menos.”*

Marie Curie.

BIRELO, Letícia Martins. **APLICAÇÃO DE TÉCNICAS ESPECTROSCÓPICAS E DE IMAGEAMENTO PARA A CARACTERIZAÇÃO DE TRÊS OBRAS DE THOMAS GAINSBOROUGH**. 2024. Dissertação de Mestrado em Física – Departamento de Física, Universidade Estadual de Londrina, Londrina/PR.

RESUMO

Este estudo visou a caracterização de materiais em três obras de arte do pintor inglês Thomas Gainsborough, *Drinkstone Park* (1747), *Arabella Bolton* (1770) e *Francis Rawdon* (1783-1784), um tópico crucial para a documentação dessas pinturas históricas. O principal objetivo da pesquisa foi identificar e analisar a composição dos materiais utilizados nessas pinturas. Para alcançar esse objetivo, técnicas de espectroscopia Raman e fluorescência de raios X portátil (pXRF), imageamento (visível com e sem o Color Checker, UV, IRR, radiografia e fotomicrografia) e colorimetria foram aplicadas, permitindo obter dados sobre a os pigmentos e materiais presentes e sem danificar as obras. Os resultados indicam uma predominância de pigmentos originais utilizados pelo artista como: Carbonato e/ou Sulfato de Cálcio, Branco de Chumbo, Negro de Osso e/ou Preto de Marfim, Ocre Amarelo, Amarelo de Nápoles, Azul da Prússia, Vermilion, Ocre Vermelho, Terra Verde, Alizarina e White Vitriol. Essas técnicas também possibilitaram a identificação, em algumas regiões das pinturas, de materiais utilizados a partir do século XIX como: Branco de Zinco, Branco de Titânio, Amarelo de Cromo, Azul de Cobalto e Viridian, revelando intervenções de restauro posteriores. Concluímos que a combinação dessas técnicas analíticas é eficaz para a caracterização dos materiais e documentação das obras de forma não destrutiva, contribuindo assim para a preservação, futuras intervenções e o estudo de obras de Thomas Gainsborough.

Palavras-chave: caracterização de materiais, Thomas Gainsborough, análises não destrutivas, análises espectroscópicas, imageamento.

BIRELO, Letícia Martins. **APPLICATION OF SPECTROSCOPIC AND IMAGING TECHNIQUES TO CHARACTERIZE OF THREE THOMAS GAINSBOROUGH'S ARTWORKS**. 2024. Dissertation of Master's Degree in Physics – Physics Department, Universidade Estadual de Londrina, Londrina/PR.

ABSTRACT

This study aimed at characterizing the materials in three artworks by the English painter Thomas Gainsborough: *Drinkstone Park* (1747), *Arabella Bolton* (1770), and *Francis Rawdon* (1783-1784), a crucial topic for the documentation of these historical paintings. The primary objective of the research was to identify and analyze the composition of the materials used in these paintings. To achieve this goal, Raman spectroscopy, portable X-ray fluorescence (pXRF), imaging (visible with and without the Color Checker, UV, IRR, radiography, and photomicrography), and colorimetry techniques were applied, enabling the acquisition of data on the pigments and materials present without damaging the artworks. The results indicate a predominance of original pigments used by the artist, such as Calcium Carbonate and/or Sulfate, Lead White, Bone Black and/or Ivory Black, Yellow Ochre, Naples Yellow, Prussian Blue, Vermilion, Red Ochre, Green Earth, Alizarin, and White Vitriol. These techniques also facilitated the identification of materials, in some regions of the paintings, used from the 19th century onwards, including Zinc White, Titanium White, Chrome Yellow, Cobalt Blue, and Viridian, revealing later restoration interventions. We conclude that the combination of these analytical techniques is effective for the non-destructive characterization and documentation of materials in artworks, thus contributing to the preservation, future interventions, and study of Thomas Gainsborough's works.

Keywords: materials characterization, Thomas Gainsborough, non-destructive analyses, spectroscopic analysis, imaging.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Representação ilustrativa do efeito fotoelétrico.	27
Figura 2 - Representação ilustrativa do espalhamento Rayleigh.....	27
Figura 3 - Representação ilustrativa do espalhamento Thomson.	28
Figura 4 - Representação ilustrativa do espalhamento Compton.	29
Figura 5 - Representação ilustrativa da emissão de raios X característicos.	31
Figura 6 - Diagrama de níveis de energia e mais importantes transições de raios X possíveis.	32
Figura 7 - Esquema simplificado da análise por XRF.	32
Figura 8 - Diagrama representativo dos espalhamentos anti-Stokes, Rayleigh e Stokes.	38
Figura 9 - Arranjo experimental para os imageamentos com luz visível.....	39
Figura 10 - Arranjo experimental para os imageamentos com luz rasante.	40
Figura 11 - Arranjo experimental para os imageamentos por fluorescência visível com luz ultravioleta.....	41
Figura 12 - Arranjo experimental para os imageamentos com reflectografia no infravermelho.	42
Figura 13 - Arranjo experimental para as radiografias das pinturas.....	43
Figura 14 - Capacidade receptiva das células da retina humana.	44
Figura 15 - Espectro eletromagnético entre 370 nm e 750 nm.....	44
Figura 16 - Ilustração de um feixe de luz penetrando nas camadas de pigmentos e as possibilidades de absorção, espalhamento e reflexão da luz neste material.	45
Figura 17 - Representação do espaço de cor para um tipo de dispositivo gerador de luz.	45
Figura 18 - Espaço de cores CIE 1976 ($L^*a^*b^*$).	46
Figura 19 - ComDim para o caso de dois blocos de variáveis X1 e X2.	51
Figura 20 - Obra Drinkstone Park de Thomas Gainsborough (1747, óleo sobre tela, 145x155 cm) do acervo do Museu de Arte de São Paulo.....	53
Figura 21 - Obra Arabella Bolton de Thomas Gainsborough (1770, óleo sobre tela, 77x64 cm) do acervo do Museu de Arte de São Paulo.....	54
Figura 22 - Obra Francis Rawdon de Thomas Gainsborough (1783-1784, óleo sobre tela, 230x150 cm) do acervo do Museu de Arte de São Paulo.	55
Figura 23 - Cartela de cores ColorChecker.....	59
Figura 24 - (a) Equipamento Tracer 5i da Bruker para as medidas de XRF. (b) Medida com o sistema de XRF portátil em um ponto amarelo na obra Francis Rawdon pintada por Thomas Gainsborough entre os anos de 1783-1784. Acervo do MASP.....	61
Figura 25 - Espectro gerado a partir das análises com pXRF, juntamente com o software de análise Artax.....	61
Figura 26 - (a) Equipamento Raman utilizado com as duas saídas de laser. (b) Medida com o laser 785nm em um dos pontos vermelhos escolhidos na obra “Francis Rawdon” pintada por Thomas Gainsborough entre os anos de 1783-1784. Acervo do MASP.	63
Figura 27 - Espectro bruto do ponto P24, obtido da obra Francis Rawdon, em que (a) não foi considerada a baseline. (b) foi considerada a baseline (CB), gerados à partir das análises com espectroscopia Raman, juntamente com a linguagem Python na versão 3.12.2.	63
Figura 28 - (a) Colorímetro Nix Spectro 2. (b) Medida apresentada pelo aplicativo Nix Toolkit.....	65
Figura 29 - (a) Sistema de medida FORS. (b) Medida do White no ColorChecker com o sistema FORS.	66

Figura 30 - Microscópio digital utilizado para as fotomicrografias.	67
Figura 31 - (a) Verso da obra. (b) Geometria entre urdume e trama no tecido utilizado para o reentelamento da obra Drinkstone Park.	68
Figura 32 - (a) Craquelados da argila perto do lago. (b) Craquelados do primeiro tronco à esquerda. Ambos pertencentes à obra Drinkstone Park, em uma região com duas cores.....	69
Figura 33 – Imageamento no visível (a)sem o ColorChecker e (b) com o ColorChecker na obra Drinkstone Park.	70
Figura 34 - Fotografia com luz UV da obra Drinkstone Park (1747) de Thomas Gainsborough.....	70
Figura 35 - Marca do chassi no craquelado do verniz (a) lado superior esquerdo e na (b) região central da obra Drinkstone Park (1747).....	71
Figura 36 - (a) Direção das pinceladas do verniz evidenciadas. (b) Manchas escuras no verniz presente na obra Drinkstone Park, de Thomas Gainsborough (1747).	72
Figura 37 - Reflectografia no IR da obra Drinkstone Park (1747) de Thomas Gainsborough.	73
Figura 38 - (a) Silhueta de um camponês montado em um animal por IRR. (b) Fotografia no visível do camponês montado em um animal.....	74
Figura 39 - Radiografia da obra Drinkstone Park (1747) de Thomas Gainsborough.....	75
Figura 40 - (a) Craquelados e diferença na espessura da tinta. (b) Regiões de perda. (c) Protuberância na meia do camponês deitado.....	76
Figura 41 - Espectro pXRF do ponto P47 (céu azul) na obra Drinkstone Park, feita por Thomas Gainsborough em 1747. Acervo do MASP.	77
Figura 42 - Dispersão dos pontos medidos por pXRF (em azul) e os pontos medidos tanto com pXRF quanto com Raman (em laranja) na obra Drinkstone Park, de Thomas Gainsborough (1747). Acervo do MASP.....	77
Figura 43 - Espectros dos pontos brancos, P7 (verde), P10 (azul), P15 (bege), P23 (verde claro), P38 (cinza claro), P46 (verde escuro), P48 (amarelo), e acinzentados, P1 (vermelho), P9 (magenta), P13 (azul escuro), P14 (vermelho escuro), P16 (roxo), P21 (azul claro) e P24 (cinza escuro), medidos por pXRF, (a) inteiros e (b) ampliados mostrando os picos com menor intensidade.	79
Figura 44 - Espectros Raman (a) somente dos pontos P10, P15 e P46 medidos na obra Drinkstone Park de Thomas Gainsborough (MASP), e (b) dos pontos junto com o Branco de Chumbo (CHSOS).	80
Figura 45 - Espectros (a) inteiros e (b) ampliados de pXRF das regiões marrons, P2 (vermelho), P3 (verde), P4 (magenta), P5 (azul), P6 (azul escuro), P8 (vermelho escuro), P11 (bege), P12 (roxo), P22 (azul claro), P28 (verde claro), P30 (cinza escuro), P31 (cinza claro), P37 (amarelo), P44 (preto), P45 (vermelho), e avermelhada, P35 (verde escuro), na obra Drinkstone Park, de Thomas Gainsborough (1747).	81
Figura 46 - Espectros Raman dos pontos marrons e do ponto avermelhado na obra Drinkstone Park.	82
Figura 47 - Espectro de pXRF da (a) inteiro e (b) ampliado dos pontos amarelos, P17 (vermelho), P25 (verde), P29 (magenta) e P33 (azul), medidos na obra Drinkstone Park.	83
Figura 48 - Espectros Raman dos pontos amarelos medidos na obra Drinkstone Park de Thomas Gainsborough.	83
Figura 49 - Espectros de pXRF das regiões azuis, P26 (vermelho), P27 (verde), P36 (magenta), P47 (azul), com (a) sendo espectro inteiro e (b) ampliando os picos com menor intensidade.	84
Figura 50 - Espectros Raman dos pontos azuis na obra Drinkstone Park.....	85
Figura 51 - Espectros de pXRF das regiões verdes, P18 (vermelho), P39 (verde), P40	

(magenta), P41 (azul), P42 (azul escuro) e P43 (vermelho escuro), com (a) sendo espectro inteiro e (b) ampliando os picos com menor intensidade.....	85
Figura 52 - Espectros Raman dos pontos verdes na obra Drinkstone Park.	86
Figura 53 - Espectros de pXRF dos pontos pretos, P19 (vermelho), P20 (verde), P32 (magenta) e P34 (azul), analisados na obra Drinkstone Park.	87
Figura 54 - Espectros Raman dos pontos P19 e P32, região mais escuras na obra Drinkstone Park.	87
Figura 55 - Gráficos de barra do (a) Co, (b) Cu e (c) Ti.	88
Figura 56 - Plot de PC1xPC2 dos pontos medidos por pXRF na obra Drinkstone Park.	89
Figura 57 - (a) Verso da obra. (b) Geometria entre urdume e trama no tecido utilizado para o reentelamento da obra Arabella Bolton obtido com o fotomicroscópio.	93
Figura 58 - (a) Craquelado no fundo marrom na região superior esquerda. (b) Craquelado no olho esquerdo de Arabella.	94
Figura 59 - Obra Arabella Bolton (1770): (a) sem o ColorChecker; (b) com o ColorChecker.	95
Figura 60 - Assinatura de identificação encontrada na parte traseira da pintura Arabella Bolton.	95
Figura 61 - Fotografia com luz UV da obra Arabella Bolton (1770) de Thomas Gainsborough.....	96
Figura 62 - (a) Tecelagem da tela acentuada com dobras nos cantos da imagem. (b) Craquelados na face de Arabella Bolton, de Thomas Gainsborough (1770).	97
Figura 63 - Imagem de reflectografia de IR da obra Arabella Bolton (1770).	97
Figura 64 - Radiografia da obra Arabella Bolton (1770).	98
Figura 65 - Fotomicrografias dos craquelados dos olhos de Arabella Bolton.	99
Figura 66 - Fotomicrografias de regiões de perda na obra Arabella Bolton.	99
Figura 67 - Fotomicrografias de regiões de protuberância na obra Arabella Bolton.	100
Figura 68 - Espectro pXRF do ponto P1 (fundo marrom) na obra Arabella Bolton, feita por Thomas Gainsborough em 1770. Acervo do MASP.	101
Figura 69 - Dispersão dos pontos medidos por pXRF (em azul) e pontos medidos por pXRF e espectroscopia Raman (em laranja) na obra Arabella Bolton, de Thomas Gainsborough (1770). Acervo do MASP.....	101
Figura 70 - Espectros (a) inteiros e (b) ampliados mostrando os picos com menor intensidade dos pontos brancos, P18 (magenta), P19 (azul), P23 (azul escuro), P24 (vermelho escuro), P26 (bege), P31 (roxo) e P33 (azul claro), e acinzentados, P3 (vermelho), P4 (verde), P40 (verde claro) e P41 (cinza escuro), na obra Arabella Bolton.	102
Figura 71 - Gráfico de barras da linha Zn-K medida por pXRF na obra Arabella Bolton ...	103
Figura 72 - Espectros Raman dos pontos brancos e acinzentados medidos na obra Arabella Bolton juntamente com (a) Branco de Chumbo (CHSOS) e (b) Vermilion (CHSOS).	104
Figura 73 - Espectros de pXRF (a) inteiros e (b) ampliado dos pontos marrons, P1 (vermelho), P7 (verde), P13 (magenta), P14 (azul), P15 (azul escuro), P37 (vermelho escuro) e P38 (bege), medidos por pXRF na obra Arabella Bolton.	105
Figura 74 - Espectro Raman dos pontos marrons medidos na obra Arabella Bolton.....	105
Figura 75 - Espectros pXRF dos pontos de carnação, P5 (vermelho), P6 (verde), P8 (magenta), P9 (azul), P10 (azul escuro), P11 (vermelho escuro), P12 (bege), P20 (roxo), P21 (azul claro), P22 (verde claro), P39 (cinza escuro), P42 (cinza claro) e P47 (verde escuro), na obra Arabella Bolton.	106
Figura 76 - Gráfico de barras do Ti-K juntamente com as regiões de restauro identificadas com o imageamento UV.....	107
Figura 77 - Gráfico de barras da linha Hg-L dos pontos medidos na obra Arabella Bolton de	

Thomas Gainsborough (MASP).	108
Figura 78 - Espectros Raman dos pontos de carnação, medidos na obra Arabella Bolton de Thomas Gainsborough (MASP).	108
Figura 79 – Espectros (a) inteiros e (b) ampliados medidos por pXRF nas regiões esverdeadas, P16 (vermelho), P17 (verde), P27 (magenta), P28 (azul), P29 (azul escuro), P30 (vermelho escuro), P32 (bege), P34 (roxo), P35 (azul claro), P43 (verde claro), P44 (cinza escuro), P45 (cinza claro) e P46 (verde escuro), na obra Arabella Bolton.	109
Figura 80 – Espectros das regiões esverdeadas medidos por espectroscopia Raman na obra Arabella Bolton.....	109
Figura 81 - Gráficos de barras das linhas K α do (a) Cr e do (b) Co.....	110
Figura 82 - Espectro Raman do ponto P2 na pena preta.	111
Figura 83 - Plot de PC1xPC2 dos pontos medidos por pXRF na obra Arabella Bolton.	113
Figura 84 - (a) Craquelado no tronco da árvore (P35). (b) Craquelado dentro do casaco vermelho (P43).	117
Figura 85 – Imageamento com luz visível da obra Francis Rawdon (1783-1784) de Thomas Gainsborough.....	117
Figura 86 - Fotografia com luz UV da obra Francis Rawdon (1783-1784) de Thomas Gainsborough.....	118
Figura 87 - Reflectografia no IR da obra Francis Rawdon (1783-1784).....	119
Figura 89 - Fotomicrografias dos craquelados identificados na obra Francis Rawdon.	120
Figura 90 - Fotomicrografias de regiões de protuberância na obra Francis Rawdon.	121
Figura 91 - Dispersão dos pontos medidos por pXRF (em azul) e pontos medidos por pXRF e espectroscopia Raman (em amarelo e roxo) na obra Francis Rawdon, de Thomas Gainsborough (1783-1784). Acervo do MASP.....	122
Figura 92 – Espectros de pXRF obtidos nas regiões brancas, P16 (azul), P17 (azul escuro), P30 (vermelho escuro), P40 (bege), P41 (roxo), P42 (azul claro) e P51 (verde claro), e acinzentadas, P7 (vermelho), P8 (verde), P9 (magenta), P52 (cinza escuro) e P53 (cinza claro), na obra Francis Rawdon.	123
Figura 93 - Espectros Raman de (a) pontos brancos com o espectro do Branco de Chumbo (CHSOS) e (b) pontos acinzentados na obra Francis Rawdon.	123
Figura 94 - Espectro de pXRF das regiões amarelas, P19 (vermelho), P20 (verde), P21 (magenta), P22 (azul) e P23 (azul escuro), da obra Francis Rawdon.	124
Figura 95 - Espectros Raman dos pontos amarelados na obra Francis Rawdon.	125
Figura 96 - Espectros das regiões de carnação, P10 (vermelho), P11 (verde), P12 (magenta), P13 (azul), P14 (azul escuro), P38 (vermelho escuro) e P39 (bege), na obra Francis Rawdon medidos por (a) pXRF e (b) espectroscopia Raman juntamente com Branco de Chumbo (CHSOS).	125
Figura 97 - Espectros de pXRF das regiões (a) marrons, P1 (vermelho), P4 (verde), P5 (magenta), P31 (azul claro), P32 (verde claro), P33 (cinza escuro), P33 (cinza claro), P35 (verde escuro), P36 (amarelo), P44 (vermelho), P47 (verde), P48 (magenta), P49 (azul), P50 (azul escuro), P54 (vermelho escuro) e P55 (bege), e (b) vermelhas, P24 (azul), P25 (azul escuro), P26 (vermelho escuro), P27 (bege), P28 (roxo) e P43 (preto) na obra Francis Rawdon.....	126
Figura 98 - Espectros Raman das regiões (a) marrons e (b) vermelhas juntamente com o Vermilion (CHSOS).....	127
Figura 99 - Espectros das regiões pretas, P15 (vermelho), P18 (verde) e P37 (magenta), medidas por (a) pXRF e (b) espectroscopia Raman na obra Francis Rawdon.	128
Figura 100 - Espectros das regiões esverdeadas, P2 (vermelha), P3 (verde), P6 (magenta), P29 (azul), P45 (azul escuro) e P46 (vermelho escuro), medidos com (a) pXRF e (b)	

espectroscopia Raman na obra Francis Rawdon.	129
Figura 101 - Gráficos de barras dos elementos considerados contaminantes identificados na obra Francis Rawdon.	130
Figura 102 - Plot das duas primeiras PC's dos pontos medidos com pXRF na obra Francis Rawdon.....	132

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Medidas colorimétricas na obra Drinkstone Park (1747) de Thomas Gainsborough.	90
Tabela 2 -Materiais identificados por Raman na obra Drinkstone Park (1747) de Thomas Gainsborough.....	91
Tabela 3 – Integração dos resultados obtidos com as análises feitas na obra Drinkstone Park (1747), de Thomas Gainsborough, pertencente ao acervo do MASP.....	92
Tabela 4 - Medidas colorimétricas na obra Arabella Bolton (1770) de Thomas Gainsborough.	113
Tabela 5 - Materiais identificados por Raman na obra Arabella Bolton (1770) de Thomas Gainsborough.....	114
Tabela 6 – Integração dos resultados obtidos a partir das análises feitas na obra Arabella Bolton (1770) de Thomas Gainsborough, pertencente ao acervo do MASP.	115
Tabela 7 - Medidas colorimétricas na obra Francis Rawdon (1783-1784) de Thomas Gainsborough.....	133
Tabela 8 - Materiais identificados por Raman na obra Francis Rawdon (1783-1784) de Thomas Gainsborough.	134
Tabela 9 – Integração dos resultados obtidos a partir das análises feitas na obra Francis Rawdon (1783-1784) de Thomas Gainsborough, pertencente ao acervo do MASP.....	134

Sumário

1 INTRODUÇÃO	17
1.1 CARACTERIZAÇÃO DE MATERIAIS EM PINTURAS	17
1.2 OS OBJETIVOS	19
1.3 O ARTISTA	19
1.3.1 Caracterização de obras atribuídas a Thomas Gainsborough	20
1.4 CONTRIBUIÇÃO INTERDISCIPLINAR	21
2 REVISÃO DA LITERATURA	22
3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	24
3.1 METODOLOGIAS DE ANÁLISE	24
3.1.1 Interação da Radiação com a Matéria	24
3.1.2 Fluorescência de Raios X	30
3.1.3 Espectroscopia Raman	35
3.1.4 Imageamentos	38
3.1.5 Colorimetria	43
3.1.6 Fotomicrografia	46
3.2 ANÁLISES ESTATÍSTICAS MULTIVARIADAS	47
3.2.1 Análise por Componentes Principais (PCA)	47
3.2.2 Análise por Dimensões Comuns (ComDim)	49
4 MATERIAIS E MÉTODOS	52
4.1 AS PINTURAS	52
4.1.1 <i>Drinkstone Park</i>	52
4.1.2 <i>Arabella Bolton</i>	53
4.1.3 Francis Rawdon	55
4.2 PIGMENTO E TINTA	56
4.3 TELA	56
4.4 CRAQUELADOS	57

4.5	IMAGEAMENTOS	58
4.5.1	Luz Visível com e sem o Color Checker	58
4.5.2	Luz Rasante	59
4.5.3	Luz Ultravioleta	59
4.5.4	Reflectografia no Infravermelho.....	59
4.5.5	Radiografia Digitalizada.....	60
4.6	FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X PORTÁTIL – PXRF	60
4.7	ESPECTROSCOPIA RAMAN	62
4.8	COLORÍMETRO COMERCIAL E O SISTEMA <i>FORS</i>	64
4.9	FOTOMICROGRAFIAS	66
5	RESULTADOS E DISCUSSÕES	68
5.1	DRINKSTONE PARK	68
5.1.1	Tela	68
5.1.2	Craquelados	68
5.1.3	Imageamentos	69
5.1.4	Análises espectroscópicas	76
5.1.5	Análises multivariadas	89
5.1.6	Colorimetria.....	90
5.1.7	Integração dos Resultados das Várias Metodologias.....	90
5.2	ARABELLA BOLTON	93
5.2.1	Tela	93
5.2.2	Craquelados	94
5.2.3	Imageamentos	94
5.2.4	Microfotografias.....	98
5.2.5	Análises espectroscópicas.....	100
5.2.6	Análises multivariadas	112
5.2.7	Colorimetria.....	113
5.2.8	Integração dos Resultados das Várias Metodologias.....	114
5.3	FRANCIS RAWDON	116
5.3.1	Imageamentos	116
5.3.1.2	Craquelados	116
5.3.1.6	Fotomicrografias	120
5.3.2	Análises Espectroscópicas	121
5.3.3	Análises multivariadas	131
5.3.4	Colorimetria.....	132

5.3.5 Integração dos Resultados das Várias Metodologias.....	133
--	-----

6 CONCLUSÕES	136
---------------------------	------------

7 REFERÊNCIAS	138
----------------------------	------------

APÊNDICES	150
------------------------	------------

APÊNDICE A – Comparação entre os valores no sistema de cores CIEL*a*b* da cartela de cores ColorChecker com os valores obtidos pelo colorímetro comercial e o <i>FORS</i>	150
---	-----

APÊNDICE B – Informações complementares da obra <i>Drinkstone Park</i>	150
--	-----

APÊNDICE C – Informações complementares da obra <i>Arabella Bolton</i>	156
--	-----

APÊNDICE D – Informações complementares da obra <i>Francis Rawdon</i>	161
---	-----

1 INTRODUÇÃO

A evolução das técnicas nucleares-atômico-moleculares nas análises e caracterização de materiais/pigmentos presentes em objetos do patrimônio cultural, desde objetos cerâmicos até obras de arte, determinou o surgimento de um novo ramo na pesquisa desse tipo de patrimônio, que hoje é conhecido como *arqueometria*. A arqueometria consiste na interdisciplinaridade entre físicos, químicos, arqueólogos, historiadores, conservadores, restauradores entre outras áreas do conhecimento. Com esse grupo de pesquisadores, a arqueometria se consolidou como uma ciência respeitável e confiável para responder questões e enriquecer o conhecimento de objetos produzidos por diferentes sociedades em diferentes períodos históricos (SCIUTI, S.; SUBER, G., 1991; LEUTENEGGER *et al.*, 2000).

As metodologias mais fundamentais para esses tipos de estudos são aquelas conhecidas como não destrutivas, em que não há necessidade de coleta de amostras, fazendo com que esses objetos não sofram nenhum tipo de dano. Essas técnicas englobam desde o uso de raios X, que constituem o princípio básico da Fluorescência de Raios X, até regiões do espectro eletromagnético como o ultravioleta e o infravermelho, que são amplamente empregados na análise de obras de arte. Elas fornecem informações valiosas sobre a composição elementar, estado de conservação e o processo criativo do artista (SZÖKEFALVINAGY *et al.*, 2004).

1.1 CARACTERIZAÇÃO DE MATERIAIS EM PINTURAS

Aplicações sistemáticas de métodos técnico-científicos para estudos em bens patrimoniais têm origem na Europa e sua primeira manifestação ocorre por volta do século XVIII. No início do século XIX, o químico Jean-Antoine Chaptal publica estudos sobre os pigmentos de Pompéia e, ao mesmo tempo, Humphry Davy, estuda pigmentos de sítios arqueológicos romanos. Na segunda metade do século XIX, Giovanni Morelli criou um método de autenticação de pinturas denominado análise estatística de composições secundárias. O primeiro laboratório em um museu, com o objetivo de trabalhar em bens culturais, foi instituído em 1888 por Friedrich Rathgen, que inicia pesquisas científicas no Laboratório Químico do Museu Royal de Berlin, propondo contribuir para o entendimento do processo de deterioração dos objetos da coleção. Com o decorrer do tempo, cada vez mais os grandes museus europeus decidem criar seus próprios laboratórios de pesquisa e vários laboratórios de universidades passaram também a direcionar pesquisas sobre objetos artísticos. Além disso, foram criadas

muitas redes nacionais, como o Laboratório de Arqueometria e Ciências Aplicadas ao Patrimônio Cultural do IFUSP (LACAPC), e internacionais, como o *Integrating Platforms for the European Research Infrastructure ON Heritage Science (IPERION HS)*, com o objetivo de melhor usar os conhecimentos existentes nas várias estruturas, para melhorar o potencial humano e técnico e para compartilhar os conhecimentos (LUKICHEVA, 1987).

A aplicação de métodos atômico-nucleares se tornou uma área estabelecida desde os anos 60. No Brasil, entretanto, até o início dos anos 90, empregando métodos da Física, estava implementada apenas a área de datação arqueológica, em especial envolvendo termoluminescência. Em 1992, um dos membros do Laboratório de Física Nuclear Aplicada da Universidade Estadual de Londrina (LFNA/UEL), Professor Doutor Carlos Roberto Appoloni, se envolveu com as aplicações da tomografia na arqueometria (APPOLONI; CESAREO, 1992) e também com a aplicação da metodologia de fluorescência de raios X em bronzes etruscos. Dessa forma, face à potencialidade da área no Brasil, à riqueza de possibilidades de aplicações, assim como o desafio científico e a beleza intrínseca destes trabalhos inter e multidisciplinares envolvendo arte e ciência, o LFNA/UEL introduziu, pioneiramente em 1994, a arqueometria e temas correlatos entre suas linhas prioritárias de pesquisa (APPOLONI; PARREIRA, 2007).

O estudo do patrimônio cultural, que abrange obras de arte, vem sendo realizado pelo Laboratório de Física Nuclear Aplicada (LFNA), pertencente à Universidade Estadual de Londrina (UEL), em parceria com historiadores da arte, restauradores e outros pesquisadores de diversas áreas e instituições. Esses trabalhos têm sido publicados desde 2001 (APPOLONI *et al.*, 2001; APPOLONI, BLONKI, PARREIRA, SOUZA, 2007).

O Grupo de Física Nuclear Aplicada da UEL já realizou vários trabalhos abordando a aplicação de técnicas não destrutivas em pinturas, sendo o primeiro deles uma publicação técnica de 2004, “Fluorescência de Raios X por Dispersão em Energia” (RICHARD *et al.*, 2004), e uma segunda publicação no ano seguinte, em 2005, intitulada “Estudo da Composição Química Elementar dos Pigmentos de uma Pintura Atribuída a Gainborough com um Sistema Portátil de Fluorescência de Raios X (EDXRF)” (PARREIRA *et al.*, 2005).

Quanto às colaborações com o Museu de Arte Assis Chateaubriand de São Paulo (MASP), elas ocorrem desde 2008. Entre essas colaborações, é importante ressaltar os estudos para o restauro de “Hymenaeus Travestido Assistindo a Uma Dança em Honra a Príapo: Estudo Científico” (RAVAUD *et al.*, 2009), “Analysis of the Painting ‘Moema’ by PXRF, TXRF and Raman Spectroscopy” (APPOLONI *et al.*, 2013), “A PXRF AND TXRF Study of the Portrait of a Young Gentleman (1539), by Lucas Cranach The Elder” (MOLARI, APPOLONI, 2019), “Non-Destructive and Portable Analyses Helping the Study and

Conservation of a Saraceni Copper Plate Painting in the São Paulo Museum of Art” (RODRIGUEZ *et al*, 2020), “Non-destructive portable X-ray fluorescence analysis of the Portrait of a Young Man with a Golden Chain (c. 1635) by Rembrandt and/or atelier” (MOLARI, APPOLONI, RODRIGUEZ, 2020), “Pigment analysis in four paintings by Vincent van Gogh by portable X-ray fluorescence (pXRF)” (MOLARI, APPOLONI, 2021) e “A study by portable X-ray fluorescence (pXRF) of the painting ‘Still Life with Vase, Plate and Flowers’ (1886-1888)” (MOLARI, APPOLONI, 2023).

Dentre as diversas obras pertencentes ao acervo do Museu de Arte de São Paulo Assis Chateaubriand, destacam-se três pinturas de Thomas Gainsborough, um dos retratistas mais importantes da Inglaterra do século XVIII. Essas três obras são notáveis por serem as únicas do artista em todo o Hemisfério Sul.

1.2 OS OBJETIVOS

Os objetivos deste trabalho, que associa técnicas de análise não destrutiva, colorimetria e análises de imagens, são caracterizar os materiais presentes nas pinturas a óleo do retratista britânico Thomas Gainsborough (1727-1788), produzidas entre 1747 e 1783-1784 e pertencentes ao acervo do Museu de Arte de São Paulo Assis Chateaubriand (MASP). O trabalho busca analisar e caracterizar os materiais e pigmentos utilizados pelo artista, além de identificar possíveis intervenções pelas quais as pinturas passaram durante todo o período de exposição em museus e galerias até os dias atuais.

1.3 O ARTISTA

Thomas Gainsborough (Sudbury, Suffolk, Inglaterra, 1727 – Londres, Reino Unido, 1788) foi um dos principais mestres e inovadores da escola de pintura de paisagem da Inglaterra e também é considerado um dos mais importantes retratistas de seu século. Desde a infância, demonstrou talento para desenhos e pinturas, retratando os campos e florestas de sua cidade natal, o que deu início à sua paixão pela pintura de paisagens. Aos 13 anos, mudou-se para Londres para aprender com o pintor francês Hubert-François Gravelot (1699-1773).

Após seu casamento em 1746, Gainsborough retornou a Sudbury, mas, devido à falta de clientela, mudou-se com sua família para Ipswich, Suffolk, Inglaterra. No entanto, Gainsborough só começou a ser reconhecido a partir de 1759, quando se mudou para Bath, Somerset, Inglaterra (Gainsborough’s House, DANGELMAIER, 2016; MUSEU DE

ARTE DE SÃO PAULO ASSIS CHATEAUBRIAND, 2008).

Em 1768, tornou-se membro fundador da *Royal Academy*, exibindo suas obras pela primeira vez no ano seguinte. No entanto, em 1773, houve um desentendimento com a Academia devido à forma como suas obras eram penduradas, e ele não voltou a exhibir até 1777. Em 1784, surgiu outra disputa pelo mesmo motivo, e ele nunca mais exibiu na Academia. Em vez disso, realizou uma série de exposições anuais em seu estúdio na Schomberg House. Em 1774, mudou-se novamente para Londres e passou a viver em Schomberg House, Pall Mall, tornando-se um retratista muito famoso, chegando a receber a visita do Rei e da Rainha do Reino Unido da época. No entanto, Gainsborough sempre manteve sua preferência por pinturas de paisagem (RIGGS, 1998).

Thomas Gainsborough foi considerado um dos maiores artistas de sua era. Além de ser um excelente retratista, seus trabalhos representando paisagens ajudaram a estabelecer a importância desse estilo de pintura na Inglaterra, tornando-se o pintor favorito do Rei Charles III e da Rainha Charlotte. Gainsborough faleceu em 1788, aos 61 anos, logo após sua reconciliação com seu principal rival, Sir Joshua Reynolds.

1.3.1 Caracterização de obras atribuídas a Thomas Gainsborough

Sendo considerado um dos retratistas ingleses mais importantes do século XVIII, Thomas Gainsborough é objeto de estudos em relação às suas obras. Por ser um artista sempre à frente de seu tempo, experimentando novas técnicas de pintura e materiais, é possível encontrar trabalhos relacionados à caracterização dos materiais presentes em obras atribuídas a este artista (GLANVILLE, 1988; BOMFORD, ROY, SAUNDERS, 1988; BURNSTOCK, BERG, BUBB, 2005; POZZI *et al.*, 2020; BIRELO, APPOLONI, 2024). Como mencionado em todas as biografias disponíveis do artista, é notável a paixão de Gainsborough pela pintura de paisagens, o que se reflete nos estudos de suas pinturas e também em desenhos de várias paisagens inglesas (SMITH, 2007). Outro tipo de publicação dedica-se ao estudo dos vernizes utilizados por Gainsborough (DEROW, 1988). Uma observação feita por sua filha enfatiza o quanto diluída era a tinta utilizada por ele; em suas palavras: "suas tintas eram muito líquidas e, se ele não segurasse a paleta corretamente, escorriam" (WOODALL, 1939). Também podem ser incluídos trabalhos relacionados à atribuição e falsificações de obras do artista (APPOLONI *et al.*, 2007; POSTLE, 2012).

1.4 CONTRIBUIÇÃO INTERDISCIPLINAR

Este trabalho foi feito com o intuito de auxiliar historiadores da arte, conservadores e futuras pesquisas relacionadas às obras do artista na análise da paleta original presente em obras de diferentes momentos de inspiração e na identificação de possíveis intervenções ocorridas com o tempo, a partir das técnicas atômico-nucleares. Assim, colabora em processos de conservação preventiva e restauros posteriores, assim como documenta cientificamente as obras para fins de segurança do museu.

2 REVISÃO DA LITERATURA

Já é estabelecido que a caracterização de obras de arte é de extrema importância para documentação dessas e para possíveis intervenções futuras que venham a passar, orientando e facilitando o trabalho de restauradores, conservadores e historiadores da arte. E é nesse contexto que as técnicas de análise não-invasivas se destacam, ainda mais quando falamos de obras de arte que possuem um alto valor cultural, histórico e monetário.

Assim, obras de grandes artistas, como Thomas Gainsborough, são submetidas a vários tipos de análises para abranger, cada vez mais, o conhecimento sobre técnicas de pintura, sobre a paleta do artista e, possivelmente, se essas obras sofreram intervenções com o passar do tempo.

Como estudos minimamente invasivos se destacam:

GLANVILLE (1988) abordou a análise da obra *The Linley Sisters* em que foi realizada uma radiografia, em 1947, que mostrou o estado da pintura em que mostra correções feitas por Gainsborough nas faces, cabelos e vestidos. E também foi utilizado a técnica de fluorescência raios X por dispersão de energia em pequenas amostras retiradas da obra em que foram identificados os pigmentos Azul da Prússia, Amarelo de Nápoles, ocre e terras.

BOMFORD, ROY e SAUNDERS (1988) apresentam a análise da obra *Dr Ralph Schomberg* em que foi utilizada difração de raios X e foram retiradas várias amostras de todas as regiões do quadro para serem analisadas por Microscopia Eletrônica de Varredura. Com esse estudo foi possível indicar a presença de diversos materiais como: Ocre Amarelo, Amarelo de Nápoles, laca amarela, Sienna natural e queimada, Vermillion, Terra Verde, Branco de Chumbo e Carbonato de Cálcio, esse último se mostrando na forma natural de giz.

DEROW (1988) expõe sobre as técnicas de vernizes utilizadas por Gainsborough, em que foi feita uma coleta de amostras em algumas regiões da obra que foram analisadas por espectrometria no infravermelho (IR), fluorescência de raios X (XRF), difração de raios X (DRX) e microscopia eletrônica de varredura (SEM). Os gráficos da espectrometria no IR mostram um pico de proteína que combina com o espectro da proteína do ovo ou do leite, mas não pode ser diferenciado devido a presença do Branco de Chumbo. Já a XRF, DRX e SEM corroboram entre si indicando a presença de Branco de Chumbo, Vermillion e Azul da Prússia.

BURNSTOCK, BERG e BUBB (2005) apresentam uma abordagem diferente em que analisam, a partir de 6 técnicas, 19 bexigas de tinta da casa de Gainsborough, sendo necessário a retirada de amostra de tinta para análises como a microscopia no infravermelho

por transformada de Fourier (FTIR). Esse estudo conseguiu identificar o Ultramarino, Carbonato de Cálcio, Azul da Prússia, Ocre Vermelho, Úmbria e Branco de Chumbo, diluídos em óleo de linhaça, papoula ou nozes.

POZZI *et al* (2020) apresentam a caracterização de materiais de esboços feitos por Thomas Gainsborough e que pertencem ao *The Morgan Library & Museum*. Nesse estudo foi aplicada a técnica de XRF, Raman, exame visual, e a retirada e preparação de amostra por cromatografia líquida em escala nanométrica acoplada à espectroscopia de massas em tandem (nano-LC/MS). Essas análises mostram a presença de Branco de Chumbo, Calcita, Grafite e que Gainsborough usava leite (*skim milk*) como fixador secreto.

BIRELO e APPOLONI (2024) apresentam a caracterização de materiais nessas três obras de Thomas Gainsborough, que fazem parte da coleção do Museu de Arte Assis Chateaubriand, em que foi aplicada apenas a técnica de pXRF, sendo possível a identificação de pigmentos e materiais utilizados pelo artista como o Branco de Chumbo, Carbonato e/ou Sulfato de Cálcio, Negro de Osso, Óxido de Ferro Amarelo, Azul da Prússia, Óxido de Ferro Vermelho, Úmbria, Sienna, Vermillion e White Vitriol, e em intervenções pelas quais as obras passaram durante os séculos expostas em residências, galerias e museus como o Branco de Zinco, Amarelo de Cromo e Azul de Cobalto. Neste artigo é sugerida a ampliação de análise destas obras como desenvolvido na presente dissertação.

Podem ser encontrados estudos de análise visual como o apresentado por SMITH (2007) que analisa os períodos artísticos de Gainsborough, evidenciando sua preferência por paisagens e mostrando que, até mesmo, nos retratos que foi contratado para fazer de Duques da época, sempre os conciliavam com as paisagens pitorescas dos campos e da natureza.

E, também, há estudos que utilizam apenas técnicas não destrutivas como é exposto em ANDRIEUX (2017) que utilizou apenas um microscópio, lâmpadas UV e XRF para entender as técnicas e condições da pintura *Wooded Moonlight Landscape with Pool and Figure at the Door of a Cottage*. A técnica de XRF mostra a presença de Ca, K, Si, Fe e Pb, já o imageamento mostrou que não há nenhuma camada de preparação entre o suporte e as camadas de tinta subjacentes.

3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

A preservação e conservação do patrimônio cultural destacam-se como critérios de suma importância e, por isso, é dada prioridade às técnicas analíticas não-destrutivas e não invasivas.

Dentre essas técnicas, as mais recorrentes, por serem não-destrutivas, são a Fluorescência de Raios X portátil e a Espectroscopia Raman, além de técnicas de imageamento (fotografia com luz visível com e sem o Color Checker, fotografia de fluorescência visível por irradiação UV, fotografia com luz rasante, reflectografia de infravermelho, radiografia, fotomicrografia e colorimetria). Uma das características mais importantes dessas técnicas é que podem ser realizadas *in situ*, o que facilita as análises, já que o transporte desses objetos até os laboratórios é uma das maiores dificuldades enfrentadas na área de arqueometria.

3.1 METODOLOGIAS DE ANÁLISE

Os raios X são radiações eletromagnéticas que foram primeiramente descritos por Wilhelm Conrad Röntgen. 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 *Bremsstrahlung*, ou pela transição de elétrons entre as camadas mais internas do átomo (EISERG; RESNICK, 1979).

3.1.1 Interação da Radiação com a Matéria

A passagem da radiação eletromagnética através da matéria é caracterizada pela lei exponencial de absorção expressa pela equação (1):

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

em que 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 absorção (μ_a), na qual há uma conversão direta, total ou parcial, da energia dos fótons em energia cinética de outras partículas; e espalhamento, *scattering*, (μ_s), onde os fótons são desviados de sua trajetória original. Portanto, é possível escrever:

$$\mu = \mu_a + \mu_s \quad (2)$$

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. Esses processos incluem:

1. Espalhamento elástico (Rayleigh e Thomson)
2. Efeito fotoelétrico
3. Espalhamento Compton
4. Produção de pares

dos quais os três últimos são geralmente declarados como 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:

$$\mu = N(\sigma_R + \sigma_F + \sigma_P) + ZN\sigma_C \quad (3)$$

onde N é o número de átomos do material absorvedor por m^3 , Z é o número atômico, σ_R é a 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).

3.1.1.1 *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 comprovaram a teoria de Maxwell sobre a propagação da luz (NUSSENZVEIG, 1998). Hertz produzia uma descarga oscilante fazendo saltar uma faísca entre dois eletrodos para gerar as ondas eletromagnéticas. Para detectar essas ondas, ele usava 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, principalmente à luz violeta e ultravioleta, proveniente da faísca na antena emissora. Isso ocorria quando ele introduzia um anteparo entre as duas para bloquear a luz (NUSSENZVEIG, 1998).

Segundo Nussenzveig (1998), ao comprovar a teoria de Maxwell, que representou o coroamento da física clássica, Hertz estava, inadvertidamente, descobrindo o efeito fotoelétrico, uma das primeiras evidências experimentais da quantização. Logo se verificou que a razão pela qual a luz ultravioleta facilitava a descarga era sua capacidade de ejetar elétrons da superfície metálica dos eletrodos, contribuindo para a ionização do ar e facilitando 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 em relação ao que seria esperado pela física clássica.

O efeito fotoelétrico foi cuidadosamente estudado, e os resultados experimentais mais importantes podem ser resumidos da seguinte forma:

1. Se a luz em uma dada frequência pode liberar elétrons de uma superfície, a corrente elétrica é proporcional à intensidade da luz.
2. Para uma dada superfície metálica, há um valor crítico da frequência para o qual a luz incidente pode liberar elétrons; luz de frequência menor não pode ejetar elétrons, independentemente do tempo de incidência ou da intensidade.
3. Luz de frequência maior que o valor crítico causa a emissão imediata de elétrons; o intervalo de tempo entre a incidência da luz em uma superfície metálica e o aparecimento dos elétrons não é maior que $3 \times 10^{-9} \text{s}$.
4. A energia cinética máxima dos elétrons emitidos é uma função linear da frequência da luz que causa a emissão, sendo independente da intensidade da luz incidente.

Esses fatos experimentais não puderam ser explicados com base na teoria clássica da luz como onda eletromagnética (KAPLAN, 1977).

Já em 1905, Albert Einstein propôs uma hipótese para o efeito fotoelétrico, que postulava que a radiação eletromagnética de frequência ν consistia de quanta de energia, como demonstrado na equação (4):

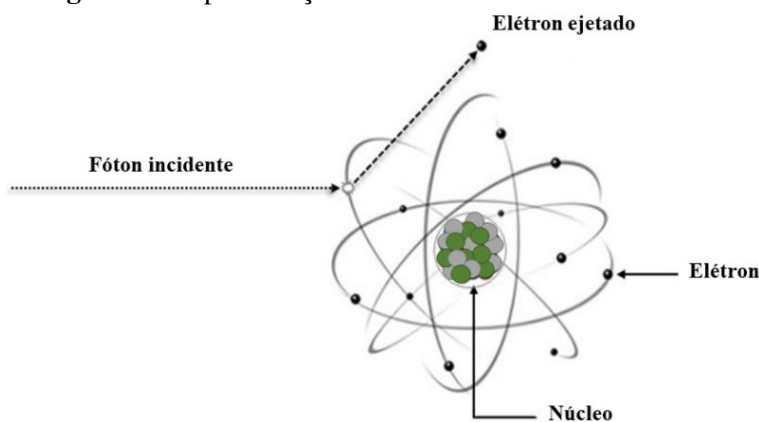
$$E = h\nu \quad (4)$$

Segundo Einstein, a ideia mais simples é que um quantum de luz transfere toda 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 a energia W necessária para extrair um elétron da superfície metálica, como apresentado na equação (5):

$$\frac{1}{2} m_e v^2 = h\nu - W \quad (5)$$

que é a equação de Einstein do efeito fotoelétrico (NUSSENZVEIG, 1998). A **Figura 1** mostra o diagrama do efeito fotoelétrico. A hipótese de Einstein oferece uma explicação direta para várias características do efeito fotoelétrico que eram inexplicáveis na física clássica. Por exemplo, mesmo sendo intensa, a luz infravermelha não causa o efeito fotoelétrico. Em contraste, a luz ultravioleta, mesmo em intensidades extremamente baixas, é capaz de produzir fotoelétrons alguns nanossegundos após incidir sobre um material (NUSSENZVEIG, 1998).

Figura 1 - Representação ilustrativa do efeito fotoelétrico.



Fonte: Adaptado de MOLARI (2020).

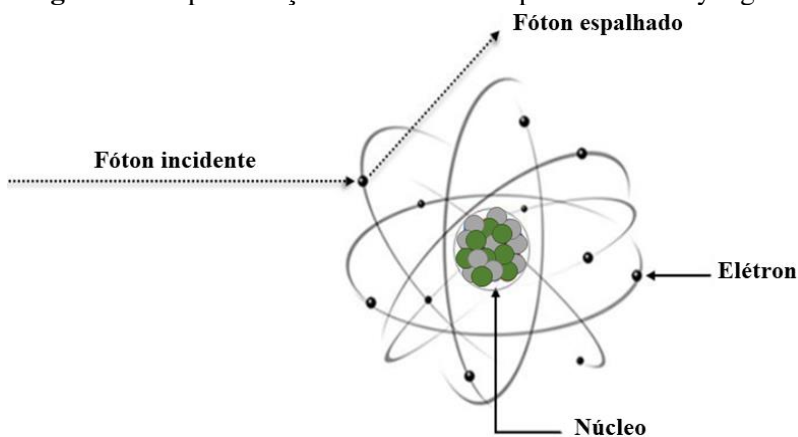
3.1.1.2 Espalhamento Rayleigh

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

- (a) A partir dos elétrons ligados, desde que os elétrons não recebam energia suficiente para serem ejetados 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 2** mostra um diagrama simplificado do espalhamento Rayleigh.

Figura 2 - Representação ilustrativa do espalhamento Rayleigh.



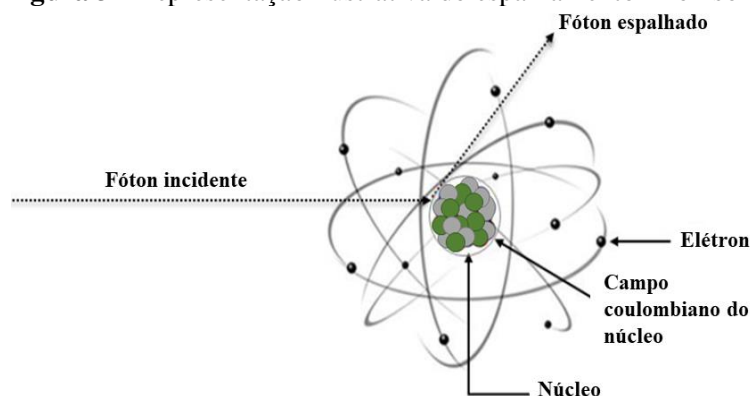
Fonte: Adaptado de MOLARI (2020).

3.1.1.3 Espalhamento Thomson

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 espalham em todas as direções, sem modificar seu comprimento de onda (EISBERG, RESNICK, 1979).

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 3** apresenta o espalhamento Thomson de maneira simplificada.

Figura 3 - Representação ilustrativa do espalhamento Thomson.



Fonte: Adaptado de MOLARI (2020).

3.1.1.4 Espalhamento Compton

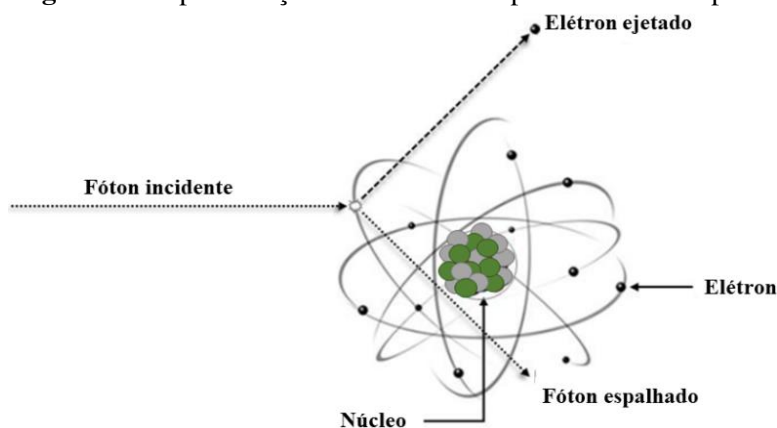
Arthur Holly Compton (1892-1962) fez com que um feixe de raios X de comprimento de onda λ_0 incidisse sobre um alvo de grafite. Compton mediu então a intensidade dos raios X espalhados como função de seu comprimento de onda para vários ângulos de espalhamento. Embora o feixe incidente consistisse essencialmente de um único comprimento de onda λ_0 , os raios X espalhados apresentavam máximos de intensidade em dois comprimentos: um deles é o mesmo que o comprimento de onda incidente, e o outro, λ , é maior que λ_0 por uma quantidade $\Delta\lambda$ (EISBERG, RESNICK, 1979). Assim têm-se o deslocamento de Compton, apresentado na expressão:

$$\Delta\lambda = \lambda - \lambda_0 \quad (6)$$

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 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 dessa perspectiva, a radiação espalhada é composta por fótons que interagiram com elétrons fracamente ligados no 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). Na **Figura 4** é apresentado uma simplificação desse fenômeno.

Figura 4 - Representação ilustrativa do espalhamento Compton.



Fonte: Adaptado de MOLARI (2020).

3.1.2 Fluorescência de Raios X

3.1.2.1 *Fundamentação teórica*

A fluorescência de raios X por dispersão em energia (EDXRF) é uma técnica de emissão atômica, baseada na interação de raios X com a matéria. Quando um feixe de raios X interage com um átomo presente na amostra, há uma maior probabilidade do processo ocorrer com elétrons mais ligados, ou seja, de camadas mais internas do átomo podem ser ejetados devido ao efeito fotoelétrico. Isto cria vacâncias, deixando o átomo em um estado instável. Para estabilizar o átomo, elétrons das camadas orbitais mais externas realizam transições eletrônicas para preencher as vacâncias geradas, liberando a diferença de energia entre os orbitais envolvidos na forma de um fóton de raio X característico, que tem energia bem definida para cada elemento (JENKINS, 1988; VAN GRIEKEN, MARKOWICZ, 2002).

Assim, os raios X característicos podem ser diretamente utilizados na identificação qualitativa dos elementos, e como a sua intensidade é diretamente proporcional à concentração do elemento, a técnica também fornece informações que podem ser utilizadas para fins quantitativos (JENKINS, 1988). Portanto, a EDXRF é comumente utilizada para identificar e quantificar teores totais de espécies inorgânicas do Mg ao U. No entanto, para a faixa de energia na qual a maioria dos equipamentos de EDXRF trabalha, a sensibilidade da técnica é maior para elementos de $Z = 19$ até $Z = 41$. Nessa faixa de energia, é difícil determinar elementos de baixo número atômico ($Z < 18$), principalmente devido ao baixo rendimento fluorescente e à baixa seção de choque de absorção dos raios X (JENKINS, 1988; VAN GRIEKEN, MARKOWICZ, 2002).

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 vacância 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 5**). A energia do fóton dependerá do tipo de transição eletrônica dos elétrons no átomo (JENKINS, 1999; GAUGLITZ, VO-DINH, 2003).

Figura 5 - Representação ilustrativa da emissão de raios X característicos.



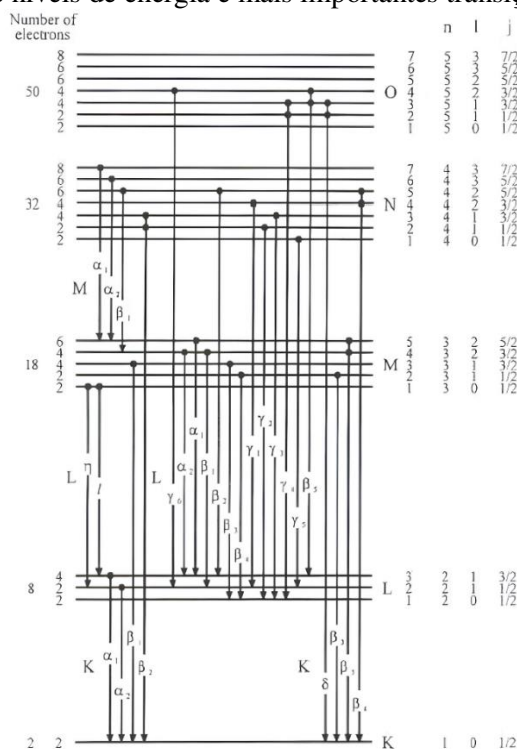
Fonte: Adaptado de GAUGLITZ e VO-DINH (2003).

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 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 consequentemente culminam na emissão dos raios X característicos não ocorrem aleatoriamente, mas são governadas pelas leis da mecânica quântica. Uma condição fundamental para que as transições eletrônicas ocorram é que elas devem obedecer as regras de seleção: $\Delta n \geq 1, \Delta l = \pm 1$ e $\Delta j = 0$ ou ± 1 dadas por JENKINS (1999) e GAUGLITZ, VO-DINH (2003)

A **Figura 6** apresenta um diagrama de níveis de energia e exibe as principais transições que levam à emissão dos raios X característicos, em que o número máximo de elétrons em cada camada, os números quânticos n, l e j para cada camada e subcamada também são mostrados.

Figura 6 - Diagrama de níveis de energia e mais importantes transições de raios X possíveis.

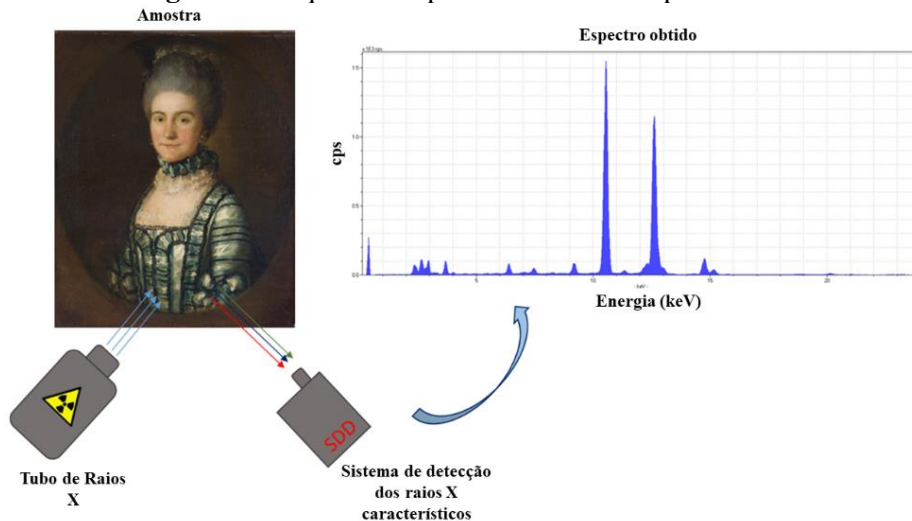


Fonte: CESAREO (2000).

3.1.2.2 Sistema EDXRF

Um sistema de EDXRF é constituído, de forma simplificada, de uma fonte para a excitação das amostras, um detector que identifica e separa os raios X característicos e a eletrônica necessária para gerar o espectro de energia (keV) pelas contagens por segundo (cps), assim como é apresentado na **Figura 7**.

Figura 7 - Esquema simplificado da análise por XRF.



Fonte: a própria autora.

O tubo de raios X é constituído por um cátodo e um ânodo. No cátodo normalmente se utiliza um filamento de tungstênio que é aquecido para emissão termiônica de elétrons em uma câmara de vácuo. Quanto maior a corrente, mais aquecido será o filamento e mais elétrons serão emitidos do cátodo para o ânodo (JANSSENS, 2003; KLOCKENKÄMPER, VON BOHLEN, 2015). Esses elétrons são acelerados, por uma alta tensão, em direção a um alvo (metal de alta pureza como Cr, Ag, W, Mo, Rh, Pd, ...) que serve como ânodo (JANSSENS, 2003). Devido à interação dos elétrons acelerados com o ânodo, são produzidos raios X de energia contínua (*bremsstrahlung*) com linhas características do material do ânodo sobrepostas ao fundo. Ao aumentar a tensão do tubo, também se aumenta a faixa de energia do espectro contínuo (energia máxima), a intensidade de emissão do espectro contínuo e a energia correspondente à intensidade máxima no espectro contínuo (JENKINS, 1988).

O sistema de detecção é composto por um detector semicondutor que pode ser de Si(Li), Si-PIN ou SDD (*Silicon Drift Detector*). Em geral os detectores mais empregados eram os de Si(Li) e algumas vezes o de Ge(Li), sendo dispositivos muito bons para a espectroscopia de raios X, com resolução em energia de aproximadamente 160 eV na energia de 5,9 keV. Porém, esses detectores exigem um sistema de resfriamento, necessitando de grandes bancadas para a sua instalação e levando alguns minutos para serem usados (BUTLER *et al.*, 2010).

Atualmente, os detectores Si-PIN e SDD são os mais utilizados em sistemas comerciais de XRF. Estes detectores possuem dimensões reduzidas e não necessitam de resfriamento com nitrogênio líquido, pois são resfriados por efeito Peltier (WEST *et al.*, 2012). Dessa forma, é possível trabalhar à temperatura ambiente, possibilitando diversas aplicações, inclusive análises *in situ* (MELQUIADES, APPOLONI, 2004).

Os raios X são selecionados através de pulsos eletrônicos no detector, sendo que as amplitudes desses pulsos são diretamente proporcionais às energias dos raios X. Como a energia de cada elemento é bem definida e o número total de fótons sob um pico característico (área do pico) é proporcional à quantidade daquele elemento na amostra, é possível a identificação e quantificação destes elementos de forma não destrutiva, rápida, simples, com baixo custo operacional, necessitando de mínima e às vezes nenhuma preparação de amostra (JENKINS, 1988).

A XRF, apesar de suas vantagens na identificação e quantificação de elementos de forma não destrutiva, rápida e relativamente simples, possui limitações significativas. Essas incluem uma sensibilidade limitada para elementos de baixo número

atômico, interferências espectrais em amostras complexas, e dificuldades na análise de elementos leves em presença de elementos pesados. Além disso, a técnica requer calibração frequente e é sensível à homogeneidade da amostra, o que pode impactar na precisão dos resultados.

3.1.2.3 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 (MOLARI, 2020, p.68).

O limite de detecção na XRF pode ser determinado por meio da equação (27):

$$LD_i = \frac{3}{S_i A} \sqrt{\frac{I_{BGi}}{t}} \quad (27)$$

onde LD_i é o limite de detecção para o elemento i de interesse em $g \cdot cm^{-2}$, I_{BGi} é a intensidade, em *cps*, do *background* sob o pico do elemento i de interesse, S_i é a sensibilidade analítica, em $cps \cdot g^{-1} \cdot cm^2$, do elemento i de interesse, A é o fator de absorção e t é o tempo de medida dado em s (CURRIE, 1969,1977).

Outro aspecto crucial é o limite de quantificação (LQ_i), que representa a menor concentração do elemento i que pode ser determinada com níveis aceitáveis de precisão e exatidão. (MOLARI, 2020, p. 68).

O limite de quantificação na XRF pode ser calculado a partir da equação:

$$LQ_i = \frac{10}{S_i A} \sqrt{\frac{I_{BGi}}{t}} \quad (28)$$

onde LQ_i é o limite de quantificação para o elemento i de interesse em $g \cdot cm^{-2}$, I_{BGi} é a intensidade, em *cps*, do *background* sob o pico do elemento i de interesse, S_i é a sensibilidade analítica, em $cps \cdot g^{-1} \cdot cm^2$, do elemento i de interesse, A é o fator de absorção e t é o tempo de medida dado em s (CURRIE, 1969,1977).

3.1.3 Espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman é uma técnica que permite a identificação da estrutura química do material analisado. Quando os fótons da radiação eletromagnética na forma de laser, ou seja, fótons monocromáticos incidentes interagem com o objeto estudado, pode ocorrer o espalhamento Raman, no qual fótons com energia ligeiramente diferente da inicial são emitidos. Essa diferença de energia está relacionada à energia com que os átomos atingidos pela radiação estão vibrando, e é esta frequência de vibração que permite a identificação de como os átomos estão ligados, fornecendo informações sobre a geometria molecular do material (LAPAPC, 2023).

Essa técnica é usada para identificação molecular de materiais orgânicos e inorgânicos e consiste na medida do espalhamento Raman quando um material é irradiado com um feixe de radiação monocromática. O espalhamento Raman é detectado quando a radiação recebida pelo detector tem uma frequência diferente da radiação incidente, o que fornece informações sobre a estrutura molecular do material. Essa técnica é particularmente útil para diferenciar pigmentos que tenham os mesmos elementos químicos, mas composição diferente. Além disso, em determinados casos, é possível distinguir estruturas cristalinas diversas (REDÍGOLO *et al.*, 2020).

Os pigmentos inorgânicos costumam produzir espectros de melhor qualidade. Já os pigmentos orgânicos são um pouco mais problemáticos, pois podem produzir uma fluorescência alta que pode acabar escondendo o sinal Raman (STUART, 2007, p.139). Outras dificuldades encontradas ao utilizar essa técnica incluem a influência de interferentes que podem causar um fenômeno de luminescência de espectro de fundo (REDÍGOLO, 2020).

A aplicação da espectroscopia Raman portátil em bens de interesse histórico-cultural juntamente com a fluorescência de raios X podem complementar o estudo artístico da obra, fornecendo informações preciosas aos restauradores sobre qual pigmento foi utilizado pelo artista (FARIA, PETRELLA, MONZEGLIO, 1999).

Com relação a pinturas em telas, a identificação de pigmentos (DERBYSHIRE, 1999; CASTILLEJO, 2000) pode servir de critério para o acesso a informações sobre adulterações ocorridas, degradações químicas ou esclarecer correlações históricas entre pigmentos quimicamente semelhantes ou diferentes (LOPES, 2005).

Com o crescimento de estudos em pigmentos, foi necessário criar bancos de dados de espectros de diversos tipos de materiais utilizados em pigmentos minerais (EDWARDS, FARWELL, DAFFNER, 1996) ou sintéticos, vernizes e resinas (EDWARDS *et*

al., 1998).

A teoria que será descrita nesta seção foi extraída da referência “INTRODUCTION TO INFRARED AND RAMAN SPETROSCOPY” de Colthup, Daly e Wiberley (1975).

Quando uma radiação eletromagnética de energia $h\nu$ irradia uma molécula, a energia pode ser transmitida, absorvida, ou espalhada. Em um espectrômetro Raman a amostra é irradiada com uma fonte intensa de radiação monocromática usualmente na parte visível do espectro. Geralmente a frequência dessa radiação é muito maior que as frequências vibracionais. O efeito Raman pode ser visto como uma colisão inelástica entre o fóton incidente e a molécula em que como um resultado da colisão a energia vibracional e rotacional da molécula muda com uma quantidade ΔE_m . Para que a energia seja conservada, a energia do fóton espalhado, $h\nu_s$, deve ser diferente da energia do fóton incidente, $h\nu_i$, por uma quantidade igual a ΔE_m (COLTHUP, DALY, WIBERLEY, 1975):

$$h\nu_i - h\nu_s = \Delta E_m \quad (29)$$

Se a molécula ganha energia então ΔE_m é positivo e ν_s é menor que ν_i , dando origem as linhas de Stokes no espectro Raman. Essa terminologia vem da regra de Stokes da fluorescência que diz que a radiação fluorescente sempre ocorre em frequências menores que a radiação de excitação. Se a molécula perde energia então ΔE_m é negativo e ν_s é maior que ν_i , dando origem às linhas anti-Stokes no espectro Raman (COLTHUP, DALY, WIBERLEY, 1975).

Se a molécula é colocada no campo elétrico da radiação eletromagnética então os elétrons e prótons irão experimentar forças opostas pelo campo elétrico. Como resultado os elétrons estão dispostos relativos aos prótons e a molécula polarizada tem um momento de dipolo induzido causado pelo campo externo. O momento de dipolo induzido, μ , dividido pela força do campo elétrico E causando o momento de dipolo induzido, é a polarizabilidade α (COLTHUP, DALY, WIBERLEY, 1975):

$$\mu = \alpha E \quad (30)$$

O campo elétrico da radiação eletromagnética na vizinhança da molécula varia com o tempo (COLTHUP, DALY, WIBERLEY, 1975) como:

$$E = E_0 \sin 2\pi \nu t \quad (31)$$

onde E_0 é uma constante, o valor máximo do campo, ν é a frequência da radiação, e t é o tempo. Esse campo elétrico oscilante irá induzir na molécula um momento de dipolo oscilante μ cuja frequência será a mesma que o campo elétrico externo (COLTHUP, DALY, WIBERLEY,

1975). Combinando as expressões (30) e (31):

$$\mu = \alpha E_0 \sin 2\pi \nu t \quad (32)$$

Nas moléculas a polarizabilidade α não tem um valor constante desde que certas vibrações e rotações podem fazer α variar. Para pequenas variações a polarizabilidade pode ser expandida em série de Taylor como (COLTHUP, DALY, WIBERLEY, 1975):

$$\alpha = \alpha_0 + \frac{\partial \alpha}{\partial Q} Q + \dots \quad (33)$$

onde α_0 é a polarizabilidade de equilíbrio, Q é uma coordenada normal, e $\frac{\partial \alpha}{\partial Q}$ é a razão da mudança de polarizabilidade com respeito a Q medido na configuração de equilíbrio. Termos de ordens maiores são negligenciados na aproximação harmônica. A coordenada normal Q varia periodicamente (COLTHUP, DALY, WIBERLEY, 1975):

$$Q = Q_0 \sin 2\pi \nu_v t \quad (34)$$

onde ν_v é a frequência da coordenada de vibração normal e Q_0 é uma constante, o valor máximo para Q . Assim (COLTHUP, DALY, WIBERLEY, 1975):

$$\alpha = \alpha_0 + \frac{\partial \alpha}{\partial Q} Q_0 \sin 2\pi \nu_v t \quad (35)$$

Substituindo α em (32) nos leva a (COLTHUP, DALY, WIBERLEY, 1975):

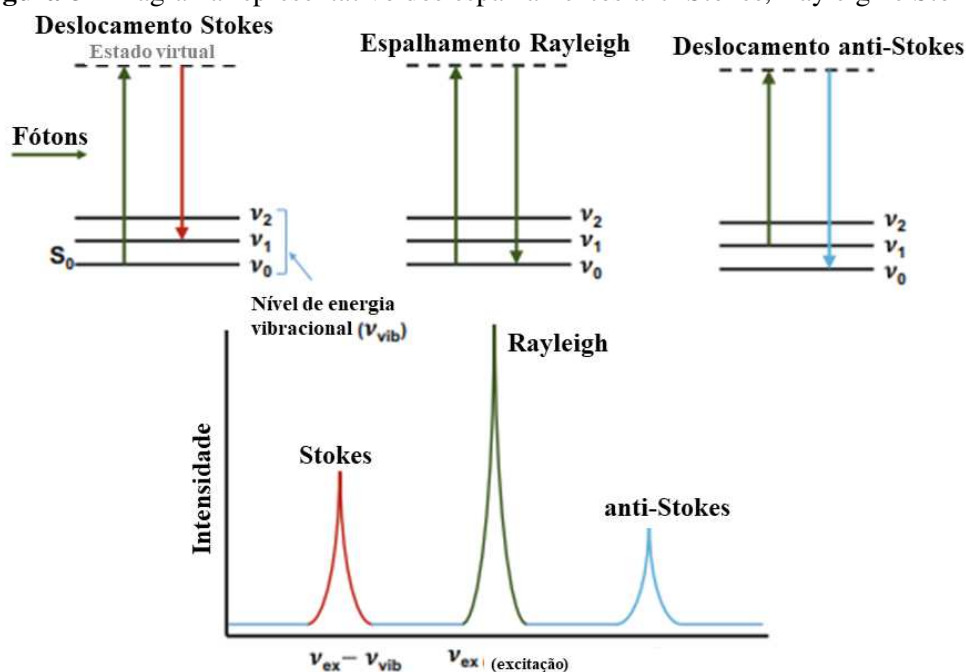
$$\mu = \alpha_0 E_0 \sin 2\pi \nu t + \frac{\partial \alpha}{\partial Q} Q_0 E_0 (\sin 2\pi \nu_v t) (\sin 2\pi \nu t) \quad (36)$$

Fazendo o uso de uma identidade trigonométrica podemos escrever (COLTHUP, DALY, WIBERLEY, 1975):

$$\mu = \alpha_0 E_0 \sin 2\pi \nu_v t + \frac{\partial \alpha}{\partial Q} \frac{Q_0 E_0}{2} [\cos 2\pi (\nu - \nu_v) t - \cos 2\pi (\nu + \nu_v) t] \quad (37)$$

A partir da equação (37) é possível ver que o momento de dipolo induzido μ varia com três componentes de frequência ν_v , $\nu - \nu_v$ e $\nu + \nu_v$ e podem então dar origem ao espalhamento Rayleigh, Stokes, e o espalhamento anti-Stokes, respectivamente (COLTHUP, DALY, WIBERLEY, 1975). A **Figura 8** apresenta um diagrama representativo dos espalhamentos anti-Stokes, Rayleigh e Stokes.

Figura 8 - Diagrama representativo dos espalhamentos anti-Stokes, Rayleigh e Stokes.



Fonte: Adaptado de CHO e AHN (2020).

3.1.3.1 A presença da fluorescência na espectroscopia Raman

Espalhamento Raman e emissão de fluorescência são dois fenômenos concorrentes, que têm origens semelhantes. Geralmente um fóton laser é espalhado por uma molécula e perde uma certa quantidade de energia que permite que a molécula vibre (processo de Stokes). O fóton espalhado é, portanto, menos energético e a luz associada exibe uma mudança de frequência (HORIBA, 2023). Em contraste, a fluorescência ou a emissão de luminescência segue um processo de absorção (HORIBA, 2023).

Dependendo do comprimento de onda do laser e da molécula estudada, os efeitos de ressonância (Raman ou fluorescência) podem ou não existir (HORIBA, 2023). Se o fóton de excitação não fornecer energia suficiente para a molécula, a transição necessária para gerar fluorescência não acontecerá (HORIBA, 2023). No entanto, se a fluorescência é gerada, é muitas vezes muito mais intensa do que o espalhamento Raman, escondendo características do espectro Raman (HORIBA, 2023).

3.1.4 Imageamentos

As análises e diagnósticos por imagens aplicadas em obras de arte têm desempenhado um papel importante na avaliação do estado de conservação das pinturas e no exame de autenticidade, detectando desenhos subjacentes e alterações do próprio artista

(BALAS *et al.*, 2003; CABRAL, 2013).

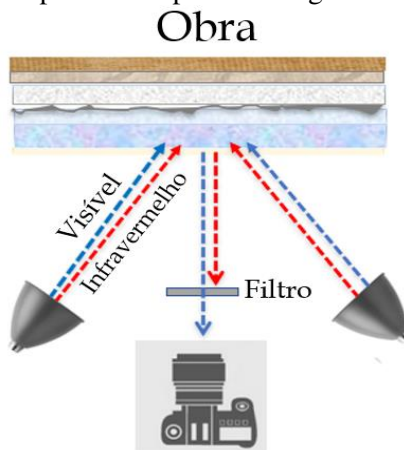
Para os estudos das obras abordadas neste trabalho, foram realizadas fotografias com luz visível, tanto com quanto sem a cartela de cores Color Checker, fluorescência visível induzida por radiação ultravioleta, refletografia de infravermelho, luz visível rasante ou tangencial e radiografia digitalizada.

As imagens obtidas passaram por processos de edição e ajustes utilizando o programa Adobe Photoshop Lightroom Classic, versão 13.

3.1.4.1 Luz Visível

As fotografias com luz refletida podem ser utilizadas para documentação, registro de processos de degradação, identificação da paleta de cores e servem como apoio para outras análises que possam ser empreendidas sobre o artefato fotografado. Elas são importantes, pois as fotografias são documentos fidedignos da obra, evitando o manuseio desnecessário da obra (CAMPOS, 2015, p. 63). A **Figura 9** mostra o arranjo experimental utilizado para as medidas de imageamento com luz visível.

Figura 9 - Arranjo experimental para os imageamentos com luz visível.



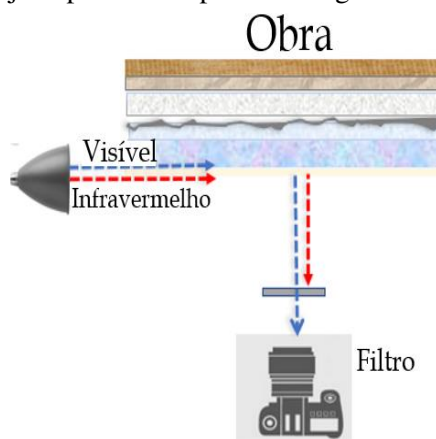
Fonte: Adaptado de Kajiya (2023).

3.1.4.2 Luz Rasante

A técnica com luz rasante, devido ao efeito de luz e sombra, pode realçar as irregularidades da superfície, deformações do suporte, relevos, rugosidades, volumes, craquelamentos na camada pictórica (seja levantada ou enterrada), fissuras, fungos, entre outras características. Nesta técnica, a iluminação rasante é posicionada tangencialmente à superfície do quadro, ou variando a posição da fonte luminosa, e é feito um registro fotográfico do

fenômeno obtido. No caso de pinturas de cavalete, a imagem pode auxiliar na identificação das técnicas artísticas usadas pelos artistas, pois suas pinceladas podem ficar mais evidenciadas com o procedimento de iluminar as obras com luzes tangenciais à superfície (CAMPOS, 2015, p.65). A **Figura 10** mostra o arranjo experimental para as medidas por imageamento por luz tangencial ou rasante.

Figura 10 - Arranjo experimental para os imageamentos com luz rasante.



Fonte: Adaptado de Kajiya (2023).

3.1.4.3 Luz Ultravioleta

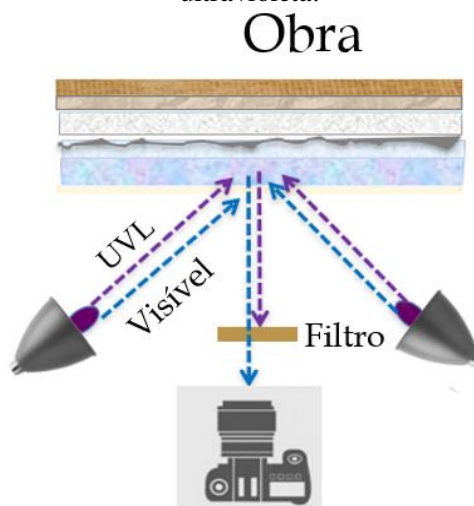
A imagem por luminescência¹ com luz UV é uma técnica utilizada para investigar a superfície de obras de arte. Essa análise contribui em estudos de diversos materiais, como os diferentes pigmentos e vernizes sobre uma pintura, pois os minerais produzem diferentes luminescências sob a luz UV. Pode-se também diferenciar as regiões onde existem intervenções de restauro, devido à diferença de fluorescência dos materiais, e em alguns casos, ela pode ainda ser utilizada para identificar pigmentos devido à diferença na fluorescência (CAMPOS, 2015, p.66).

O fenômeno da fluorescência consiste na absorção por um material de uma dada frequência de onda e, a partir deste estímulo, emitir em uma frequência de onda menor, geralmente com intensidade menor do que a recebida. Na fotografia por fluorescência visível com irradiação ultravioleta (UV), é utilizada uma fonte de excitação na faixa energética do UV, mas a detecção fotográfica é na faixa do visível. A fluorescência UV é causada pela transição

¹ A terminologia para o imageamento com radiação ultravioleta ainda é muito discutida. Segundo Picollo *et al.* (2019), como a distinção entre fosforescência e fluorescência nem sempre é evidente, Verri *et al.* (2008) propôs o uso do termo “*luminescência*” como um termo geral.

de estado em um átomo ou molécula expostos a uma luz UV; deste modo, este fenômeno depende muito das características físicas e químicas do material. A fluorescência UV também é utilizada para verificar ou diferenciar a presença de materiais e a não homogeneidade, não visível de outra maneira (PINNA, GALEOTTI, MAZZEO, 2009). É importante ressaltar que essa é uma técnica superficial; logo, se houver uma camada de cera ou verniz, esta poderá atenuar muito a fluorescência dos pigmentos que estão na camada subjacente. A **Figura 11** mostra o arranjo experimental utilizado para as medidas de imageamento por fluorescência com a luz ultravioleta.

Figura 11 - Arranjo experimental para os imageamentos por fluorescência visível com luz ultravioleta.



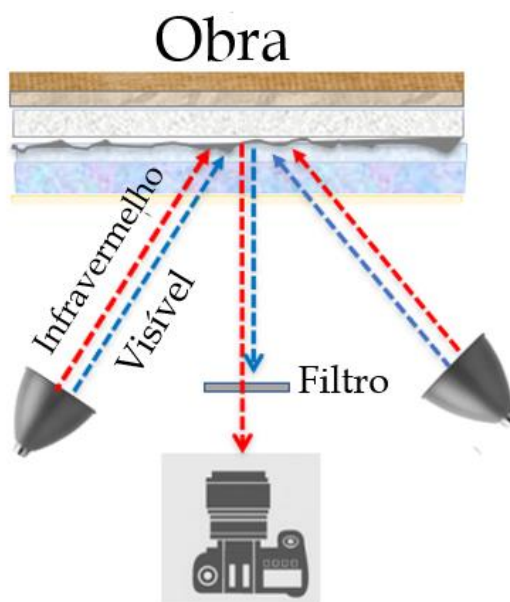
Fonte: Adaptado de Kajiya (2023).

3.1.4.4 Reflectografia no Infravermelho

A reflectografia no infravermelho próximo utiliza a capacidade da radiação nesta faixa do espectro eletromagnético (NIR, comprimento de onda de 780 a 3000 nm) de passar através das camadas pictóricas, graças à transparência parcial de muitos pigmentos nessa faixa espectral. A radiação refletida pela base de preparação contém informações sobre as camadas da pintura. Quando realizada a partir de um material absorvente, o desenho subjacente é revelado, dependendo da composição e espessura das camadas pictóricas, e do comprimento de onda da fonte utilizada. Quando o material utilizado para realizar o desenho é à base de carbono, sua absorção do infravermelho é maior do que dos pigmentos artísticos, e, deste modo, há uma diferença na reflectividade em relação ao fundo de preparação, evidenciando possíveis desenhos subjacentes, mesmo que a capa pictórica seja pouco transparente à luz visível (CAMPOS, 2015, p.67). A **Figura 12** mostra o arranjo experimental para as medidas de

reflectografia no infravermelho.

Figura 12 - Arranjo experimental para os imageamentos com reflectografia no infravermelho.



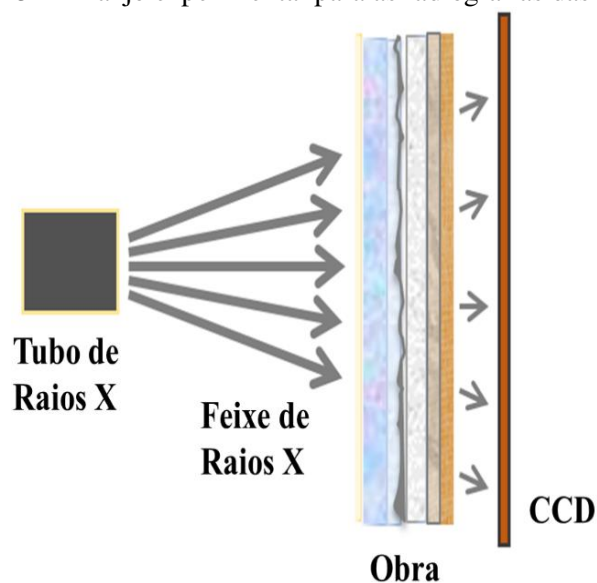
Fonte: Adaptado de Kajiya (2023).

3.1.4.5 Radiografia Digitalizada

A radiografia consiste no posicionamento de um detector atrás da obra e de uma fonte de raios X à sua frente. Esta técnica se baseia nas diferentes formas de atenuação dos materiais ao interagirem com esse tipo de radiação. As imagens geradas são compostas por áreas claras e escuras que são resultado das diferentes densidades dos materiais – enquanto os materiais mais densos possuem maior peso atômico e absorvem mais essa radiação, aparecendo mais claros; os de baixo número atômico (menos densos), permitem que a radiação passe e aparecem mais escuros (JOHGH *et al.*, 2017; HERNÁNDEZ, 2016).

Na radiografia digital, um feixe de raios X, com comprimento de onda próximo ao intervalo de 0,0005 a 1 nm, provém de uma fonte, e é incidido sobre um objeto, que o absorve de forma diferente de acordo com a energia irradiada, densidade, espessura e composição das diferentes partes deste objeto. Os raios X que passam pelo objeto são capturados por um detector posicionado atrás dele, fornecendo uma imagem em duas dimensões que revela, de forma sobreposta, informações tanto da superfície quanto do interior do objeto. O contraste da imagem acontece pela diferença de transmissão e absorção dos raios X nas diferentes partes que compõem o objeto. A **Figura 13** apresenta um diagrama simplificado do processo e arranjo para radiografia digital.

Figura 13 - Arranjo experimental para as radiografias das pinturas.

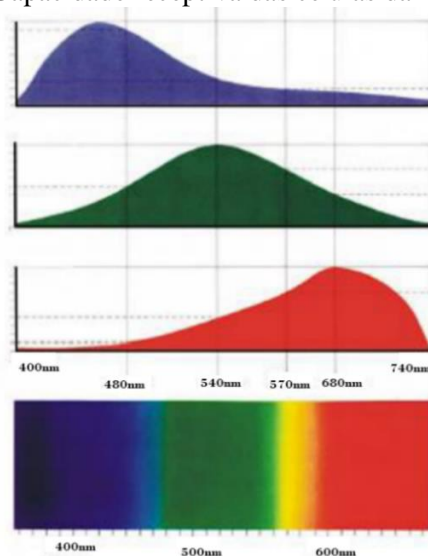


Fonte: Adaptado de Kajiya (2023).

3.1.5 Colorimetria

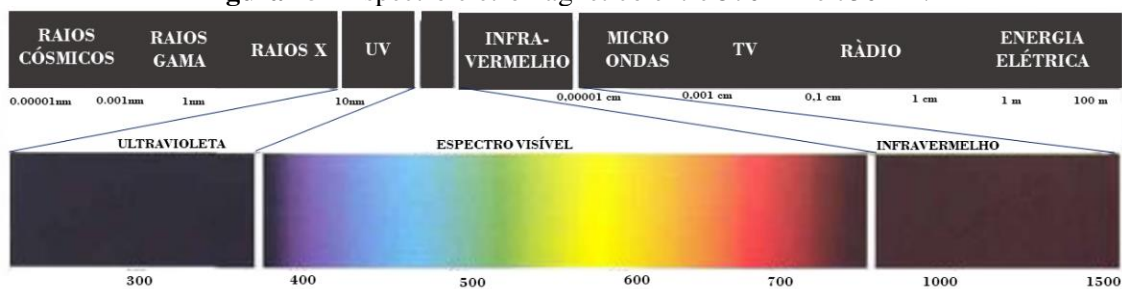
Os seres humanos têm sua percepção de cor baseada na combinação dos estímulos gerados por cada um dos três tipos de fotorreceptores celulares (células cones). A sensibilidade de cada cone somada à capacidade de interpretação cerebral do estímulo gerado nos dá uma divisão da sensibilidade humana a luz para três regiões, como podem ser vistas na **Figura 14**. A soma das capacidades receptivas destes três tipos de células permite aos seres humanos reconhecerem tipicamente a faixa do espectro eletromagnético entre 370 e 750 nm (SÈVRE, 1996), **Figura 15**.

Figura 14 - Capacidade receptiva das células da retina humana.



Fonte: Adaptado de GRANDIS (1986).

Figura 15 - Espectro eletromagnético entre 370 nm e 750 nm.



Fonte: Adaptado de TRUSSELL, ELI e VRHEL (2005).

As cores que os seres humanos são capazes de reconhecer podem ser geradas pela combinação das três cores primárias: vermelho (R, red), verde (G, green) e Azul (B, blue), a chamada tricromaticidade. A Comissão Internacional de Iluminação (CIE, Commission Internationale de l'Eclairage), padronizou que os comprimentos de onda das cores primárias são: 435,8nm (azul), 546,1 nm (verde) e 700nm (vermelho) (HUNT, 2004).

As cores dos pigmentos são regidas pela absorção diferenciada dos comprimentos de ondas. Quando se incide uma luz branca sobre o material, a absorção acontece tanto na superfície das partículas quanto dentro delas, ou ambas, dependendo da opacidade da partícula. As múltiplas reflexões e espalhamentos dentro do material causam sucessivas absorções de uma parte ou outra do espelho incidente, assim, a luz emergente é colorida. A profundidade da cor da superfície depende de quanto a luz incidente penetrou no material, e isso será definido pelas dimensões, estrutura e índice de refração das estruturas que compõem o material (WRIGHT, 1958). A **Figura 16** ilustra o feixe de luz penetrando nas camadas de pigmentos.

Figura 16 - Ilustração de um feixe de luz penetrando nas camadas de pigmentos e as possibilidades de absorção, espalhamento e reflexão da luz neste material.

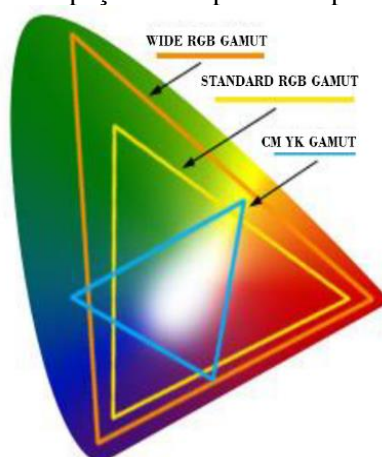


Fonte: WRIGHT (1958).

A CIE estabelece definições dos iluminantes padrões e as especificações para o observador padrão. Os iluminantes padrões são fontes de luz com curvas espectrais determinadas. O iluminante D é o mais utilizado no gerenciamento de cores, sendo o D50 correspondente à temperatura de cor de 5000K e o D65 a 6500K (LEÃO, ARAÚJO e SOUZA, 2005).

Mas, em termos de tricromaticidade, para a composição das cores, temos o que se chama de espaço de cores (gamut), que é uma representação geométrica, tridimensional das possíveis combinações variadas das cores primárias. O RGB é um modelo de mistura, ou método de descrição de cores-luz primárias (vermelha, verde e azul), em porcentagens variadas. Na **Figura 17** podemos observar a representação do espaço de cor para um destes dispositivos geradores de luz (LEITE, 2006).

Figura 17 - Representação do espaço de cor para um tipo de dispositivo gerador de luz.



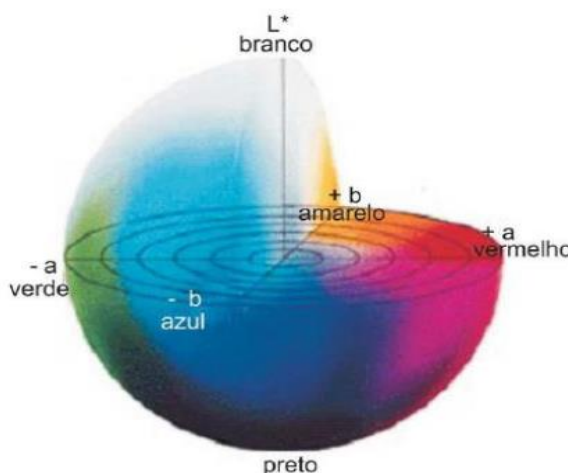
Fonte: WHITEHEAD (2015).

Já no ano de 1976, o CIE apresentou e recomendou dois novos espaços

(CIELAB e CIELUV) cujas coordenadas são funções não lineares de X, Y e Z. A recomendação foi apresentada em uma tentativa de unificar a então muito diversificada prática em espaços de cores uniformes e diferentes fórmulas de cores associadas. Os valores numéricos que representam, aproximadamente, a magnitude das diferenças de cor pode ser descrita pelas simples distâncias euclidianas nos espaços ou por fórmulas mais sofisticadas que melhoram a correlação com o tamanho das diferenças percebidas (CIE, 2015).

O espaço CIELAB apresenta três coordenadas sendo elas: a luminosidade da cor (L^* = 0 rendimentos preto e L^* = 100 indica branca difusa; branco especular poderá ser mais elevado); uma posição entre vermelho e verde (a^* , os valores negativos indicam o verde e os valores positivos indicam o vermelho); e uma posição entre azul e amarelo (b^* , valores negativos indicam azul e os valores positivos indicam amarelo). Essas três coordenadas são bem ilustradas na **Figura 18**.

Figura 18 - Espaço de cores CIE 1976 ($L^*a^*b^*$).



Fonte: SILVA, PETTER e SCHNEIDER (2007).

3.1.6 Fotomicrografia

Fotomicrografia é o registro fotográfico da imagem produzida por um microscópio; deve ser claramente distinguido da microfotografia, que é a reprodução fotográfica de imagens de grandes objeto em uma fina escala (HAYNES, 1984).

Algumas das primeiras descrições de experimentos com ampliação vieram do primeiro século A.D. por um homem chamado Senica. Senica observou que os objetos poderiam ser ampliados quando vistos através de um recipiente de vidro arredondado cheio de água. Aproximadamente dez séculos mais tarde, o primeiro grande trabalho em óptica foi escrito Alhazan, que discutiu o olho humano e como as lentes deste eram capazes de focar em

imagens (CROFT, 2006).

Quando uma fotomicrografia é feita, pode operar como uma imagem científica ou algumas vezes como arte baseado no ponto de vista do observador. A necessidade e a importância de ilustrações científicas possuem uma história bem documentada. É fácil encontrar desenhos históricos importantes dos séculos XVII e XVIII e algumas vezes antes (PERES, HAYDEN, LARSSON, KINSMAN, 2017).

Dois instrumentos importantes que agregam na exploração científica e nas descobertas renascentistas foram o telescópio e o microscópio, ambos inventados no começo de 1600. Esses instrumentos contribuíram significativamente para a criação de desenhos detalhados de observações e novos conhecimentos. Porém só em meados de 1800 com Carl Zeiss, um fabricante de lentes, que a produção de lentes mais modernas (naquele tempo) e especializadas para a produção de microscópios passaram a ser utilizadas e, mais tarde, foram adaptadas para fotografias (PERES, HAYDEN, LARSSON, KINSMAN, 2017).

3.2 ANÁLISES ESTATÍSTICAS MULTIVARIADAS

Existem vários métodos de análise multivariada com finalidades bem diversas entre si, que podem ser classificados em dois grupos. O primeiro grupo é constituído por técnicas exploratórias de simplificação da estrutura de variabilidade dos dados, tais como as técnicas de análise de componentes principais e análise de agrupamento, entre outras. O segundo é constituído por técnicas de inferência estatística, tais como testes de hipóteses e análises de variância (MINGOTI, 2007; VICINI, 2005).

Para realizar qualquer tipo de análise multivariada, é preciso, primeiramente, organizar todos os dados na forma de matriz e, se necessário, devem ser pré-tratados. O objetivo do pré-tratamento é reduzir as variações indesejáveis que não foram removidas durante a aquisição dos dados e que não serão eliminadas naturalmente durante a análise, mas que podem influenciar os resultados finais (FERREIRA, 2015).

3.2.1 Análise por Componentes Principais (PCA)

PCA é um método utilizado para projetar os dados multivariados em um espaço de dimensão menor, reduzindo, assim, a dimensionalidade do espaço original do conjunto dos dados, sem que as relações entre as amostras sejam afetadas. Utilizando essa metodologia é possível descobrir, visualizar e interpretar as semelhanças e diferenças existentes

entre as variáveis e examinar as relações que podem existir entre as amostras (FERREIRA, 2015).

Uma propriedade muito importante das componentes principais é que elas são “não” correlacionadas e ortogonais entre si, ou seja, a informação contida em uma delas não está presente em outra. A outra propriedade importante é com respeito à quantidade de informação dos dados originais que cada uma dessas novas variáveis é capaz de descrever. A primeira delas, PC1, é definida pela direção que descreve a máxima variância dos dados originais. A segunda componente principal, PC2, tem a direção de máxima variância dos dados no subespaço ortogonal à PC1, e as componentes subsequentes são ortogonais às anteriores e orientadas de maneira que descrevem, uma a uma, a máxima variância restante (FERREIRA, 2015).

O ponto de partida para a análise exploratória é a matriz pré-tratada dos dados, que será denominada aqui X . Esquemáticamente descrevemos X das seguintes maneiras:

$$X = \begin{bmatrix} x_1^T \\ \vdots \\ x_I^T \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} x_{11} & \dots & x_{1J} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ x_{I1} & \dots & x_{IJ} \end{bmatrix} = [x_1 \quad \dots \quad x_J] \quad (38)$$

Conforme a equação (38), cada amostra é representada por um vetor-linha e cada variável por um vetor-coluna. O procedimento da análise de componentes principais pode ser descrito como a decomposição da matriz $X(I \times J)$ em duas matrizes, uma de escores T e uma matriz ortonormal de pesos L , de tal maneira que (FERREIRA, 2015):

$$X = TL^T \quad (39)$$

onde os scores expressam as relações entre as amostras, enquanto os pesos indicam as relações entre as variáveis (FERREIRA, 2015).

Uma vez definidos os novos eixos, cada amostra é projetada no novo conjunto de base, e essa informação se encontra na matriz de escores, que pode ser escrita como $T = XR$, onde R é a matriz de transformação dos eixos originais para as componentes principais (FERREIRA, 2015).

Retornando à equação (39) para formalizar a representação matemática. Uma vez encontrado o valor de A , subconjunto das componentes principais que são necessárias para representar adequadamente os dados, a matriz original, X , pode ser reescrita como $X = \hat{X} + E$, onde $\hat{X} = T_A \hat{L}_A$ e E é a matriz $(I \times J)$ de resíduos (FERREIRA, 2015). Assim:

$$\begin{aligned}
\begin{bmatrix} X \end{bmatrix} &= \hat{X} + E \\
&= \begin{bmatrix} t_1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} I_1^T \end{bmatrix} + \dots \\
&\quad + \begin{bmatrix} t_A \end{bmatrix} \begin{bmatrix} I_A^T \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} E \end{bmatrix}
\end{aligned} \tag{40}$$

A equação (40) mostra em detalhes a representação matricial da decomposição de X nas A componentes principais significativas. Essa redução da dimensionalidade do sistema, de um espaço de dimensão J para um subespaço de dimensão A , ocorre porque as variações sistemáticas presentes nos dados foram concentradas em um número menor de novos eixos. Isso significa que as últimas PC representadas na matriz E contêm principalmente variações aleatórias, tais como erros experimentais, e podem ser ignoradas. Estamos separando, assim, a estrutura inerente dos dados do ruído experimental.

3.2.2 Análise por Dimensões Comuns (ComDim)

Formalmente conhecido como Análise de Componentes Comuns e Pesos Específicos (Commom Components and Specific Weights Analysis – CCSWA), o ComDim é uma ferramenta de aprendizado de máquina não supervisionado de múltiplos blocos baseada em uma abordagem de fusão de nível médio que permite a interpretação de dados referentes a amostras provenientes de duas ou mais técnicas, chamadas de blocos (HANAFI, 2008; CARIOU *et al.*, 2018). Este método foi utilizado pela primeira vez na análise de perfil sensorial em 2000 (QANNARI *et al.*, 2000) e posteriormente aplicado ao estudo de produtos alimentícios (MAZEROLLES *et al.*, 2006; GALVAN *et al.* 2023; MISHRA *et al.*, 2021; CASARIN, *et al.*, 2023). Pesquisadores já utilizaram, recentemente, o ComDim e Regressão Linear Múltipla (MLR) para prever parâmetros de fertilidade em amostras de solo combinando XRF com espectroscopia Visível e de Infravermelho Próximo (RIBEIRO *et al.*, 2023; DOS SANTOS *et al.*, 2023).

O objetivo de performar o ComDim é determinar um espaço comum que representa todos os conjuntos de dados (MAZEROLLES *et al.*, 2006). Esse método envolve determinar as dimensões comuns (CDs) desse espaço, permitindo o reconhecimento simultâneo de padrões em todas as variáveis. Considerando conjunto de dados multiblocos compostos de K blocos denotados por $X_1, X_2, \dots, X_k$. A equação (41) descreve cada CD caracterizando o

novo espaço:

$$\mathbf{W}_k = \mathbf{X}_k \mathbf{X}_k^T = \sum_{j=1}^n \lambda_{k,j} \mathbf{q}_j \mathbf{q}_j^T \quad (41)$$

Nessa equação, $\mathbf{W}_k$ ($k = 1, 2, \dots, K$) representa os produtos cruzados das matrizes de dados $\mathbf{X}_k$ da k -ésima técnica analítica envolvida (k -ésimo bloco), e λ_k representa o peso (saliência) associada a cada $\mathbf{X}_k$ bloco para uma específica j -ésima CD. O vetor $\mathbf{q}_j$ contém os scores globais para a j -ésima dimensão comum. As matrizes de covariância e variância $\mathbf{X}_k \mathbf{X}_k^T$ são, primeiramente, centralizadas pela coluna e, em seguida, normalizadas pela sua norma de Frobenius $\left(\sqrt{\text{traço}(\mathbf{X}_k \mathbf{X}_k^T)}\right)$ (RIBEIRO *et al.*, 2023; DOS SANTOS *et al.*, 2023).

A estimação das componentes comuns e seus pesos específicos associados é feito a partir da minimização da função de *threshold* T , que está especificada na equação (42) (EL GHAZIRI *et al.*, 2016). Esses parâmetros são extraídos sequencialmente ao buscar as primeiras dimensões comuns e seus pesos específicos são específicos associados, depois, em um segundo passo, a segunda dimensão comum e seu peso específico são determinados, e assim por diante. Os componentes são extraídos em ordem decrescente de importância, que é definida como a proporção de variância compartilhada por todos os blocos. Isso é vantajoso, já que o algoritmo pode ser interrompido antes que dimensões comuns subsequentes reflitam apenas flutuações estatísticas ou ruído (GALVAN *et al.* 2023; EL GHAZIRI *et al.*, 2016).

$$T = \sum_{k=1}^K \left\| \mathbf{W}_k - \sum_{j=1}^n \lambda_{k,j} \mathbf{q}_j \mathbf{q}_j^T \right\|^2 \quad (42)$$

Portanto, a extração dos parâmetros da primeira dimensão comum (CD) consiste em buscar um vetor $\mathbf{q}_1$ de comprimento 1 de modo que a função de limiar (42) com $j = 1$ seja minimizada. Os passos a serem seguidos são:

- i. Ajustar inicialmente os valores de $\lambda_{k,j}$ ($k = 1, 2, \dots, K$) para 1;
- ii. Determinar o vetor $\mathbf{q}_1$ ótimo (que minimiza T) pelo autovalor padronizado $\sum_{k=1}^K \lambda_{k,j} \mathbf{X}_k \mathbf{X}_k^T$ associado ao maior autovalor;
- iii. Atualizar os pesos específicos por $\lambda_{k,1} = \mathbf{q}_1^T \mathbf{W}_k \mathbf{q}_1$;
- iv. Calcular uma medida de ajuste como $T_1 = \sum_{k=1}^K \left\| \lambda_{k,j} \mathbf{q}_j \mathbf{q}_j^T \right\|^2$

O processo a partir dos passos (ii) a (iv) é repetido até que T_1 se torne menor que um valor mínimo predeterminado (GALVAN *et al.* 2023; EL GHAZIRI *et al.*, 2016).

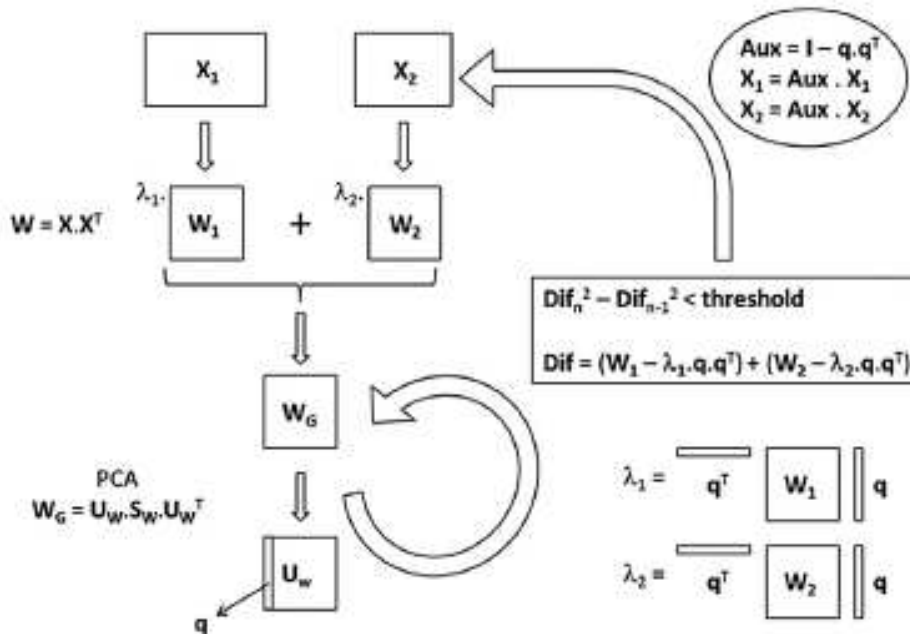
Uma vez que os parâmetros da primeira CD são calculados, os blocos originais são deflacionados, assim como mostra a equação (43), onde I é a matriz identidade e X_k^* e X_k são as matrizes deflacionada, e o algoritmo é reiniciado para obter a segunda CD. Esse processo é repetido para as n dimensões comuns escolhidas, em que a deflação da matriz X_n é realizada em relação a X_{n-1} (HAFANI *et al.*, 2008; QANNARI *et al.*, 2000; GALVAN *et al.* 2023; DOS SANTOS *et al.*, 2023).

$$X_k^* = (I - q_1 q_1^T) X_k \quad (43)$$

A saliência informa quanto da variância da matriz X_k foi possível representar na j -ésima CD e, portanto, pode ser interpretada como a importância do k -ésimo bloco para a extração da j -ésima CD (DOS SANTOS *et al.*, 2023). Os scores representam as projeções das amostras no espaço da CD, enquanto os loadings indicam os pesos das variáveis abrangidas em cada bloco (RIBEIRO *et al.*, 2023; DOS SANTOS *et al.*, 2023), de forma análoga à Análise de Componentes Principais (PCA). Assim, ao calcular as saliências, os loadings e os scores de cada dimensão comum, é possível avaliar como os diferentes blocos de dados contribuem para a caracterização das amostras. Esses valores podem ser visualizados como gráficos 2D ou 3D para reduzir a dimensionalidade do espaço enquanto preserva a variância entre amostras e variáveis, permitindo a identificação das variáveis latentes de todo o conjunto de dados (MISHRA, 2021).

Uma representação dos procedimentos no caso de dois blocos de variáveis podem ser obtidos de CARIOU *et al.*, 2019, assim como mostra a **Figura 19**.

Figura 19 - ComDim para o caso de dois blocos de variáveis X_1 e X_2 .



Fonte: CARIOU *et al.*, 2019.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 AS PINTURAS

Foram escolhidas três telas de pintura a óleo do artista Thomas Gainsborough para serem estudadas: *Drinkstone Park* (1747), *Arabella Bolton* (1770) e *Francis Rawdon* (1783-1784). Essas obras retratam diferentes períodos artísticos do artista, nos quais é possível notar o quanto ele seguia seu instinto, balanceando seu trabalho como retratista com sua paixão pela pintura de paisagens.

As três obras analisadas pertencem ao acervo do Museu de Arte de São Paulo Assis Chateaubriand (MASP). A obra *Drinkstone Park* foi adquirida de Sir Kenneth Clark e doada por Santos Vahlis em 1951; *Arabella Bolton* foi adquirida da *New York Knoedler Gallery* e doada, em 1947, por Seabra Cia de Tecidos S.A.; e *Francis Rawdon* foi adquirida na *Mutthiesen Gallery* em Londres e doada ao museu pela Companhia Brasileira de Adubos em 1951.

4.1.1 *Drinkstone Park*

Drinkstone Park, de Thomas Gainsborough, foi feita em 1747, onde é possível perceber a paixão do artista pela pintura de paisagens. Pode-se observar o retrato cuidadoso de todos os detalhes, desde a vegetação exuberante com várias espécies de árvores no local até a atenção dedicada à representação dos camponeses descansando enquanto os animais bebem água.

No século XVIII, Drinkstone tornou-se um local onde senhores ricos construíram grandes residências cercadas por belas paisagens. Gainsborough foi contratado para fazer um retrato de um comerciante rico, Joshua Grigsby, que construiu uma grande casa para si em Drinkstone Park. Gainsborough também pintou várias cenas rurais nas proximidades da vila, sendo a mais famosa delas retratada na obra *Drinkstone Park*, conforme mostra a **Figura 20**. Um fato interessante a ser adicionado é que o Drinkstone Park foi demolido em 1955 para que fossem construídas propriedades particulares.

Figura 20 - Obra *Drinkstone Park* de Thomas Gainsborough (1747, óleo sobre tela, 145x155 cm) do acervo do Museu de Arte de São Paulo.



Fonte: Letícia M. Birelo e Elizabeth Kajiya.

4.1.2 *Arabella Bolton*

A obra *Arabella Bolton* (**Figura 21**), produzida em 1770 por Thomas Gainsborough, leva o nome da própria pessoa retratada. Desde jovem, Arabella, filha de um jardineiro, morou em Tackley, Oxfordshire, Inglaterra, e teve uma educação incomum para mulheres jovens em suas circunstâncias. Era uma jovem muito gentil, que possuía uma grande capacidade de aprendizagem, tornando-se a protegida dos empregadores de seu pai. Estes, por sua vez, não pouparam esforços na educação de Arabella, que se tornou respeitada e admirada (Vários autores, 2018).

A vida de Arabella, no entanto, é vividamente narrada na obra "Memoirs of Arabella Bolton", na qual se revela que a chegada de um Coronel marcou uma reviravolta em

sua história. Apaixonado pela beleza e educação de Arabella, o Coronel, de maneira violenta, a envergonhava constantemente. Arabella, por sua vez, se apaixona por esse Coronel, e ele se aproveita dessa situação para embriagá-la e cometer atos de violência sexual, eventos dolorosamente registrados nas páginas das suas memórias (Vários autores, 2018).

Figura 21 - Obra *Arabella Bolton* de Thomas Gainsborough (1770, óleo sobre tela, 77x64 cm) do acervo do Museu de Arte de São Paulo.



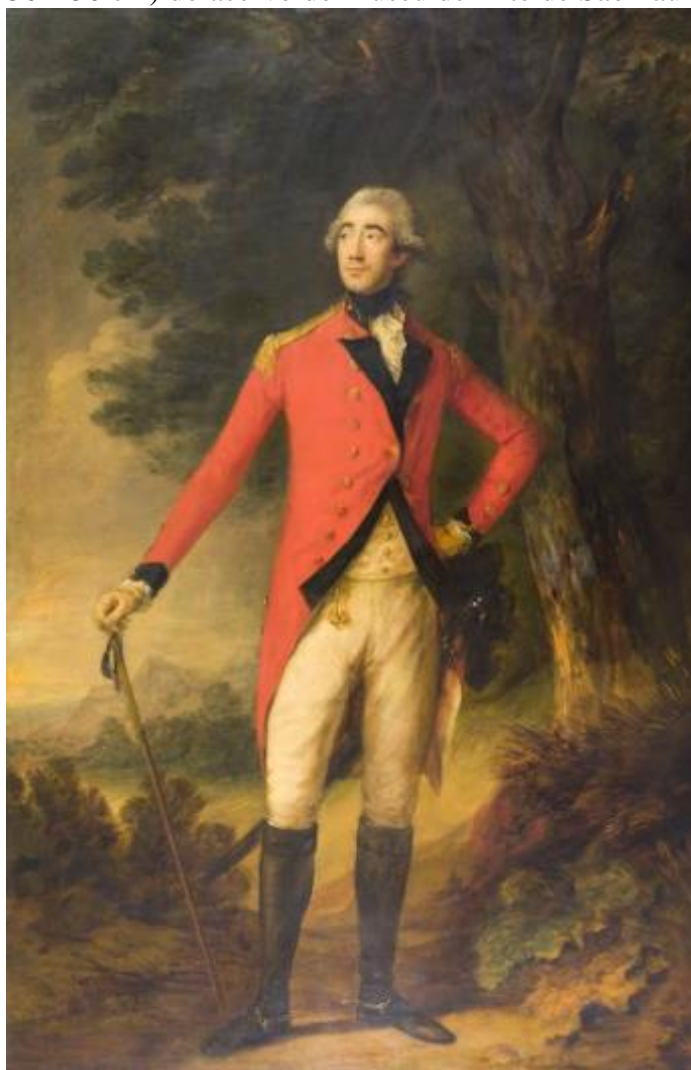
Fonte: Letícia M. Birelo e Elizabeth Kajiya.

4.1.3 Francis Rawdon

A obra *Francis Rawdon* (**Figura 22**), produzida por Thomas Gainsborough em 1783-1784, retrata o primeiro marquês de Hastings e segundo conde de Moira, chamado Francis Rawdon-Hastings, que nasceu em 9 de dezembro de 1754 na Irlanda. Ele foi um político e oficial militar anglo-irlandês que serviu nas forças britânicas durante as Revoluções Americana e Francesa, além de ter sido Governador Geral da Índia em 1812 (THE OHIO STATE UNIVERSITY, 2023).

Após a morte de seu pai, Francis Rawdon assumiu seu lugar na Câmara dos Lordes, onde serviu por três décadas. Além disso, ele era um amigo de longa data do Príncipe Regente, o futuro Jorge IV. Francis Rawdon faleceu em 28 de novembro de 1826, nas proximidades de Nápoles, Itália (THE OHIO STATE UNIVERSITY, 2023).

Figura 22 - Obra *Francis Rawdon* de Thomas Gainsborough (1783-1784, óleo sobre tela, 230x150 cm) do acervo do Museu de Arte de São Paulo.



Fonte: Letícia M. Birelo e Elizabeth Kajiya.

4.2 PIGMENTO E TINTA

Johannes Itten (1971) certa vez disse: "O reino das cores tem dentro de si possibilidades multidimensionais... Cada cor individual em si é um universo" ("The kingdom of colours has within it multidimensional possibilities... Each individual colour is a universe in itself").

Pigmentos são substâncias coloridas que são dispersos em líquidos e concebem a outros materiais seus efeitos de cor, manchando-os ou sendo por eles absorvidas, sendo classificados como tinturas ou corantes. Os vários métodos de pintura (óleo, aquarela, têmpera, pastel, entre outros) diferem quanto ao material com o qual a cor é aplicada e aderida ao fundo. Os pigmentos utilizados são os mesmos em todos os métodos, exceto pelo fato de que um pigmento apropriado para um propósito nem sempre atende às exigências de outro (MAYER, 2006).

Já a tinta consiste em partículas de pigmentos finamente divididas e dispersadas por igual em um meio ou veículo líquido. Possui a propriedade de secar e formar uma película contínua e aderente quando aplicada a uma superfície com fins decorativos ou de proteção. As superfícies em geral podem ser coloridas ou decoradas pela aplicação direta do pigmento; na pintura à pastel, a função protetora pode ser fornecida por um fixativo, cuja aplicação é posterior à aplicação da cor, e na pintura afresco, o próprio fundo fornece a propriedade adesiva e aglutinante. Entretanto, a tinta, no significado mais comumente aceito do termo, geralmente significa um material que combina essas funções, como a típica tinta óleo ou a têmpera (MAYER, 2006).

4.3 TELA

A palavra "tela" não se refere apenas a algum material específico no campo dos têxteis, mas é aplicada a inúmeros materiais de fibra relativamente áspera e de trama fechada. Na pintura, o termo geralmente implica um tecido revestido, pronto para ser usado. A palavra também é empregada para se referir a uma pintura a óleo acabada. O material sobre o qual uma pintura a óleo é executada é dividido em duas partes: a imprimação, ou fundo, e o suporte que é a fundação ou apoio (CAMPOS; 2015). Os três tipos de fundo são: os fundos a óleo, os de gesso e os fundos de emulsão. Os principais suportes são: placas finas de metal, painéis de madeira e tecidos têxteis ou sintéticos esticados em chassi ou colocados em painéis de madeira (MAYER, 2006).

O processo de tecelagem, descrito por STONER e RUSHFIELD (2012), pode ser dividido em três etapas:

1. Formação da Cala: os fios de urdume são separados levantando e abaixando os quadros para criar uma cala, permitindo que o lançadeiro passe por ela.
2. Lançamento: O lançadeiro, carregando a trama, é impulsionado através do tear, passando pela cala.
3. Batimento: O fio de trama inserido é pressionado contra a “linha de queda” do tecido pela lançadeira para formar o tecido. Esse processo é repetido até que o comprimento desejado de tecido seja alcançado.

Ainda, segundo STONER e RUSHFIELD (2012), a geometria do tecido desempenha um papel importante na resposta do tecido a fatores externos, incluindo tensão e mudanças no ambiente. Existem 7 configurações de localização do urdume e da trama para formar o tecido adequado, e o que mais representa os tecidos das telas utilizadas por Thomas Gainsborough é o que STONER e RUSHFIELD (2012) apresentam como “rep” que é um tecido liso em relevo e é produzido pela predominância dos fios em uma direção sobre obra.

4.4 CRAQUELADOS

Os craquelados são capazes de nos dizer algo sobre a data de uma pintura ou até mesmo sobre o estilo pessoal de pintura de um determinado mestre (Friedländer, 1942). Esses craquelados podem se dividir em:

1. Euclidianos: aqueles que possuem um padrão heterogêneo que varia significativamente com a localização da área mostrada na pintura. Essas fissuras pertencem à classe mais previsível e tratável de craquelados (STONER, RUSHFIELD; 2012). Essas fissuras são quase certamente resultado de impactos ou raspagens em pinturas durante um período em sua história caracterizado pelas propriedades mecânicas da tinta, do substrato e do suporte envelhecidos, e ocorrem com menos frequência em pinturas em painéis (STONER, RUSHFIELD; 2012).
2. Texturais: pode ser dividida em duas classes sendo elas a ‘de secagem’ e a ‘de envelhecimento’. Os craquelados de secagem possuem bordas que muitas vezes aproximam-se de curvas convexas, a largura pode variar, proporcionalmente, com a espessura da camada de tinta, e o ângulo de junção entre elas pode tender para 120° (STONER, RUSHFIELD; 2012). É sugerido na literatura que uma forma de fissura de secagem, *micro-cissing*, seja particularmente britânica (JONES, 1990). E deve-se admitir

que a Inglaterra produziu algumas pinturas com craquelados espetaculares nos séculos XVIII e XIX (TALLEY, 1986). Já os craquelados de envelhecimento possuem, em sua maioria, padrões devido à interação de todos os componentes físicos na pintura desde o suporte até a camada de verniz, suas junções se aproximam de ângulos retos (STONER, RUSHFIELD; 2012).

É importante frisar como o verniz influencia muitas das técnicas utilizadas para este estudo, os espectros da espectroscopia Raman se mostram extremamente ruidosos, e os imageamentos também são significativamente afetados, como é o caso do imageamento em UV. Além disso, a colorimetria é influenciada pelo verniz oxidado e amarelado, o que afeta os valores de L^* , a^* e b^* medidos na região analisada.

4.5 IMAGEAMENTOS

4.5.1 Luz Visível com e sem o Color Checker

O equipamento fotográfico utilizado foi uma câmera fotográfica digital modelo Canon EOS 5D Mark III, com uma lente objetiva de 24-105 mm, f/2.2-4.0. Como fontes iluminantes, foram utilizadas duas lâmpadas halógenas de 1000 W posicionadas a aproximadamente 45° da obra para evitar reflexos e conferir maior uniformidade na distribuição da luz incidida. Para evitar brilho, reflexo e sombras, e facilitar a edição das imagens, foi utilizado um fundo negro atrás das obras.

Também foram feitas imagens com luz visível utilizando a cartela de cor Color Checker Classic (**Figura 23**) da empresa Calibrite para padronização das cores. A cartela Color Checker é um quadro com um conjunto de 24 quadrados coloridos que possuem valores de RGB tabelados para cada cor. Esses quadrados não são apenas da mesma cor que seus equivalentes, mas também refletem a luz da mesma maneira em todas as partes do espectro visível.

Figura 23 - Cartela de cores ColorChecker.



Fonte: A própria autora.

4.5.2 Luz Rasante

Para a técnica de imageamento com luz rasante, foi utilizada uma câmera fotográfica digital Canon EOS 5D Mark III, com uma lente objetiva 24-105 mm, f/2.2-4.0. As obras foram iluminadas por conjuntos lineares de luz LED branco, posicionado rasante ao quadro.

4.5.3 Luz Ultravioleta

Nas fotografias de fluorescência UV, por ser uma faixa de detecção padrão dos equipamentos comerciais, o equipamento utilizado foi uma câmera fotográfica digital modelo Canon EOS 5D Mark III, com uma lente objetiva de 24-105 mm, f/2.2-4.0. As fontes luminosas são o diferencial neste tipo de análise. Foram utilizados dois conjuntos Philips HPW L 125 W T Ultraviolet, posicionadas nas laterais da obra, com distâncias equivalentes, em ângulos de 45° da pintura, para maior uniformidade da distribuição da radiação.

4.5.4 Reflectografia no Infravermelho

O equipamento utilizado na reflectografia IR foi a câmera Osiris, produzida pela Opus Instruments, que possui uma região de trabalho entre 900 e 1700 nm, e um conjunto de lentes objetivas de 150 mm e f/5.6-45. Este equipamento possui um detector de índio-gálio-arsênio (InGaAs) do tipo array.

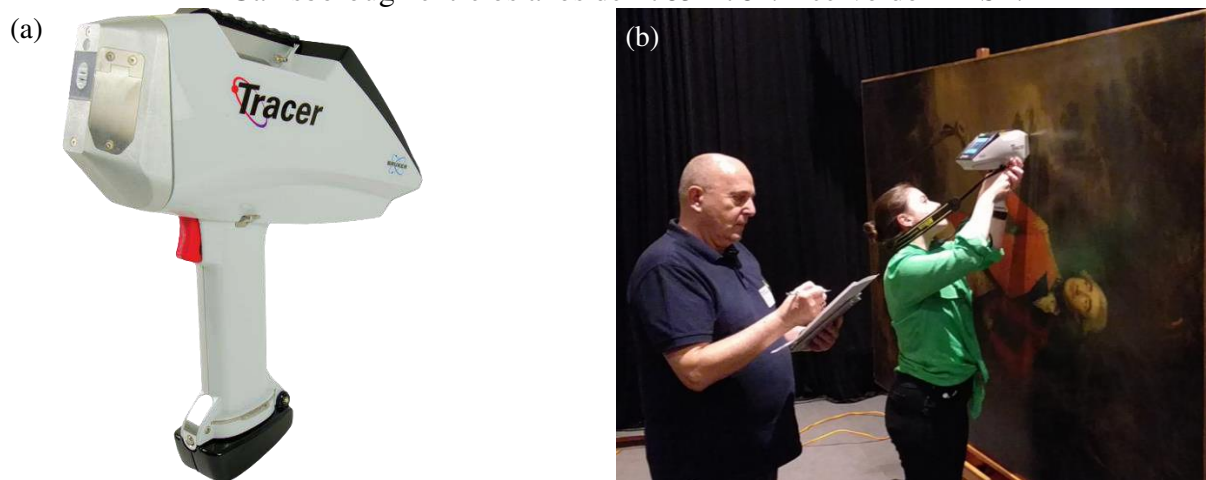
4.5.5 Radiografia Digitalizada

O tubo de raios X utilizado pertence ao Laboratório de Conservação e Restauro do Museu de Arte de São Paulo Assis Chateaubriand (MASP). Trata-se de um tubo de raios X da PICKER Corporation, que apresenta tensões que variam de 10 kV a 150 kV e correntes de 1 mA a 10 mA. Particularmente neste trabalho, as medidas foram feitas com tensão igual a 40 kV, corrente de 1 mA e 5 segundos de tempo de exposição, com o equipamento a 3 metros de distância das obras analisadas. Juntamente ao tubo de raios X foi utilizado um detector HPX-DR da Carestream Industrex pertencente ao Laboratório de Arqueometria e Ciências Aplicadas ao Patrimônio Cultural do IFUSP (LACAPC). A obra *Arabella Bolton* foi dividida em quatro quadrantes, e a obra *Drinkstone Park* foi dividida em 18 quadrantes para a realização das medidas. É importante mencionar que é preciso calibrar a placa digitalizadora todas as vezes que mudá-la de posição, e, por esse motivo, assim como pela falta de espaço físico para manusear as obras com maiores dimensões, não foi possível realizar a radiografia da obra *Francis Rawdon*, e também não foi possível radiografar a região central da obra *Drinkstone Park*.

4.6 FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X PORTÁTIL – pXRF

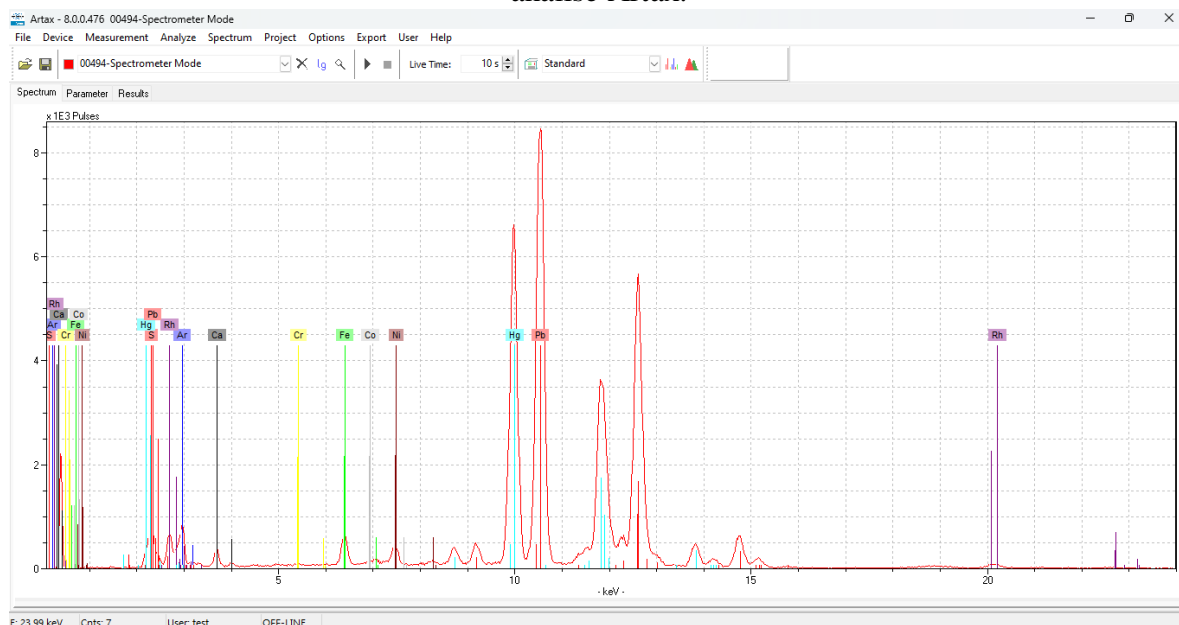
Nas medidas de pXRF, o equipamento portátil utilizado foi o Tracer 5i da Bruker, com um tubo de raios X de ródio (Rh), com voltagem de 50 kV e corrente de 35 μ A. O sistema de medidas estava equipado com uma janela de berílio (Be) de 8 μ m na saída do feixe, um colimador de 8 mm e um detector SDD de 40 mm² com resolução <140 eV em 250.000 cps para a linha $K\alpha$ do Mn. As medidas foram realizadas no ar. A **Figura 24a** apresenta o equipamento de pXRF utilizado para essas medidas, e a **Figura 24b** mostra uma medida em um ponto amarelo na obra *Francis Rawdon*. O espectro gerado, por esse sistema de medida, pode ser visto na **Figura 25**. O programa de análise utilizado foi o software Artax da Bruker, versão 8.0.0.476.

Figura 24 - (a) Equipamento Tracer 5i da Bruker para as medidas de XRF. (b) Medida com o sistema de XRF portátil em um ponto amarelo na obra *Francis Rawdon* pintada por Thomas Gainsborough entre os anos de 1783-1784. Acervo do MASP.



Fonte: A própria autora.

Figura 25 - Espectro gerado a partir das análises com pXRF, juntamente com o software de análise Artax.



Fonte: A própria autora.

É importante pontuar que para todos os elementos identificados pela pXRF em todos os pontos analisados nas três obras foram calculados os limites de detecção e o de quantificação e, apenas aqueles que apresentaram intensidades acima desses dois limites, além do critério de 3 sigmas. Não é necessário quantificar os materiais, pois os gráficos de barra qualitativos já permitiram tirar todas as informações necessárias.

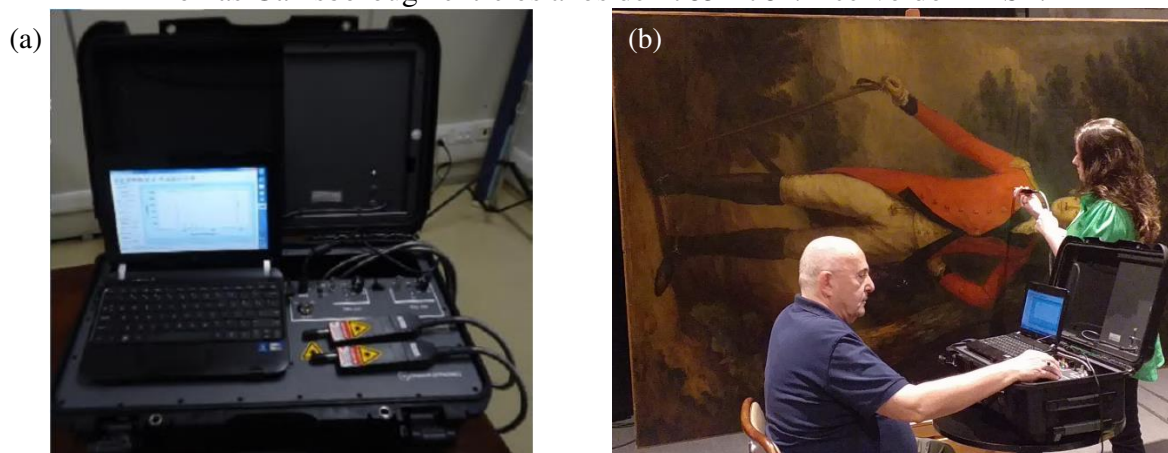
4.7 ESPECTROSCOPIA RAMAN

Essa técnica é usada para identificação molecular de materiais orgânicos e inorgânicos e consiste na medida do espalhamento Raman quando um material é irradiado com um feixe de radiação monocromática. O espalhamento Raman é percebido quando a radiação recebida pelo detector é de frequência diferenciada em relação à radiação incidente, fornecendo informações sobre a estrutura molecular do material. Essa técnica é particularmente útil para diferenciar pigmentos que tenham os mesmos elementos químicos, mas composição diferente. Além disso, em determinados casos, é possível distinguir estruturas cristalinas diversas (REDÍGOLO *et al.*, 2020).

Os pigmentos inorgânicos costumam produzir espectros de melhor qualidade. Já os pigmentos orgânicos são um pouco mais problemáticos, pois podem produzir uma fluorescência alta que pode acabar escondendo o sinal Raman (STUART, 2007, p.139). Outras dificuldades encontradas ao utilizar essa técnica incluem a influência de interferentes que podem causar um fenômeno de luminescência de espectro de fundo (REDÍGOLO, 2020).

O equipamento utilizado para as medidas de espectroscopia Raman foi um EZRaman-Dual, que possui dois lasers de 532 nm (verde) e 785 nm (vermelho). Esses lasers operam para uma potência entre 0-50 mW (verde) e 0-350 mW (vermelho) e apresentam um sensor de alta sensibilidade CCD, refrigerado a -50 °C. O equipamento possui três sistemas de focalização do feixe caracterizados por lentes: 3mm, 6mm e de contato. Para as medidas realizadas neste estudo, utilizou-se o laser de comprimento de onda de 785 nm, que resulta em um espectro de amplitude de 250-2350 cm^{-1} com 6 cm^{-1} de incerteza da medida, e uma potência de cerca de 60 mW. Foi utilizada uma lente para contato acoplada à ponteira, que permitiu que as medidas fossem feitas com a ponteira encostada na tela, buscando diminuir a interferência da luz ambiente nas medidas. Os pontos escolhidos para a análise com essa metodologia foram os mesmos em que foram feitas as análises com a pXRF, com 5 integrações e 2 médias por medida. Para as análises dos espectros obtidos com esse método, foram utilizados o programa Origin 2018 e a linguagem Python na versão 3.12.2. A **Figura 26a** apresenta o equipamento Raman, e a **Figura 26b** mostra uma medida em um dos pontos escolhidos para o casaco vermelho de *Francis Rawdon*.

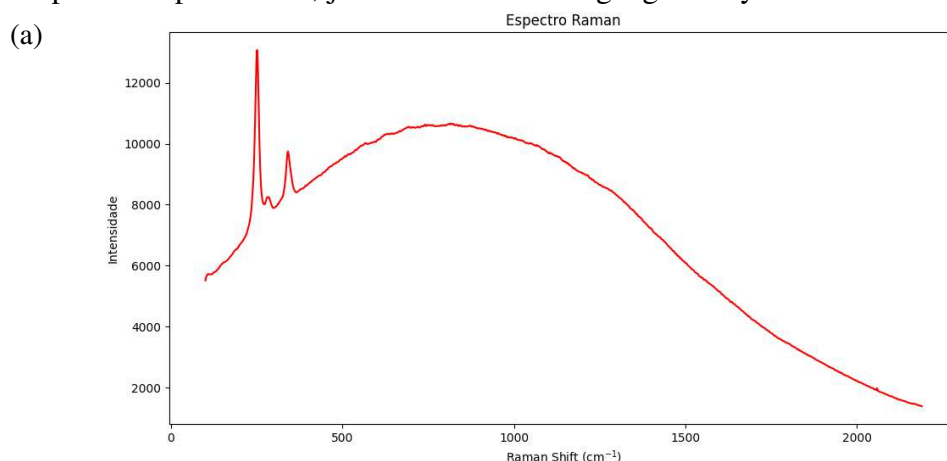
Figura 26 - (a) Equipamento Raman utilizado com as duas saídas de laser. (b) Medida com o laser 785nm em um dos pontos vermelhos escolhidos na obra “Francis Rawdon” pintada por Thomas Gainsborough entre os anos de 1783-1784. Acervo do MASP.

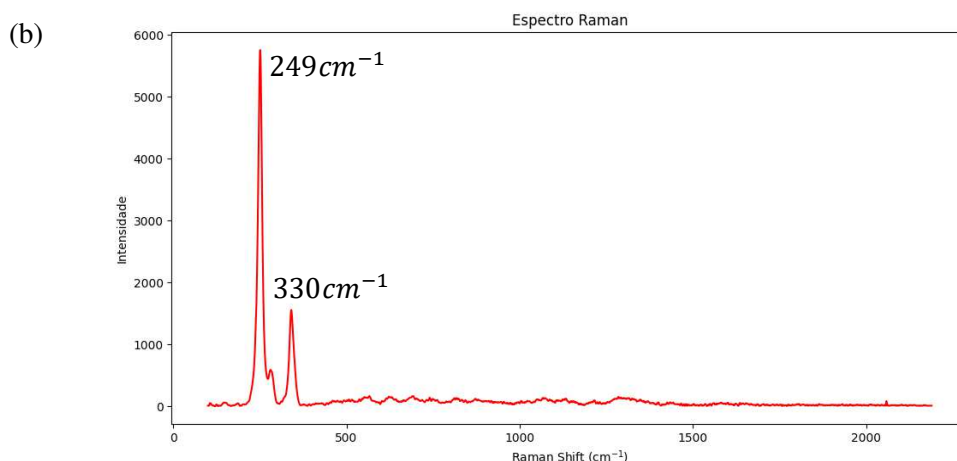


Fonte: A própria autora.

Na **Figura 27** é apresentado um exemplo de dois espectros Raman, em que é interessante notar que há dois tipos de espectros que podem ser obtidos: (a) apresenta um espectro bruto do ponto P24, obtido da obra *Francis Rawdon*, em que não foi considerada a *baseline*, como consequência o fundo é muito intenso; (b) mostra um espectro bruto do mesmo ponto em que foi considerada a *baseline* (CB – com *baseline*) em que o fundo é bem menor e, consequentemente, facilitando na identificação das bandas Raman.

Figura 27 - Espectro bruto do ponto P24, obtido da obra Francis Rawdon, em que (a) não foi considerada a *baseline*. (b) foi considerada a *baseline* (CB), gerados à partir das análises com espectroscopia Raman, juntamente com a linguagem Python na versão 3.12.2.





Fonte: A própria autora.

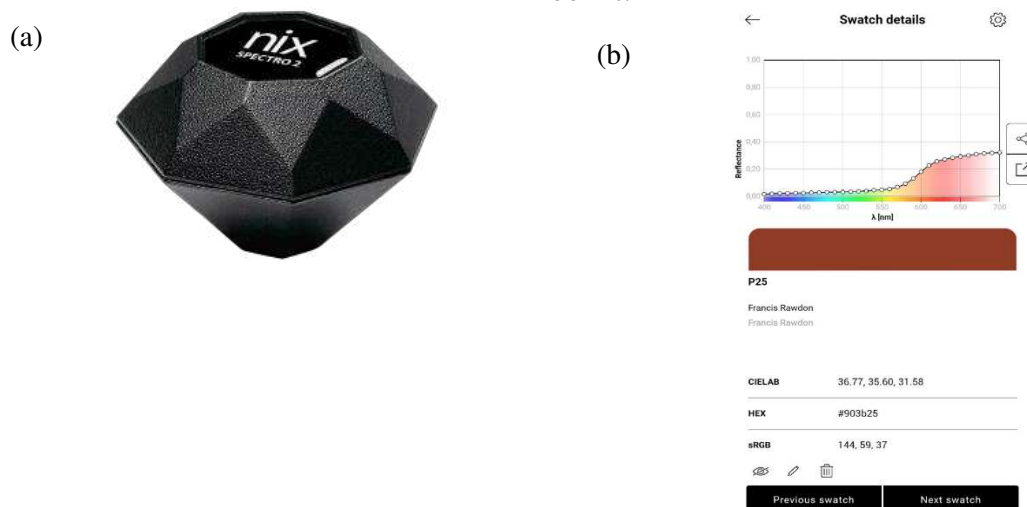
4.8 COLORÍMETRO COMERCIAL E O SISTEMA *FORS*

Para a medição das cores foram utilizados:

- (i) Nix Spectro 2 da marca Nix Sensor Ltda.
- (ii) Um sistema de espectroscopia de reflectância por fibra óptica (*FORS*) desenvolvido no laboratório do Grupo de Física Aplicada com Aceleradores do Instituto de Física da USP (GFAA - IFUSP).

O espectrofotômetro Nix Spectro 2 possui dimensões de 45 mm × 60 mm × 60 mm, reporta uma medida por segundo, com uma resolução óptica de 31 canais de medida, possui resolução de 10 nm na faixa do visível que vai de 400 nm a 700 nm, trabalha na faixa de 10 °C a 35 °C. O Nix Spectro 2 possui o ponto de iluminação com tamanho de 6mm, a abertura de medição de 5mm, uma fonte de luz LED de alto CRI e amplo espectro (branco, violeta e UV). As condições de medida de reflectância escolhida foram a M2, em que a faixa de UV é excluída, o iluminante utilizado é o D50 e o observador de 2°. Uma das dificuldades de medidas colorimétricas mais acuradas nas pinturas é devido a uma camada de verniz muito espessa e oxidada, fazendo com que todas as regiões analisadas apresentem tonalidades mais amareladas. A **Figura 28a** apresenta o sistema de medida Nix Spectro 2, e a **Figura 28b** mostra como a medida é apresentada no aplicativo Nix Toolkit.

Figura 28 - (a) Colorímetro Nix Spectro 2. (b) Medida apresentada pelo aplicativo Nix Toolkit.



Fonte: A própria autora.

A espectroscopia de reflectância por fibra óptica (FORS) é uma técnica não invasiva utilizada para o estudo de tintas e pigmentos (BACCI, 1995). O sistema é composto por uma fonte de luz, um espectrômetro e duas fibras óticas, uma para iluminar a amostra e outra para coletar a luz refletida, permitindo medidas colorimétricas *in situ*.

O sistema FORS utilizado nesta pesquisa foi desenvolvido pelo Instituto de Física da USP e utiliza uma única fibra óptica da marca Ocean Optics com diâmetro do núcleo de 50µm, acoplada a um suporte cilíndrico capaz de dispor até quatro LEDs. Esse suporte permite que a amostra seja iluminada diretamente pelos LEDs, minimizando influências externas e eliminando a necessidade de uma segunda fibra óptica para direcionar a iluminação (AGUERO; 2017).

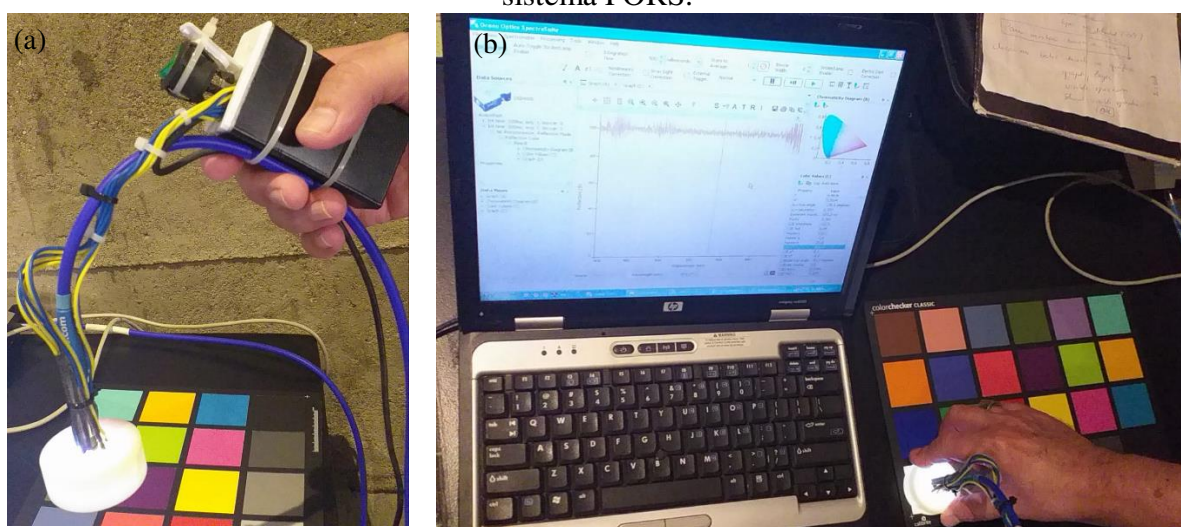
Neste sistema, foram instalados quatro LEDs: um branco de alto brilho, um branco quente de alto brilho, um violeta e um vermelho. Essa escolha permite que o espectro resultante tenha emissão em todos os comprimentos de onda na região do visível, sem emissão abaixo de 370 nm e acima de 700 nm. No entanto, nota-se menor intensidade nas regiões próximas a 425 nm e 485 nm (AGUERO, 2017).

A outra ponta da fibra óptica é acoplada ao espectrômetro USB2000 da Ocean Optics, que trabalha na faixa de 200 nm a 1100 nm, com resolução da ordem de 0,1 nm e possui CCD Sony ILX511 linear silicon com 2048 pixels. Os dados são coletados e tratados pelo programa SpectraSuite, da Ocean Optics. Antes de adquirir medidas de colorimetria, é necessário inserir no software um espectro da fonte de luz do FORS refletida em um padrão branco e outro espectro com a luz desligada para excluir o ruído de fundo. Para o primeiro

padrão, a medida é feita posicionando o sistema em uma cartela de cores ColorChecker, na cor White. E, para o segundo padrão, foi necessário desligar os LEDs e posicionar o sistema na cor Black da mesma cartela.

O software possibilita adquirir os dados colorimétricos a partir das medidas realizadas no formato “.csv”, em que os valores no espaço de cor CIE Lab* são apresentados. A **Figura 29a** apresenta o sistema de medida FORS, e a **Figura 29b** mostra uma medida, com o sistema FORS, no ColorChecker Classic da Calibrite.

Figura 29 - (a) Sistema de medida FORS. (b) Medida do White no ColorChecker com o sistema FORS.



Fonte: A própria autora.

Esses dois sistemas foram utilizados para medir a cartela de cores ColorChecker, para que alguma comparação seja possível, devido ao fato das obras possuírem muitas regiões com gradações de cores, impossibilitando a medida do mesmo ponto em todas as medidas. Logo as medidas feitas com o colorímetro comercial em comparação com os valores da cartela e o sistema FORS podem ser encontrados no Apêndice A.

4.9 FOTOMICROGRAFIAS

Para as fotomicrografias, foi utilizado o microscópio digital da marca TAKMLY, modelo MX200-B. Este microscópio portátil possui uma câmera HD, ampliação de 50x a 1000x, resolução de 2.000.000 pixels e dimensões de 13,5 cm x 3,3 cm x 3,3 cm. A distância focal do equipamento varia de 3 mm a 60 mm, com ajuste manual. A **Figura 30** apresenta o microscópio digital utilizado.

Figura 30 - Microscópio digital utilizado para as fotomicrografias.



Fonte: A própria autora.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 DRINKSTONE PARK

5.1.1 Tela

A **Figura 31a** apresenta o tecido sem a camada pictórica e a **Figura 31b** apresenta a geometria entre urdume e trama do tecido utilizado no reentelamento da obra *Drinkstone Park*.

Figura 31 - (a) Verso da obra. (b) Geometria entre urdume e trama no tecido utilizado para o reentelamento da obra *Drinkstone Park*.

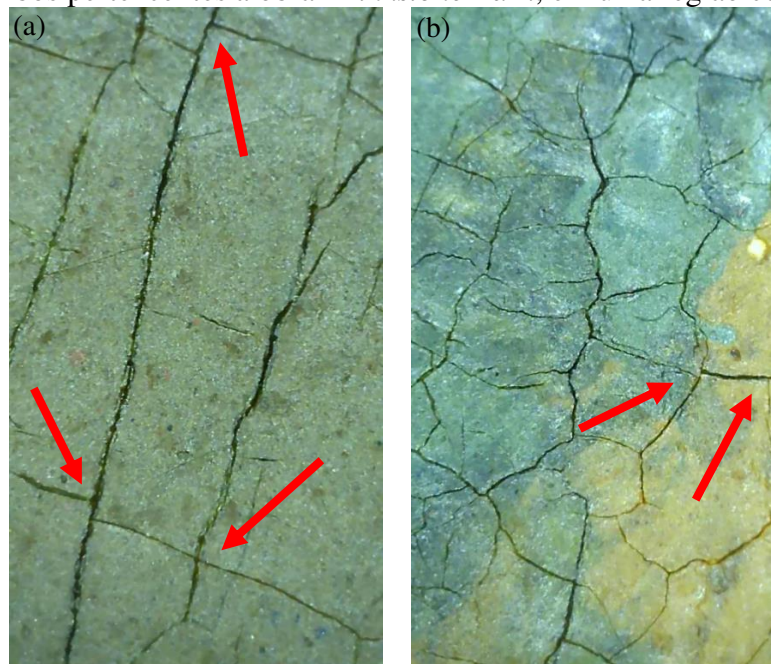


Fonte: A própria autora.

5.1.2 Craquelados

Na obra *Drinkstone Park*, é possível analisar o padrão de craquelamento, identificando que ele é devido ao envelhecimento, tomando como parâmetro o ângulo reto entre as junções das fissuras. Na **Figura 32a**, é apresentada a fotomicrografia de uma região argilosa perto do lago, e na **Figura 32b** estão presentes os craquelados do primeiro tronco à esquerda da obra em uma região com duas cores. As setas vermelhas presentes nessas imagens indicam alguns dos lugares em que é possível perceber o ângulo reto que se formou na junção entre as fissuras.

Figura 32 - (a) Craquelados da argila perto do lago. (b) Craquelados do primeiro tronco à esquerda. Ambos pertencentes à obra *Drinkstone Park*, em uma região com duas cores.



Fonte: A própria autora.

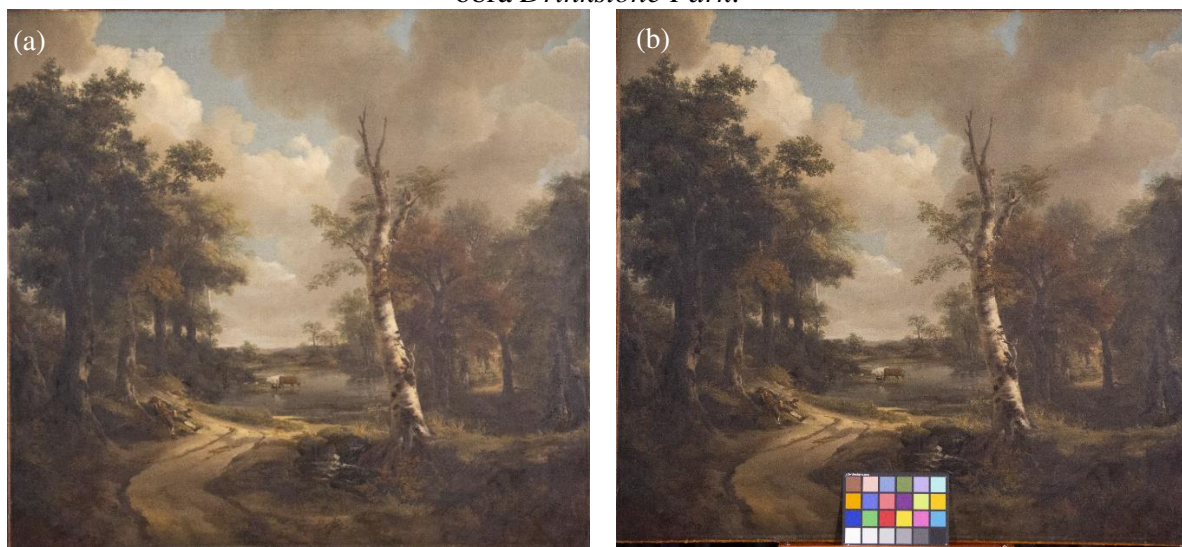
5.1.3 Imageamentos

5.1.3.1 Luz visível com e sem o ColorChecker e UV

O ColorChecker é uma série de amostras de cores usadas para calibrar a cor dentro de imagens, proporcionando uma imagem com cores mais próximas às cores da obra. Essa característica é crucial, pois os olhos percebem uma ampla variedade de cores que nem sempre são totalmente registradas pela fotografia. O ColorChecker auxilia pesquisadores na busca por precisão cromática.

A **Figura 33** apresenta uma comparação de imagens da obra *Drinkstone Park* (1747), nas quais são exibidas fotografias com e sem a cartela de cores ColorChecker. Observa-se uma diferença significativa entre as duas imagens. A primeira, sem a cartela, exibe tons mais frios devido às luzes brancas utilizadas, especialmente na região da copa das árvores, onde os tons de verde não são facilmente distinguíveis. Essa percepção muda ao analisar a segunda imagem, na qual os tons são mais quentes, uma ampla gama de tonalidades é retratada na obra, e é possível notar uma tonalidade mais amarelada, possivelmente relacionada ao envelhecimento do verniz aplicado em toda a obra.

Figura 33 – Imageamento no visível (a) sem o ColorChecker e (b) com o ColorChecker na obra *Drinkstone Park*.



Fonte: A própria autora.

A **Figura 34** apresenta a fotografia com luz ultravioleta (UV) da obra *Drinkstone Park*. Com a análise dessa fotografia, é possível identificar restauros pontuais, indicados pelas setas vermelhas. Esses restauros parecem estar por baixo do verniz, pois apresentam baixa fluorescência.

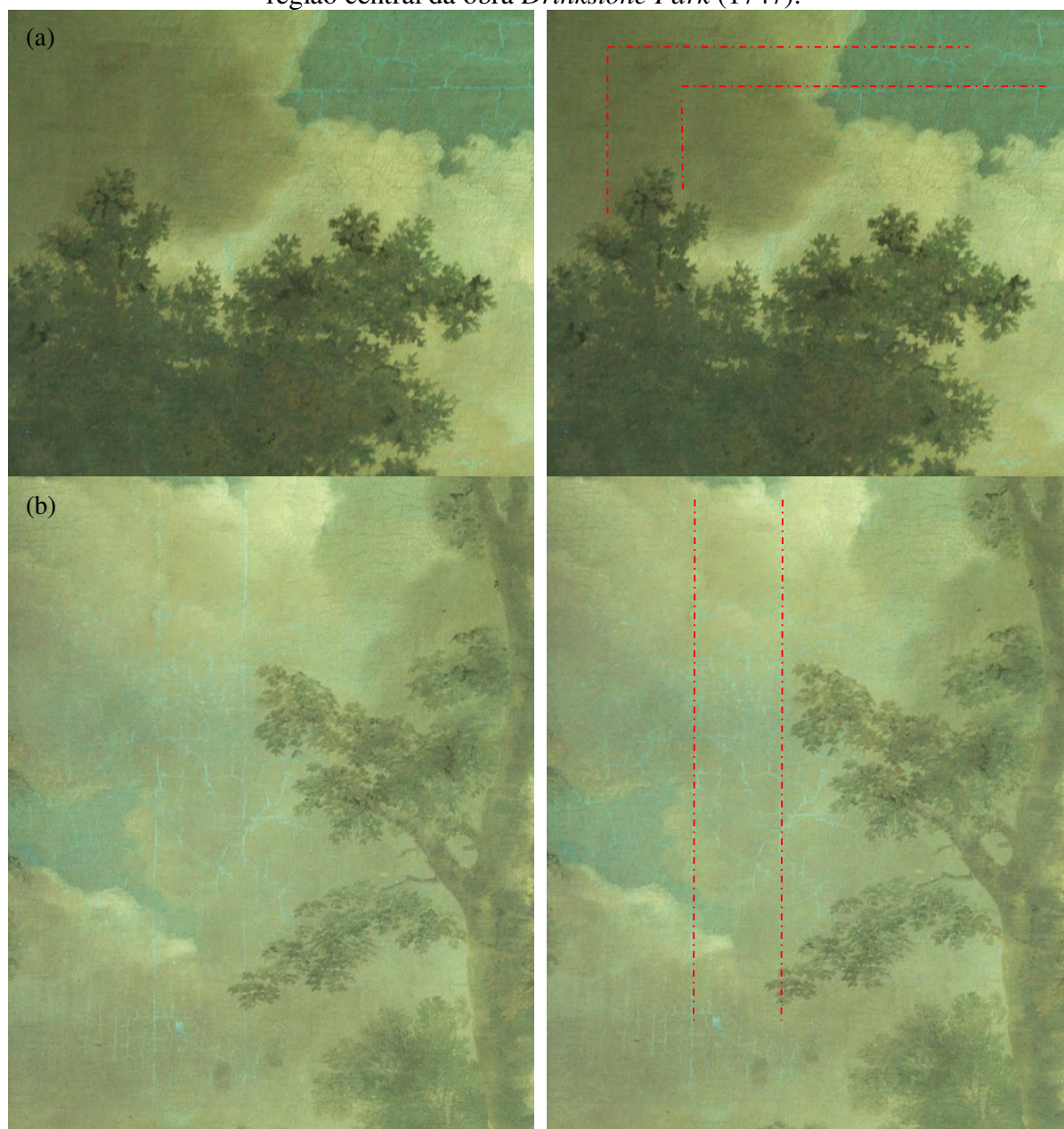
Figura 34 - Fotografia com luz UV da obra *Drinkstone Park* (1747) de Thomas Gainsborough.



Fonte: A própria autora.

Com essa técnica, também é possível ver a marca do chassi no lado superior esquerdo da pintura (**Figura 35a**) e, também, na região central (**Figura 35b**), a partir do craquelado, que se mostra aparente apenas no verniz. É importante apontar que o chassi é chanfrado para não encostar na parte interna do tecido e não marcar. Logo, essas marcas do chassi podem ter sido feitas ao colocar algum tipo de peso em cima da pintura ou deixá-la um longo período deitada.

Figura 35 - Marca do chassi no craquelado do verniz (a) lado superior esquerdo e na (b) região central da obra *Drinkstone Park* (1747).



Fonte: A própria autora.

5.1.3.2 Luz rasante

No imageamento com luz rasante, foram feitas sete imagens de regiões da obra, dividida em quadrantes; entretanto, não foi possível obter uma boa imagem de toda a obra devido à falta de espaço físico para o arranjo experimental dos imageamentos. Contudo, com as imagens obtidas, percebe-se que, com o imageamento com luz rasante, a direção das pinceladas do verniz é evidenciada (**Figura 36a**). Também nota-se que a camada pictórica é espessa, pois as ondulações do suporte não são nítidas. Outra particularidade a ser observada é que o verniz apresenta algumas manchas escuras, principalmente na copa das árvores, indicando falhas no verniz, como mostram as setas vermelhas na **Figura 36b**.

Figura 36 - (a) Direção das pinceladas do verniz evidenciadas. (b) Manchas escuras no verniz presente na obra *Drinkstone Park*, de Thomas Gainsborough (1747).



Fonte: A própria autora.

5.1.3.3 Reflectografia no infravermelho

Na reflectografia no infravermelho (IRR), **Figura 37**, é possível notar que não há traços iniciais ou pinturas subjacentes. Fica claro que o artista pintou a obra de forma a não utilizar desenhos precisos com materiais à base de carbono, que são sensíveis a essa técnica e têm altas taxas de absorção de radiação infravermelha. Nas regiões que possuem traços desses

materiais, referem-se a regiões pretas ou de sombra, onde o artista utiliza tais materiais para atingir a tonalidade desejada.

É importante apontar que a IRR mostra regiões pontuais de restauro assim como é indicado pelas setas vermelhas na **Figura 37**.

Figura 37 - Reflectografia no IR da obra *Drinkstone Park* (1747) de Thomas Gainsborough.



Fonte: A própria autora.

Uma região muito interessante de ser analisada é a que está destacada pelo quadrado vermelho na **Figura 37**; num primeiro momento não há nada aparente. No entanto, quando o zoom é aplicado a essa região, observa-se uma pessoa em cima de algum animal (**Figura 38a**). Com uma fotografia no visível dessa região, é possível identificar um camponês em um cavalo ou boi (**Figura 38b**).

Figura 38 - (a) Silhueta de um camponês montado em um animal por IRR. (b) Fotografia no visível do camponês montado em um animal.



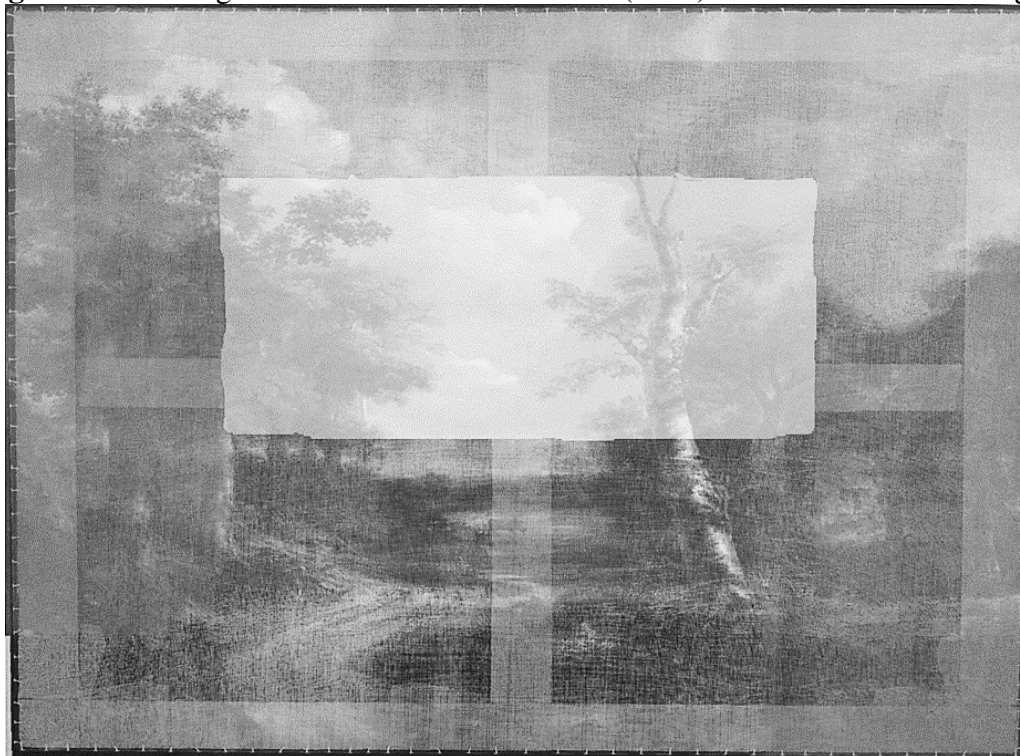
Fonte: A própria autora.

5.1.3.4 Radiografia

A **Figura 39** apresenta a radiografia feita na obra *Drinkstone Park* (1747), de Thomas Gainsborough. É nítido que a parte central da pintura não foi radiografada, mas isso ocorreu devido ao pequeno espaço físico concedido para a realização das medidas e obras de grandes dimensões. No entanto, é possível tirar algumas conclusões da imagem obtida. A primeira é que não há pinturas subjacentes à pintura analisada, e nenhum elemento sofreu arrependimentos, *pentimenti*.

Com essa técnica, é possível identificar alguns 'riscos' na pintura que se parecem com danos causados nela, mas muito possivelmente são as marcas deixadas pelo pincel ao aplicar o verniz.

Figura 39 - Radiografia da obra *Drinkstone Park* (1747) de Thomas Gainsborough.



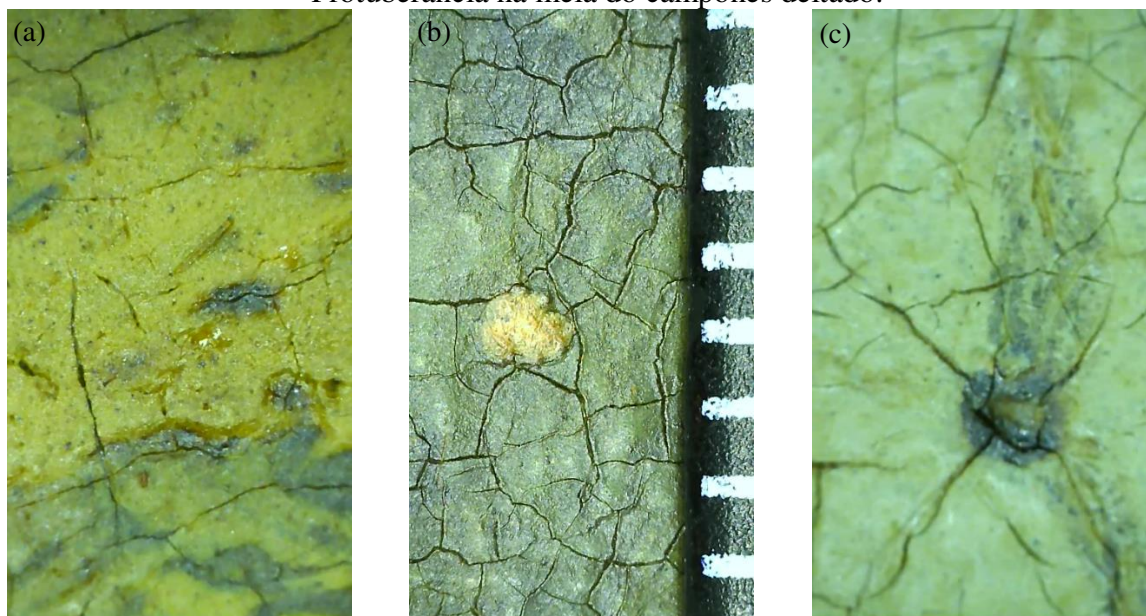
Fonte: A própria autora.

5.1.3.5 Fotomicrografia

As fotomicrografias auxiliam na obtenção de detalhes que vários tipos de fotografias não conseguem capturar, e nem o olho humano consegue enxergar. Esses detalhes enriquecem a análise das obras de diversas formas, seja através do reconhecimento de craquelados, protuberâncias e também regiões de perda encontradas na camada pictórica da obra analisada.

Na obra *Drinkstone Park*, todos esses mínimos detalhes conseguiram ser fotomicrografados e, sem dúvida, enriqueceram ainda mais a análise dessa obra repleta de elementos visuais. A **Figura 40(a)** apresenta uma região onde são encontrados craquelados junto com uma diferença na espessura da tinta, a **Figura 40(b)** apresenta uma das regiões de perda encontradas na obra; essas perdas são pontuais e muito pequenas, quase imperceptíveis a olho nu e, por fim, a **Figura 40(c)** apresenta uma protuberância encontrada na meia do camponês deitado, e é interessante notar como o craquelado se espalha devido a protuberância e não a atinge.

Figura 40 - (a) Craquelados e diferença na espessura da tinta. (b) Regiões de perda. (c) Protuberância na meia do camponês deitado.



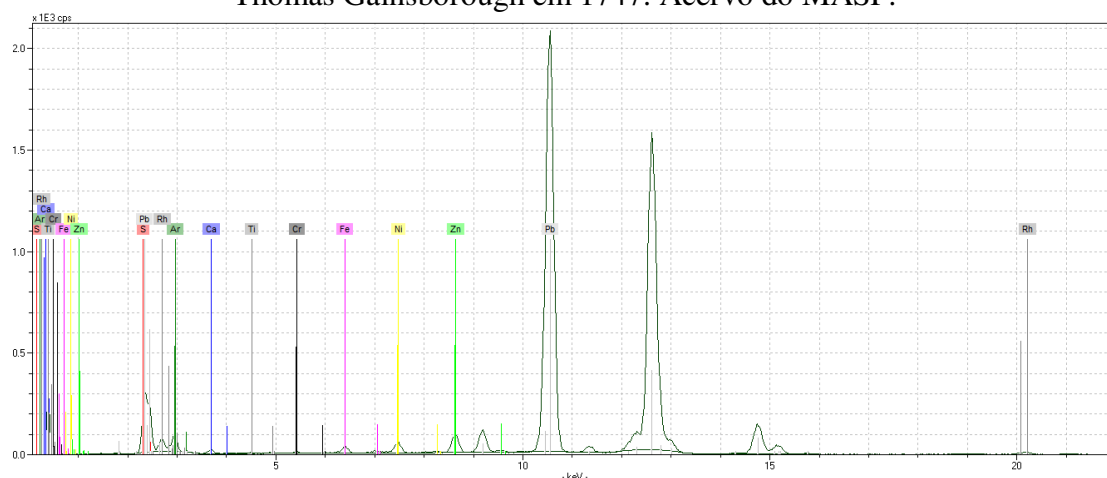
Fonte: A própria autora.

5.1.4 Análises espectroscópicas

As medidas com pXRF foram feitas em 48 pontos distribuídos pela superfície da obra, escolhidos conforme a tonalidade, regiões originais da obra e possíveis regiões de restauro. Com a pXRF, foi possível identificar 16 elementos químicos, sendo eles: Enxofre (S), Potássio (K), Cálcio (Ca), Titânio (Ti), Cromo (Cr), Ferro (Fe), Cobalto (Co), Cobre (Cu), Zinco (Zn), Antimônio (Sb) e Chumbo (Pb). Outros elementos identificados foram o Argônio (Ar), presente em todos os espectros, pois as medidas foram realizadas no ar, o Níquel (Ni), presente no material de revestimento do sistema portátil, e o Ródio (Rh), que é identificado devido ao espalhamento de raios X do ânodo do tubo.

Elementos de possíveis regiões de restauro, como o Ti e o Zn, apresentam baixas contagens por segundo (cps). No entanto, pontos como P6, P22, P44, P45, pertencentes a regiões marrons, e P26 e P47, pontos no azul do céu, possuem alto cps para o Zn, o que pode estar relacionado a pontos de restauro na tela. Na **Figura 41**, é apresentado o espectro do ponto P47, com os respectivos elementos identificados pela XRF.

Figura 41 - Espectro pXRF do ponto P47 (céu azul) na obra *Drinkstone Park*, feita por Thomas Gainsborough em 1747. Acervo do MASP.



Fonte: A própria autora.

Após a análise dos 48 espectros obtidos com a pXRF, foram elaborados gráficos de barras para cada elemento identificado, considerando apenas os elementos cujas áreas líquidas das linhas K ou L eram maiores que três vezes o valor do erro apresentado pela mesma e também acima do limite de detecção. Assim os pontos foram agrupados pela tonalidade característica. A **Figura 42** apresenta a dispersão dos 48 pontos medidos por pXRF em cor azul, incluindo os pontos medidos por Raman em cor laranja, na imagem obtida com luz visível.

Figura 42 - Dispersão dos pontos medidos por pXRF (em azul) e os pontos medidos tanto com pXRF quanto com Raman (em laranja) na obra *Drinkstone Park*, de Thomas Gainsborough (1747). Acervo do MASP.



Fonte: A própria autora.

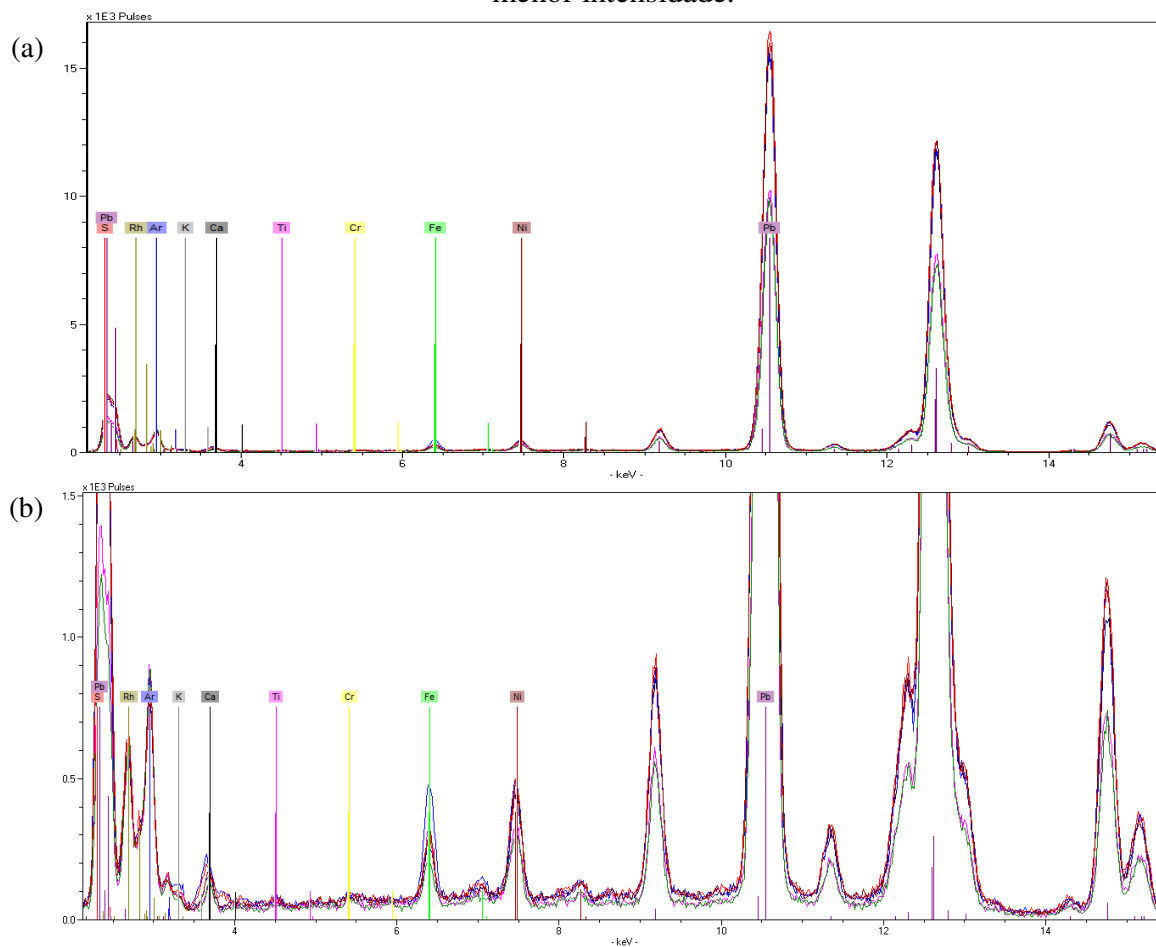
Para a análise com a espectroscopia Raman, foram escolhidos 28 pontos, dentre aqueles que foram medidos por pXRF, distribuídos por diversas regiões e tonalidades da obra, permitindo a caracterização de pigmentos inorgânicos, corroborando com a análise com a pXRF, e permitindo a possível identificação de pigmentos e materiais orgânicos. Nas seções que se seguem, serão apresentados os resultados divididos em tonalidades (cinza, branco, marrom, amarelo, verde, preto e azul).

5.1.4.1 Regiões brancas e acinzentadas

A **Figura 43** apresenta os espectros das regiões brancas e acinzentadas presentes na obra *Drinkstone Park*, que pertencem aos pontos P10, P15, P23, P38, P46 e P48, com as respectivas cores dos espectros. A **Figura 43a** mostra que o elemento-chave que caracteriza essas regiões é o Pb indicando a presença do pigmento Branco de Chumbo ($2PbCO_3 \cdot Pb(OH)_2$), tanto na camada de preparação quanto nas camadas mais sobrejacentes da pintura. Os gráficos de barras para as linhas do elemento Pb com a cps obtida por pXRF (Figura B1), indicando a presença do pigmento Branco de Chumbo ($2PbCO_3 \cdot Pb(OH)_2$), mostra que esse elemento está presente em quase todos os pontos. É muito interessante notar o comportamento desse elemento nos pontos com as contagens mais altas, que ocorre principalmente em pontos mais claros, principalmente os brancos e cinzas. Em contraste, nos pontos mais escuros com coloração preta ou marrom, as contagens para a linha Pb-M já não se apresentam tão intensas. Isso mostra que o Branco de Chumbo está presente nos pontos brancos, como pigmento principal, e nas outras regiões com cores diferentes, esse pigmento foi utilizado para atingir as tonalidades apresentadas na obra.

Outra parte muito importante da análise são os elementos com picos menos intensos. A **Figura 43b**, mostra o comportamento de elementos como Ca nesses pontos, indicando a presença de Carbonato de Cálcio ($CaCO_3$) e/ou Sulfato de Cálcio ($CaCO_3 \cdot H_2O/CaCO_3$) que são provenientes da camada de preparação da pintura. Mas o Ca (Figura B2) também pode indicar a presença do Preto de Osso e/ou Negro de Marfim ($Ca_3(PO_4)_2 + C + MgSO_4$ e/ou $C + Ca_3(PO_4)_2C$) e, o Ferro (Figura B3) indica a presença da terra de Sienna ($Fe_2O_3 \cdot nH_2O, Al_2O_3$). Mas, o mais interessante é observar como as contagens desses dois elementos são maiores nos pontos acinzentados indicando a presença desses pigmentos misturados com o Branco de Chumbo para atingir a tonalidade.

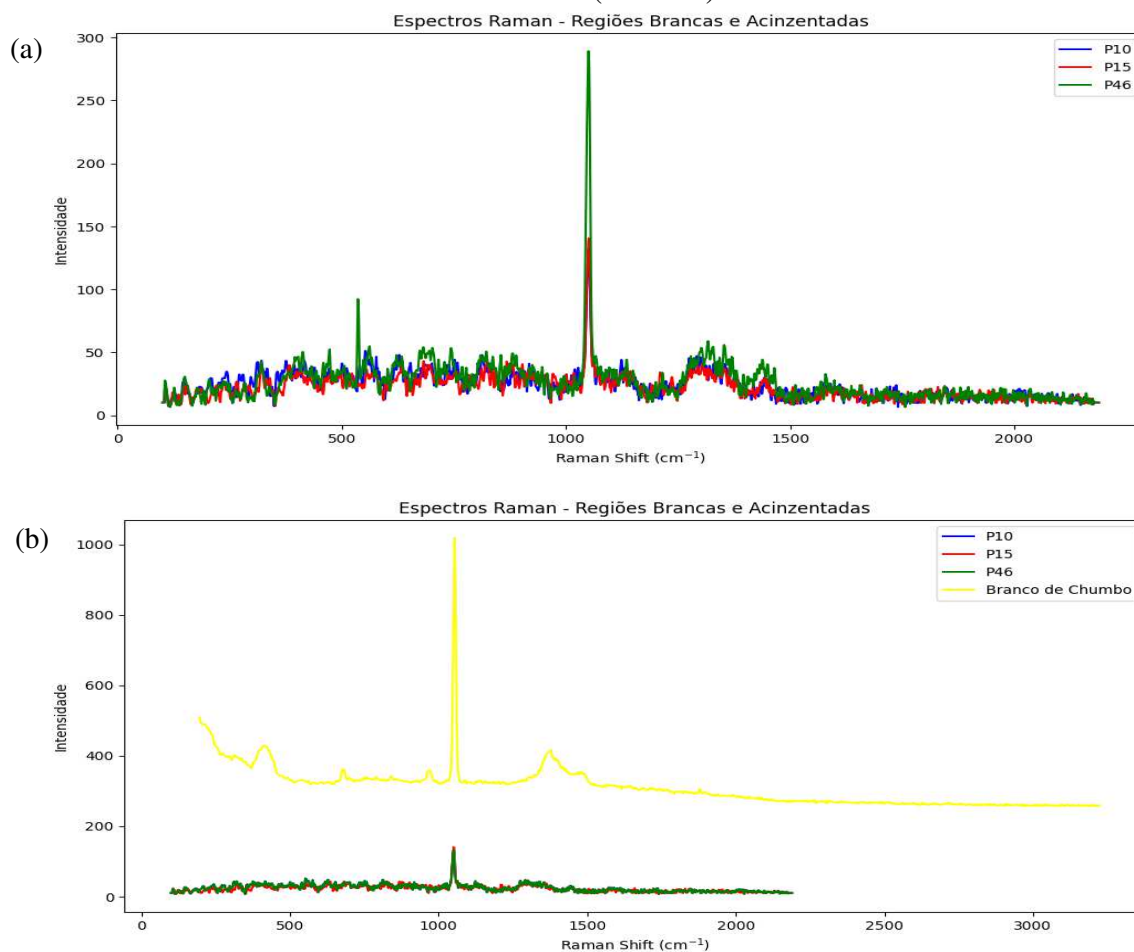
Figura 43 - Espectros dos pontos brancos, P7 (verde), P10 (azul), P15 (bege), P23 (verde claro), P38 (cinza claro), P46 (verde escuro), P48 (amarelo), e acinzentados, P1 (vermelho), P9 (magenta), P13 (azul escuro), P14 (vermelho escuro), P16 (roxo), P21 (azul claro) e P24 (cinza escuro), medidos por pXRF, (a) inteiros e (b) ampliados mostrando os picos com menor intensidade.



Fonte: A própria autora.

As regiões brancas e acinzentadas apresentam, nas análises com a espectroscopia Raman, bandas características do pigmento Branco de Chumbo. A **Figura 44** apresenta os espectros Raman dos pontos P10, na região branca do tronco manchado, que não aparece por estar sobreposto com os outros dois pontos, P15 medido na nuvem branca, P46 obtido também de uma das nuvens brancas e o espectro do Branco de Chumbo do banco de dados *Cultural Heritage Science Open Source* (CHSOS). É interessante a comparação entre esses espectros (**Figura 44a**), pois é possível identificar a banda principal do pigmento Branco de Chumbo em $\sim 1051\text{cm}^{-1}$ nos três pontos, e que é comprovado na **Figura 44b** em que foi plotado o espectro do banco de dados.

Figura 44 - Espectros Raman (a) somente dos pontos P10, P15 e P46 medidos na obra *Drinkstone Park* de Thomas Gainsborough (MASP), e (b) dos pontos junto com o Branco de Chumbo (CHSOS).

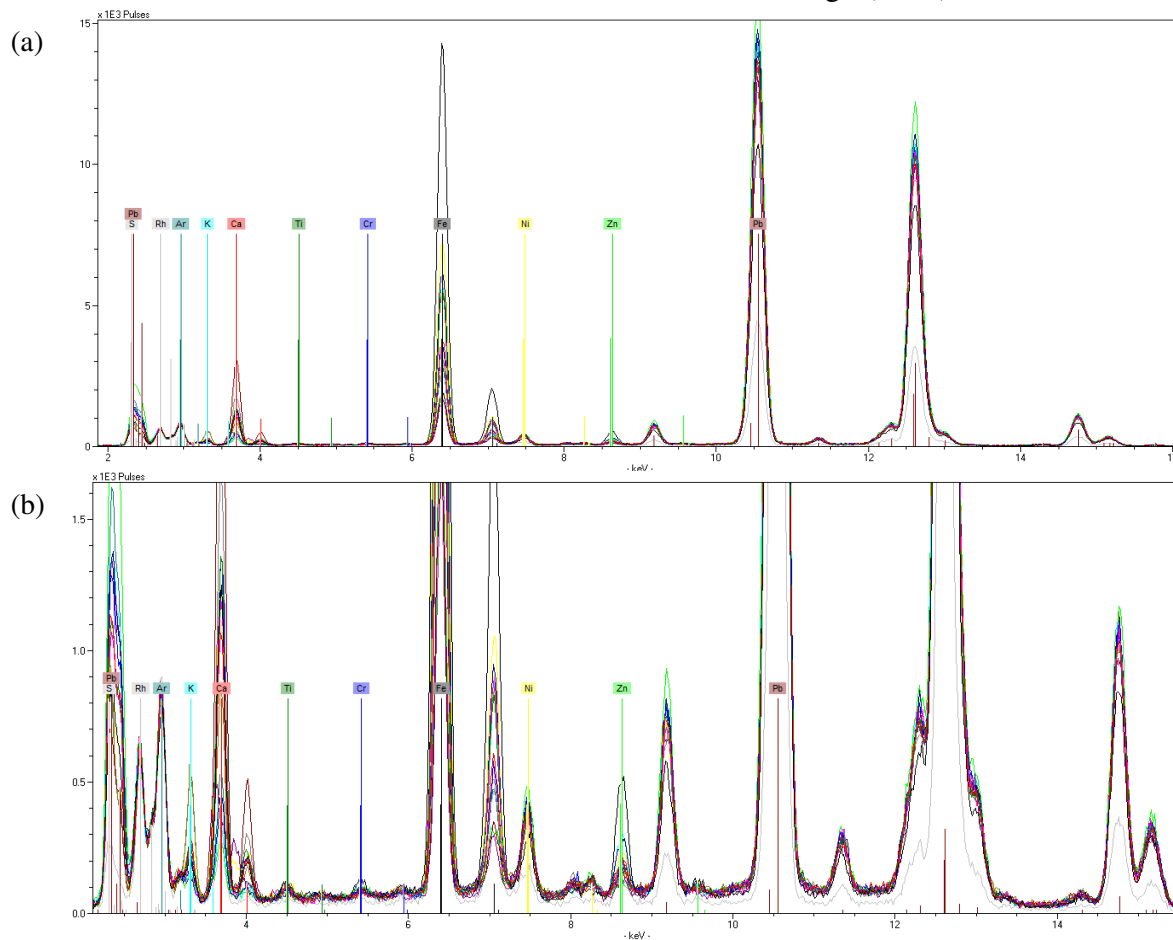


Fonte: A própria autora.

5.1.4.2 Regiões marrons e avermelhadas

As regiões marrons e avermelhadas, que se destacam principalmente na vegetação e em um único ponto vermelho analisado no casaco vermelho do rapaz dormindo sob as árvores (P2, P3, P4, P5, P6, P8, P11, P12, P22, P28, P30, P31, P37, P44 e P45), têm o Fe como principal elemento-chave dos possíveis pigmentos presentes nessas áreas, conforme mostra a **Figura 45a** todos os pontos mostram altas intensidades de Fe que é o elemento-chave da terra de Sienna (queimada ou natural), $Fe_2O_3 \cdot nH_2O$, Al_2O_3 , e, também, do Ocre de Ferro Vermelho Fe_2O_3 .

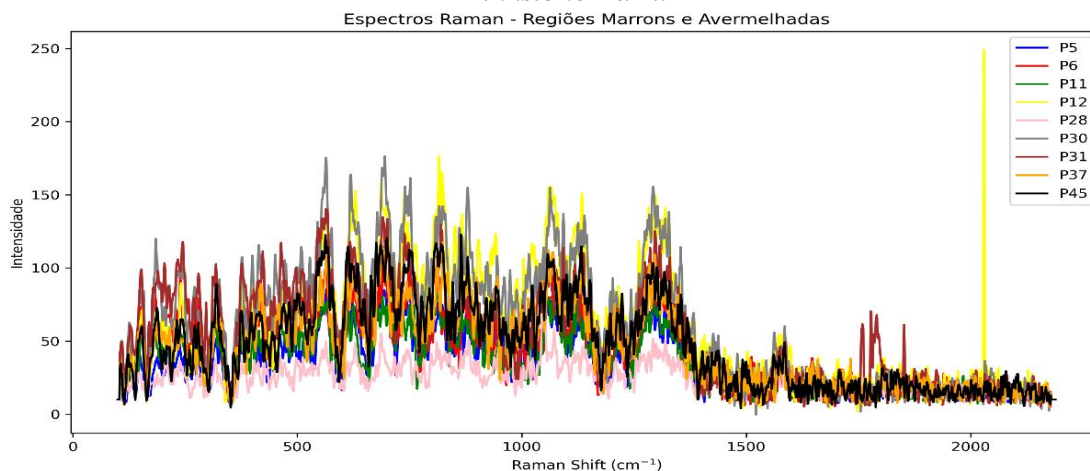
Figura 45 - Espectros (a) inteiros e (b) ampliados de pXRF das regiões marrons, P2 (vermelho), P3 (verde), P4 (magenta), P5 (azul), P6 (azul escuro), P8 (vermelho escuro), P11 (bege), P12 (roxo), P22 (azul claro), P28 (verde claro), P30 (cinza escuro), P31 (cinza claro), P37 (amarelo), P44 (preto), P45 (vermelho), e avermelhada, P35 (verde escuro), na obra *Drinkstone Park*, de Thomas Gainsborough (1747).



Fonte: A própria autora.

Já a **Figura 45b** enfatiza os picos dos elementos com menores intensidades em que é possível notar que em vários pontos é identificado o Zn, mas o ponto P45 é o que apresenta maior contagem, essa afirmação se mantém ao analisar o gráfico de barras desse elemento (Figura B4), indicando a presença do Branco de Zinco (ZnO), pigmento que passou a ser utilizado a partir do século XIX, mas quando analisamos o imageamento com luz UV não há nenhum restauro extremamente aparente, portanto podemos considerar intervenções microscópicas nesse ponto. A **Figura 46** apresenta o espectro Raman dos pontos marrons e do ponto avermelhado, todos possuem bandas muito parecidas, porém muito ruidosas o que dificulta a identificação das bandas dos possíveis pigmentos presentes.

Figura 46 - Espectros Raman dos pontos marrons e do ponto avermelhado na obra *Drinkstone Park*.



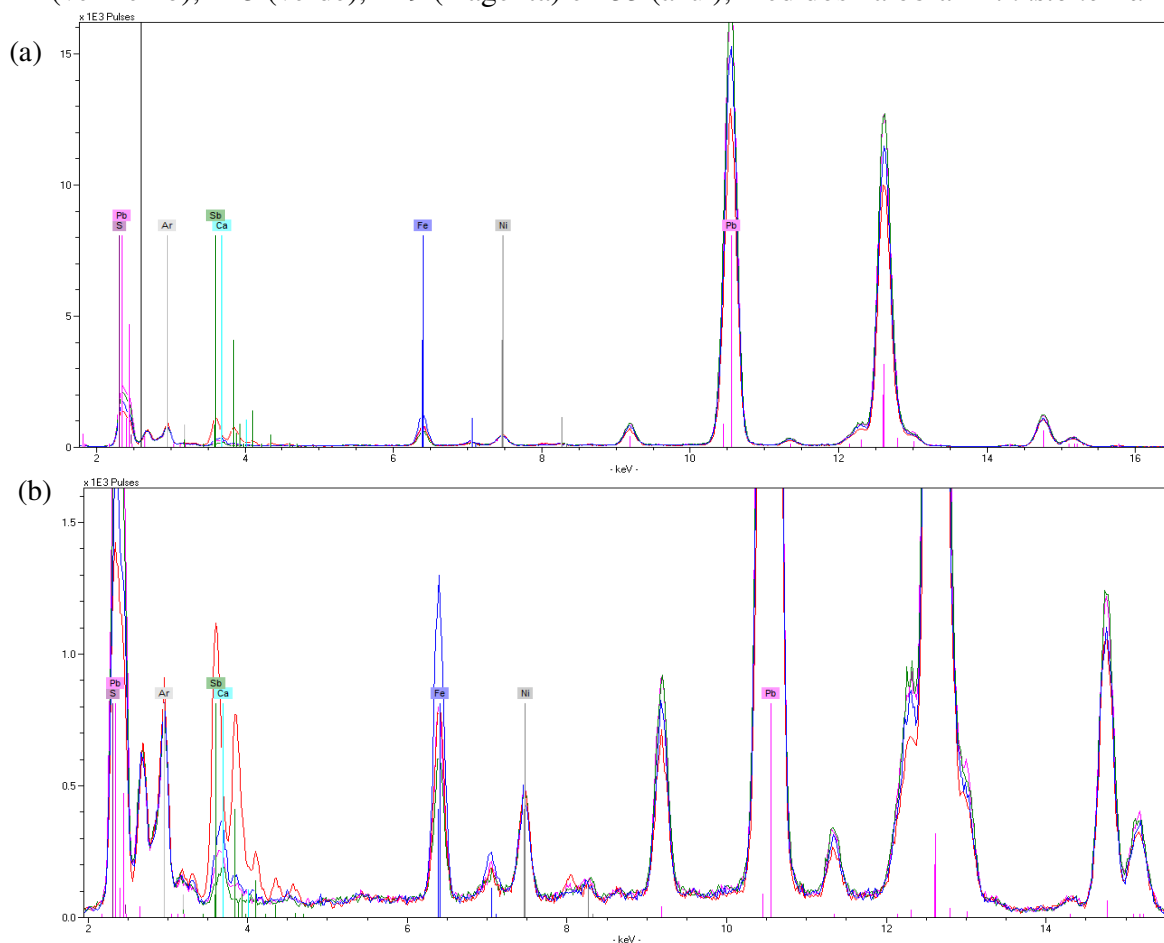
Fonte: A própria autora.

5.1.4.3 Regiões amarelas

As regiões amarelas são principalmente caracterizadas pelo Fe-K, indicando a presença do Ocre Amarelo ($Fe_2O_3 \cdot H_2O$), pigmento cujo componente da cor principal é a limonita, uma mistura de vários minerais contendo Fe, com o principal sendo a Goetita. O Ocre Amarelo tem sido utilizado desde a pré-história até os tempos atuais devido a ser um pigmento resistente e não tóxico (COLOURLEX).

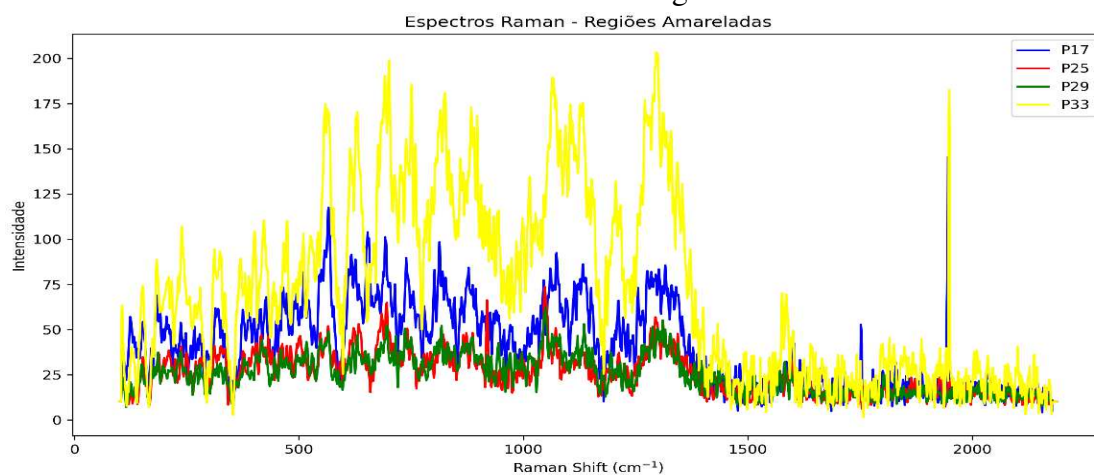
O pigmento Amarelo de Nápoles ($Pb_3(SbO_4)_2$) foi determinado pela pXRF (vide Figura B5) e confirmado pela análise Raman em diferentes pontos da pintura. O Amarelo de Nápoles é um antimonato de chumbo usado como pigmento amarelo em artefatos cerâmicos na Babilônia e Assíria. Foi um pigmento essencial para pinturas de paisagem devido à sua qualidade de parecer recuar na planície da imagem (PIGMENTS THROUGH THE AGES, 2023). O Amarelo de Nápoles foi utilizado até mais ou menos o ano de 1850, conforme afirmado por KÜHN (1969). A **Figura 47a** apresenta os espectros inteiros dos pontos P17, P25, P29 e P33, enquanto a **Figura 47b** apresenta os espectros, destes mesmos pontos, enfatizando os elementos com picos menos intensos. Já a **Figura 48** apresenta os espectros Raman dos pontos amarelos.

Figura 47 - Espectro de pXRF da (a) inteiro e (b) ampliado dos pontos amarelos, P17 (vermelho), P25 (verde), P29 (magenta) e P33 (azul), medidos na obra *Drinkstone Park*.



Fonte: A própria autora.

Figura 48 - Espectros Raman dos pontos amarelos medidos na obra *Drinkstone Park* de Thomas Gainsborough.

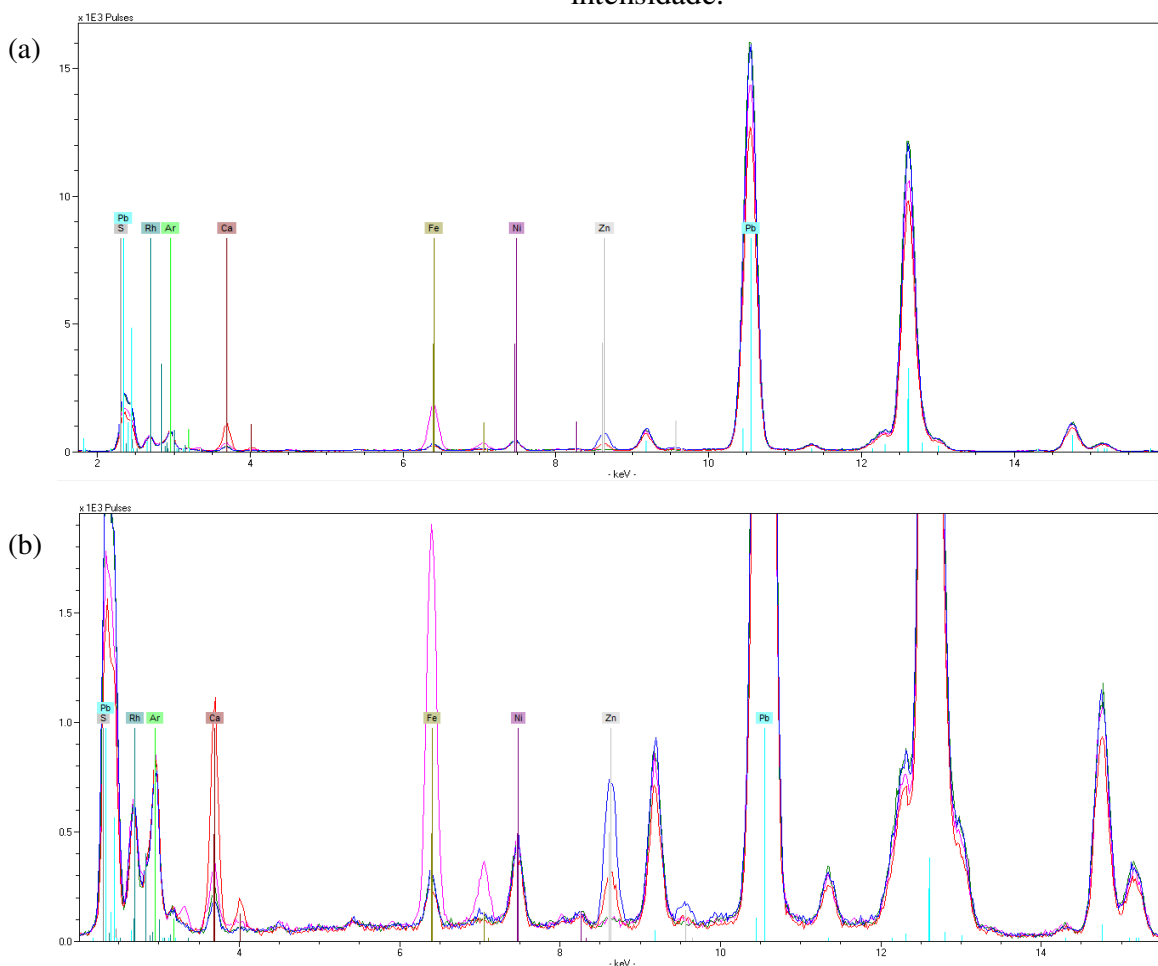


Fonte: A própria autora.

5.1.4.4 Regiões azuis

A partir da pXRF, elementos-chave como Fe indicam a possível presença do Azul da Prússia ($Fe_4[Fe(CN)_6]_3$). A **Figura 49** mostra os espectros de pXRF dos pontos P26, P27, P36 e P47, como espectro inteiro (**Figura 49a**) e ampliando para analisar melhor os picos com menor intensidade (**Figura 49b**). O ponto 47 é o ponto azul que apresenta o pico de Zn mais intenso entre todos, indicando a presença do Branco de Zinco, utilizado em alguma possível intervenção, porém ao analisar o imageamento UV dessa pintura, especialmente desse ponto, não é nítido nenhum restauro, logo podemos sugerir uma microscópica restauração.

Figura 49 - Espectros de pXRF das regiões azuis, P26 (vermelho), P27 (verde), P36 (magenta), P47 (azul), com (a) sendo espectro inteiro e (b) ampliando os picos com menor intensidade.

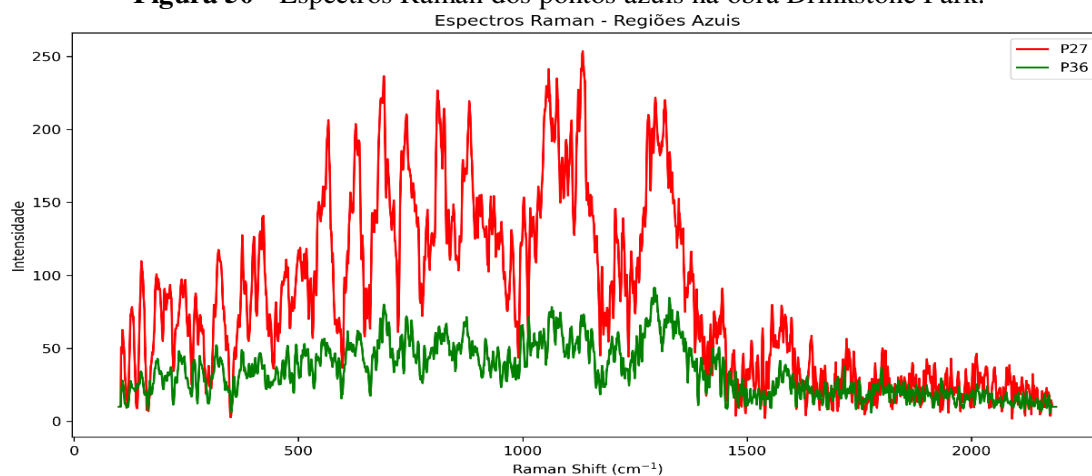


Fonte: A própria autora.

Com a espectroscopia Raman (**Figura 50**) não foi possível determinar nenhum pigmento que caracterize a tonalidade da região, mas possivelmente isso acontece devido a espessa camada de verniz presente na pintura, que dificulta a identificação das bandas

de muitos materiais.

Figura 50 - Espectros Raman dos pontos azuis na obra Drinkstone Park.

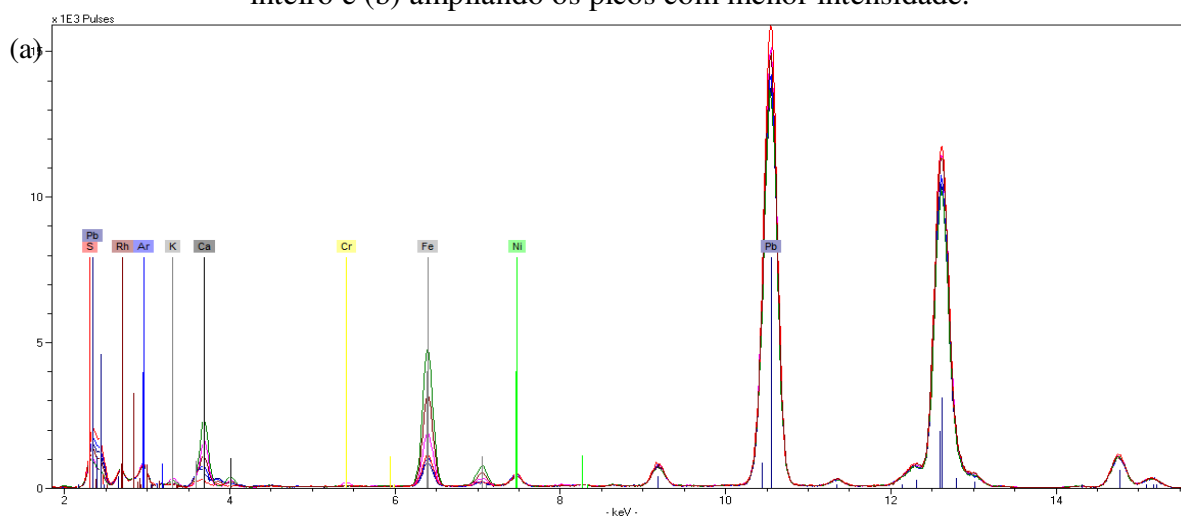


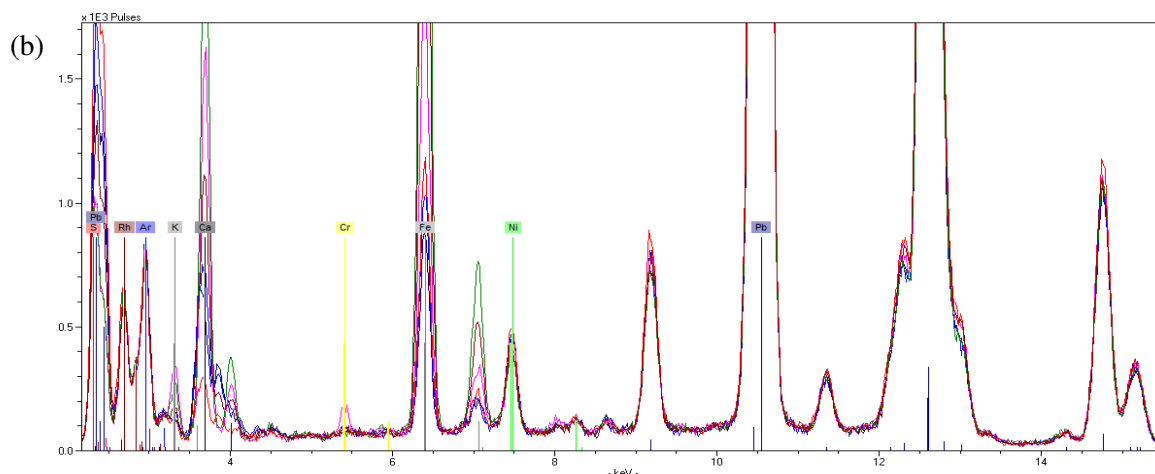
Fonte: A própria autora.

5.1.4.5 Regiões verdes

As regiões com tonalidades esverdeadas foram analisadas por pXRF e são caracterizadas por elementos como o Fe, indicando a mistura entre os pigmentos Azul da Prússia e Ocre Amarelo utilizados desde a antiguidade. O Cr (Figura B6), indica a presença de restauros no P40 com verdes modernos contendo esse elemento-chave, a **Figura 51** apresenta os espectros dos pontos verdes medidos na obra *Drinkstone Park*. Já a **Figura 52** apresenta os espectros dos pontos verdes medidos com espectroscopia Raman.

Figura 51 - Espectros de pXRF das regiões verdes, P18 (vermelho), P39 (verde), P40 (magenta), P41 (azul), P42 (azul escuro) e P43 (vermelho escuro), com (a) sendo espectro inteiro e (b) ampliando os picos com menor intensidade.

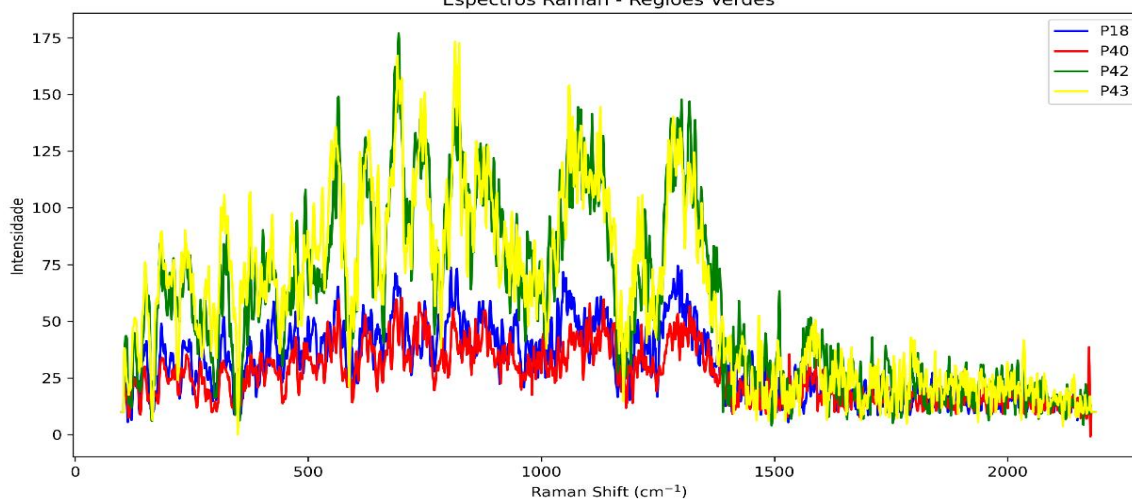




Fonte: A própria autora.

Figura 52 - Espectros Raman dos pontos verdes na obra *Drinkstone Park*.

Espectros Raman - Regiões Verdes



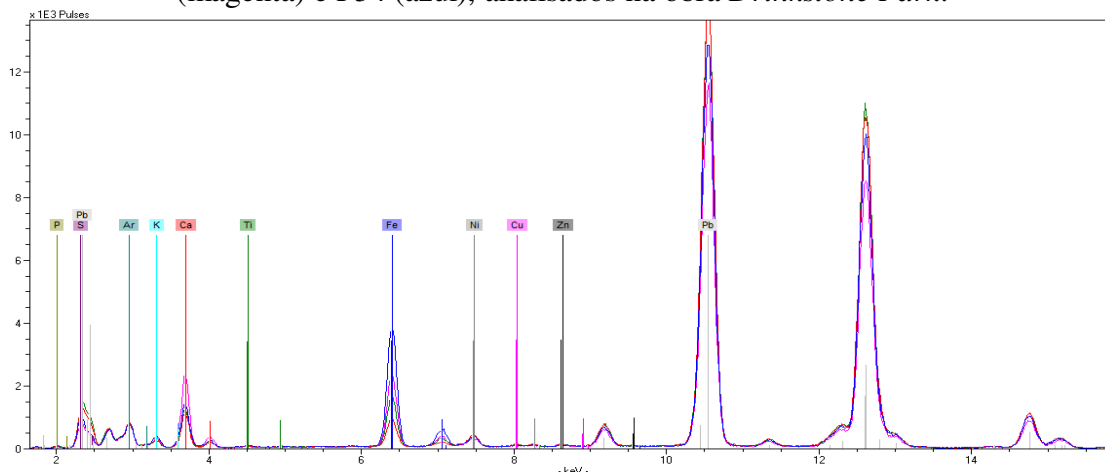
Fonte: A própria autora.

5.1.4.6 Regiões pretas

De maneira geral, os pigmentos pretos são mais desafiadores de serem detectados apenas pela técnica de pXRF devido ao fato de serem constituídos, em sua maioria, por Carbono (C). No entanto, o pigmento Negro de Osso ($Ca_3(PO_4)_2 + C + MgSO_4, C + Ca_3(PO_4)_2C$) possui em sua composição o Ca, que consegue ser detectado por essa técnica, apresentando contagens mais altas em regiões de sombra e pretas. Já a espectroscopia Raman, por ser uma análise molecular que identifica os compostos através de suas vibrações, auxiliou na caracterização de uma banda larga com valores de Raman Shift próximas às bandas do Negro de Marfim e do Negro de Osso, porém esses valores não foram identificados com precisão. A **Figura 53** apresenta os espectros dos pontos P19, P20, P32 e P34, que são os pontos pretos ou mais escuros da pintura. Já a **Figura 54** apresenta os espectros

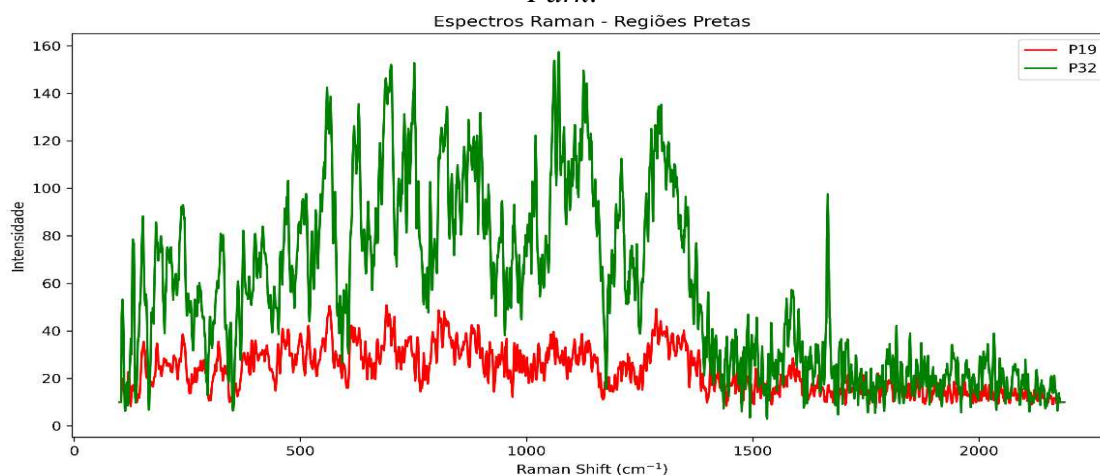
dos pontos medidos por espectroscopia Raman.

Figura 53 - Espectros de pXRF dos pontos pretos, P19 (vermelho), P20 (verde), P32 (magenta) e P34 (azul), analisados na obra *Drinkstone Park*.



Fonte: A própria autora.

Figura 54 - Espectros Raman dos pontos P19 e P32, região mais escuras na obra *Drinkstone Park*.



Fonte: A própria autora.

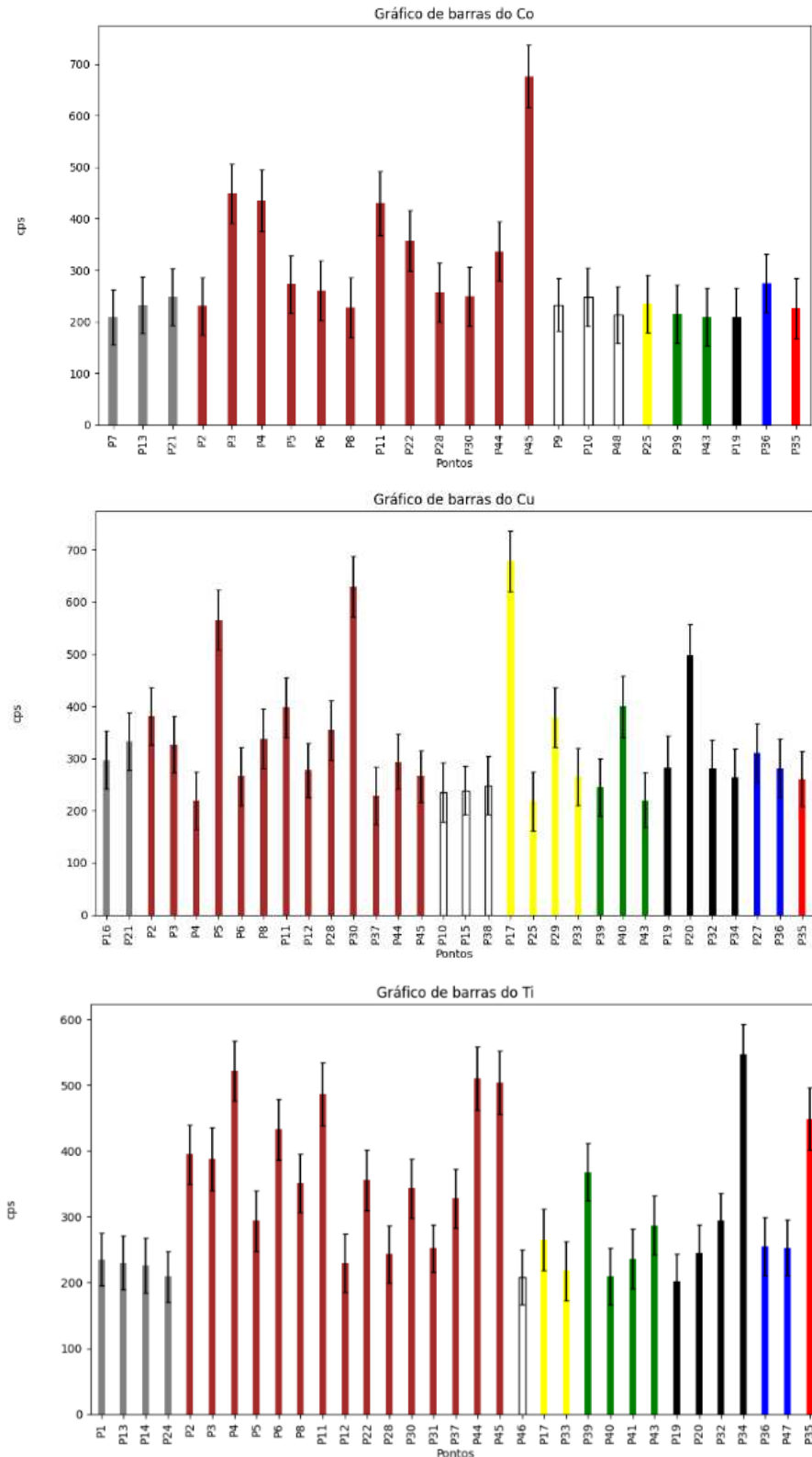
5.1.4.7 Outos materiais

Primeiramente, não se pode descartar a presença do secante White Vitriol (ZnSO_4). Esse material foi utilizado por artistas do século XVIII como secante (STORM, 1982), e sua presença pode ser inferida a partir do Zn-K, também devido ao fato de estar presente em regiões de diferentes tonalidades com contagens não tão intensas.

Também é importante destacar que três elementos, sendo o Co e o Cu, foram determinados como contaminantes devido a apresentarem contagens com uma e até duas ordens de grandeza menores que outros elementos já apresentados nas sessões anteriores, e também há

o Ti que é um elemento muito presente em terras, e pode ser considerado como um elemento minoritário. A **Figura 55** apresenta o gráfico de barras desses elementos.

Figura 55 - Gráficos de barra do (a) Co, (b) Cu e (c) Ti.



Fonte: A própria autora.

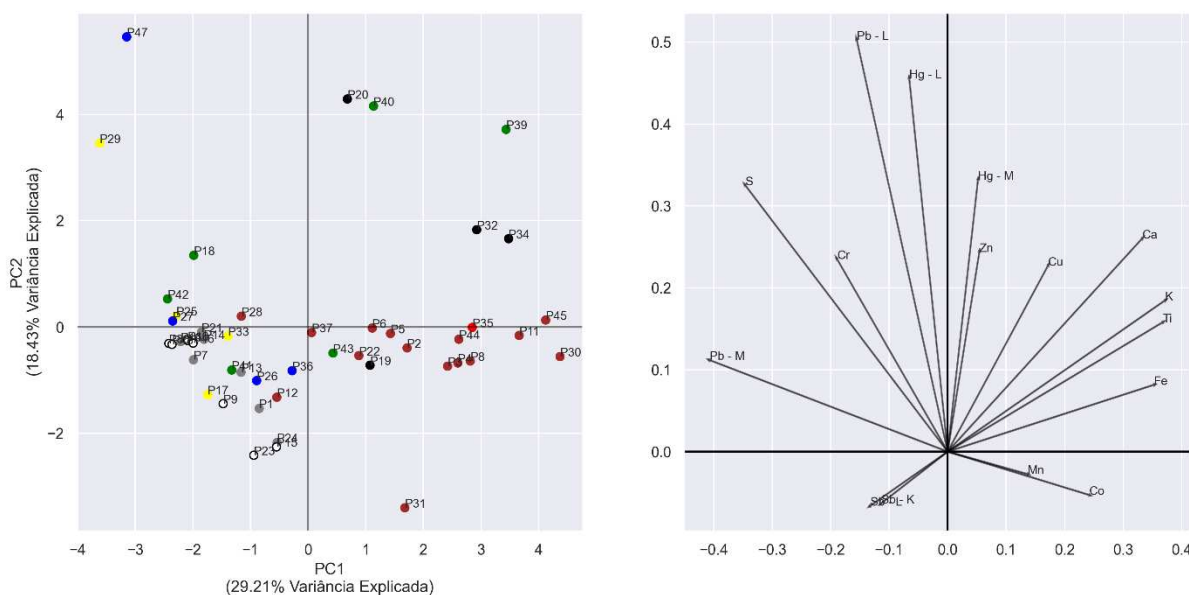
5.1.5 Análises multivariadas

5.1.5.1 Análise por Componentes Principais (PCA)

A PCA foi feita para todo o conjunto de pontos analisados na obra *Drinkstone Park*, utilizando a linguagem Python na versão 3.12.2. Para realizar a PCA, os dados precisaram passar por pré-tratamento, no qual foi feita a normalização de todas as contagens de todos os elementos identificados pela pXRF para um valor médio de contagens de Argônio (Ar). Após esses cálculos, foi necessário autoescalar os dados da matriz para que a variância de um elemento não fosse dominante sobre o outro, garantindo que os elementos identificados pudessem ser estudados igualmente.

Porém, como os dados são muito complexos, a análise multivariada não consegue dar conta de toda variância. No entanto, PC1xPC2 (**Figura 56**), que somam 47,64% da variância explicada, mostram certos comportamentos interessantes como é possível ver a correlação dos marrons com o Fe e pontos pretos ou mais escuros correlacionados com o Ca. Os outros plots de PC's de todos os pontos estão presentes no Apêndice B3.

Figura 56 - Plot de PC1xPC2 dos pontos medidos por pXRF na obra *Drinkstone Park*.



Fonte: A própria autora.

5.1.5.2 Análise por Dimensões Comuns (ComDim)

A análise de dimensões comuns foi explorada para constatar se traria mais informações dos dados obtidos, por pXRF e espectroscopia Raman, na pintura *Drinkstone Park*.

No entanto, como vemos no Apêndice B.4 não há nenhum acréscimo de informação em relação às análises separadas e já apresentadas nas seções anteriores.

5.1.6 Colorimetria

A colorimetria é uma técnica indispensável na documentação científica de obras de arte. Essa técnica foi utilizada nas medidas colorimétricas da obra *Drinstone Park*, abrangendo regiões de diversas tonalidades, o que pode contribuir para pesquisas futuras sobre a colorimetria dessa obra. A **Tabela 1** apresenta os valores no sistema CIELab* dessas regiões analisadas. No entanto, é importante ressaltar que as cores foram fortemente afetadas devido à espessa camada de verniz presente em toda a obra.

Tabela 1 - Medidas colorimétricas na obra *Drinstone Park* (1747) de Thomas Gainsborough.

Ponto	3	6	10	15	16
Medida					
L*a*b*	28,95; 4,46; 10,14	27,68; 5,39; 7,93	59,21; 2,56; 26,80	61,57; 2,13; 23,41	38,24; 0,26; 12,32
Ponto	17	18	21	22	24
Medida					
L*a*b*	42,36; 6,91; 24,35	40,61; 3,67; 19,39	29,66; 0,04; 7,64	30,41; 5,11; 10,79	32,50; 0,17; 9,48
Ponto	25	26	27	28	31
Medida					
L*a*b*	51,43; 4,23; 24,07	48,11; -3,80; 12,20	47,20; -4,75; 9,78	33,78; 3,30; 13,04	26,12; 4,29; 4,04
Ponto	33	35	36	37	40
Medida					
L*a*b*	35,23; 2,82; 13,43	30,29; 6,52; 14,60	28,15; -2,31; 3,53	28,30; 2,03; 7,92	19,73; -0,26; 1,06
Ponto	42	43			
Medida					
L*a*b*	41,90; 1,77; 20,97	27,05; -0,36; 5,69			

Fonte: A própria autora.

5.1.7 Integração dos Resultados das Várias Metodologias

Os imageamentos realizados nesta obra possibilitaram uma análise

abrangente, desde o processo criativo do artista até a identificação de áreas que sofreram intervenções nos anos subsequentes à conclusão da pintura. Além das pequenas intervenções pelas quais a obra passou, é possível observar que não foram identificados desenhos subjacentes na pintura, e também não há indícios de arrependimentos (*pentimenti*) por parte do artista durante a execução da obra.

Ao final de todas as análises, é possível afirmar que a pXRF identifica/indica adequadamente os pigmentos inorgânicos a partir dos elementos-chave. Já a análise por espectroscopia Raman é mais complicada de apresentar resultados mais robustos devido aos espectros extremamente ruidosos, impossibilitando muitas vezes a caracterização de bandas não tão intensas, uma sutileza que torna a análise dos espectros Raman mais difícil é a presença de uma camada de verniz muito espessa. Logo os pigmentos que foram possíveis de ser analisados foram o Sienna queimada e Amarelo de Nápoles, presentes em diferentes pontos, assim como mostra a **Tabela 2**, juntamente com as bandas que não foram possíveis de ser identificadas com os bancos de dados encontrados. Nos espectros de Raman também é possível ver bandas muito estreitas, menor ou no limite de resolução, trata-se de bandas espúrias presentes nas figuras 46 ($\sim 2100\text{ cm}^{-1}$) e 48 ($\sim 1900\text{ cm}^{-1}$).

Com base em todas as informações coletadas sobre a obra *Drinkstone Park* de Thomas Gainsborough, datada de 1747 e pertencente ao acervo do MASP, apresentam-se na **Tabela 3** todos os materiais e pigmentos caracterizados.

Tabela 2 -Materiais identificados por Raman na obra *Drinkstone Park* (1747) de Thomas Gainsborough.

Materiais	Bandas Identificadas (cm^{-1})	Região/Pontos
Amarelo de Nápoles	591, 717	Manchas marrons: P11
	588, 717	Manchas marrons: P12
	588, 707	Argila esverdeada: P18
	597, 722	Estrada: P25
	592, 711, 323	Céu azul: P27
	595, 717	Raízes da árvore: P30
	591, 726, 278	Manchas marrons: P31
	600, 713	Tronco árvore: P32
	602, 716	Tronco árvore: P33
	327, 590	Calça: P37
	320, 593, 725	Folhagem árvore: P42
	137, 714	Folhagem árvore: P43
	142, 317, 516, 587, 710	Folhagem árvore: P45
Sienna queimada	459, 653, 223	Tronco marrom escuro: P04
	460, 604, 653	Folhagem marrom: P05
	225, 452, 649	Manchas marrons: P06
	467, 654	Lago: P16
	220, 465	Argila esverdeada: P18

220, 465	Vegetação escura: P19
213, 457, 646	Lago: P21
468, 642	Céu azul: P27
220, 462, 652	Raízes árvore: P30
220, 465, 640	Manchas marrons: P31
225, 460	Tronco da árvore: P32
220, 459	Casaco azul: P36
220, 465, 653	Calça marrom: P37
228, 468, 639	Folhagem árvore: P42
222, 460, 602, 651	Folhagem árvore: P43
221, 402, 465, 653	Folhagem árvore: P45
221, 296, 463, 645	Nuvens: P46
Bandas não identificadas (cm⁻¹): 112, 138, 145, 173, 183, 216, 224, 284, 316, 323, 395, 456, 462, 517, 525, 535, 554, 585, 595, 640, 715, 725, 736, 765, 774, 782, 949, 953, 967, 974, 982, 1024, 1034, 1105, 1115, 1125, 1134, 1183, 1194, 1199, 1204, 1218, 1234, 1334, 1342, 1346, 1463, 1478, 1486, 1495, 1503, 1685	

Fonte: A própria autora.

Tabela 3 – Integração dos resultados obtidos com as análises feitas na obra *Drinkstone Park* (1747), de Thomas Gainsborough, pertencente ao acervo do MASP.

Tipo	Materiais	Fórmula Química	Implementação
Camada de preparação	Carbonato e/ou Sulfato de Cálcio	$CaCO_3$	Séc. XIII
	+	$CaSO_4 \cdot H_2O$ ou $CaSO_4$	Pré-história
	Branco de Chumbo	+	+
		$2PbCO_3 \cdot Pb(OH)_2$	Antiguidade
Fillers ou Carga	Carbonato e/ou Sulfato de Cálcio	$CaCO_3$	Séc. XIII
		$CaSO_4 \cdot H_2O$ ou $CaSO_4$	Pré-história
Brancos	Branco de Chumbo	$2PbCO_3 \cdot Pb(OH)_2$	Antiguidade
	Branco de Zinco	ZnO	Séc. XIX
Pretos	Negro de Marfim	$Ca_3(PO_4)_2 + C + MgSO_4$ e/ou $Ca_3(PO_4)_2 + C$	Séc. IV a.C.
	Negro de Osso	$Ca_3(PO_4)_2 + C$	Antiguidade
Amarelos	Amarelo de Nápoles	$Pb_3(SbO_4)_2$	Antiguidade
	Ocre Amarelo	$Fe_2O_3 \cdot H_2O$	Pré-história
Vermelho	Ocre Vermelho	Fe_2O_3	Pré-história
Azul	Azul da Prússia	$Fe_4[Fe(CN)_6]_3$	1724
Marrons	Sienna	$Fe_2O_3 + MnO_2 + H_2O + argila$	Séc. XVIII
	Sienna queimada	$Fe_2O_3 \cdot H_2O + argila$	Séc. XVIII
Outros materiais	White Vitriol	$ZnSO_4$	Antiguidade
Pontos de Intervenção	P6, P22, P26, P45 e P47		
Craquelados	➤ Presentes em todo o verniz sobrejacente à camada pictórica, formação devido ao envelhecimento do verniz ➤ A presença de bolhas e/ou potuberâncias na camada de tinta ajudam na formação da rede de craquelados		
Verniz	➤ Espesso e muito amarelado devido a oxidação ➤ Interfere nas análises de espectroscopia Raman, imageamentos e colorimetria		

Imageamentos	➤ UV e IRR mostram restauros pontuais espalhados por diversas regiões da obra, a radiografia, em conjunto com os imageamentos anteriores, não mostram pintura subjacentes e nem traços iniciais na pintura ➤ Devido a pouco espaço físico não foi possível radiografar a região central da pintura; fotomicrografias mostram a rede de craquelados, regiões pontuais de perda da camada pictórica e bolhas e/ou protuberâncias
Colorimetria	➤ Medidas realizadas em diversas regiões reportando coordenadas no sistema de cores CIE L*a*b*

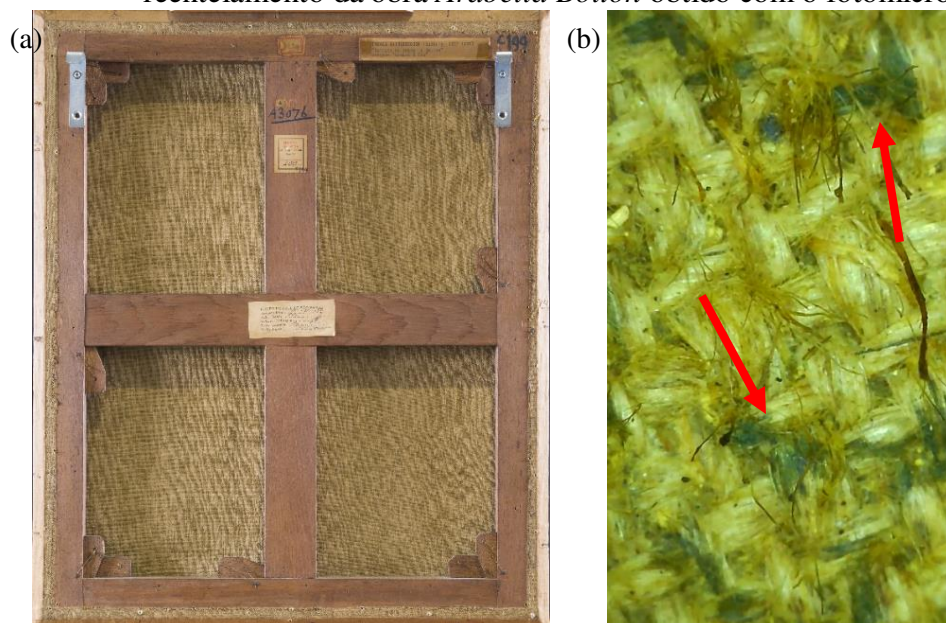
Fonte: A própria autora.

5.2 ARABELLA BOLTON

5.2.1 Tela

A **Figura 57a** apresenta o tecido sem a camada pictórica e a **Figura 57b** apresenta a geometria entre urdume e trama no tecido utilizado para o reentelamento da obra *Arabella Bolton*, é interessante notar que na segunda figura as setas vermelhas indicam lugares de um pigmento preto que foi utilizado para uma “assinatura” feita para identificação da tela já que a mesma foi reentelada.

Figura 57 - (a) Verso da obra. (b) Geometria entre urdume e trama no tecido utilizado para o reentelamento da obra *Arabella Bolton* obtido com o fotomicroscópio.

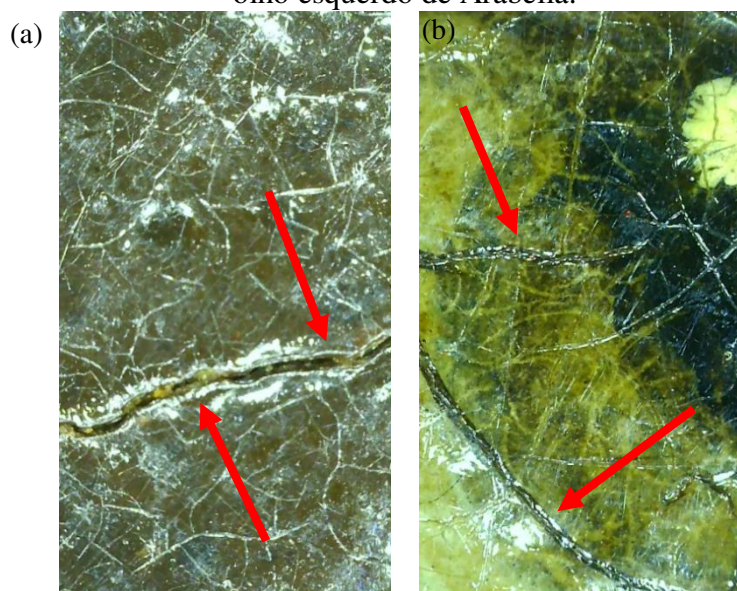


Fonte: A própria autora.

5.2.2 Craquelados

Na segunda obra, *Arabella Bolton*, é possível identificar craquelados mais profundos e bastante numerosos, principalmente na região da face de Arabella, e que, de certa forma, chegam a ser exuberantes pela rede de craquelados formados e visíveis até mesmo a olho nu. A **Figura 58a** apresenta um craquelado mais grosso e profundo no fundo marrom no lado superior esquerdo, já a **Figura 58b** apresenta o mesmo tipo de craquelado profundo na região do olho esquerdo de Arabella. Nessas Figuras, estão algumas setas vermelhas indicando essas fissuras mais profundas.

Figura 58 - (a) Craquelado no fundo marrom na região superior esquerda. (b) Craquelado no olho esquerdo de Arabella.



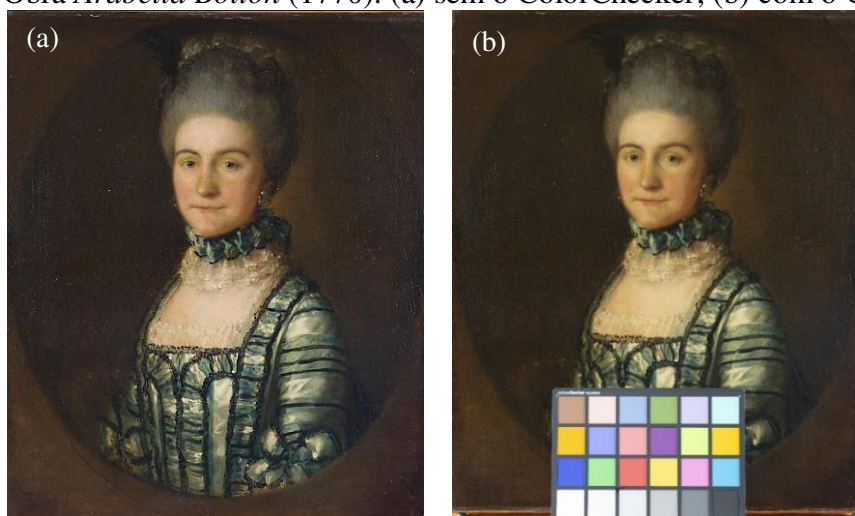
Fonte: A própria autora.

5.2.3 Imageamentos

5.2.3.1 Luz visível com e sem o ColorChecker

A **Figura 59** mostra a diferença entre as imagens da obra *Arabella Bolton* (1770) com e sem a cartela de cores ColorChecker. A comparação revela uma discrepância significativa entre as duas imagens. Na primeira imagem, sem a cartela, os tons são mais frios devido à iluminação com luzes brancas utilizadas. Por outro lado, a segunda imagem, com a cartela de cores, apresenta tons mais quentes, uma ampla gama de tonalidades e uma tonalidade geral mais amarelada, possivelmente devido ao envelhecimento do verniz aplicado.

Figura 59 - Obra *Arabella Bolton* (1770): (a) sem o ColorChecker; (b) com o ColorChecker.



Fonte: A própria autora.

5.2.3.2 Luz ultravioleta

A **Figura 60** mostra a fotografia de fluorescência visível com radiação ultravioleta (UV) de uma assinatura encontrada no lado oposto à pintura. Embora a assinatura não seja muito legível, é possível discernir seus traços com essa técnica, mas como já foi dito anteriormente a obra foi reentelada, logo essa “assinatura” foi utilizada apenas para identificação da obra durante o processo de reentelamento. Já a **Figura 61** mostra a fotografia UV da obra *Arabella Bolton*. A análise dessa fotografia revela que a face foi a região que passou por mais intervenções, principalmente devido aos craquelados mais profundos nessa área. Um detalhe interessante é que a pintura parece ter um esfumado, que só é perceptível com esse tipo de imageamento. No entanto, esse efeito ocorre devido à espessura da camada de verniz.

Figura 60 - Assinatura de identificação encontrada na parte traseira da pintura *Arabella Bolton*.



Fonte: A própria autora.

Figura 61 - Fotografia com luz UV da obra *Arabella Bolton* (1770) de Thomas Gainsborough.

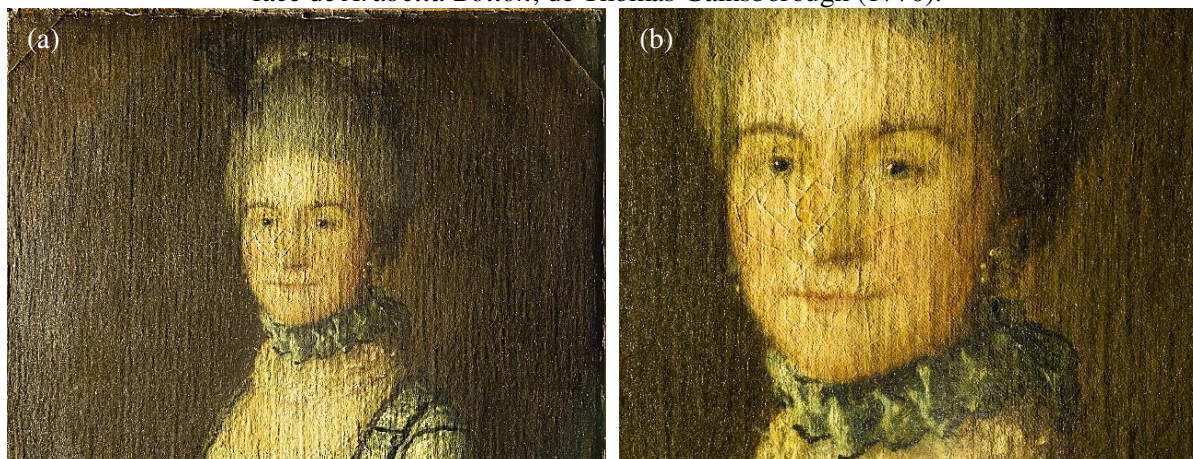


Fonte: A própria autora.

5.2.3.3 *Luz rasante*

No imageamento com luz rasante, foram capturadas seis imagens de diferentes regiões da obra, divididas em dois quadrantes, algumas focalizando regiões específicas, como o rosto. Essas imagens revelam que, nesse tipo de imageamento, a pintura apresenta "dobras" nos cantos, evidenciando o tecido utilizado na fabricação da tela (**Figura 62a**). A análise sugere que o artista empregou uma tinta muito fina para realizar essa obra, o que favorece a formação de craquelados visíveis nesse tipo de imageamento, como ilustrado na **Figura 62b**. Esses detalhes não são perceptíveis no imageamento com luz visível.

Figura 62 - (a) Tecelagem da tela acentuada com dobras nos cantos da imagem. (b) Craquelados na face de *Arabella Bolton*, de Thomas Gainsborough (1770).



Fonte: A própria autora.

5.2.3.4 Reflectografia no infravermelho

Na reflectografia no infravermelho (IRR), como mostrado na **Figura 63**, não são observados traços iniciais ou pinturas subjacentes, indicando que o artista não utilizou desenhos prévios com materiais à base de carbono, sensíveis a essa técnica. As áreas que apresentam vestígios desses materiais correspondem a regiões pretas ou sombreadas, onde foram usados para obter a tonalidade desejada. É importante notar que a IRR não revela regiões de restauro devido à espessura da camada de verniz, que atenua a fluorescência dos pigmentos das camadas inferiores.

Figura 63 – Imagem de reflectografia de IR da obra *Arabella Bolton* (1770).

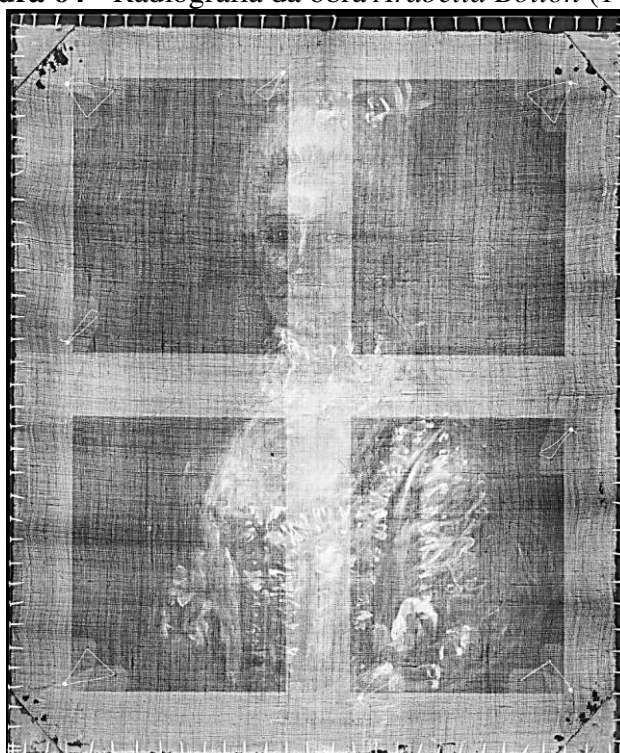


Fonte: A própria autora.

5.2.3.5 Radiografia

A **Figura 64** apresenta a radiografia da obra *Arabella Bolton*. Como essa pintura possui dimensões menores, foi possível realizar sua radiografia completa, dividindo-a em quatro quadrantes. É possível concluir que não há pinturas subjacentes, indicando que o artista não fez arrependimentos nas figuras ilustradas na obra. Outra característica interessante é que o chassi da obra está bem preservado, com as presilhas que prendem a tela e os pregos ou tachas utilizados para fixar a tela ao chassi visíveis na imagem.

Figura 64 - Radiografia da obra *Arabella Bolton* (1770).

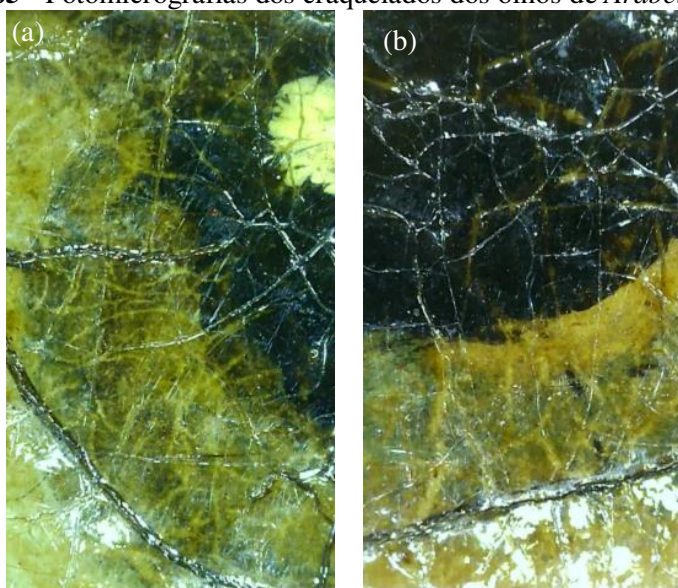


Fonte: A própria autora.

5.2.4 Microfotografias

Todas as fotomicrografias da obra *Arabella Bolton* enriqueceram ainda mais a análise dessa obra. A **Figura 65** apresenta craquelados mais profundos nos dois olhos.

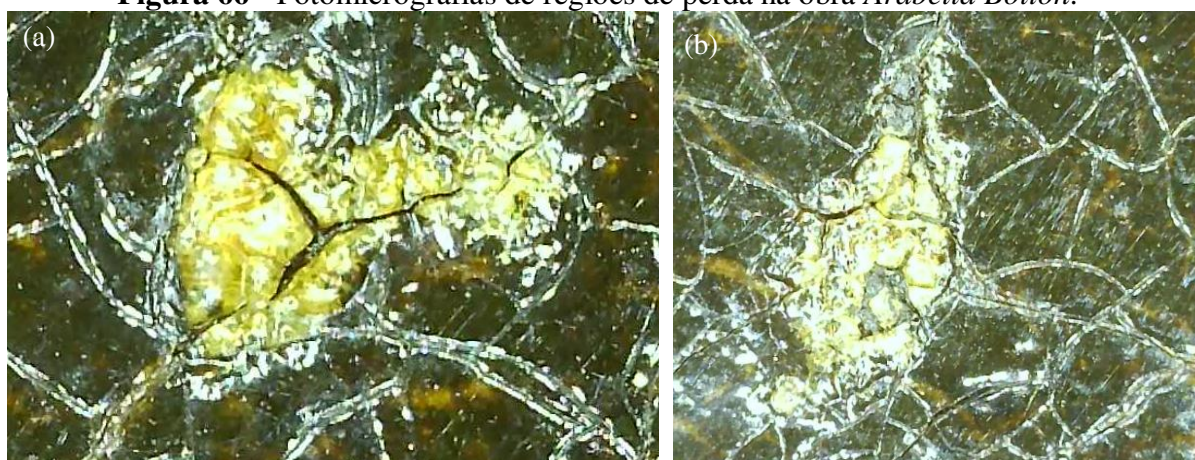
Figura 65 - Fotomicrografias dos craquelados dos olhos de *Arabella Bolton*.



Fonte: A própria autora.

A **Figura 66** apresenta duas regiões de perda na camada pictórica encontradas na obra. Essas perdas são pequenas, e algumas são imperceptíveis a olho nu.

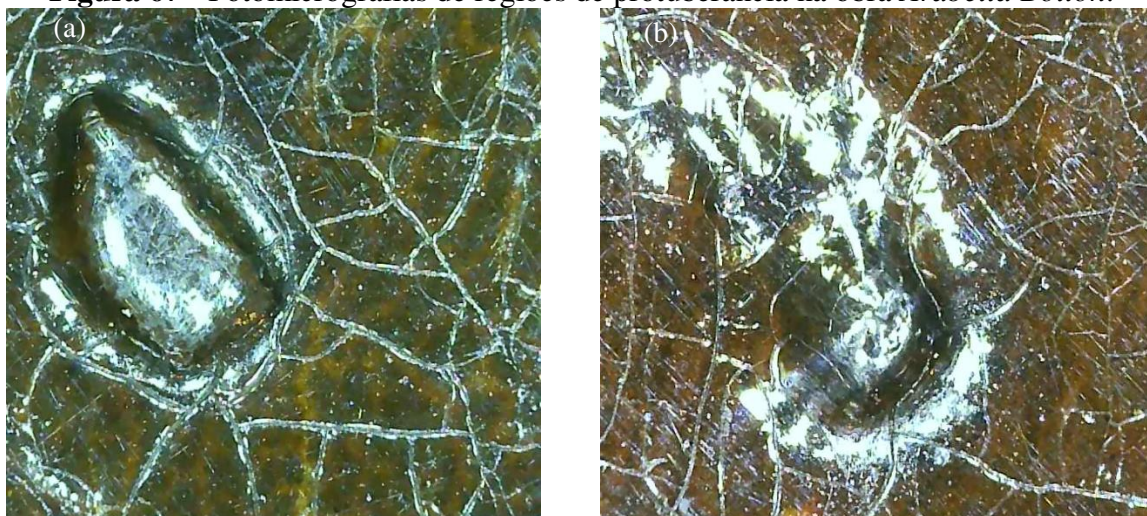
Figura 66 - Fotomicrografias de regiões de perda na obra *Arabella Bolton*.



Fonte: A própria autora.

E, por fim, a **Figura 67** apresenta protuberâncias encontradas, principalmente, na região de fundo marrom da pintura.

Figura 67 - Fotomicrografias de regiões de protuberância na obra *Arabella Bolton*.



Fonte: A própria autora.

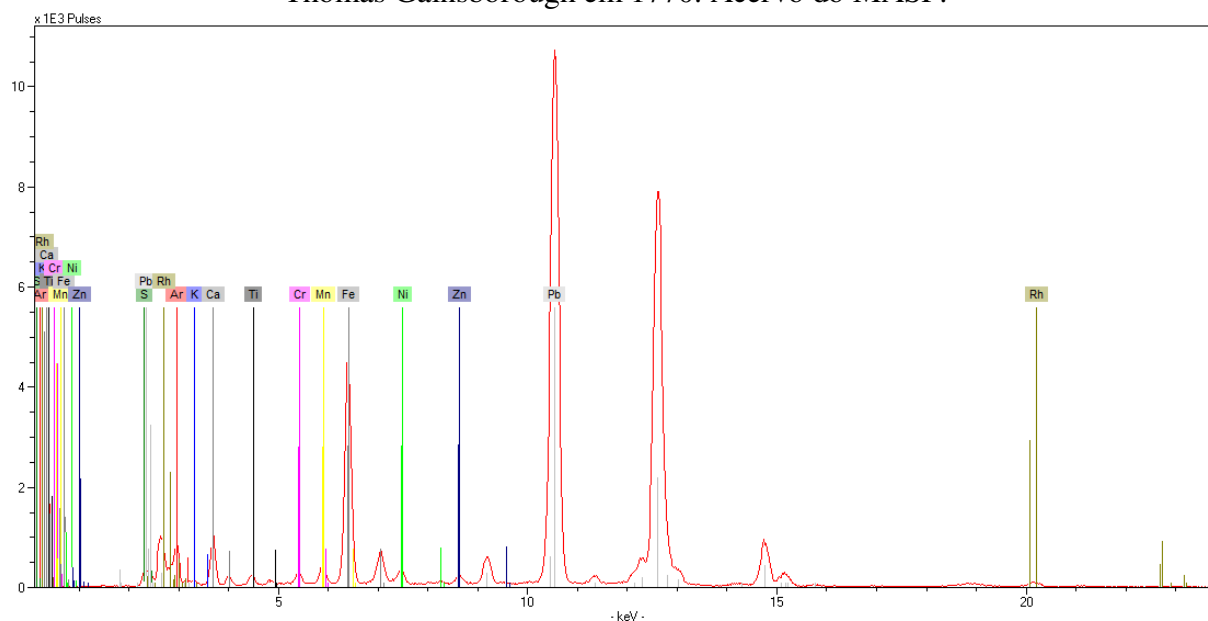
5.2.5 Análises espectroscópicas

As medidas com pXRF foram realizadas em 47 pontos distribuídos pela superfície da obra, escolhidos conforme a tonalidade, regiões originais da obra e possíveis áreas de restauro. Com a pXRF, foi possível identificar 15 elementos químicos: Enxofre (S), Cloro (Cl), Potássio (K), Cálcio (Ca), Titânio (Ti), Cromo (Cr), Manganês (Mn), Ferro (Fe), Cobalto (Co), Cobre (Cu), Zinco (Zn), Estanho (Sn), Antimônio (Sb), Mercúrio (Hg) e Chumbo (Pb). Outros elementos identificados foram o Argônio (Ar), presente em todos os espectros devido às medidas realizadas no ar, o Níquel (Ni), presente no material de revestimento do sistema portátil, e o Ródio (Rh), identificado devido ao espalhamento de raios X do ânodo do tubo.

Elementos de possíveis regiões de restauro, como Ti e Zn, estão presentes em alguns pontos com altas contagens por segundo (cps), principalmente nas regiões da carnação. A **Figura 68** apresenta o espectro do ponto P1, com os respectivos elementos identificados pela XRF.

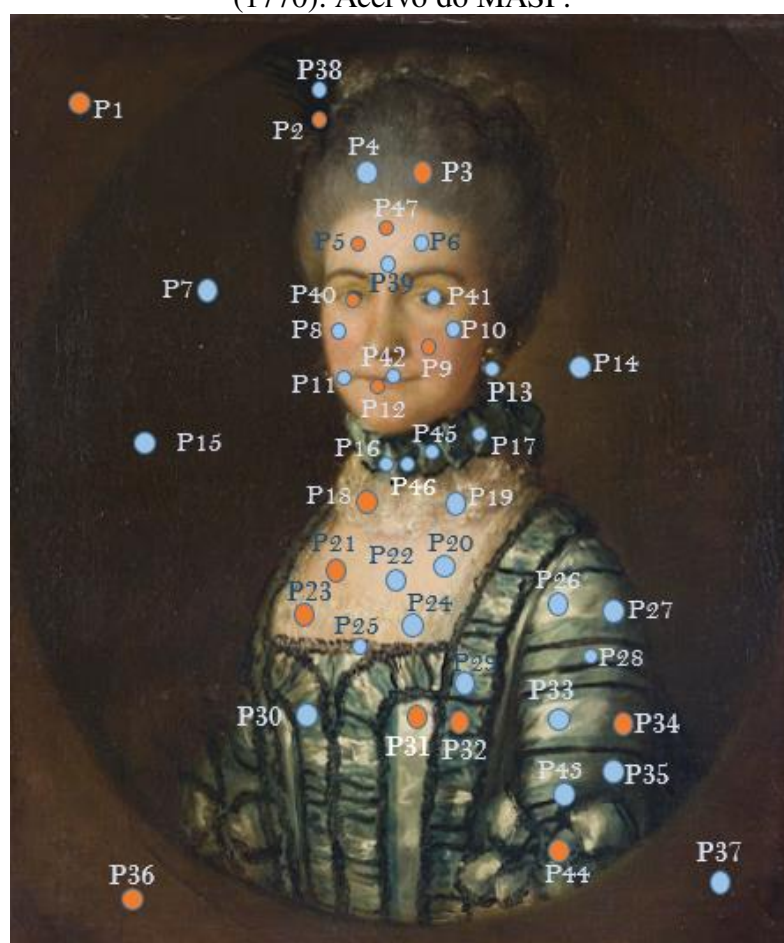
Após a análise dos 47 espectros obtidos com a pXRF, foram criados gráficos de barras para cada elemento identificado. Foram considerados apenas os elementos cujas áreas líquidas das linhas K ou L eram maiores que três vezes o valor do erro apresentado pela mesma e também acima do limite de detecção. Os pontos foram agrupados pela tonalidade característica. A **Figura 69** apresenta a dispersão dos 47 pontos medidos por pXRF em azul, incluindo os pontos medidos por Raman, destacados em laranja, na imagem obtida com luz visível.

Figura 68 - Espectro pXRF do ponto P1 (fundo marrom) na obra *Arabella Bolton*, feita por Thomas Gainsborough em 1770. Acervo do MASP.



Fonte: A própria autora.

Figura 69 - Dispersão dos pontos medidos por pXRF (em azul) e pontos medidos por pXRF e espectroscopia Raman (em laranja) na obra *Arabella Bolton*, de Thomas Gainsborough (1770). Acervo do MASP.



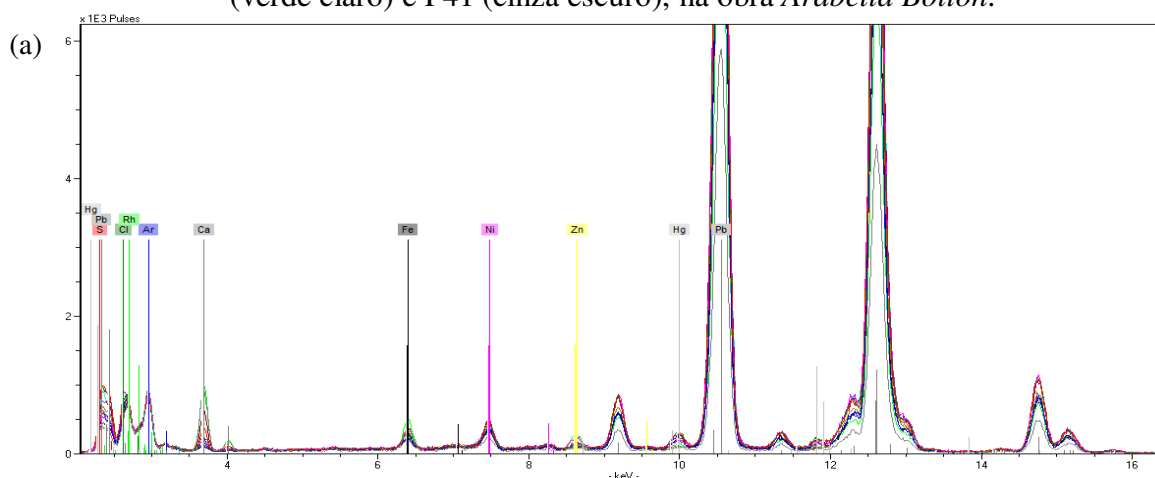
Fonte: A própria autora.

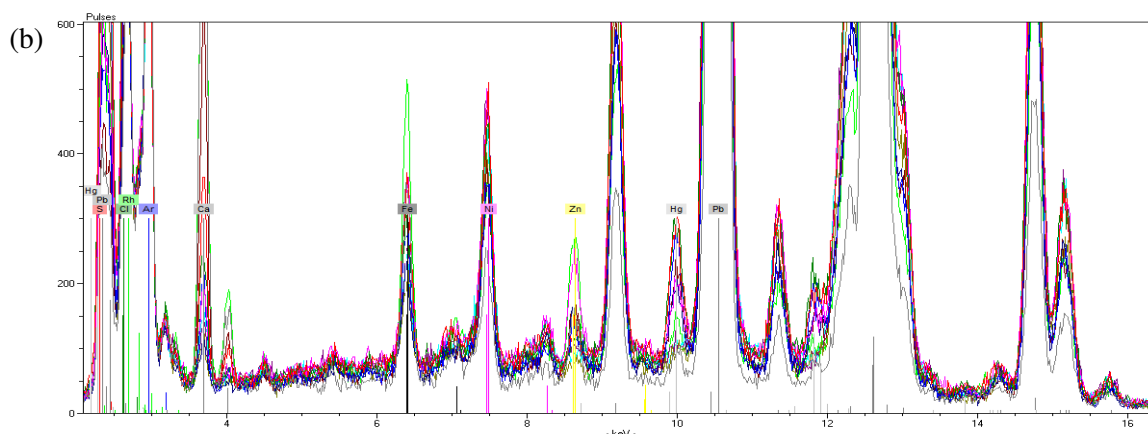
Para a análise com espectroscopia Raman, foram selecionados 16 pontos previamente medidos por pXRF, distribuídos por diversas regiões e tonalidades da obra. Essa abordagem permitiu a caracterização de pigmentos inorgânicos, corroborando com a análise por pXRF, além de possibilitar a identificação de pigmentos e materiais orgânicos que não são detectados pela fluorescência de raios X.

5.2.5.1 Tonalidades brancas e acinzentadas

A **Figura 70** apresenta os espectros das regiões brancas e acinzentadas da obra *Arabella Bolton*, correspondentes aos pontos P18, P19, P23, P25, P26, P31, P33 (brancas) e P3, P4, P40, P41 (acinzentadas). O elemento Pb, característico dessas regiões, indica a presença do pigmento Branco de Chumbo tanto na camada de preparação quanto nas camadas externas. Gráficos de barras para as linhas do Pb, presentes no Apêndice C (**Figura C1**), obtidos por pXRF confirmam a presença de Branco de Chumbo, especialmente nos pontos mais claros. Nos pontos escuros, como pretos e marrons, a intensidade das contagens de Pb-M é menor, sugerindo menos Branco de Chumbo. Outros elementos importantes são Ca e Fe, indicando Carbonato de Cálcio, Sulfato de Cálcio, Preto de Osso, Negro de Marfim e terra de Sienna. Esses elementos são mais abundantes nas regiões acinzentadas, mostrando a mistura de pigmentos para alcançar essas tonalidades.

Figura 70 - Espectros (a) inteiros e (b) ampliados mostrando os picos com menor intensidade dos pontos brancos, P18 (magenta), P19 (azul), P23 (azul escuro), P24 (vermelho escuro), P26 (bege), P31 (roxo) e P33 (azul claro), e acinzentados, P3 (vermelho), P4 (verde), P40 (verde claro) e P41 (cinza escuro), na obra *Arabella Bolton*.

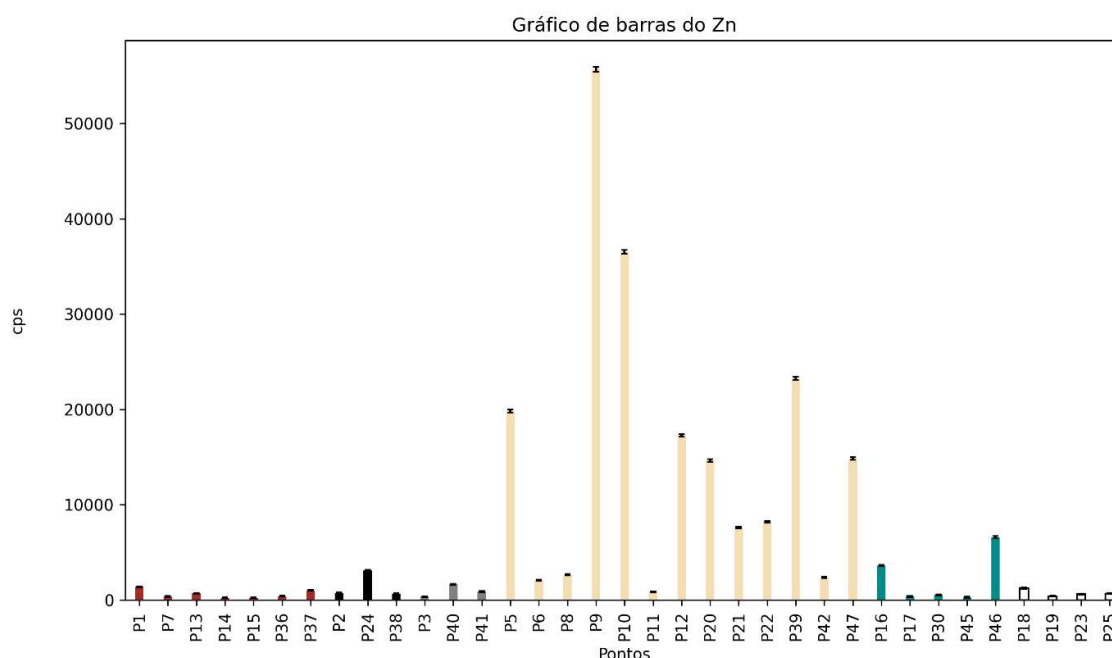




Fonte: A própria autora.

A identificação da linha $K\alpha$ do Zn (Zn-K) permite inferir a presença do pigmento Branco de Zinco, conforme mostrado na **Figura 71**. Desenvolvido em 1780 como uma alternativa mais segura ao tóxico Branco de Chumbo, o pigmento Branco de Zinco inicialmente era mais caro e perdeu destaque. No entanto, cerca de 50 anos depois, ele voltou à popularidade, especialmente em aquarelas (WINSOR & NEWTON). Esse pigmento é principalmente identificado nas regiões de carnação, onde o elemento Zn apresenta as maiores contagens.

Figura 711 - Gráfico de barras da linha Zn-K medida por pXRF na obra *Arabella Bolton*

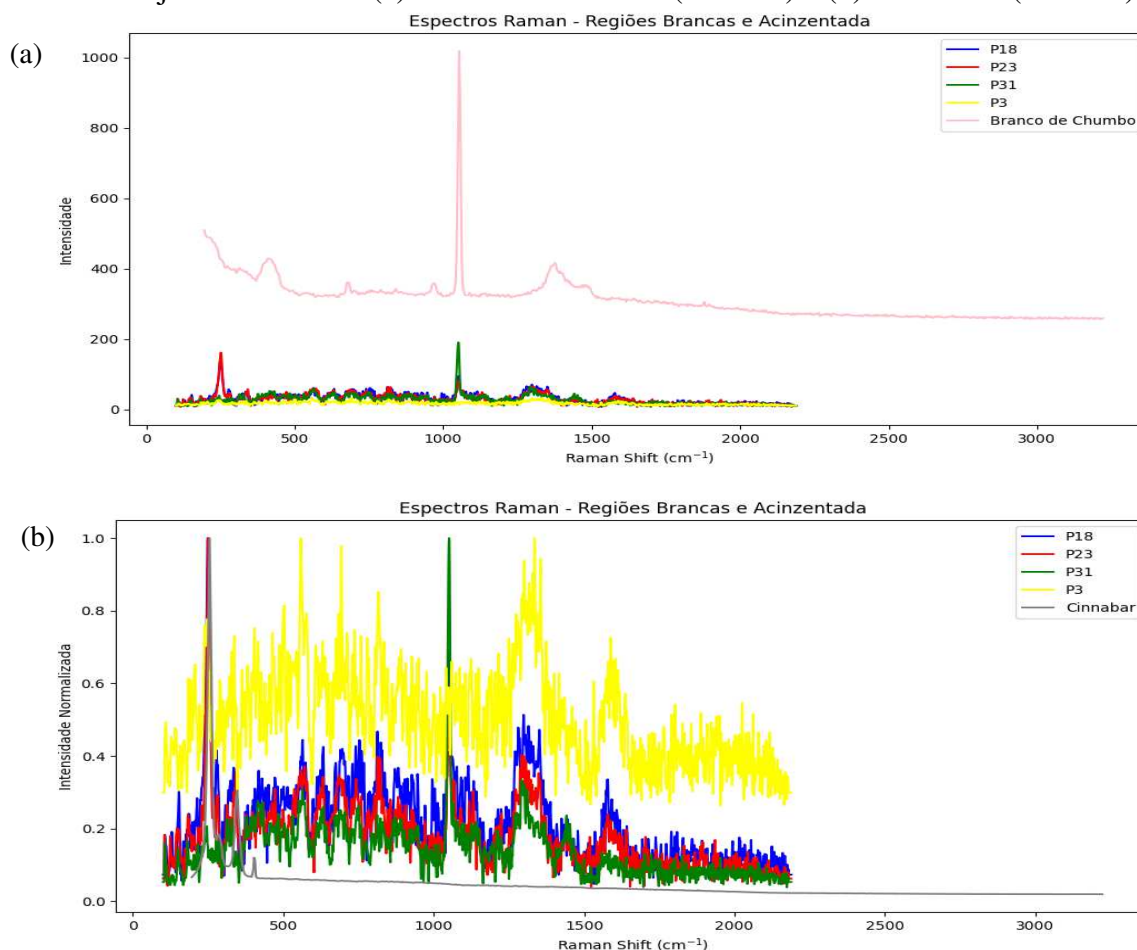


Fonte: A própria autora.

Nas análises com espectroscopia Raman, as regiões brancas e acinzentadas apresentam bandas características do pigmento Branco de Chumbo. A **Figura 72a** exibe os espectros Raman desses pontos juntamente com o espectro do Branco de Chumbo, enquanto a **Figura 72b** mostra os mesmos espectros junto com o espectro de Vermilion, obtidos do banco de dados

CHSOS. Observa-se que em ambos os pontos estão presentes a principal banda do Branco de Chumbo ($\sim 1052\text{cm}^{-1}$) e a principal banda do Vermilion ($\sim 150\text{cm}^{-1}$), indicando que as rendas brancas foram pintadas sobre a carnação do colo de Arabella.

Figura 72 - Espectros Raman dos pontos brancos e acinzentados medidos na obra *Arabella Bolton* juntamente com (a) Branco de Chumbo (CHSOS) e (b) Vermilion (CHSOS).

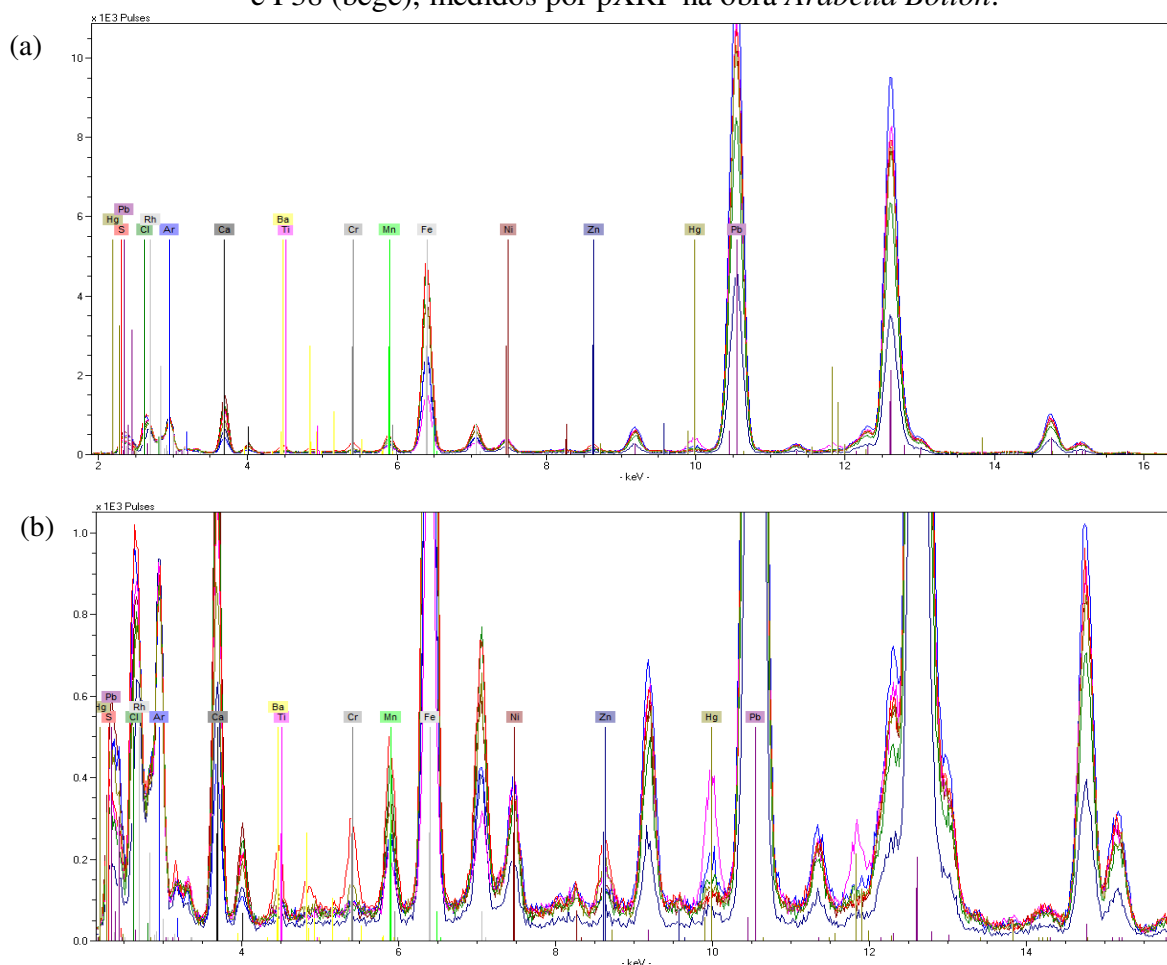


Fonte: A própria autora.

5.2.5.2 Tonalidades marrons

As regiões marrons, presentes apenas no fundo da pintura, possuem Fe e Mn (**Figura 73**) como elementos-chave dos possíveis pigmentos presentes nessas áreas, indicando a presença das terras de Siena (queimada ou natural) e/ou Úmbria (queimada ou natural).

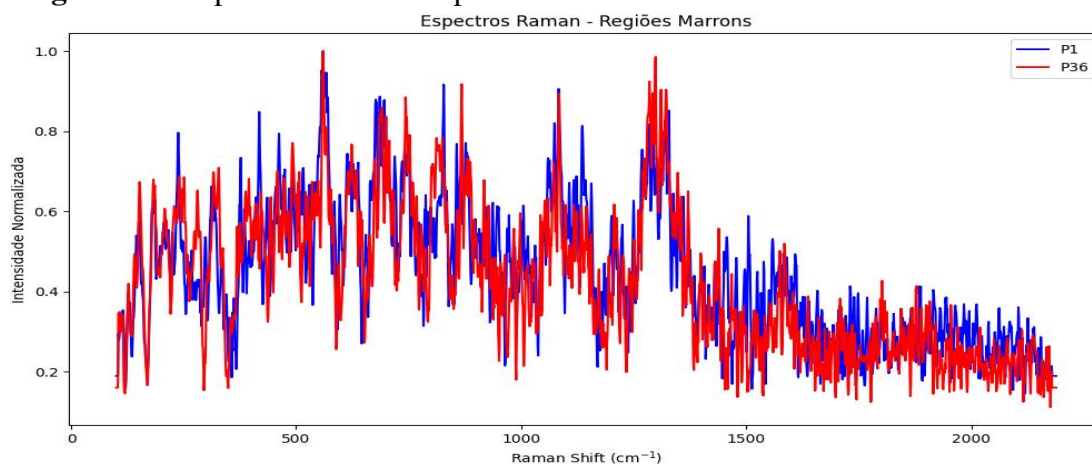
Figura 73 - Espectros de pXRF (a) inteiros e (b) ampliado dos pontos marrons, P1 (vermelho), P7 (verde), P13 (magenta), P14 (azul), P15 (azul escuro), P37 (vermelho escuro) e P38 (bege), medidos por pXRF na obra *Arabella Bolton*.



Fonte: A própria autora.

A **Figura 74** apresenta os espectros Raman dos pontos marrons P1 e P36, no qual foram identificadas bandas muito parecidas, porém há muito ruído para comparar com espectros do banco de dados Raman.

Figura 74 - Espectro Raman dos pontos marrons medidos na obra *Arabella Bolton*.

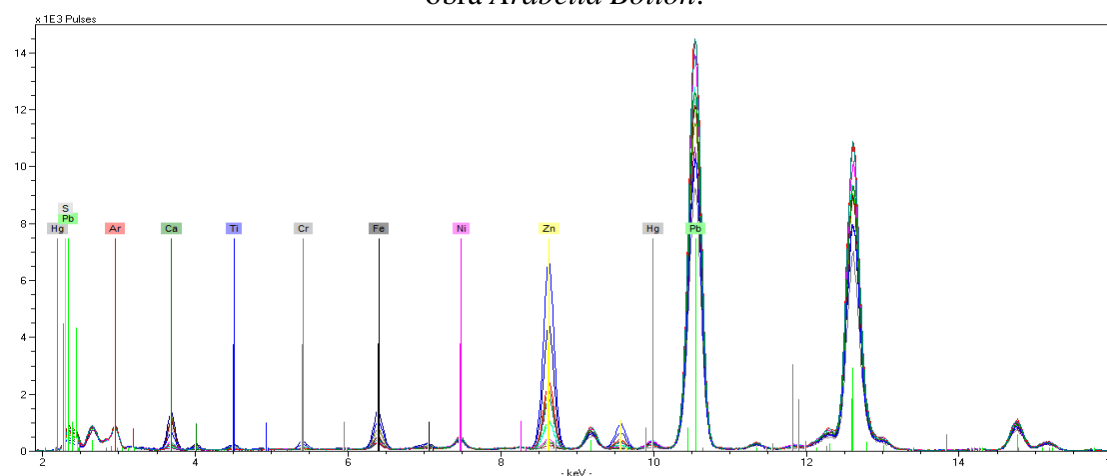


Fonte: A própria autora.

5.2.5.3 Regiões de Carnação

As regiões de carnação são caracterizadas pelo Zn-K (**Figura 75**), indicando a presença do Branco de Zinco (ZnO), o que sugere intervenções a partir do século XIX nessas áreas na obra *Arabella Bolton* (1770).

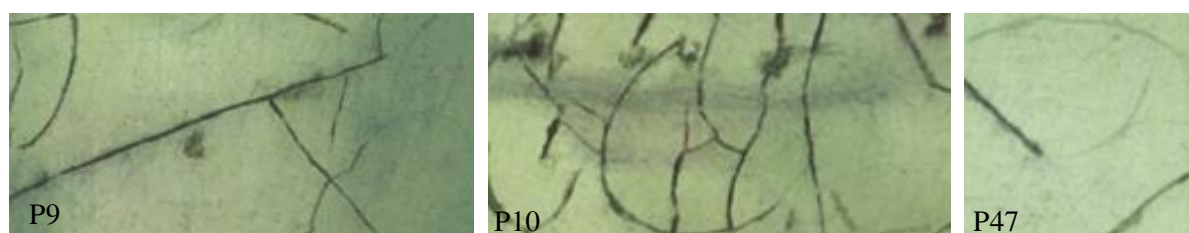
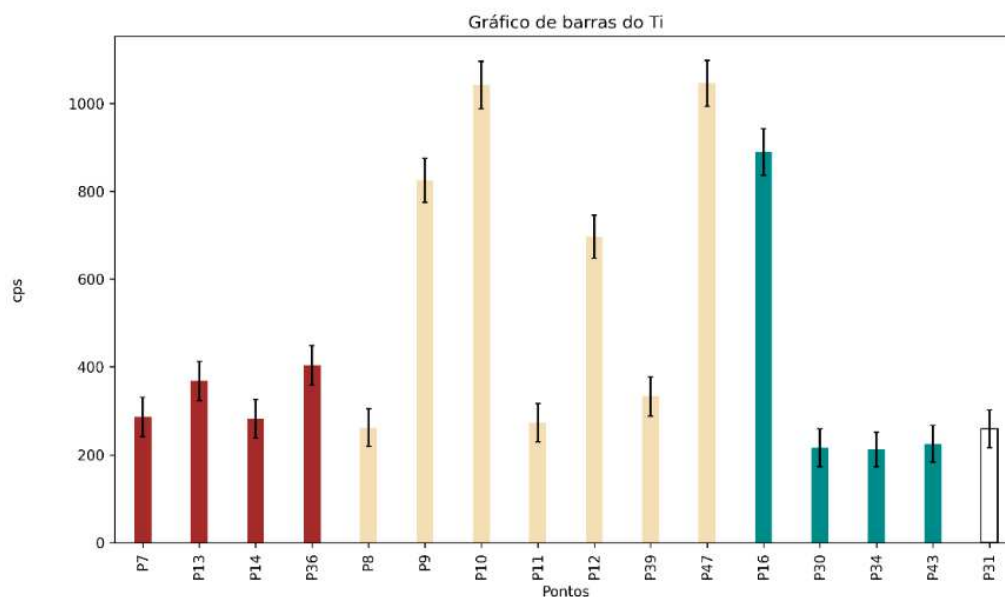
Figura 75 - Espectros pXRF dos pontos de carnação, P5 (vermelho), P6 (verde), P8 (magenta), P9 (azul), P10 (azul escuro), P11 (vermelho escuro), P12 (bege), P20 (roxo), P21 (azul claro), P22 (verde claro), P39 (cinza escuro), P42 (cinza claro) e P47 (verde escuro), na obra *Arabella Bolton*.



Fonte: A própria autora.

Outros pigmentos que caracterizam a região de carnação é o Branco de Chumbo (Figura C1), utilizado para atingir a tonalidade nessas regiões, Branco de Titânio nos pontos P9, P10, P12 e P47, indica a presença de intervenções pontuais, a **Figura 76** apresenta a o gráfico de barras do Ti-K junto com os imageamentos UV dos pontos apresentados.

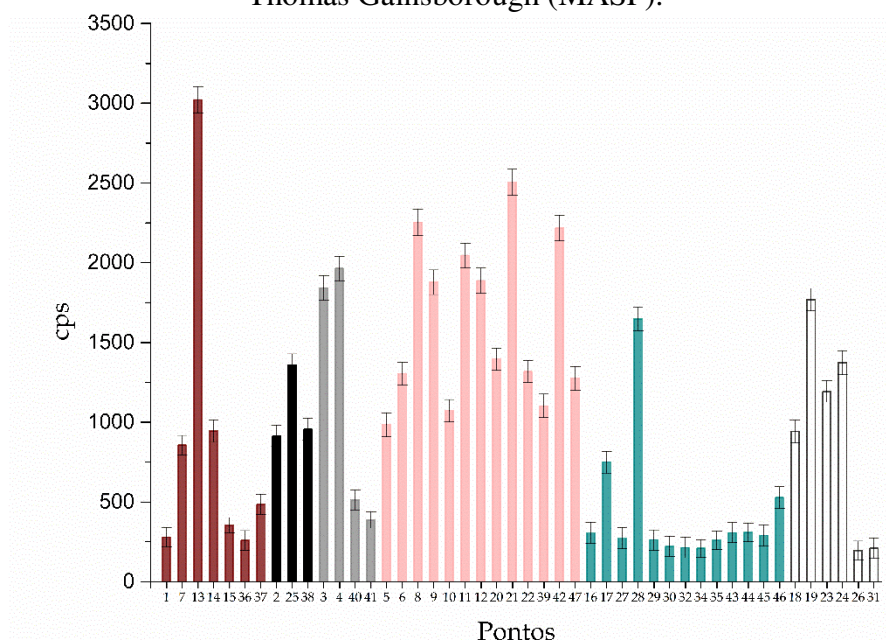
Figura 76 - Gráfico de barras do Ti-K juntamente com as regiões de restauro identificadas com o imageamento UV.



Fonte: A própria autora.

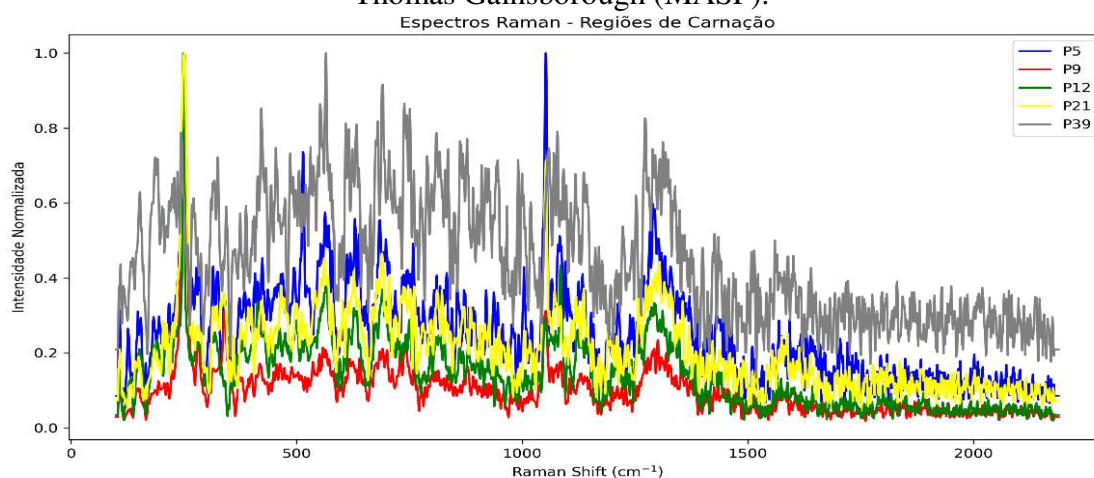
A análise com pXRF identificou Hg nas regiões de carnação, indicando a presença do pigmento Vermilion. A linha Hg-L foi identificada, sugerindo que o Vermilion está em camadas internas da pintura. O Hg também foi encontrado em outros pontos, indicando possíveis misturas de pigmentos. Isso sugere que o Vermilion foi usado na camada de preparação da pintura ou misturado durante a criação da obra. As **Figuras 77 e 78** mostram os espectros de pXRF e Raman, respectivamente, das regiões de carnação.

Figura 77 - Gráfico de barras da linha Hg-L dos pontos medidos na obra *Arabella Bolton* de Thomas Gainsborough (MASP).



Fonte: A própria autora.

Figura 78 - Espectros Raman dos pontos de carnação, medidos na obra *Arabella Bolton* de Thomas Gainsborough (MASP).

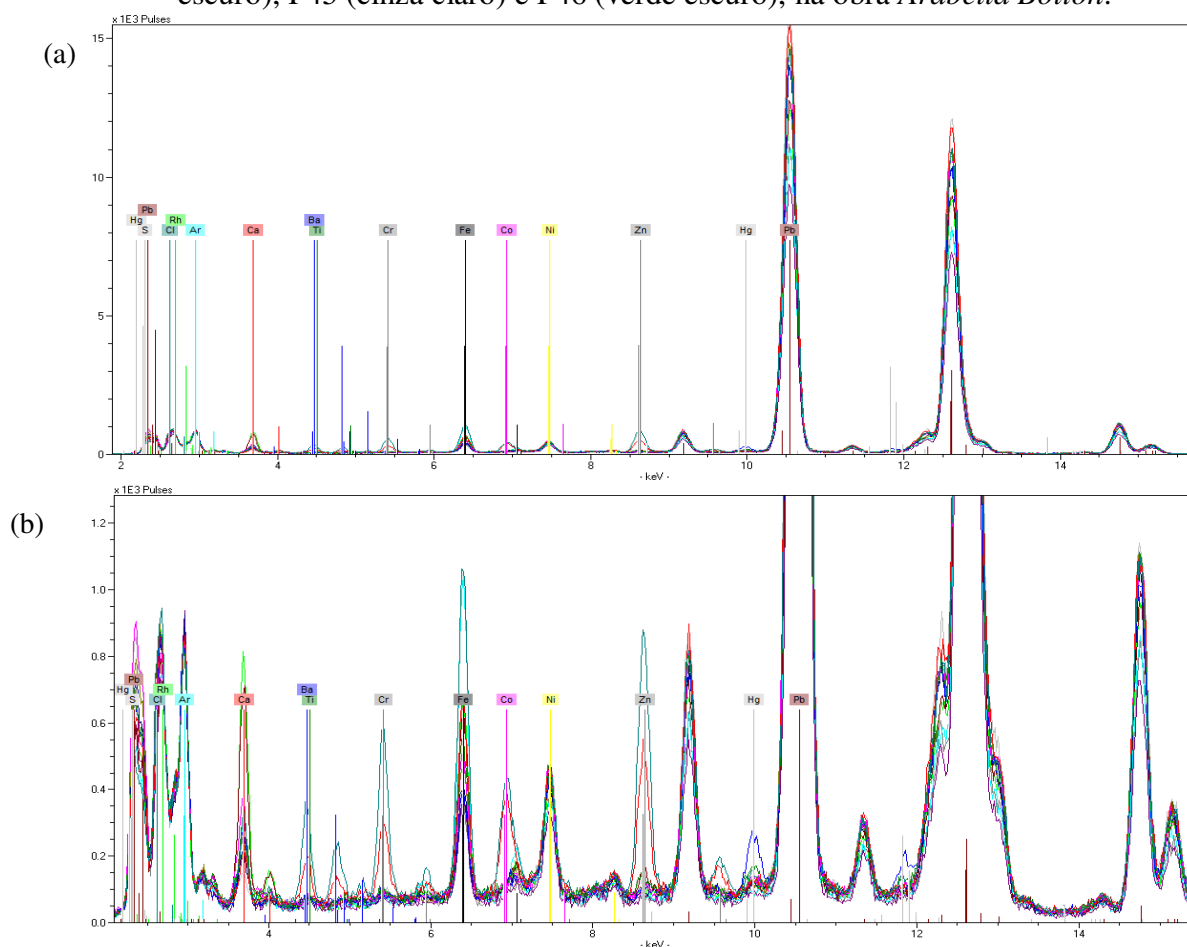


Fonte: A própria autora.

5.2.5.4 Regiões esverdeadas

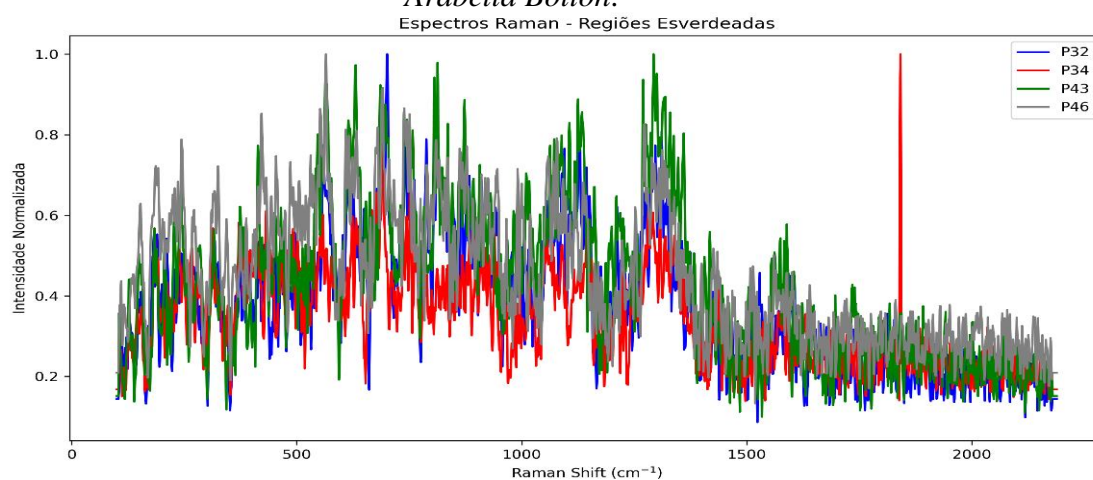
As regiões com tonalidades esverdeadas foram analisadas por pXRF (**Figura 79**) e são caracterizadas por elementos como o Fe, indicando a presença do pigmento Ocre Amarelo misturado com Azul da Prússia. Já a **Figura 80** apresenta os espectros Raman dos pontos verdes medidos na obra *Arabella Bolton* (1770), em que não foi possível identificar as bandas dos materiais inferidos pela pXRF.

Figura 79 – Espectros (a) inteiros e (b) ampliados medidos por pXRF nas regiões esverdeadas, P16 (vermelho), P17 (verde), P27 (magenta), P28 (azul), P29 (azul escuro), P30 (vermelho escuro), P32 (bege), P34 (roxo), P35 (azul claro), P43 (verde claro), P44 (cinza escuro), P45 (cinza claro) e P46 (verde escuro), na obra *Arabella Bolton*.



Fonte: A própria autora.

Figura 80 – Espectros das regiões esverdeadas medidos por espectroscopia Raman na obra *Arabella Bolton*.

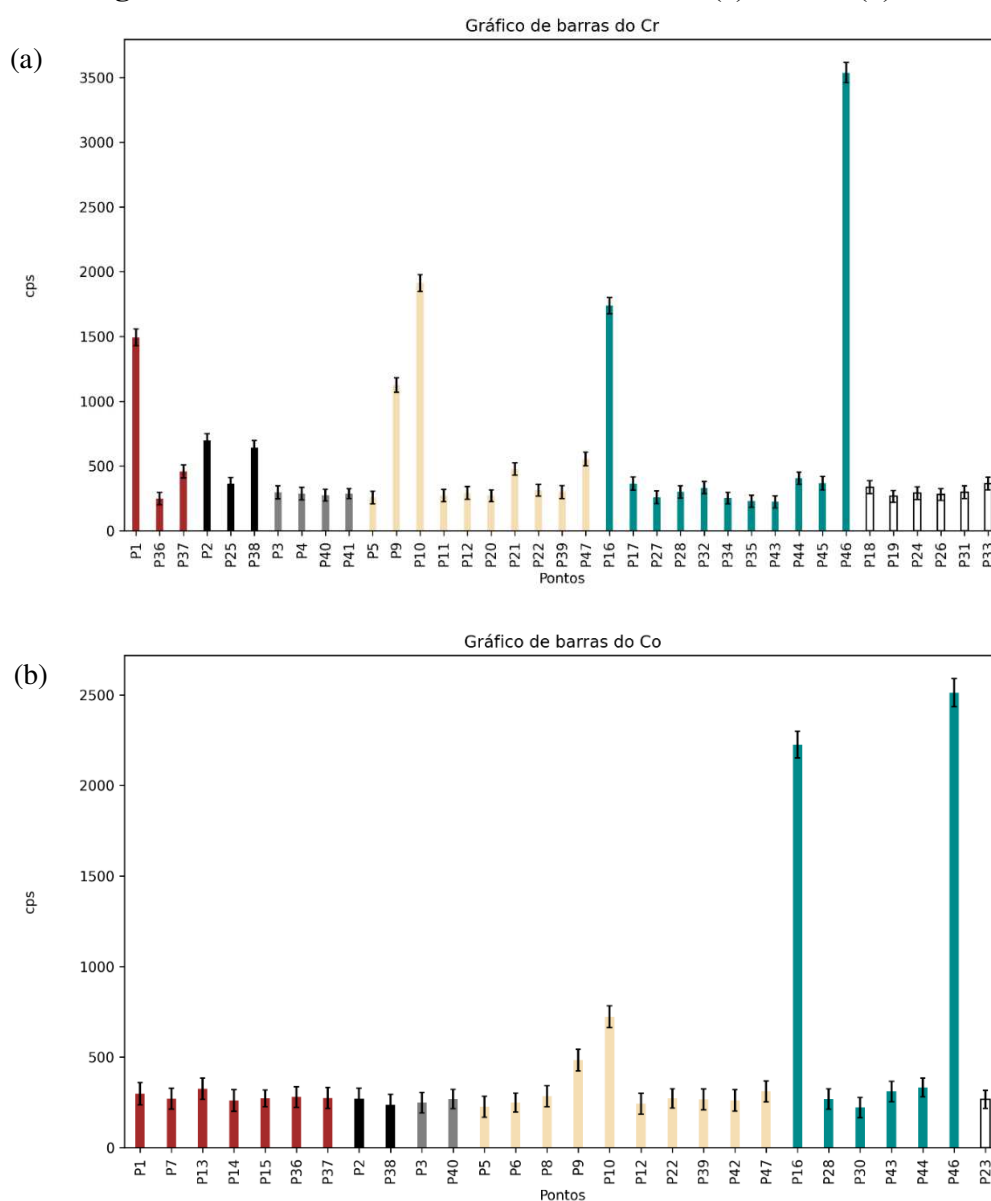


Fonte: A própria autora.

Também foram identificados elementos-chave de pigmentos de intervenções nessas

regiões verdes, como o Cr indicando a presença do pigmento Viridian ($Cr_2O_3 \cdot 2H_2O$) e/ou Amarelo de Cromo ($PbCrO_4, PbSO_4$) nos pontos P16 e P46, a **Figura 81a** apresenta o gráfico de barras da linha $K\alpha$ do Cr (Cr-K). Este pigmento foi inicialmente preparado por Pannetier por volta de 1838 em Paris e posteriormente patenteado por Guignet, químico francês, em 1859 (NEWMAN, 1997). Já a **Figura 81b** apresenta o gráfico de barras da linha $K\alpha$ do Co (Co-K), em que há a indicação de pontos de restauro com o Azul de Cobalto ($CoO \cdot Al_2O_3, CoAl_2O_4$) em pontos como P9, P10, P16 e P46.

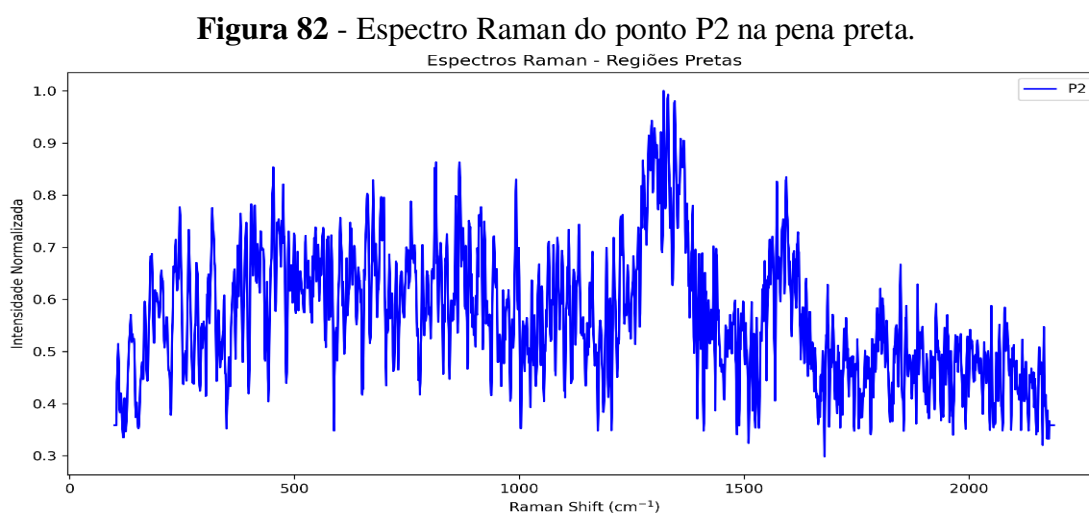
Figura 81 - Gráficos de barras das linhas $K\alpha$ do (a) Cr e do (b) Co.



Fonte: A própria autora.

5.2.5.5 Tonalidades pretas

Em geral, os pigmentos pretos são mais difíceis de serem detectados apenas pela técnica de pXRF, pois são compostos principalmente por Carbono (C). No entanto, o pigmento Negro de Osso e/ou Negro de Marfim contém Ca em suas composições, e que pode ser detectado por essa técnica, apresentando contagens mais altas em regiões de sombra e pretas. Por outro lado, a espectroscopia Raman foi útil na caracterização do Negro de Marfim. A **Figura 82** apresenta o espectro do ponto P2 na região da pena preta em que foi possível identificar uma única banda do Negro de Marfim ($\sim 1495\text{cm}^{-1}$ e $\sim 1600\text{cm}^{-1}$).



Fonte: A própria autora.

5.2.5.6 Outros materiais

Além dos materiais já mencionados, não podemos descartar a presença do secante White Vitriol (ZnSO_4). Este material foi utilizado por artistas do século XVIII como secante (STORM, 1982), o que pode ser inferido a partir do Zn-K, além de estar presente em regiões de diferentes tonalidades, com cps não tão intensas.

Quanto ao S, embora possa estar relacionado com o Vermilion ou com a Galena, as informações presentes em seu gráfico de barras (Figura C2) são contraditórias. Embora seja possível tirar algumas indicações, não foi possível chegar a maiores conclusões. O comportamento desse elemento pode indicar a presença de poluição acumulada ao longo dos séculos. Da mesma forma, o Cloro, medido com contagens por segundo próximas das medidas para outros elementos majoritários na obra, não permitiu conclusões concretas a partir de seu gráfico de barras (Figura C3). Esse elemento pode estar relacionado com a poluição do

ambiente da região de exposição e/ou armazenamento da obra.

Um material identificado apenas pelas análises Raman foi a Alizarina, de tonalidade avermelhada e originalmente obtida através da raiz do ruibarbo (*Rubia tinctorum*). O cultivo dessa planta remonta à antiga Índia, Pérsia e Egito, mas só foi introduzido na Europa no século XIX (ENCYCLOPAEDIA BRITANNICA, 2018). A **Tabela 5** apresenta os pontos em que esse material foi identificado e suas respectivas bandas.

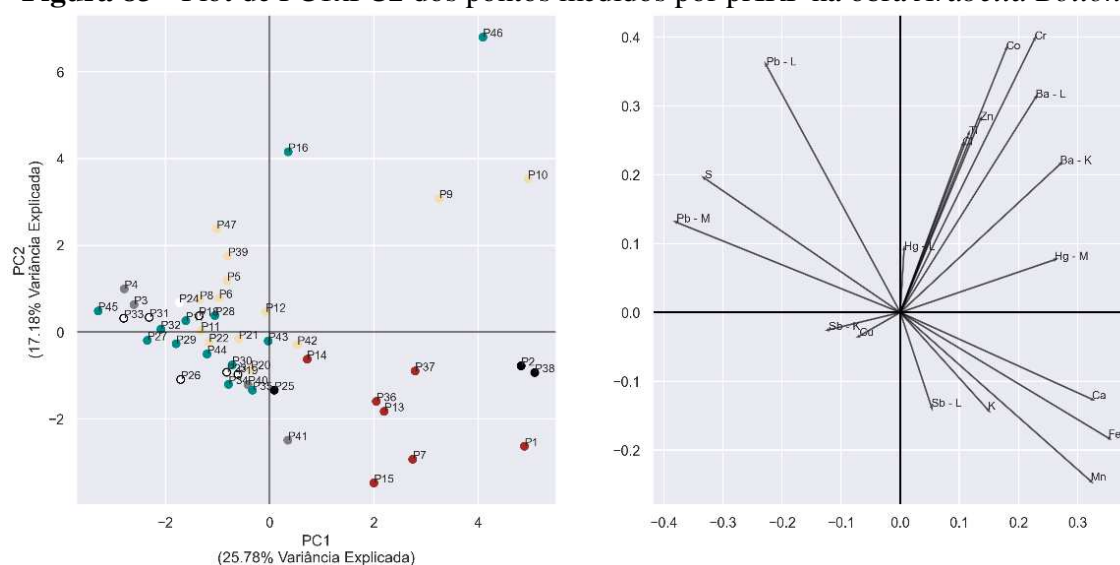
Por fim, o Cu (Figura C4) pode ser considerado um contaminante, pois suas contagens por segundo (cps) estão uma ou duas vezes menores em comparação com outros elementos.

5.2.6 Análises multivariadas

5.2.6.1 Análise por Componentes Principais (PCA)

A Análise de Componentes Principais (PCA) foi realizada para todo o conjunto de pontos analisados na obra *Arabella Bolton*, utilizando a linguagem Python na versão 3.12.2. Antes da execução da PCA, os dados passaram por um pré-tratamento, no qual todas as contagens de todos os elementos identificados pela pXRF foram normalizadas para um valor médio das contagens de Argônio (Ar). Em seguida, os dados da matriz foram autoescalados para garantir que a variância de um elemento não dominasse sobre outro, permitindo o estudo equitativo dos elementos identificados.

Devido à complexidade dos dados, a análise multivariada não conseguiu capturar toda a variância. No entanto, a análise dos componentes principais PC1 x PC2 (**Figura 83**), que explicam 42,96% da variância total, revelou comportamentos interessantes, como a correlação dos pontos onde os restauros são mais visíveis, como nos pontos P9, P10, P16 e P46 que estão correlacionados com os elementos do primeiro quadrante, Cr, Ba, Zn, Ti e Co. Os outros gráficos de componentes principais para todos os pontos estão disponíveis no Apêndice C3.

Figura 83 - Plot de PC1xPC2 dos pontos medidos por pXRF na obra *Arabella Bolton*.

Fonte: A própria autora.

5.2.6.2 Análise por Dimensões Comuns (ComDim)

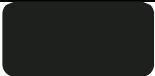
A análise de dimensões comuns foi investigada para verificar se poderia fornecer informações adicionais a partir dos dados obtidos por pXRF e espectroscopia Raman na pintura *Arabella Bolton*. Entretanto, como demonstrado no Apêndice C.4, não houve aumento significativo de informações em comparação com as análises individuais já apresentadas nas seções anteriores.

5.2.7 Colorimetria

A colorimetria desempenhou um papel importante na documentação científica da obra *Arabella Bolton*. A **Tabela 4** exibe os valores no sistema CIELab* das regiões analisadas. No entanto, é essencial ressaltar que as cores foram fortemente influenciadas pela espessa camada de verniz presente em toda a obra.

Tabela 4 - Medidas colorimétricas na obra *Arabella Bolton* (1770) de Thomas Gainsborough.

Ponto	2	7	9	12	16
Medida					
L*a*b*	10,18; 1,43; 4,35	13,63; 2,85; 8,94	43,02; 16,47; 27,13	41,02; 16,49; 26,30	42,14; -4,37; 18,19
Ponto	18	22	23	26	28
Medida					

L*a*b*	48,76; 4,02; 23,18	57,87; 8,51; 28,12	51,47; 7,14; 25,37	60,90; 2,93; 29,45	35,01; -4,76; 15,77
Ponto	31	37	40	44	45
Medida					
L*a*b*	61,26; 1,92; 28,04	17,22; 6,13; 10,77	55,20; 9,43; 27,17	11,98; -1,42; 1,50	33,77; -8,00; 10,55

Fonte: A própria autora.

5.2.8 Integração dos Resultados das Várias Metodologias

Ao concluir todas as análises, podemos afirmar que os imageamentos realizados permitiram uma análise abrangente, desde o processo criativo do artista até a identificação de áreas que passaram por intervenções nos anos subsequentes à conclusão da pintura. Não foram identificados desenhos subjacentes na pintura, e também não há indícios de arrependimentos (pentimenti) por parte do artista durante a execução desta obra.

As técnicas espectroscópicas, pXRF e Raman, convergiram de maneira consistente para a caracterização de materiais inorgânicos, enquanto o Raman possibilitou a identificação de uma laca orgânica, a Alizarina. A **Tabela 5** resume todos os materiais, incluindo suas respectivas bandas Raman características e os pontos nos quais foram identificados.

Tabela 5 - Materiais identificados por Raman na obra *Arabella Bolton* (1770) de Thomas Gainsborough.

Materiais	Bandas Identificadas (cm^{-1})	Região/Pontos
Alizarina	450, 580, 975, 1113, 1232, 1489	Marrom Externo: P1
	149, 450, 532, 1236, 1489	Cabelo: P3
	151, 530	Testa: P5
Sienna Queimada	220, 460, 650	Marrom Externo: P1
	465, 647	Testa: P5
	229, 645	Marrom Externo: P36
Negro de Marfim	1495, 1600	Pena Preta: P2
Bandas não identificadas (cm^{-1}): 151, 219, 238, 276, 465, 517, 526, 578, 592, 640, 652, 715, 778, 952, 986, 1025, 1034, 1056, 1092, 1112, 1194, 1203, 1213, 1222, 1343, 1480		

Fonte: A própria autora.

Considerando todas as informações coletadas sobre a obra *Arabella Bolton* de Thomas Gainsborough, datada de 1770 e pertencente ao acervo do MASP, a **Tabela 6** apresenta todos os materiais e pigmentos caracterizados.

Tabela 6 – Integração dos resultados obtidos a partir das análises feitas na obra *Arabella Bolton* (1770) de Thomas Gainsborough, pertencente ao acervo do MASP.

Tipo	Materiais	Fórmula Química	Implementação
Camada de Preparação	Carbonato e/ou Sulfato de Cálcio +	$CaCO_3$ $CaSO_4 \cdot H_2O$ ou $CaSO_4$ +	Séc. XIII Pré-história +
	Branco de Chumbo	$2PbCO_3 \cdot Pb(OH)_2$	Antiguidade
Filler e/ou Carga	Carbonato e/ou Sulfato de Cálcio	$CaCO_3$ $CaSO_4 \cdot H_2O$ ou $CaSO_4$	Séc. XIII Pré-história
	Branco de Chumbo	$2PbCO_3 \cdot Pb(OH)_2$	Antiguidade
Branco	Branco de Zinco	ZnO	Séc. XIX
	Branco de Titânio	TiO_2	1918
Pretos	Negro de Marfim	$Ca_3(PO_4)_2 + C + MgSO_4$ e/ou $Ca_3(PO_4)_2 + C$	Séc. IV a.C.
	Negro de Osso	$Ca_3(PO_4)_2 + C$	Antiguidade
Amarelos	Amarelo de Cromo	$PbCrO_4 \cdot PbSO_4$	1816
	Ocre Amarelo	$Fe_2O_3 \cdot H_2O$	Pré-história
Vermelhos	Ocre Vermelho	Fe_2O_3	Pré – história
	Vermilion	HgS	Antiguidade
Azuis	Azul da Prússia	$Fe_4[Fe(CN)_6]_3$	1724
	Azul de Cobalto	$CoO \cdot Al_2O_3$	1820 - 1830
Verdes	Viridian	$Cr_2O_3 \cdot 2H_2O$	1838
Marrons	Úmbria (natural e/ou queimada)	$SiO_2 + Al_2O_3 + Fe_2O_3 + Fe_3O_4$	Antiguidade
	Sienna (natural e/ou queimada)	$Fe_2O_3 + MnO_2 + H_2O + argila$	Séc. XVIII
Outros materiais	White Vitriol	$ZnSO_4$	Antiguidade
	Alizarina	$C_{14}H_8O_4$	Antiguidade
Pontos de Intervenção	P1, P5, P9, P10, P12, P16, P20, P21, P22, P39, P47		
Craquelados	➤ Mais profundos especialmente na face de Arabella ➤ Presentes, também, em todo o verniz sobrejacente à camada pictórica, formação devido ao envelhecimento do verniz ➤ Bolhas e/ou potuberâncias na camada de tinta ajudam na formação da rede de craquelados		
Verniz	➤ Espesso e oxidado ➤ Interfere nas análises de espectroscopia Raman, imageamentos e colorimetria		
Imageamentos	➤ UV e IRR mostram desde restauros pontuais espalhados por diversas regiões da obra, e restauros maiores como na região da face de Arabella, a radiografia, em conjunto com os imageamentos anteriores, não mostram pintura subjacentes e nem traços iniciais na pintura		

	➤ Fotomicrografias mostram a rede de craquelados, regiões de perda e bolhas e/ou protuberâncias na camada pictórica
Colorimetria	➤ Medidas realizadas em diversas regiões reportando coordenadas no sistema de cores CIE L*a*b*

Fonte: A própria autora.

5.3 FRANCIS RAWDON

5.3.1 Imageamentos

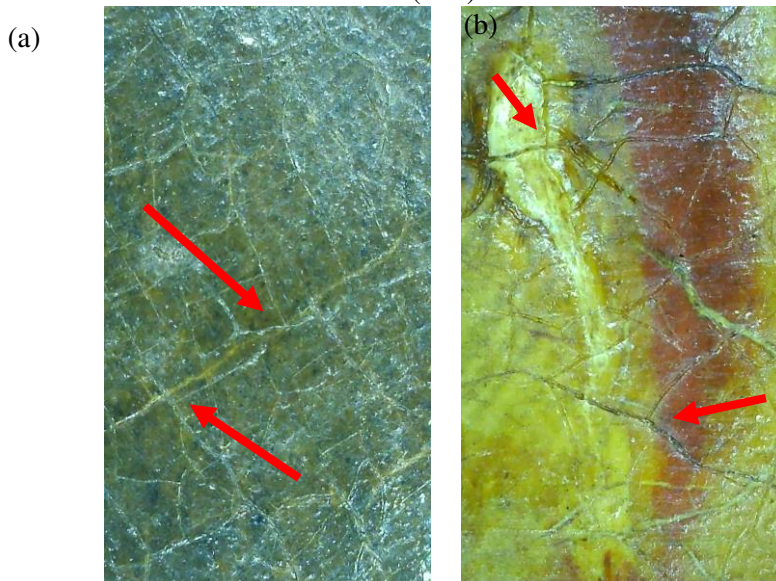
5.3.1.1 Obstáculos

A obra *Francis Rawdon* possui dimensões maiores em comparação com as outras duas obras analisadas. Devido a essa característica e à falta de espaço físico para movimentar a obra sem causar danos à pintura, não foi possível realizar os imageamentos da parte de trás da obra para confirmar o reentelamento, nem as fotomicroscopias para observar a direção da trama e do urdume. Outros tipos de imageamento que não foram possíveis devido à falta de espaço incluem aqueles com luz rasante, que requerem uma lâmpada tangente à superfície da obra, e a radiografia, que exigiria a rotação do quadro para não perder a calibração da placa detectora.

5.3.1.2 Craquelados

Na terceira obra, *Francis Rawdon*, foi possível identificar craquelados mais superficiais, como se estivessem presentes apenas no verniz (**Figura 84a**), assim como craquelados mais profundos na camada pictórica (**Figura 84b**). O craquelamento devido ao envelhecimento pode ser indicado pelo ângulo reto entre as junções das fissuras. As setas vermelhas presentes nessas imagens indicam alguns dos lugares em que é possível perceber o ângulo reto formado na junção entre as fissuras.

Figura 84 - (a) Craquelado no tronco da árvore (P35). (b) Craquelado dentro do casaco vermelho (P43).

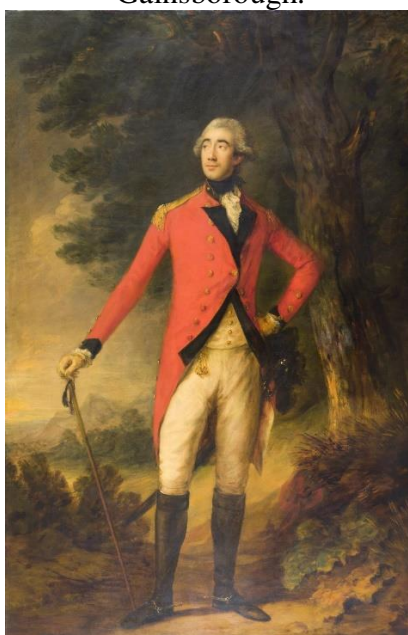


Fonte: A própria autora.

5.3.1.3 Luz visível

A **Figura 85** apresenta o imageamento com luz visível da obra *Francis Rawdon* (1783-1784). Devido às grandes dimensões da obra, são visíveis alguns reflexos da luz utilizada, pois as lâmpadas empregadas nesse imageamento não foram posicionadas a 45° em relação à obra, o que teria evitado esses artefatos na imagem.

Figura 855 – Imageamento com luz visível da obra *Francis Rawdon* (1783-1784) de Thomas Gainsborough.

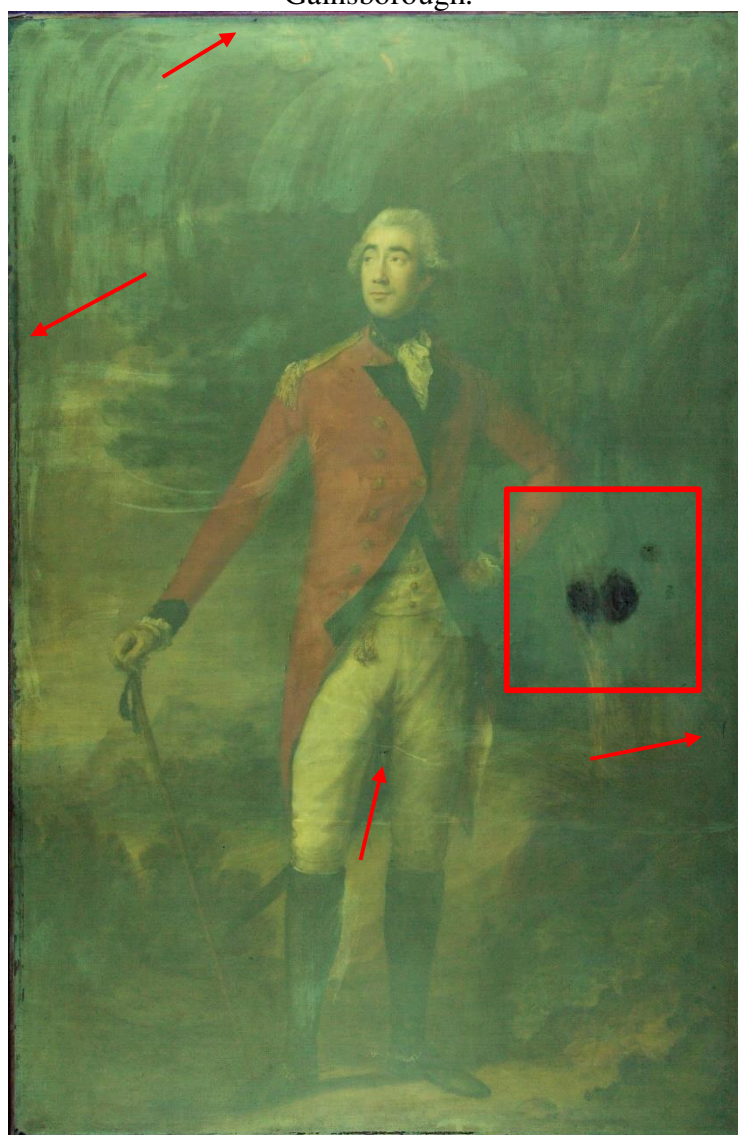


Fonte: A própria autora.

5.3.1.4 Luz ultravioleta

A **Figura 86** apresenta a fotografia com luz ultravioleta (UV) da obra *Francis Rawdon*. Com a análise dessa fotografia, é possível identificar uma região com grandes intervenções (quadrado vermelho) na árvore do lado direito, assim como restauros pontuais, indicados pelas setas vermelhas, espalhados por diversas regiões da obra.

Figura 86 - Fotografia com luz UV da obra *Francis Rawdon* (1783-1784) de Thomas Gainsborough.



Fonte: A própria autora.

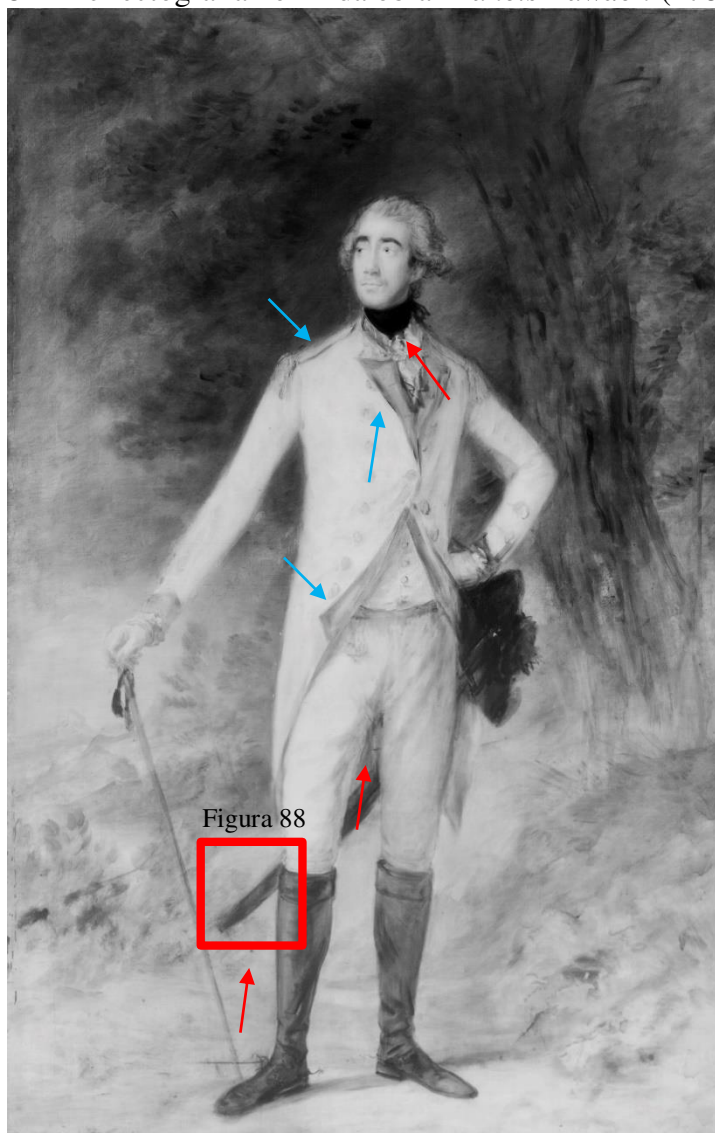
5.3.1.5 Reflectografia no infravermelho

Na reflectografia no infravermelho (IRR), conforme mostrado na **Figura 87**, é possível

observar alguns traços iniciais (flechas azuis), mas não há evidência de pintura subjacente. Isso sugere que o artista utilizou desenhos prévios com materiais à base de carbono, sensíveis a essa técnica e com altas taxas de absorção de radiação infravermelha.

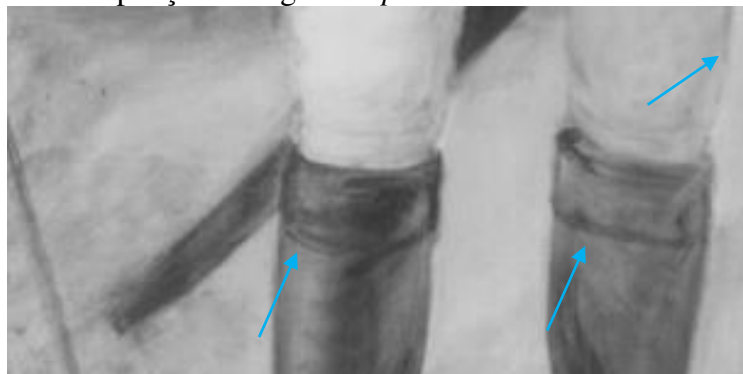
É importante ressaltar que a IRR revela regiões de restauro pontuais e restauros maiores como no lenço preto, que são indicadas pelas setas vermelhas na **Figura 87**. Além disso, revela uma mudança muito sutil na posição da espada que Francis Rawdon carrega (*pentimento*), indicado por um quadrado vermelho e ampliado na **Figura 88**.

Figura 87 - Reflectografia no IR da obra *Francis Rawdon* (1783-1784).



Fonte: A própria autora.

Figura 88 – Ampliação na região de *pentimento* da obra *Francis Rawdon*.



Fonte: A própria autora.

5.3.1.6 Fotomicrografias

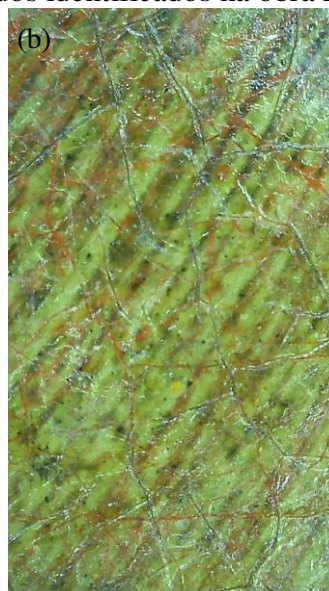
Na obra *Francis Rawdon*, todos esses mínimos detalhes foram fotomicrografados, enriquecendo ainda mais a análise dessa obra repleta de elementos visuais. A **Figura 89** apresenta uma região onde são encontrados craquelados mais profundos. E, na **Figura 90** mostra protuberâncias encontradas em algumas regiões da obra.

Figura 88 - Fotomicrografias dos craquelados identificados na obra *Francis Rawdon*.

(a)

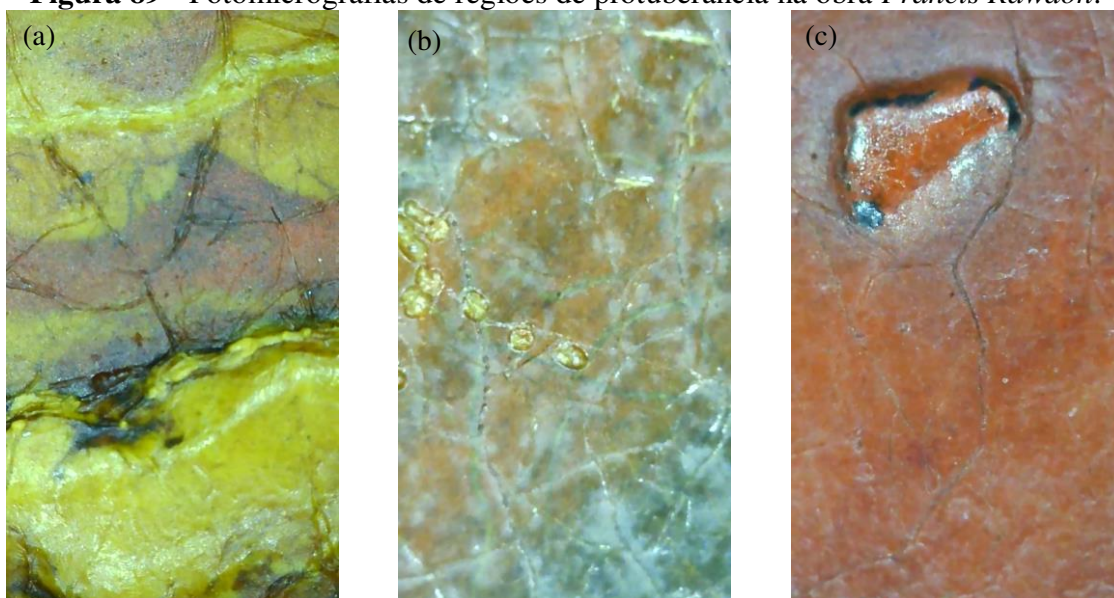


(b)



Fonte: A própria autora.

Figura 89 - Fotomicrografias de regiões de protuberância na obra *Francis Rawdon*.



Fonte: A própria autora.

5.3.2 Análises Espectroscópicas

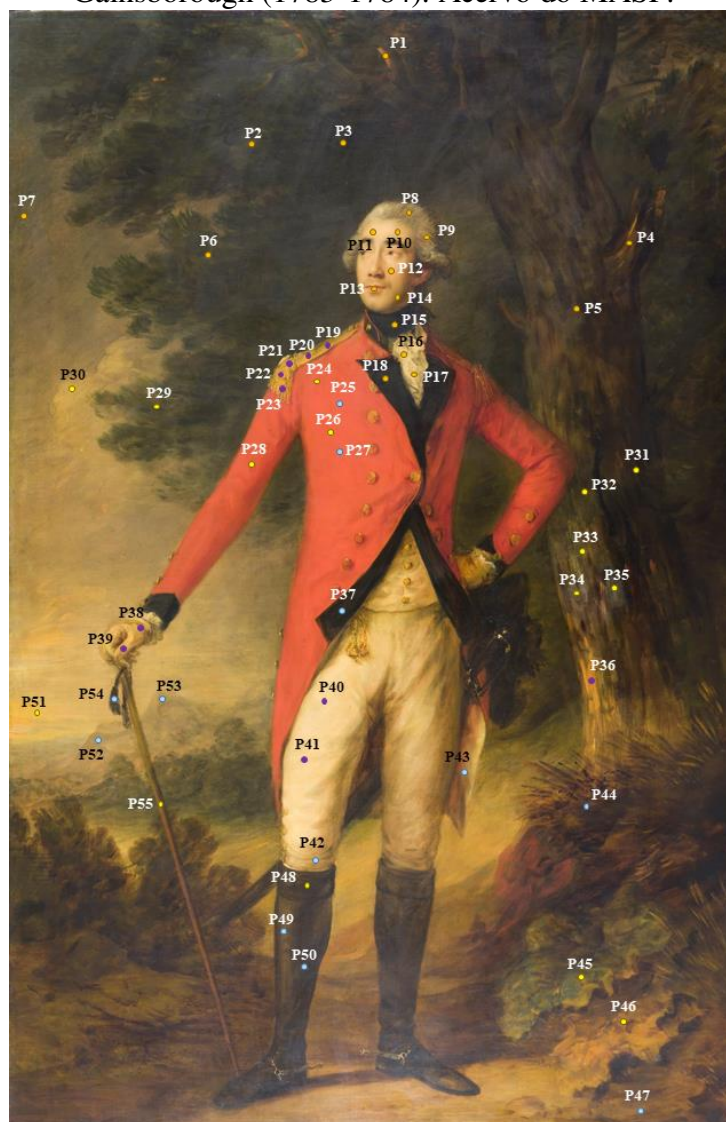
As medidas com pXRF foram realizadas em 55 pontos distribuídos pela superfície da obra, escolhidos conforme a tonalidade, regiões originais da obra e possíveis áreas de restauro. Com a pXRF, foi possível identificar 12 elementos químicos: Enxofre (S), Potássio (K), Cálcio (Ca), Titânio (Ti), Cromo (Cr), Manganês (Mn), Ferro (Fe), Cobalto (Co), Cobre (Cu), Antimônio (Sb), Mercúrio (Hg) e Chumbo (Pb). Outros elementos identificados foram o Argônio (Ar), presente em todos os espectros devido às medidas realizadas no ar, o Níquel (Ni), presente no material de revestimento do sistema portátil, e o Ródio (Rh), identificado devido ao espalhamento de raios X do ânodo do tubo.

Após a análise dos 55 espectros obtidos com a pXRF, foram criados gráficos de barras para cada elemento identificado, que podem ser encontrados ao decorrer no texto ou presentes no Apêndice D.2. Foram considerados apenas os elementos cujas áreas líquidas das linhas K ou L eram maiores que três vezes o valor do erro apresentado pela mesma e também acima do limite de detecção. Os pontos foram agrupados pela tonalidade característica. A **Figura 91** apresenta a dispersão dos 55 pontos medidos por pXRF em azul, incluindo os pontos medidos por Raman, destacados em laranja, na imagem obtida com luz visível.

Para a análise com espectroscopia Raman, foram selecionados 33 pontos previamente medidos por pXRF, distribuídos por diversas regiões e tonalidades da obra. Essa abordagem permitiu a caracterização de pigmentos inorgânicos, corroborando com a análise por pXRF, além de possibilitar a identificação de pigmentos e materiais orgânicos que não são detectados

pela fluorescência de raios X.

Figura 90 - Dispersão dos pontos medidos por pXRF (em azul) e pontos medidos por pXRF e espectroscopia Raman (em amarelo e roxo) na obra *Francis Rawdon*, de Thomas Gainsborough (1783-1784). Acervo do MASP.



Fonte: A própria autora.

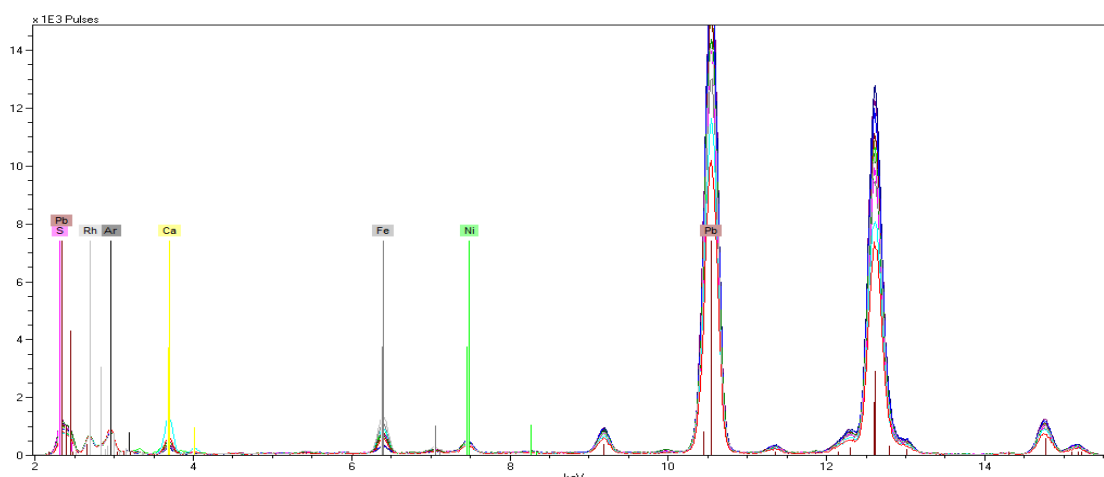
5.3.2.1 Regiões brancas e acinzentadas

A **Figura 92** exibe os espectros das áreas brancas e acinzentadas da obra *Francis Rawdon*, evidenciando a predominância do pigmento Branco de Chumbo. Este pigmento é mais pronunciado nas áreas mais claras e menos presente nas áreas mais escuras, onde outros pigmentos como Carbonato de Cálcio, Sulfato de Cálcio e terra de Sienna são detectados. Essa combinação de pigmentos contribui para as diferentes tonalidades nessas regiões.

Os gráficos de barras para o elemento Pb (Figura D2) confirmam sua presença, com

maior intensidade nos tons mais claros. Além disso, a presença de outros elementos como Ca e Fe sugere a existência de outros pigmentos misturados com o Branco de Chumbo para criar as tonalidades acinzentadas. Esses resultados corroboram com a análise por pXRF, proporcionando uma visão completa dos materiais utilizados na pintura.

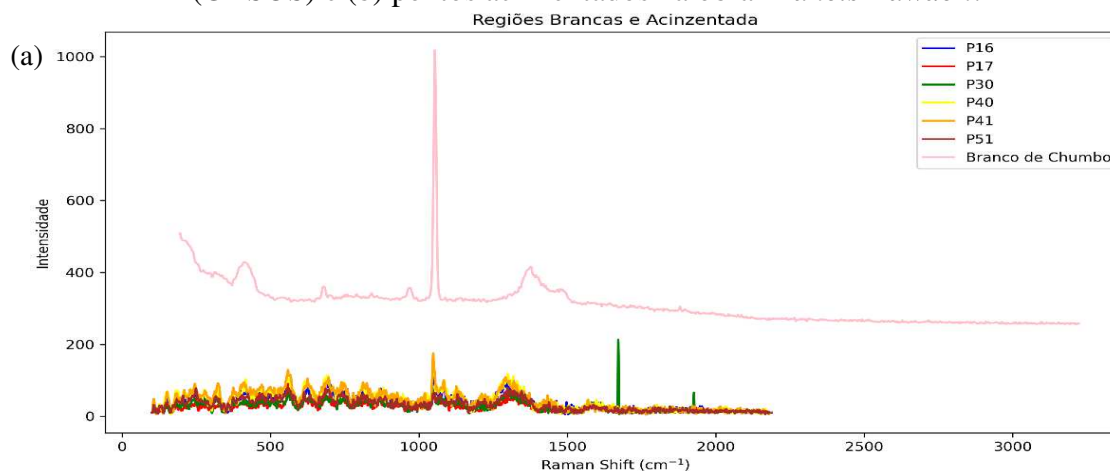
Figura 91 – Espectros de pXRF obtidos nas regiões brancas, P16 (azul), P17 (azul escuro), P30 (vermelho escuro), P40 (bege), P41 (roxo), P42 (azul claro) e P51 (verde claro), e acinzentadas, P7 (vermelho), P8 (verde), P9 (magenta), P52 (cinza escuro) e P53 (cinza claro), na obra *Francis Rawdon*.

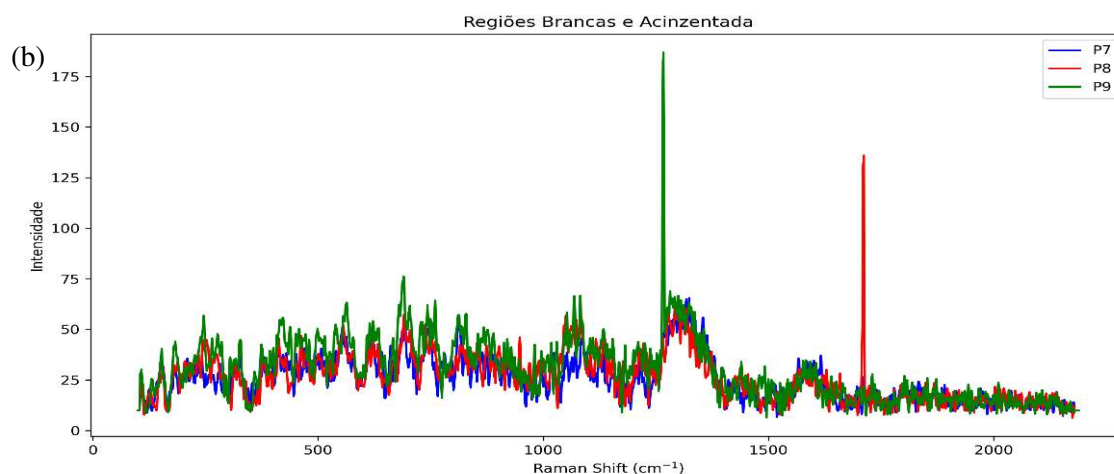


Fonte: A própria autora.

As regiões brancas e acinzentadas apresentam, nas análises com a espectroscopia Raman, bandas características do pigmento Branco de Chumbo, assim como mostra a **Figura 93a** exibe os espectros Raman dos pontos brancos juntamente com o espectro do Branco de Chumbo (1052cm^{-1}), e a **Figura 93b** mostra os espectros das regiões cinzas em que a principal banda do Branco de Chumbo não é identificada.

Figura 92 - Espectros Raman de (a) pontos brancos com o espectro do Branco de Chumbo (CHSOS) e (b) pontos acinzentados na obra *Francis Rawdon*.



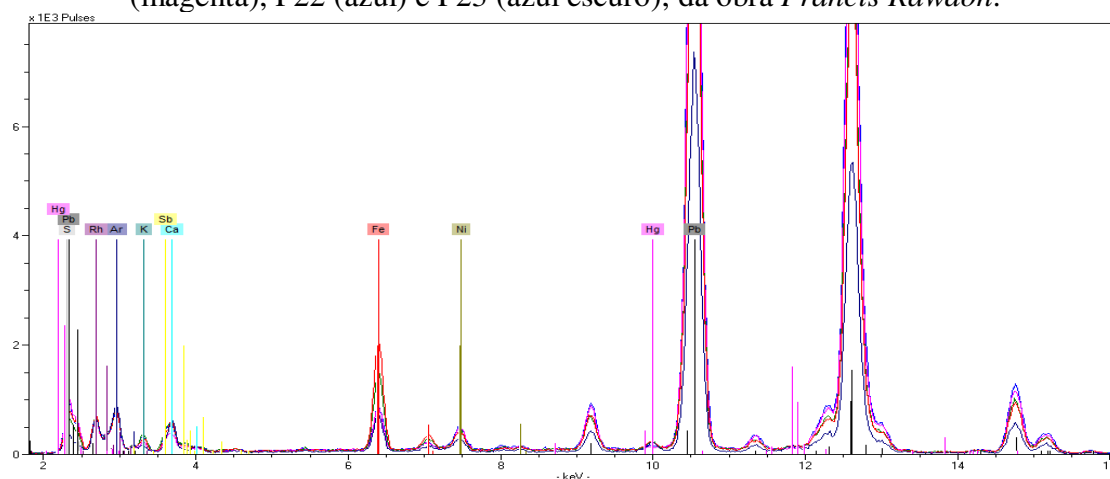


Fonte: A própria autora.

5.3.2.2 Tonalidades amarelas

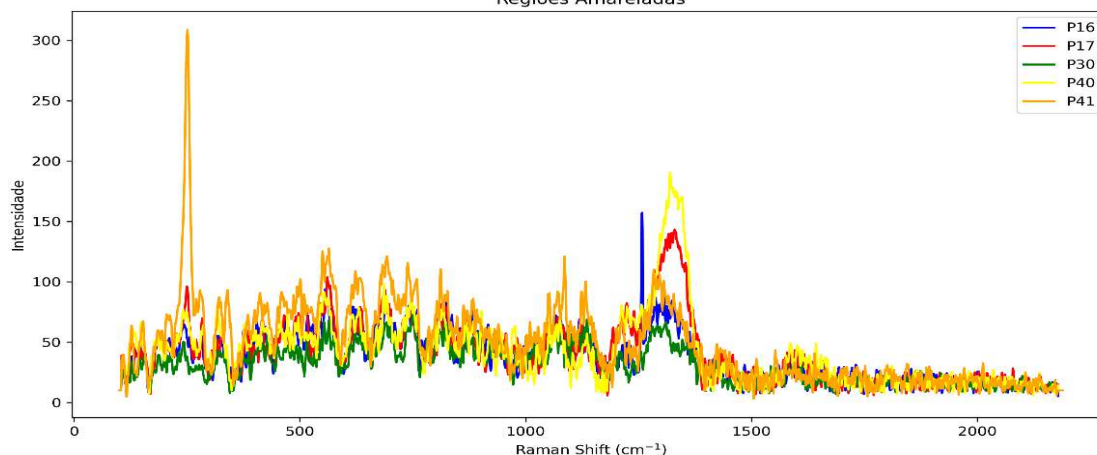
As regiões amarelas são principalmente caracterizadas pelo Fe, indicando a presença do Ocre Amarelo, e pelo Sb (vide Figura D1), indicando o pigmento Amarelo de Nápoles, ambos determinados pela pXRF. A **Figura 94** apresenta os espectros de pXRF dos pontos amarelados mostrando os elementos presentes e a **Figura 95** apresenta os espectros Raman desses pontos.

Figura 93 - Espectro de pXRF das regiões amarelas, P19 (vermelho), P20 (verde), P21 (magenta), P22 (azul) e P23 (azul escuro), da obra *Francis Rawdon*.



Fonte: A própria autora.

Figura 94 - Espectros Raman dos pontos amarelados na obra *Francis Rawdon*.
Regiões Amareladas

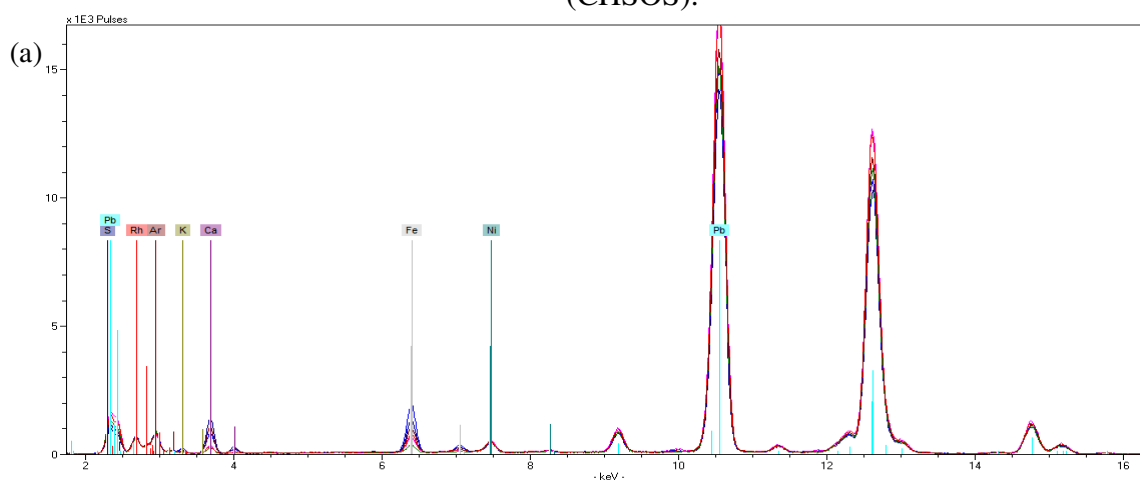


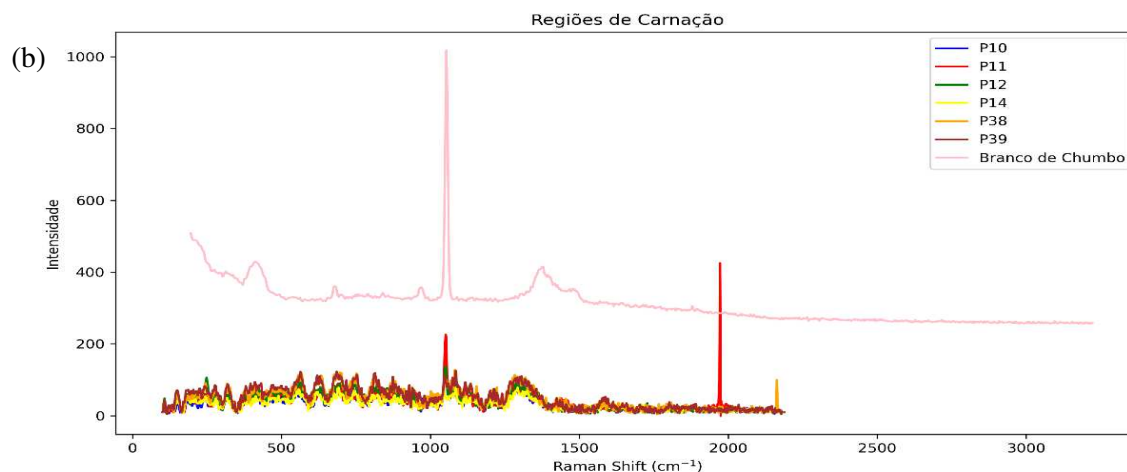
Fonte: A própria autora.

5.3.2.3 Regiões de carnação

O pigmento que caracteriza a região de carnação é o Branco de Chumbo (vide Figura D2), utilizado para alcançar a tonalidade nessas áreas. A **Figura 96a** apresenta os espectros dos pontos medidos na região de carnação (P10, P11, P12, P14, P38 e P39). Já a **Figura 96b** apresenta o espectro Raman de todos os pontos medidos na carnação, juntamente com o espectro do Branco de Chumbo do banco de dados CHSOS.

Figura 95 - Espectros das regiões de carnação, P10 (vermelho), P11 (verde), P12 (magenta), P13 (azul), P14 (azul escuro), P38 (vermelho escuro) e P39 (bege), na obra *Francis Rawdon* medidos por (a) pXRF e (b) espectroscopia Raman juntamente com Branco de Chumbo (CHSOS).

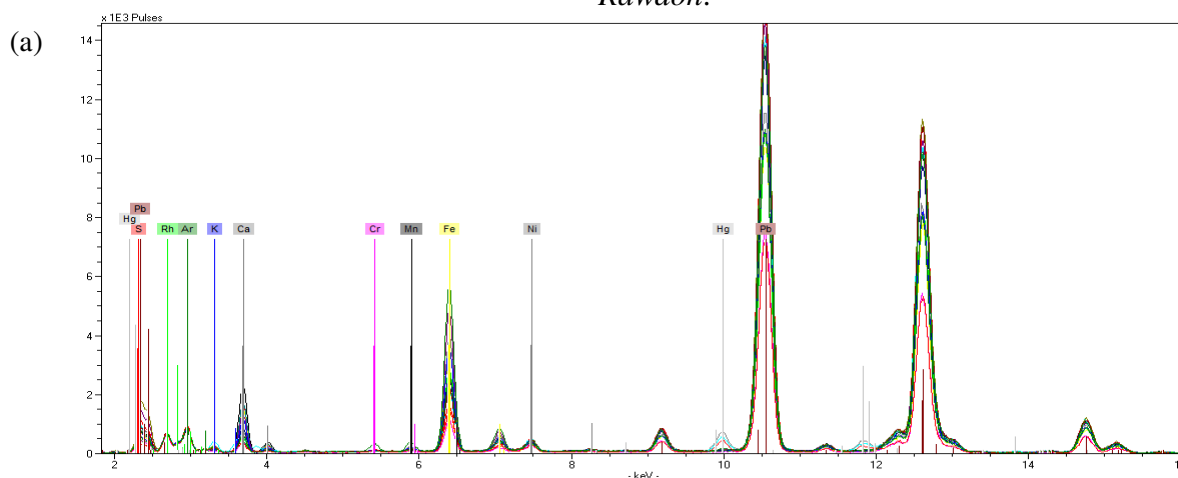


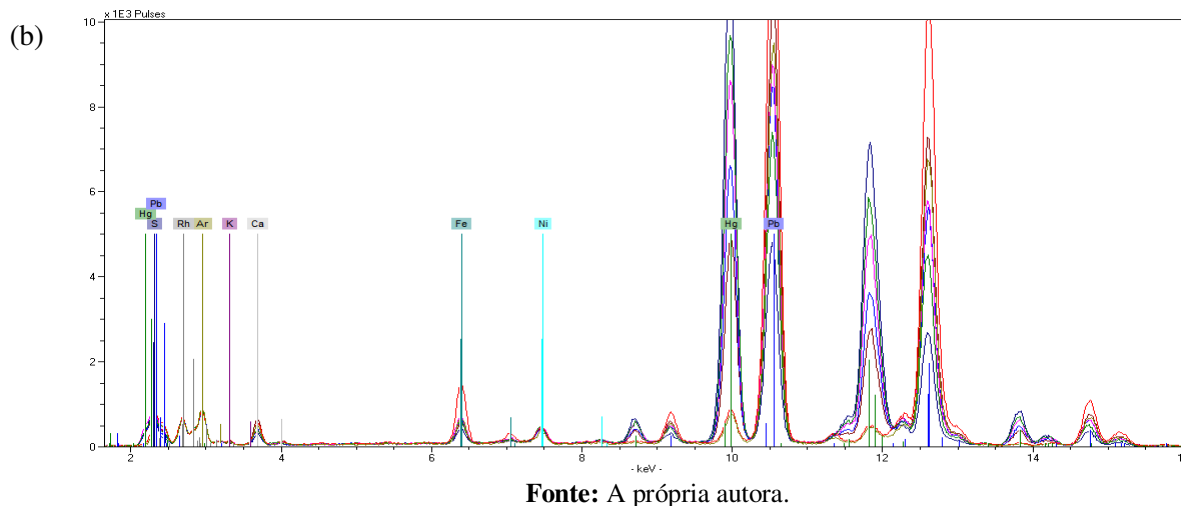


5.3.2.4 Regiões marrons e vermelhas

As regiões marrons e vermelhas da obra de *Francis Rawdon*, notáveis na vegetação e no casaco vermelho, respectivamente, são caracterizadas pelos elementos Fe e Hg, indicativos dos pigmentos terra de Sienna e Ocre de Ferro Vermelho para os tons marrons, e Vermilion para os tons vermelhos. As **Figuras 97a** e **97b** ilustram essas características, mostrando os espectros dos pontos analisados nessas regiões.

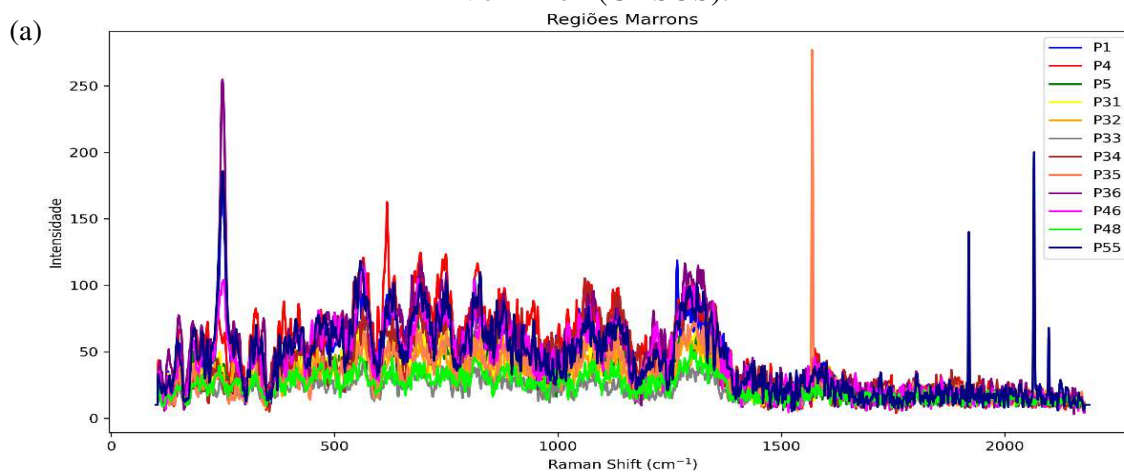
Figura 96 - Espectros de pXRF das regiões (a) marrons, P1 (vermelho), P4 (verde), P5 (magenta), P31 (azul claro), P32 (verde claro), P33 (cinza escuro), P33 (cinza claro), P35 (verde escuro), P36 (amarelo), P44 (vermelho), P47 (verde), P48 (magenta), P49 (azul), P50 (azul escuro), P54 (vermelho escuro) e P55 (bege), e (b) vermelhas, P24 (azul), P25 (azul escuro), P26 (vermelho escuro), P27 (bege), P28 (roxo) e P43 (preto) na obra *Francis Rawdon*.

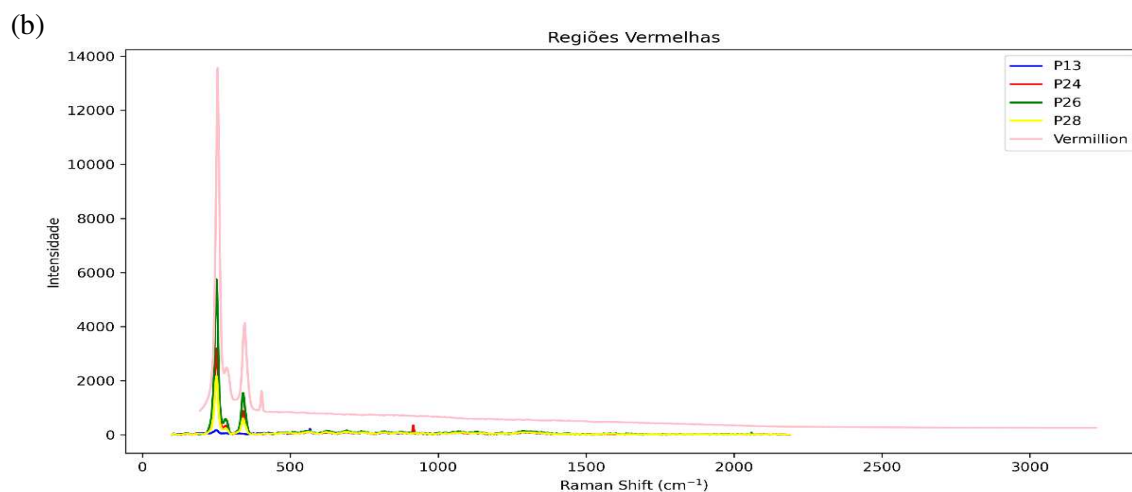




A **Figura 98a** mostra os espectros Raman das regiões marrons, onde são visíveis bandas muito semelhantes, sendo possível identificar algumas bandas características do Sienna Queimada, assim como mostra a **Tabela 8**. Já a **Figura 98b** apresenta os espectros Raman das regiões vermelhas medidas na obra de *Francis Rawdon*, juntamente com o espectro do Vermilion pertencente ao banco de dados CHSOS.

Figura 97 - Espectros Raman das regiões (a) marrons e (b) vermelhas juntamente com o Vermilion (CHSOS).



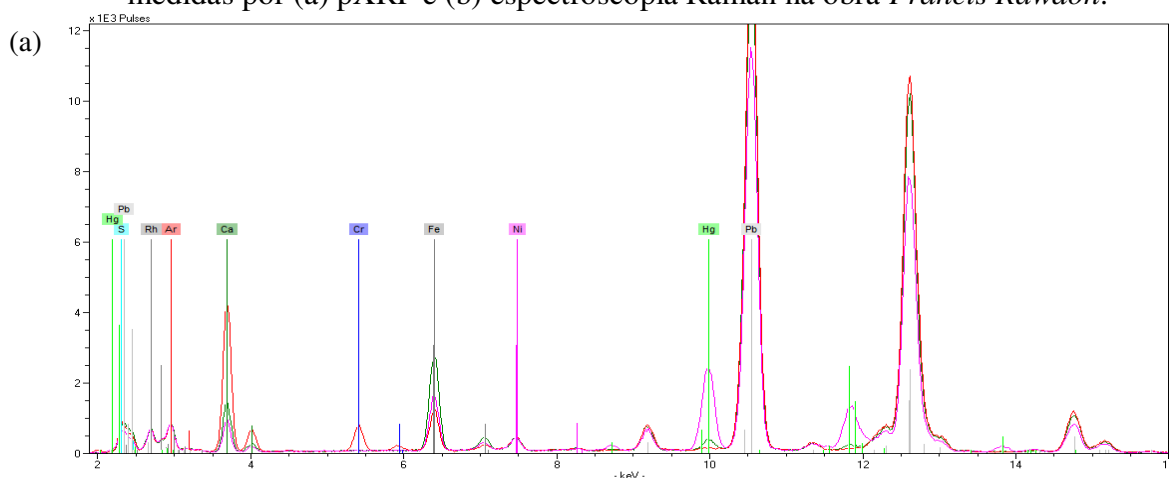


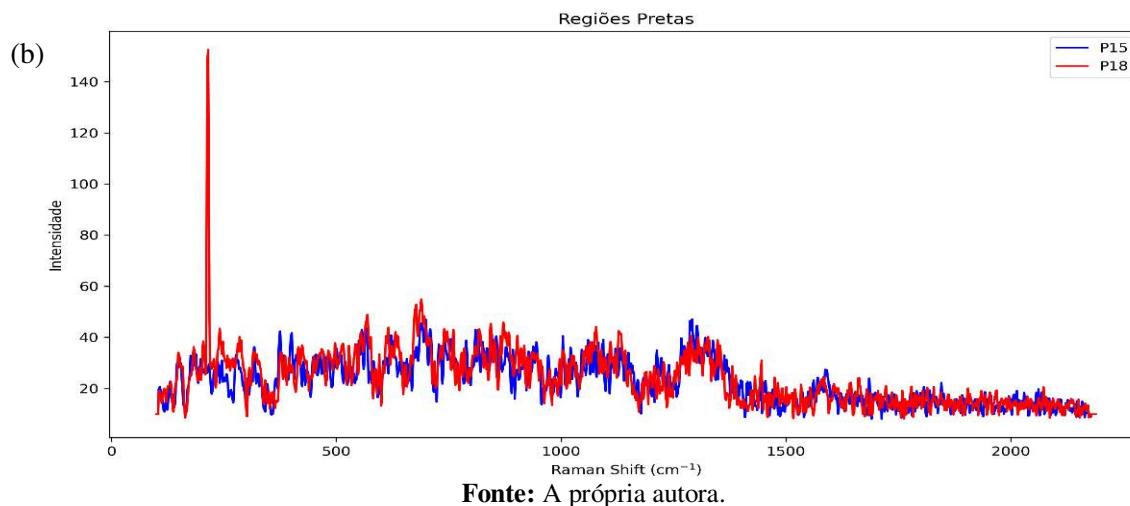
Fonte: A própria autora.

5.3.2.5 Regiões pretas

Os pigmentos Negro de Osso e Preto de Marfim, que contêm Ca em suas composições, podem ser detectados pela pXRF, apresentando contagens mais altas em regiões de sombra e pretas. A espectroscopia Raman revela bandas largas características desses pigmentos nas regiões analisadas. Além disso, o Cr indica a presença de restauros no P15, com verdes modernos contendo esse elemento-chave. A **Figura 99a** mostra os espectros dos pontos pretos medidos por pXRF, enquanto a **Figura 99b** apresenta os espectros medidos por espectroscopia Raman nessas regiões.

Figura 98 - Espectros das regiões pretas, P15 (vermelho), P18 (verde) e P37 (magenta), medidas por (a) pXRF e (b) espectroscopia Raman na obra *Francis Rawdon*.

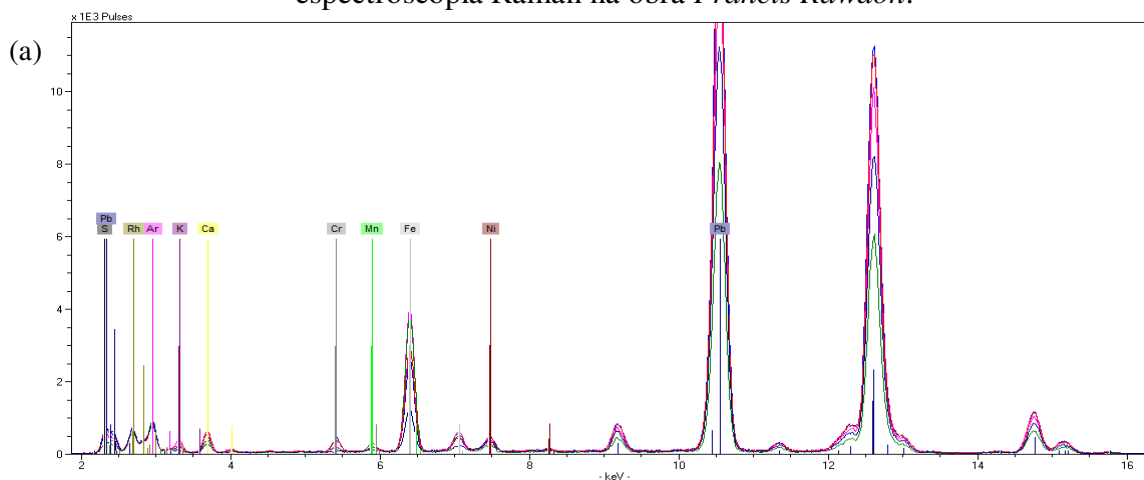


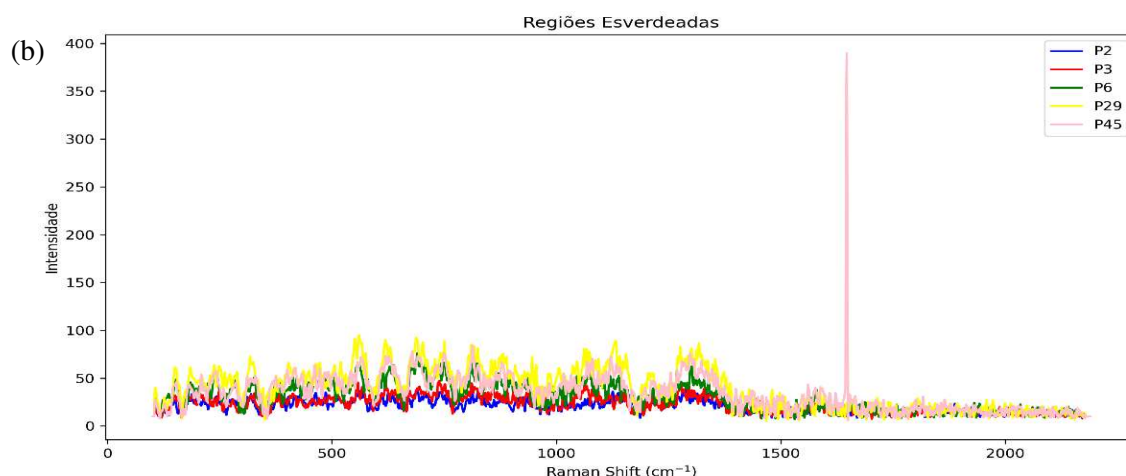


5.3.2.6 Regiões esverdeadas

As regiões com tonalidades esverdeadas foram analisadas por pXRF e são caracterizadas por elementos como o Fe, indicando a presença dos pigmentos Ocre Amarelo e Azul da Prússia. Em pontos onde foi identificado o K (P2 e P6), pode ser indicada a presença da Terra Verde ($K[(Al, Fe^{III}), (Fe^{II}, Mg)](AlSi_3, Si_4)O_{10}(OH)_2$), um pigmento natural preparado a partir de minerais como a glauconita ou a celadonita, utilizado desde a antiguidade. A **Figura 100a** apresenta os espectros dos pontos verdes medidos por pXRF na obra *Francis Rawdon*. Já a **Figura 100b** mostra os espectros dos pontos verdes medidos com espectroscopia Raman.

Figura 99 - Espectros das regiões esverdeadas, P2 (vermelha), P3 (verde), P6 (magenta), P29 (azul), P45 (azul escuro) e P46 (vermelho escuro), medidos com (a) pXRF e (b) espectroscopia Raman na obra *Francis Rawdon*.



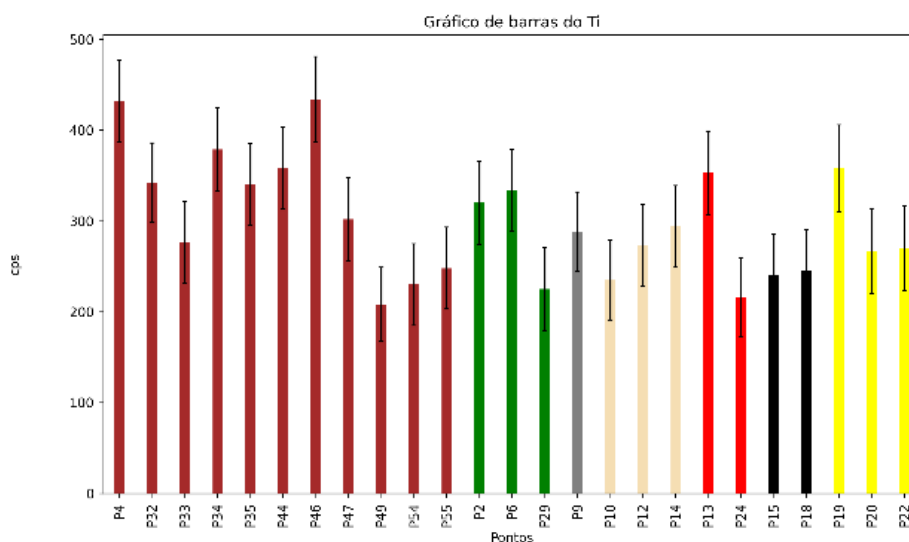


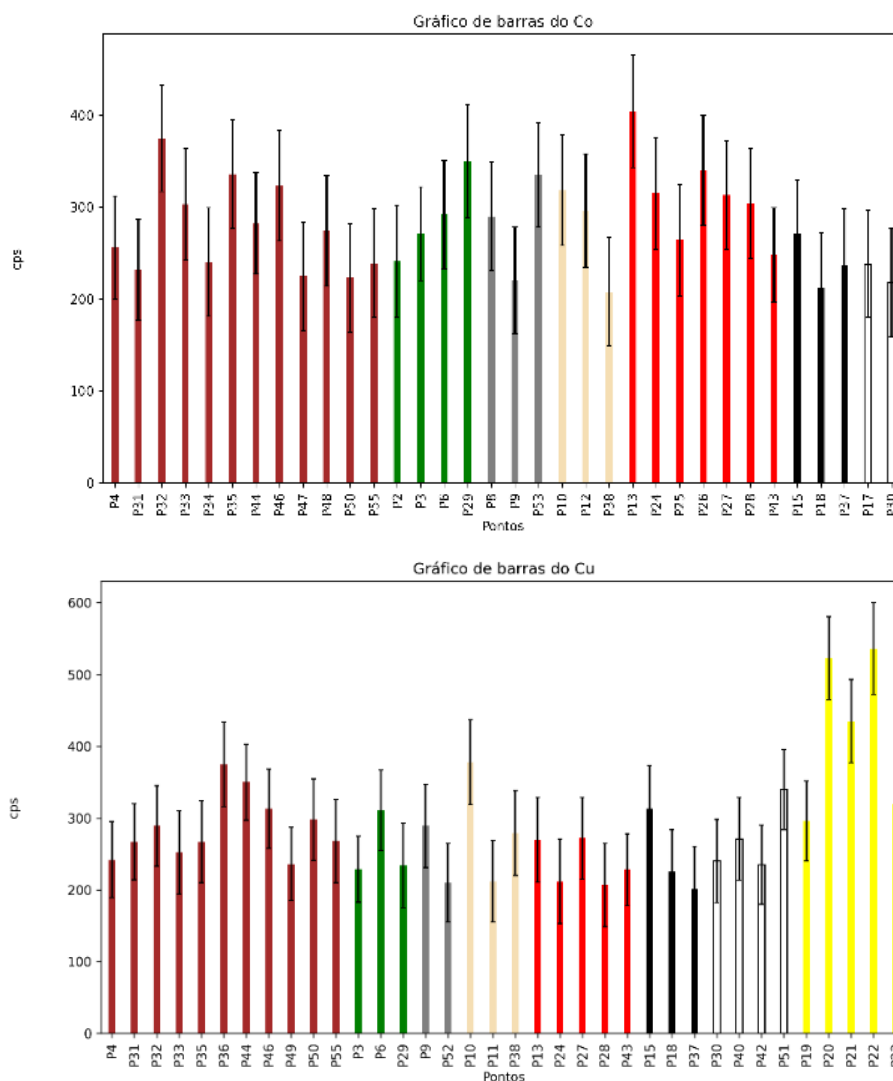
Fonte: A própria autora.

5.3.2.7 Outros materiais

O S, apesar de possivelmente estar relacionado ao Vermilion, apresenta informações contraditórias em seu gráfico de barras (Figura D4). O comportamento desse elemento pode sugerir a presença de poluição acumulada ao longo dos séculos. Embora essas indicações possam ser tiradas, não foi possível chegar a conclusões definitivas. Um material identificado apenas pelas análises Raman foi a Alizarina, de tonalidade avermelhada e originalmente obtida através da raiz do ruibarbo (*Rubia tinctorum*). A **Tabela 8** apresenta os pontos em que esse material foi identificado e suas respectivas bandas. Por fim, o Ti, Co e o Cu podem ser considerados contaminantes, pois suas contagens por segundo (cps) estão uma ou duas vezes menores em comparação com outros elementos, conforme mostrado na **Figura 101**.

Figura 100 - Gráficos de barras dos elementos considerados contaminantes identificados na obra *Francis Rawdon*.





Fonte: A própria autora.

5.3.3 Análises multivariadas

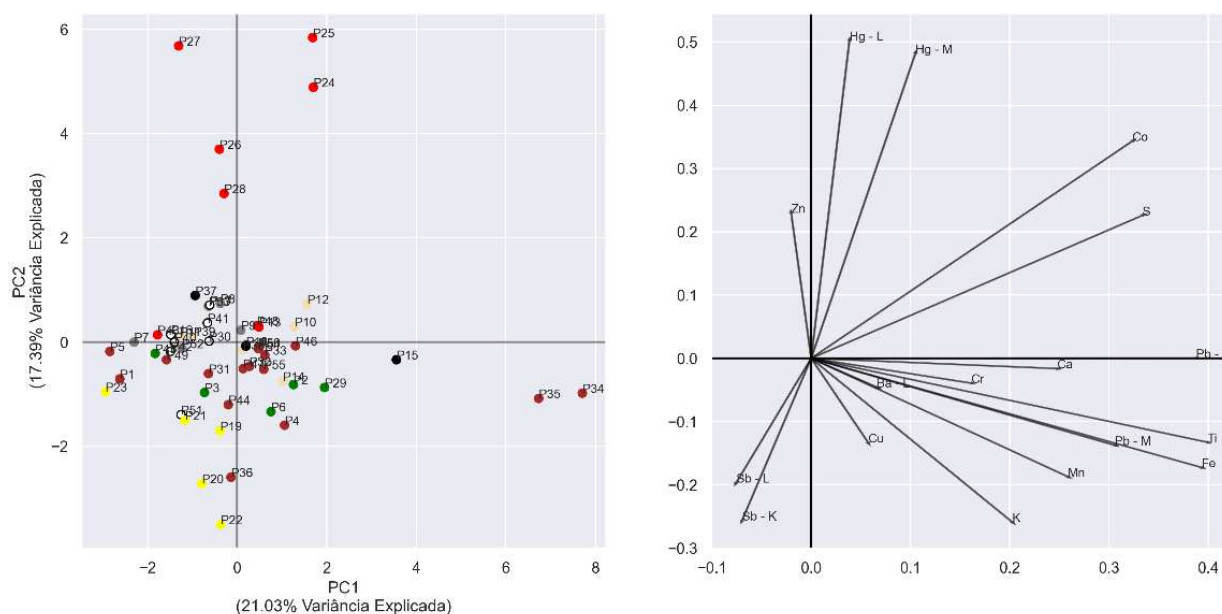
5.3.3.1 Análise por Componentes Principais (PCA)

A Análise de Componentes Principais (PCA) foi realizada para todo o conjunto de pontos analisados na obra *Francis Rawdon*, utilizando Python na versão 3.12.2. Para realizar a PCA, os dados passaram por pré-processamento, que incluiu a normalização de todas as contagens de elementos identificados pela pXRF para um valor médio de contagens de Argônio (Ar). Após esses cálculos, os dados da matriz foram autoescalados para garantir que a variância de um elemento não dominasse sobre outro, permitindo o estudo equitativo dos elementos identificados.

Entretanto, devido à complexidade dos dados, a análise multivariada não foi capaz de

capturar toda a variância. Ainda assim, a combinação PC1xPC2 (**Figura 102**), que representa 38,42% da variância explicada, revela comportamentos interessantes, como a correlação dos pontos vermelhos com o Hg e dos pontos amarelos com o Sb. Outros gráficos das PC's de todos os pontos estão disponíveis no Apêndice D3.

Figura 101 - Plot das duas primeiras PC's dos pontos medidos com pXRF na obra *Francis Rawdon*.



Fonte: A própria autora.

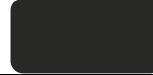
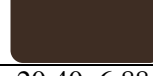
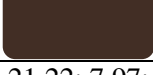
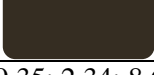
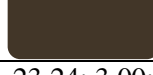
5.3.3.2 Análise por Dimensões Comuns (ComDim)

A análise de ComDim foi conduzida para determinar se poderia agregar informações aos dados obtidos por pXRF e espectroscopia Raman na pintura *Francis Rawdon*. No entanto, conforme evidenciado no Apêndice D.4, não foi observado um aumento significativo de informações em relação às análises individuais já apresentadas nas seções anteriores.

5.3.4 Colorimetria

A colorimetria teve um papel crucial na documentação científica da obra *Francis Rawdon*. A **Tabela 7** mostra os valores no sistema CIELab* das regiões analisadas. No entanto, é importante destacar que as cores foram influenciadas fortemente pela espessa camada de verniz presente em toda a obra.

Tabela 7 - Medidas colorimétricas na obra *Francis Rawdon* (1783-1784) de Thomas Gainsborough.

Ponto	1	2	5	6	7
Medida					
L*a*b*	28,82; 16,10; 23,62	14,48; -0,40; 2,65	20,45; 2,00; 7,87	20,03; -0,36; 5,70	28,42; 2,24; 12,37
Ponto	8	11	13	15	16
Medida					
L*a*b*	35,69; 5,54; 20,31	58,16; 10,60; 34,09	29,87; 20,17; 21,68	16,25; -0,53; 1,42	51,47; 7,00; 31,19
Ponto	18	21	22	25	27
Medida					
L*a*b*	17,35; 0,24; 3,66	42,23; 9,70; 31,80	46,85; 12,39; 37,79	36,77; 35,60; 31,58	36,72; 34,21; 29,45
Ponto	32	33	34	36	37
Medida					
L*a*b*	17,23; -0,18; 8,17	21,55; -0,24; 11,49	21,27; 2,80; 6,50	25,43; 0,71; 8,45	35,79; 14,67; 32,55
Ponto	38	39	40	44	45
Medida					
L*a*b*	41,72; 10,10; 30,46	46,92; 10,67; 35,85	56,91; 7,18; 35,94	20,40; 6,88; 9,81	23,06; -1,07; 8,67
Ponto	46	48	50	51	55
Medida					
L*a*b*	21,22; 7,97; 9,77	19,35; 2,34; 8,66	16,19; 1,81; 4,49	48,14; 10,56; 37,30	23,24; 3,00; 11,48

Fonte: A própria autora.

5.3.5 Integração dos Resultados das Várias Metodologias

Ao concluir todas as análises, é possível afirmar que os imageamentos realizados permitiram uma análise abrangente, desde o processo criativo do artista até a identificação de áreas que foram objeto de intervenções nos anos subsequentes à conclusão da pintura. É relevante notar que foram identificados desenhos subjacentes na pintura, em que nessa pintura há indícios de arrependimentos (*pentimenti*) por parte do artista durante a execução desta obra. As técnicas espectroscópicas, pXRF e Raman, convergiram de maneira consistente para a caracterização de materiais inorgânicos, enquanto o Raman possibilitou a identificação de lacas orgânicas. A **Tabela 8** resume todos os materiais, incluindo suas respectivas bandas Raman características e os pontos nos quais foram identificados.

Tabela 8 - Materiais identificados por Raman na obra *Francis Rawdon* (1783-1784) de Thomas Gainsborough.

Materiais	Bandas Identificadas (cm^{-1})	Região/Pontos
Alizarina	304, 448, 1488 150, 1113	Testa: P10 Bochecha: P12
Sienna Queimada	223, 465 225, 465, 650 228, 462 225, 456, 649 222, 464, 602 228, 465 223, 458 405, 464 220, 461, 600 219, 462 223, 463 225, 461 221, 461, 655 224, 460 217, 463	Galho: P1 Galho: P4 Tronco: P5 Céu cinza: P7 Bochecha: P12 Lábios: P13 Babado Branco: P16 Babado Branco: P17 Galão Dourado: P21 Folhagem Verde: P29 Cinza: P30 Tonco: P32 Luva: P39 Calça: P41 Céu: P51
Bandas não identificadas (cm^{-1}): 143, 151, 182, 218, 242, 306, 323, 368, 459, 469, 472, 522, 527, 589, 598, 643, 715, 952, 963, 970, 985, 1031, 1125, 1190, 1196, 1204, 1215, 1228, 1352, 1481, 1500		

Fonte: A própria autora.

Considerando todas as informações coletadas sobre a obra *Francis Rawdon* de Thomas Gainsborough, datada de 1783-1784 e pertencente ao acervo do MASP, a **Tabela 9** apresenta todos os materiais e pigmentos caracterizados.

Tabela 9 – Integração dos resultados obtidos a partir das análises feitas na obra *Francis Rawdon* (1783-1784) de Thomas Gainsborough, pertencente ao acervo do MASP.

Tipo	Materiais	Fórmula Química	Implementação
Camada de Preparação	Carbonato e/ou Sulfato de Cálcio	CaCO_3 $\text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ou CaSO_4 +	Séc. XIII Pré-história +
	Branco de Chumbo	$2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb(OH)}_2$	Antiguidade
Filler e/ou Carga	Carbonato e/ou Sulfato de Cálcio	CaCO_3 $\text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ou CaSO_4	Séc. XIII Pré-história
Branco	Branco de Chumbo	$2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb(OH)}_2$	Antiguidade
Pretos	Negro de Marfim	$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 + \text{C} + \text{MgSO}_4$ e/ou $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 + \text{C}$	Séc. IV a.C.
	Negro de Osso	$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 + \text{C}$	Antiguidade
Amarelos	Amarelo de Nápoles	$\text{Pb}_3(\text{SbO}_4)_2$	Antiguidade
	Ocre Amarelo	$\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Pré-história
Vermelhos	Ocre	Fe_2O_3	Pré-história

	Vermelho Vermilion	HgS	Antiguidade
Azul	Azul da Prússia	$Fe_4[Fe(CN)_6]_3$	1724
Verdes	Terra Verde Viridian	$K[(Al, Fe^{III}), (Fe^{II}, Mg)](AlSi_3, Si_4)O_{10}(OH)_2$ $Cr_2O_3 \cdot 2H_2O$	Antiguidade 1838
Marrons	Úmbria (natural e/ou queimada)	$SiO_2 + Al_2O_3 + Fe_2O_3 + Fe_3O_4$	Antiguidade
	Sienna (natural e/ou queimada)	$Fe_2O_3 + MnO_2 + H_2O + argila$	Séc. XVIII
Outro material	Alizarina	$C_{14}H_8O_4$	Antiguidade
Pontos de Intervenção	P15, P33, P34 e P35		
Craquelados	➤ Presentes em todo o verniz sobrejacente à camada pictórica, formação devido ao envelhecimento do verniz		
Verniz	➤ Espesso e muito oxidado ➤ Interfere nas análises de espectroscopia Raman, imageamentos e colorimetria		
Imageamentos	➤ UV e IRR mostram restauros pontuais espalhados por diversas regiões da obra assim como restauros maiores no tronco da árvore, a radiografia, em conjunto com os imageamentos anteriores, não mostram pintura subjacentes e mas mostra alguns traços iniciais principalmente na figura principal, assim como uma região de arrependimento na espada ➤ Devido a pouco espaço físico não foi possível radiografar a pintura ➤ Fotomicrografias mostram a rede de craquelados e regiões de irregularidade na camada pictórica		
Colorimetria	➤ Medidas realizadas em diversas regiões reportando coordenadas no sistema de cores CIE L*a*b*		

Fonte: A própria autora.

6 CONCLUSÕES

A presente pesquisa investigou a caracterização de pigmentos em três obras de arte de Thomas Gainsborough, *Drinkstone Park* (1747), *Arabella Bolton* (1770) e *Francis Rawdon* (1783-1784), utilizando fluorescência de raios X portátil (pXRF), espectroscopia Raman e diferentes tipos de imageamento, como luz visível com e sem o Color Checker, UV, rasante, IRR, radiografia e fotomicrografias. Além disso, foi utilizada a colorimetria para identificar as coordenadas das regiões analisadas no sistema de cores CIELab*.

Os resultados demonstram que o principal objetivo de caracterizar os pigmentos originais e a presença de materiais introduzidos a partir do século XIX, em possíveis intervenções pelas quais as obras possam ter passado, foi alcançado, fornecendo uma contribuição significativa para a documentação e conservação dessas pinturas históricas. Apesar das limitações, como a potencial interferência de camadas superficiais de verniz e a necessidade de uma análise mais extensa em outras obras do artista, o estudo oferece descobertas valiosas para a preservação e futuras intervenções.

Ao final do estudo, foi possível identificar regiões de restauro, desde pontuais até maiores intervenções, como evidenciado pelas análises de imageamento. As técnicas espectroscópicas permitiram a identificação dos materiais e pigmentos utilizados pelo artista, tais como: Carbonato e/ou Sulfato de Cálcio, Branco de Chumbo, Negro de Osso e/ou Preto de Marfim, Ocre Amarelo, Amarelo de Nápoles, Azul da Prússia, Vermilion, Ocre Vermelho, Terra Verde, Sienna e Úmbria (natural e/ou queimada), Alizarina e White Vitriol, um secante muito utilizado por artistas do século XVIII. Também foi possível identificar materiais de intervenções posteriores, como Branco de Zinco, Branco de Titânio, Amarelo de Cromo, Azul de Cobalto e Viridian.

A espectroscopia Raman não pode identificar todos os materiais indicados pela pXRF devido à espessa camada de verniz presente nas três obras, que gera espectros extremamente ruidosos, dificultando a identificação das bandas características dos materiais. Outra técnica bastante influenciada pela presença do verniz é a colorimetria, uma vez que o verniz está muito amarelado devido à oxidação, afetando os valores no sistema de cores CIELab*.

Esses achados podem ser particularmente úteis para conservadores e historiadores de arte que buscam entender melhor as técnicas e materiais utilizados por Gainsborough. Por fim, sugere-se que pesquisas futuras explorem a aplicação dessas técnicas em uma amostra maior de obras do artista, bem como a combinação com outras técnicas analíticas avançadas, a fim de aprofundar a compreensão sobre os materiais e métodos empregados por Gainsborough ao

longo de sua carreira.

7 REFERÊNCIAS

AGUERO, Natasha Fioretto. **Estudo de processos de degradação de pigmentos de coloração azul e amarela**. Dissertação (Mestrado). Instituto de Física da Universidade de São Paulo. São Paulo, 2017.

APPOLONI, Carlos Roberto; CESAREO, Roberto. **The impact of X and gamma ray tomography in the field of archaeometry**. III Conferenza Internazionale Suelle Proe Non Destrutiv Per Lo Studio Delle Opere D'Arte. Viterbo, Itália, 1992.

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.
[https://doi.org/10.1016/S0969-806X\(01\)00383-8](https://doi.org/10.1016/S0969-806X(01)00383-8). Acessado em: 07 de jun. de 2023.

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, 2007, v. 1, n. 6, pp. 301-304.

APPOLONI, Carlos Roberto; BLONSKI, Maria Sélia; PARREIRA, Paulo Sergio; SOUZA, Luiz A. C. **Study of the pigments elementar chemical composition of a paintings in process of attribution to Gainsborough employing a portable X-rays fluorescence system**. Nuclear Instruments & Methods in Physics Research A, v. 580, p. 710-713, 2007.
<https://doi.org/10.1016/j.nima.2007.05.141>. Acessado em: 07 de jun. de 2023.

APPOLONI, Carlos Roberto; LOPES, Fabio; BRUNO, M. A. **Analysis of the painting 'Moema' by PXRF, TXRF and Raman Spectroscopy**. Em: Karen Barbosa. (Org.). Moema – restauração/restoration. 1 ed. São Paulo: Comuniqué Editorial, 2013, v. Único, p. 59-78.

BACCI, M. **Fibre optics application to works of art**. Sensor and Atuators B: Chemical, p. 190-196, 1995. [https://doi.org/10.1016/0925-4005\(95\)01682-1](https://doi.org/10.1016/0925-4005(95)01682-1). Acessado em: 24 de out. de 2023.

BALAS, C. *et al.* **A novel hyper-spectral imaging apparatus for the non-destructive analysis of objects of artistic and historic value**. Journal of Cultural Heritage, v. 4, p. 330-337, 2003.

BIRELO, Letícia Martins; APPOLONI, Carlos Roberto. **Materials analysis in three**

paintings of Thomas Gainsborough (1727-1788) by portable X-ray fluorescence. <https://doi.org/10.1016/j.apradiso.2024.111324>. Acessado em: 10 de abr. de 2024.

BURCHAM, W. E. **Nuclear physics an introduction.** 2 ed. London: Longman Group Limited, 1973.

BUTLER, O. *et al.* **Atomic Spectrometry Updates: A 25-year retrospective.** Journal of Analytical Atomic Spectrometry, v. 25, p. 1546-1566, 2010.

CABRAL, J. M. P. **Exame Científico de Pinturas de Cavalete.** Fundação Caloute Gulbenkian Publisher, Conferência. <https://hdl.handle.net/123456789/214>. Acessado em: Setembro, 2023.

CAGGIANI, M. C., CONSENTINO, A., MANGONE, A. **Pigments Checker version 3.0, a handy set for conservation scientists: A free online Raman spectra database.** Microchemical Journal, 2016. <https://dx.doi.org/10.1016/j.microc.2016.06.020>. Acessado em: 25 de set. de 2023.

CAMPOS, Pedro H. O. V. **Caracterização de pinturas da artista Anita Malfatti por meio de técnicas não destrutivas.** Tese (Doutorado). Instituto de Física da Universidade de São Paulo. São Paulo, 2015.

CARIOU, V.; JOUAN-RIMBAUD BOUVERESSE, D.; QANNARI, E. M.; RUTLEDGE, D. N. **ComDim Methods for the Analysis of Multiblock Data in a Data Fusion Perspective.** Data Fusion Methodology and Application, 2019. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-63984-4.00007-7>

CARIOU, V. QANNARI, E. M., RUTLEDGE, D. N., VIGNEAU, E. **Comdim: From multiblock data analysis to path modeling.** Food Quality and Preference, vol. 67, pp 27-34, 2018.

CASARIN, P.; DOS SANTOS, L. D.; VIELL, F. L. G.; MELQUIADES, F. L.; BONA, E. **Detection of adulteration in eragrostis tef (zicc.) trotter flour usinf edxrf and comdim-mlr data fusion.** Analytica Chimica Acta, vol. 1276, p. 341639, 2023.

CASTILLEJO, M. *et al.* **Study of sculptures and wall decoration.** Journal of Molecular structure, p. 191-199, 2000.

CESAREO, R. **X-ray physics: Interaction with matter, production, detection.** Rivista del Nuovo Cimento, v. 23, n. 7, 2000.

CHO, Young Chai. AHN, Sung Il. **Fabricating a Raman Spectrometer using an optical pickup unit and pulsed power.** Scientific Reports – natureresearch, 2020. <https://doi.org/10.1038/s41598-020-68650-7>. Acessado em: 15 de out. de 2023.

CIE, Comission Internationale de L'éclairage. **CIE Colorimetry – Part 4: 1976 L*a*b* Colour Space.** https://cie.co.at/index.php?i_ca_id=485. Acessado em: Setembro, 2023.

CROFT, W. J. **Under the microscope: A brief history of microscopy.** Hackensack NJ: World Scientific, 2006.

COLOURLEX. **Yellow Ochre – Natural inorganic pigment.** <https://colourlex.com/project/yellow-ochre/>. Acessado em: 15 de out. de 2023.

COLTHUP, Normal B.; DALY, Lawrence H.; WIBERLEY, Stephen E. **Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy.** 2 ed. Elsevier Inc., 1975. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-182552-2.X50001-3>. Acessado em: 25 de set. de 2023.

CULTURAL HERITAGE SCIENCE OPEN SOURCE (CHSOS). **Raman 785nm.** <https://chsopensource.org/raman-785-nm/>. Acessado em: 25 de set. de 2023.

CUNHA E SILVA, Richard M.; NASCIMENTO FILHO, Virgílio Franco do. APPOLONI, Carlos Roberto. **Fluorescência de Raios X por Dispersão em Energia.** LFNATEC – Publicação Técnica do Laboratório de Física Nuclear Aplicada/UEL. Londrina, 2004, v. 8, n. 1, 19p.

CURRIE, L. **Detection and quantification in X-ray fluorescence spectroscopy.** Em: 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.

DANGELMAIER, Ruth. **Thomas Gainsborough**. Könemann, 1 ed. Alemanha, 2016, 216p.

DERBYSHIRE, A. WITHNALL, R. **Pigment analysis of portrait miniatures using Raman microscopy**. Journal of Raman Spectroscopy, v. 30, p. 185-188, 1999.

[https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1097-4555\(199903\)30:3<185::AID-JRS357>3.0.CO;2-U](https://doi.org/10.1002/(SICI)1097-4555(199903)30:3<185::AID-JRS357>3.0.CO;2-U).

Acessado em: 26 de set. de 2023.

DEROW, Jonathan P. **Gainsborough's Varnished Watercolor Technique**. Master Drawings Association, v. 26, n. 3, pp. 259-271+301-308, 1988.

<https://www.jstor.org/stable/1553901>. Acessado em: 14 de jun. de 2023.

DOS SANTOS, F. R.; DE OLIVEIRA, J; F.; BONA, E.; BARBOSA, G. M.; MELQUIADES, F. L. **Data fusion of xrf and vis-nir using p-comdim to predict some fertility attributes in tropical soils derived from basalt**. Microchemical Journal, vol. 191, p. 108813, 2023.

EDWARDS, H. G. M; FARWELL, D. W.; DAFFNER, L. **Fourier transform Raman spectroscopy study of natural waxes and resins I**. Spectrochimica Acta Part A, v. 52, p.

1639-1648, 1996. [https://doi.org/10.1016/0584-8539\(96\)01730-8](https://doi.org/10.1016/0584-8539(96)01730-8). Acessado em: 26 de set. de 2023.

EDWARDS, H. G. M. *et al.* **FT-Raman spectroscopy of gums of technological significance**. Spectrochimica Acta Part A, v.54, p. 903-920, 1998.

[http://doi.org/10.1016/S1386-1425\(98\)00018-3](http://doi.org/10.1016/S1386-1425(98)00018-3). Acessado em: 26 de set. de 2023.

EISBERG, Robert; RESNICK, Robert. **Física Quântica: átomos, moléculas, sólidos, núcleos e partículas**. Rio de Janeiro: Editora Campus, 1979.

EL GHAZIRI, A.; CARIOU, V.; RUTLEDGE, D. N.; QANNARI, E. M. **Analysis of multiblock datasets using comdim: Overview and extension to the analysis of (k+1) datasets**. Journal of Chemometrics, vol. 30, no. 8, pp. 420-429, 2016

ENCYCLOPAEDIA BRITANNICA. **Alizarin**. Encyclopaedia Britannica, Inc. 2018.

<https://www.britannica.com/technology/alizarin>. Acessado em: 15 de out. de 2023.

FARIA, D. L. A.; PETRELLA, Y.; MONZEGLIO, E. **A paleta de benedito Calixto estudada por microscopia Raman**. 22ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 1999.

FERREIRA, M. M. C. **Quimiometria: conceitos, métodos e aplicações**. Editora da Unicamp, 2015.

FRIEDLÄNDER, M. J. **On Art and Connoisseurship**. Bruno Cassirer, 1942.

GAINSBOROUGH'S HOUSE. **About Thomas Gainsborough**.

<https://gainsborough.org/about/about-thomas-gainsborough/>. Acessado em: 14 de jun. de 2023.

GALVAN, D.; DE ANDRADE, J. C.; CONTE-JUNIOR, C. A.; KILLNER, M. H. M.; BONA, E. **Dd-comdim: A data-driven multiblock approach for one-class classifiers**. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, vol. 233, p. 104748, 2023.

GAUGLITZ, G; VO-DINH, T. **Handbook of Spectroscopy**. Weinheim: Wiley-VCH, 2003.

GRANDIS, L. D. **Theory and Use of Color**. New York, Ed. Harry N. Abrams, 1986.

HANAFI, M. **Nouvelles propriétés de l'analyse en composantes communes et poids spécifiques**. *Journal de la Société française de statistique & Revue de statistique appliquée*, vol. 149, no. 2, pp. 75-97, 2008.

HAYNES, R. **Optical Microscopy of Materials**. New York: Springer, 2013.
<https://doi.org/10.1007/978-1-14757-6085-9>. Acessado em: 25 de set. de 2023.

HORIBA. **Raman scattering and fluorescence**. Application Note.

<https://www.horiba.com/fileadmin/uploads/Scientific/Documents/Raman/Fluorescence01.pdf>. Acessado em: 26 de set. de 2023.

HUNT, R. W. G. **The Reproduction of Colour**. V. 6, Ed. Wiley, England, 2004.

ITTEN, Johannes; BIRREN, Faber. **The elements of Colour**. New York: John Wiley & Sons Australia Ltd, 1971.

JANSSENS, K. **X-Ray Fluorescence Analysis**. In: G. Gauglitz; T. Vo-Dinh (Orgs.); Handbook of Spectroscopy. P. 363-420, 2003. Weinheim: WILEY-VCH Verlag.

JENKINS, R. **X-Ray Fluorescence Spectrometry**. New York: Wiley, 1988.

JENKINS, Ron. **X-ray fluorescence spectrometry**. New York: Wiley, 1999.

JONES, R. **Drying crackle in early and mid-eighteenth century British paintings**. Em: Appearance, Opinion, Change: Evaluating the Look of Paintings. V. Todd, ed., pp. 50-2. United Kingdom Institute for Conservation, 1990.

KAJIYA, Elizabeth de Mattos. **A arte do fazer ou o fazer da arte de Mira Schendel: estudos do conhecimento técnico e a natureza do material artístico**. COMUNICAÇÃO PRIVADA - mestrado em andamento, 2023.

KAPLAN, Irving. **Nuclear Physics**. 2 ed. Addison-Wesley Publishing Company, 1977.

KLOCKENKÄMPER, R.; VON BOHLEN, A. **Total-Reflection X-Ray Fluorescence Analysis and Related Methods: Second Edition**. Second ed. Hoboken: John Wiley & Sons, 2015.

KÜHN, H. **Die Pigmente in den Gemälden der Schack-Galerie**. Em: Bayerische Staatsgemäldesammlungen (Ed.). Schack-Galerie (Gemäldekataloge Bd. II), München, 1969.

LACAPC – Laboratório de Arqueometria e Ciência Aplicadas ao Patrimônio Cultural do IFUSP. **Espectroscopia Raman**. <https://portal.if.usp.br/arqueometria/pt-br/node/347>. Acessado em: 03 de out. de 2023.

LEÃO, A. C.; ARAÚJO, A. de A.; SOUZA, L. A. C. **Implementação de Sistemas de Gerenciamento de Cores para Imagens Digitais**. Ed. PUC-Minas, Poços de Caldas. Cap. 3, pp. 61-96, 2005.

LEITE, F. N. **Calibração de Dispositivos a Cores Utilizando uma Câmera Digital**. Dissertação (Mestrado), Universidade de Brasília. Brasília, 2006.

LEUTENEGGER, Paolo *et al.* **Works of art investigation with silicon drift detector.** Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment, v. 439, n. 2-3, p.458-470, 2000.

LOPES, Francisco Nascimento. **Espectroscopia Raman aplicada ao estudo de pigmentos em bens culturais: I – pinturas rupestres.** Dissertação (Mestrado em Química). Instituto de Física da Universidade de São Paulo. São Paulo, 2005.

LUKICHEVA, K. **Artistic expertise and restoration.** Em: Conservation and Restoration of pictorial Art. IIC, Butterworth's, London, pp. 553-554, 1987.

MAYER, R. **Manual do Artista.** Martins ed., 2006.

MAZEROLLES, G.; HANAFI, M.; DUFOUR, E.; BERTRAND, D.; QANNARI, E. M. **Common components and specific weights analysis: A chemometric method for dealing with complexity of food products.** Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems, vol. 81, no. 1, pp. 41-49, 2006.

MELQUIADES, F. L.; APPOLONI, C. R. **Application of XRF and field portable XRF for environmental analysis.** Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, v. 262, p. 533-541, 2004.

MINGOTI, S. A. **Análise de dados através de métodos de estatísticas multivariada.** Editora UFMG, 2007.

MISHRA, P.; ROGER, J. M.; JOUAN-RIMBAUD-BOUVERESSE, D., BIANCOLILLO, A.; MARINI, F.; NORDON, A.; RUTLEDGE, D. N. **Recent trends in multi-block data analysis in chemometrics for multi-source data integration.** TrAC Trends in Analytical Chemistry, vol. 137, p. 116206, 2021.

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).** Tese (Doutorado). Departamento de Física da Universidade Estadual de Londrina. Londrina, 2020.

MOLARI, Rafael; APPOLONI, Carlos Roberto. **A PXRF and TXRF study of the portrait of a young gentleman (1539), by Lucas Cranach the elder.** Radiation Physics and Chemistry, v. 165, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.radphyschem.2019.108413>. Acessado em:

17 de jun. de 2023.

MOLARI, Rafael; APPOLONI, Carlos Roberto; RODRIGUEZ, Sofia Hennen. **Non-destructive portable X-ray fluorescence analysis of the Portrait of a Young Man with a Golden Chain (c. 1635) by Rembrandt and/or atelier.** Applied Radiation and isotopes, v. 165, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.apradiso.2020.109346>.

MOLARI, Rafael; APPOLONI, Carlos Roberto. **Pigment analysis in four paintings by Vincent van Gogh by portable X-ray fluorescence (pXRF).** Radiation physics and chemistry, v. 181, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.radphyschem.2020.109336>.

MOLARI, Rafael; APPOLONI, Carlos Roberto. **A study by portable X-ray fluorescence (pXRF) of the paintings “Still Life with Vase, Plate and Flowers” (1886-1888).** Applied Radiation and Isotopes, v. 196, 2023. <https://doi.org/10.1016/j.apradiso.2023.110779>.

MUSEU DE ARTE DE SÃO PAULO ASSIS CHATEAUBRIAND. **Catalog of Museu de Arte de São Paulo Assis Chateaubriand: Italian Art, Iberian Peninsula, Central Europe, French Art, Northern Europe, Brazilian Art, American Art, Donation, and Collections.** São Paulos: Prêmio Editorial, 2008.

NASCIMENTO FILHO, V. F. **Técnicas analíticas nucleares de fluorescência de raios X por dispersão de enrgia (ED-XRF) e reflexão total (TXRF).** Centro de Energia Nuclear na Agricultura/CENA-USP, Piracicaba, 1999.

NEWMAN, R. **Chromium Oxide Greens.** Em: Artists' Pigments, A Handbook of Their History and Characteristics, v.3, p. 273-286: E.W. Fitzhugh (Ed.). Oxford University Press, 1997.

NUSSENZVEIG, H. M. **Curso de Física Básica – vol. 4: Ótica, relatividade e física quântica.** 1 ed. São Paulo: Edgar Blucher, 1998.

PARREIRA, Paulo Sérgio; BLONSKI, Maria Selia; APPOLONI, Carlos Roberto. **Estudo da composição química elementar dos pigmentos de uma pintura atribuída a Gainsborough com um sistema portátil de fluorescência de raios X (EDXRF).** LFNTEC – Publicação Técnica do Laboratório de Física Nuclear Aplicada/Uel. Londrina, 2005, v. 9, n. 1, 15p.

PERES, Michael *et al.* **Laboratory Imaging and Photography: Best Parctices for**

Photomicrography and More. New York: Routledge, 2017.

PIGMENTS THROUGH THE AGES. **Naples yellow.**

<https://www.webexhibits.org/pigments/indiv/history/naplesyellow.html>. Acessado em: 20 de out. de 2023.

PICOLLO, Marcello; WITLOX, Maartje Stols; LÓPEZ, Laura Fuster. **UV-Vis Luminescence: Imaging techniques.** Conservation 360°, n.1, 2019.

PINNA, D.; GALEOTTI, M.; MAZZEO, R. **Scientific Examination for the Investigation of Paintings: A handbook for conservator-restorers.** Centro Di, Italy. 2009.

POSTLE, Martin. **Thomas Gainsborough's Lost Portrait of Auguste Vestris.** Em: Tate Papers, n.4, 2005. <https://www.tate.org.uk/research/tate-papers/04/thomas-gainsborough-lost-portrait-of-auguste-vestris>. Acessado em: 15 de jun. de 2023.

POZZI, Federica *et al.* **Mixing, dipping, and fixing: the experimental drawing techniques of Thomas Gainsborough.** Herit Sci, 2020. <https://doi.org/10.1186/s40494-020-00431-x>. Acessado em: 15 de jun. de 2023.

QANNARI, E. M.; WAKELING, I.; COURCOUX, P.; MACFIE, H. J. **Defining the underlying sensory dimensions.** Food Quality and Preference, vol. 11, no. 1-2, pp. 151-154, 2000.

RAVAUD, Élisabeth *et al.* **Hymeneus travestido assistindo a uma dança em honra a Príapo: estudo científico.** Em: Pierre Curie. (Org.). Poussin – Restauração – Hymeneus travestido assistindo a uma dança em honra a Príapo. São Paulo: Imprensa Oficial, 2009, v. Único, p. 81-92.

REDÍGOLO, M.; COSTA, I.; VEJA, O. **Cadernos de Ciência da Conservação: Vol.1: Tintas brasileiras.** São Paulo: Scortecci, 2020.

RIBEIRO, J. V.; DOS SANTOS, F. R.; De OLIVEIRA, J. F.; BARBOSA, G. M.; MELQUIADES, F. L. **Optimization of pxf instrumentation condition and multivariate modeling in soil fertility attributes determination.** Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy, p. 106835, 2023.

RIGGS, Terry. **Thomas Gainsborough (1727-1788)**. Em: Tate Britain – Historic and Modern British Art. Londres, 1998. <https://www.tate.org.uk/art/artists/thomas-gainsborough-199htt>. Acessado em: 15 de jun. de 2023.

RODRIGUEZ, S.H. *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, v. 155, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.2020.104787>.

SILVA, R. A.; PETTER, C. O.; SCHNEIDER, I. A. H. **Avaliação da Perda da Coloração Artificial de Ágatas.** REM: R. Esc. Minas, Ouro Preto, v. 60(3), pp. 477-482, 2007.

SCIUTI, S.; SUBER, G. **Nuclear and atomic physics in Art Research and Diagnosis.** La Rivista del Nuovo Cimento (1978-1999), v. 14, n. 7, p.1-75, 1991.

SMITH, Elise L. **The Aged Pollard's Shade: Gainsborough's Landscape with Woodcutter and Milkmaid.** The Johns Hopkins University Press. Eighteenth-Century Studies, v. 41, n. 1, pp. 17-39, 2007. <https://www.jstor.org/stable/30053746>. Acessado em: 15 de jun. de 2023.

STONER, Joyce Hill; RUSHFIELD, Rebecca. **The Conservation of Easel Paintings.** Routledge, 2012.

STORM, A. **Eighteenth Century Paint Materials and the Painters Craft as Practiced in Louisbourg.** Training Manual, 1982. https://www.krausehouse.ca/krause/FortressOfLouisbourgResearchWeb/Search/HG05_1.htm. Acessado em: 26 de out. de 2023.

STUART, Barbara. **Analytical Techniques in Materials Conservation.** Wiley, 2007.

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.

TALLEY, M. K. Jr. **All good pictures crack: Sir Joshua Reynold's practice and studio.** Em: Reynolds. N. Penny, ed., pp. 55-70, Harry N. Abrams, 1986.

THE OHIO STATE UNIVERSITY. **Francis Rawdon-Hastings, 1st Marquess of Hastings.** <https://ehistory.osu.edu/biographies/francis-rawdon-hastings-1st-marquess-hastings>. Acessado em: 16 de jun. de 2023.

THE RRUFF PROJECT. **Database of Raman spectroscopy, X-ray diffraction and chemistry of materials.** <https://rruff.info/>. Acessado em: 26 de out. de 2023.

TRUSSELL, Henry; ELI, Saber; VRHEL, Michael. **Color Image Processing.** IEEE Signal Processing Magazine. V. 14, pp. 14-22, 2005.

VAN GRIEKEN, R.; MARKOWICZ, A. **Handbook of X-ray spectrometry.** New York: Marcel Dekker, 2002.

VÁRIOS CONTRIBUIDORES. **The memoirs of Miss Arabella Bolton – Containing a Genuine Account of her Seduction, and the Barbarous Treatment she Afterwards Received From the Honourable Colonel L-l, the Present Supposed M-r for the County of Middlesex.** of I. Gale Ecco, vol.1, 2018.

VERRI, G *et al.* **Post-capture data analysis as an aid to the interpretation of ultraviolet-induced fluorescence images.** Em: D. G. Stork and J. Coddington (Eds.), Computer Image Analysis in the Study of Art, 2008. <https://doi.org/10.1117/12.764463>.

VICINI, L. **Análise multibariada, da teoria à prática, monografia.** Universidade Federal de Santa Maria, 2005.

WEST, M. *et al.* **Atomic spectrometry update – X-ray fluorescence spectrometry.** Journal of Analytical Atomic Spectrometry, v. 27, p. 1603-1644, 2012.

WINSOR & NEWTON. **Colour Story: Zinc White.** <https://www.winsornewton.com/na/articles/colours/spotlight-on-zinc-white/>. Acessado em: 14 de dez. de 2023.

WOODALL, Mary. **Gainsborough's Landscape Drawings.** Londres, p.27, 1939.

WHITEHEAD Institute. **Color Management.** <https://jura.wi.mit.edu/bio/graphics/photoshop/colman.php>. Acessado em: 17 de set. de 2023.

WRIGHT, W. D. **The Measurement of Colour.** The MacMillan Company, New York, 1958.

APÊNDICES

APÊNDICE A – Comparação entre os valores no sistema de cores CIEL*a*b* da cartela de cores ColorCkecker com os valores obtidos pelo colorímetro comercial e o *FORS*

Cor	Cartela	Colorímetro	<i>FORS</i>
Amarelo	81,85; 2,22; 78,87	83,81; 3,08; 82,34	82,2; 3,1; 90,6
Azul	28,14; 15,06; -49,47	28,45; 15,41; -53,20	27,5; 17,5; -57,3
Branco	95,24; -1,01; 2,52	97,95; -0,70; 1,62	101,6; -0,6; 0,6
Verde	55,54; -39,24; 31,28	55,57; -40,46; 33,69	52,5; -47,3; 39,6
Vermelho	43,33; 51,59; 28,15	43,14; 53,07; 29,78	40,6; 56,3; 38,0

APÊNDICE B – Informações complementares da obra *Drinkstone Park*

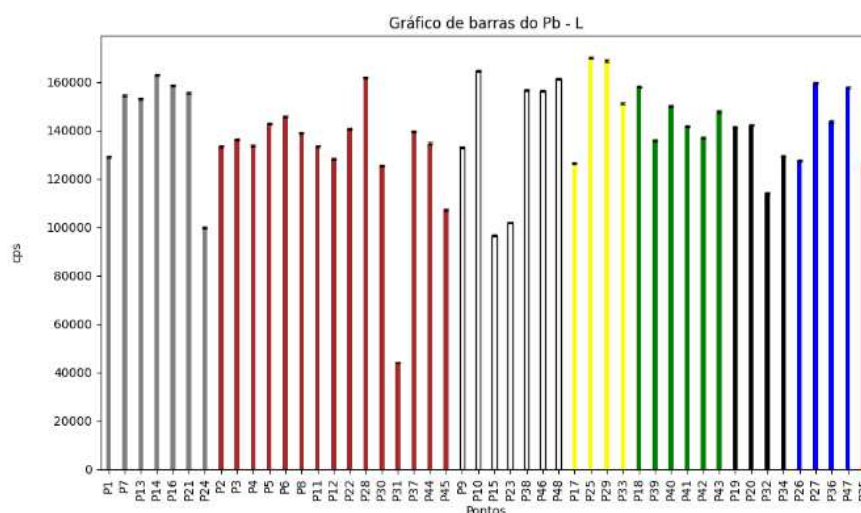
B.1. Descrição dos pontos medidos por técnicas espectroscópicas

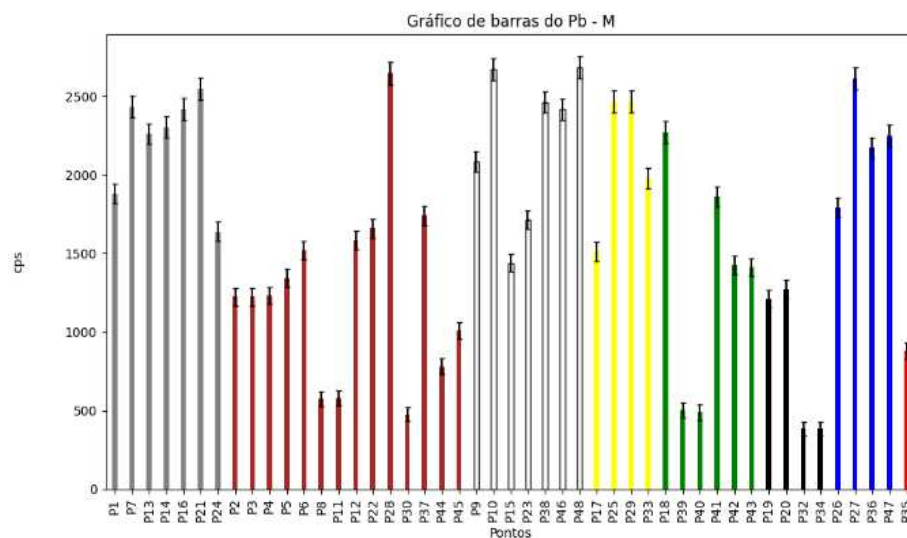
Pontos	Descrição dos pontos	Pontos	descrição dos pontos
P01	Nuvem cinza	P25	Estrada Amarela
P02	Folhagem Marrom	P26	Céu Azul
P03	Folhagem Marrom	P27	Céu Azul
P04	Tronco Preto	P28	Estrada Marrom
P05	Folhagem Marrom	P29	Estrada Amarela
P06	Mancha (Árvore Branca)	P30	Raíz Árvore
P07	Nuvem Cinza	P31	Mancha (Árvore Branca)
P08	Mancha (Árvore Branca)	P32	Primeiro Tronco (esquerda)

P09	Tronco (Árvore Branca)	P33	Primeiro Tronco (esquerda)
P10	Tronco (Árvore Branca)	P34	Segundo Tronco (esquerda)
P11	Mancha (Árvore Branca)	P35	Colete Vermelho
P12	Mancha (Árvore Branca)	P36	Casaco Azul
P13	Nuvem Cinza	P37	Calça Marrom
P14	Nuvem Cinza	P38	Meia Branca
P15	Nuvem Branca	P39	Folhagem Escura
P16	Lago	P40	Folhagem Escura
P17	Gramínea	P41	Folhagem Amarela
P18	Argila	P42	Folhagem Amarela
P19	Vegetação Escura	P43	Folhagem Verde
P20	Vegetação Escura	P44	Folhagem Marrom
P21	Lago	P45	Folhagem Marrom
P22	Vaca Marrom	P46	Nuvem Branca
P23	Vaca Branca	P47	Céu Azul
P24	Lago	P48	Nuvem Branca

B.2. Gráficos de barras das contagens dos elementos identificados por pXRF

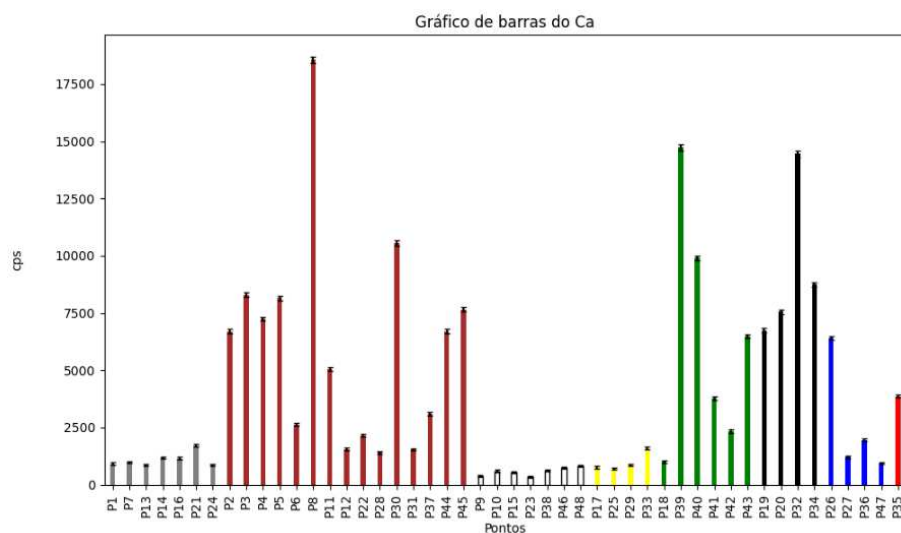
Figura B1 – Gráficos de barras do Chumbo (Pb-L e Pb-M) dos pontos medidos na obra *Drinkstone Park*.





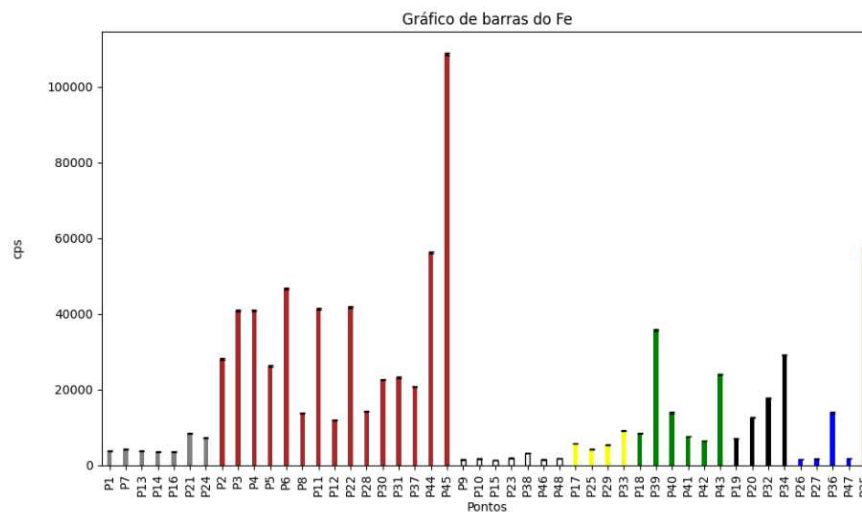
Fonte: A própria autora.

Figura B2 – Gráfico de barras do Cálcio (Ca-K) dos pontos medidos na obra *Drinkstone Park*.



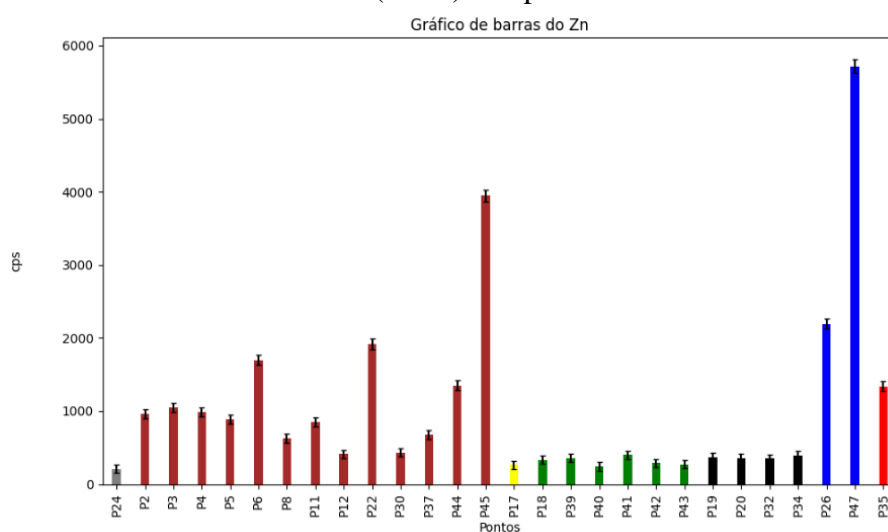
Fonte: A própria autora.

Figura B3 – Gráfico de barras do Ferro (Fe-K) dos pontos medidos na obra *Drinkstone Park*.



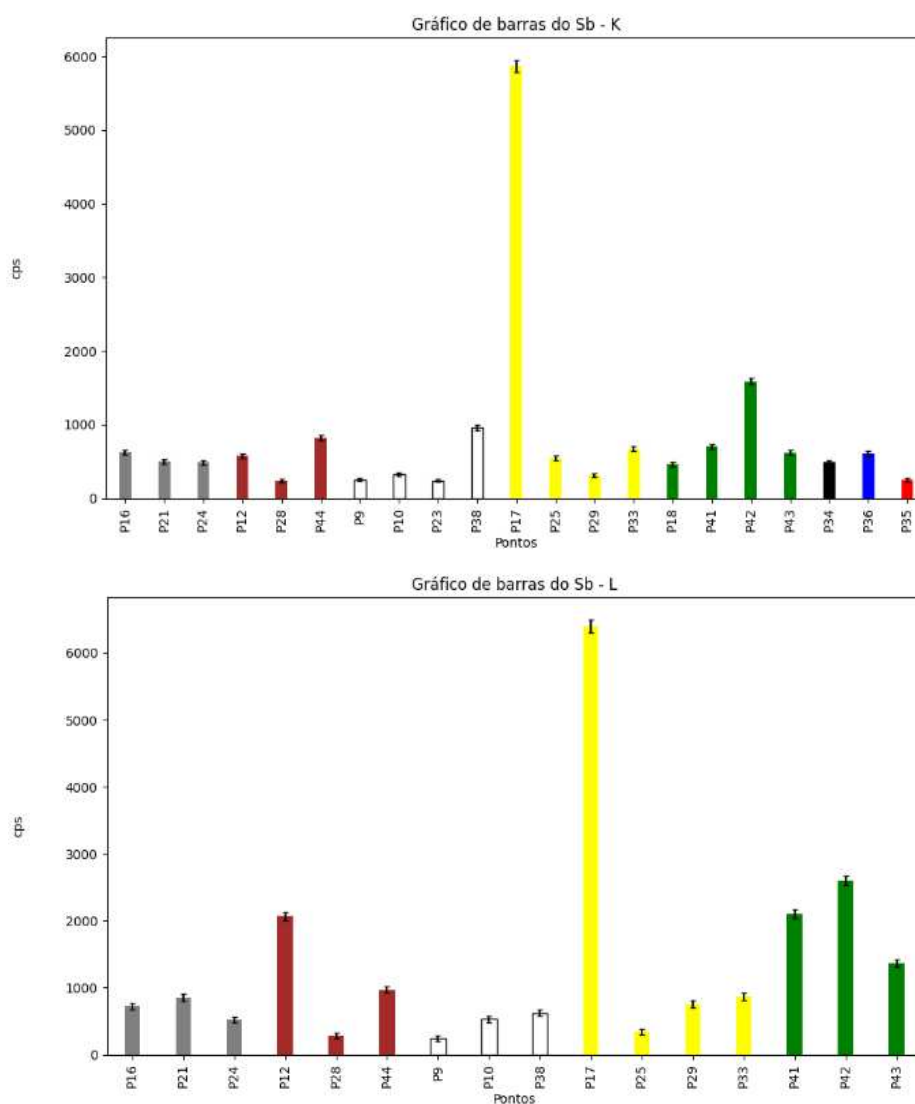
Fonte: A própria autora.

Figura B4 – Gráfico de barras do Zinco (Zn-K) dos pontos medidos na obra *Drinkstone Park*.



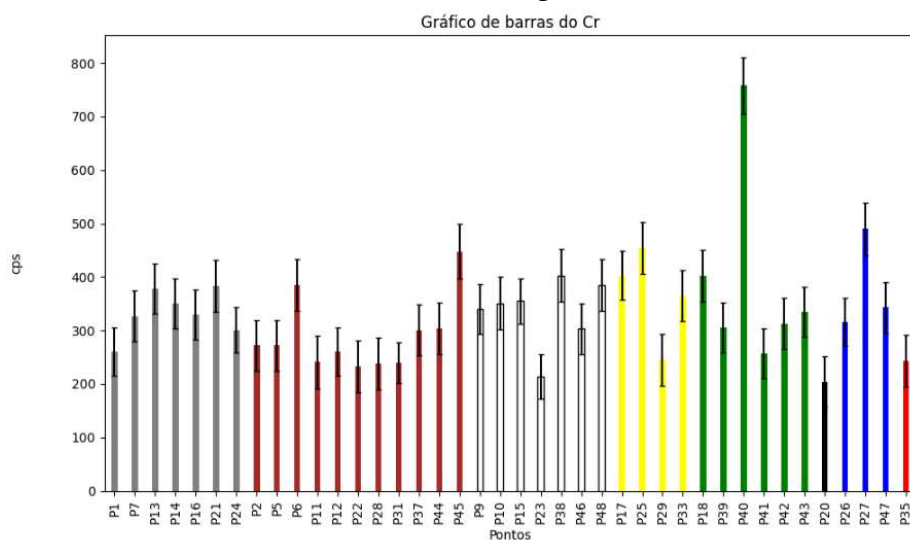
Fonte: A própria autora.

Figura B5 – Gráficos de barras do Antimônio (Sb-K e Sb-L) dos pontos medidos na obra *Drinkstone Park*.



Fonte: A própria autora.

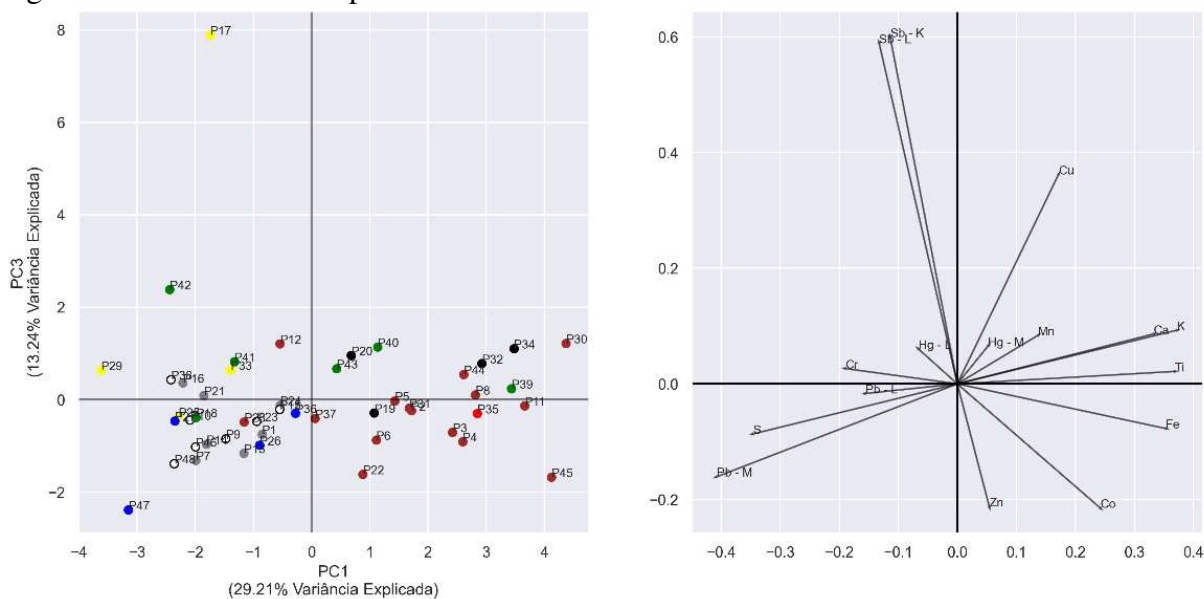
Figura B6 – Gráfico de barras do Cromo (Cr-K) dos pontos medidos na obra *Drinkstone Park*.



Fonte: A própria autora.

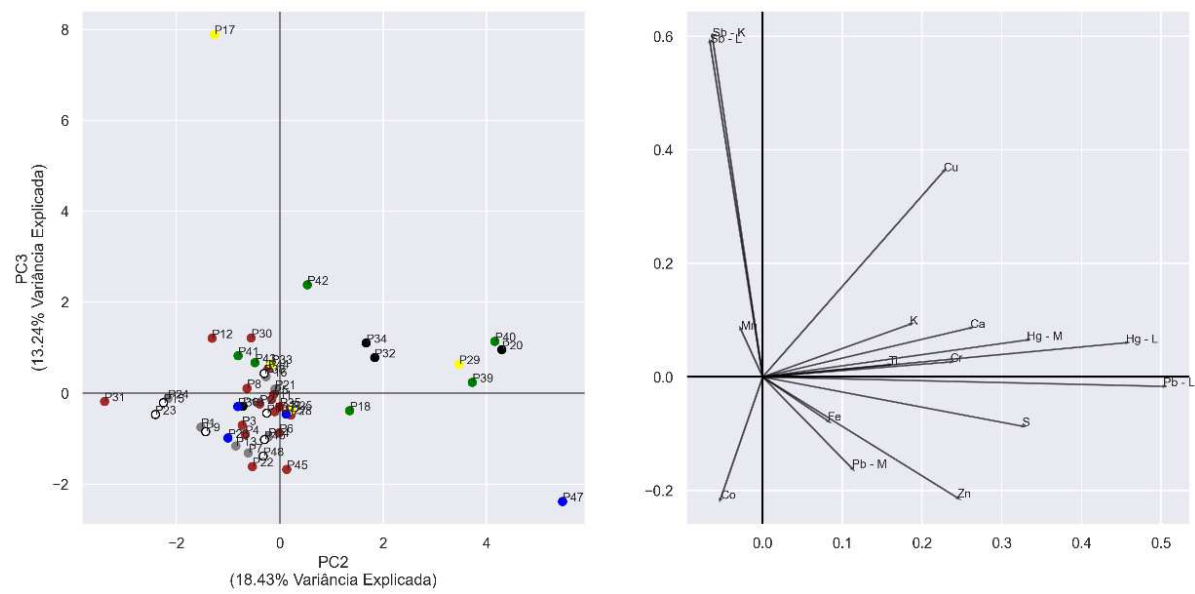
B.3. PCA dos pontos analisados na obra *Drinkstone Park*

Figura B7 – PC1xPC3 dos pontos medidos na obra *Drinkstone Park*.



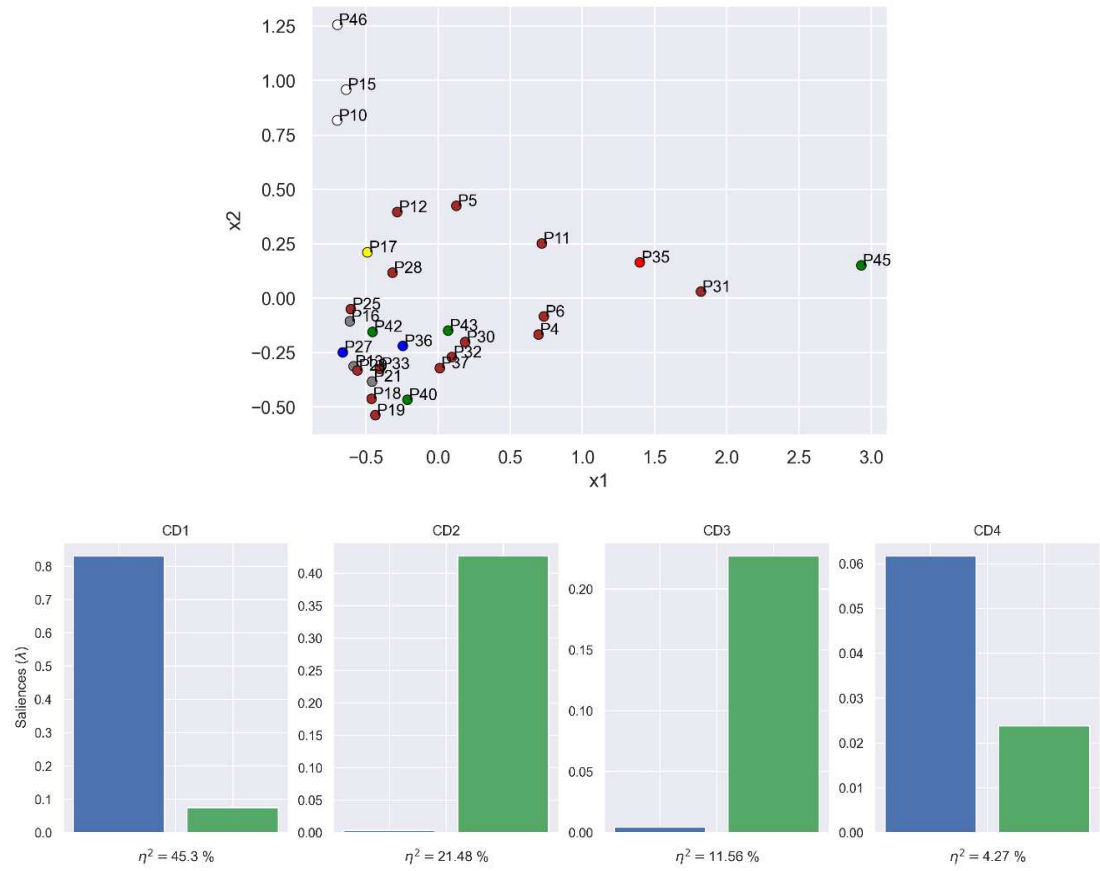
Fonte: A própria autora.

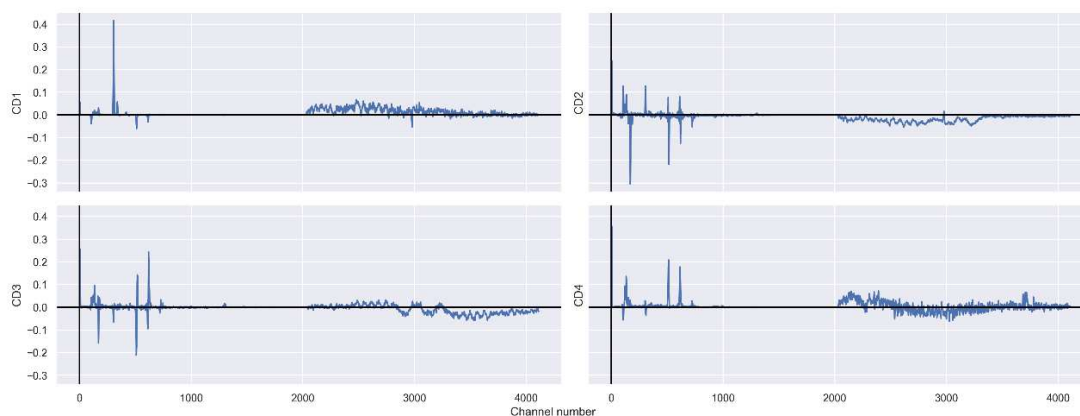
Figura B8 – PC2xPC3 dos pontos medidos na obra *Drinkstone Park*.



Fonte: A própria autora.

B.4. Análise de Dimensões Comuns (ComDim) de *Drinkstone Park*





Fonte: A própria autora.

APÊNDICE C – Informações complementares da obra *Arabella Bolton*

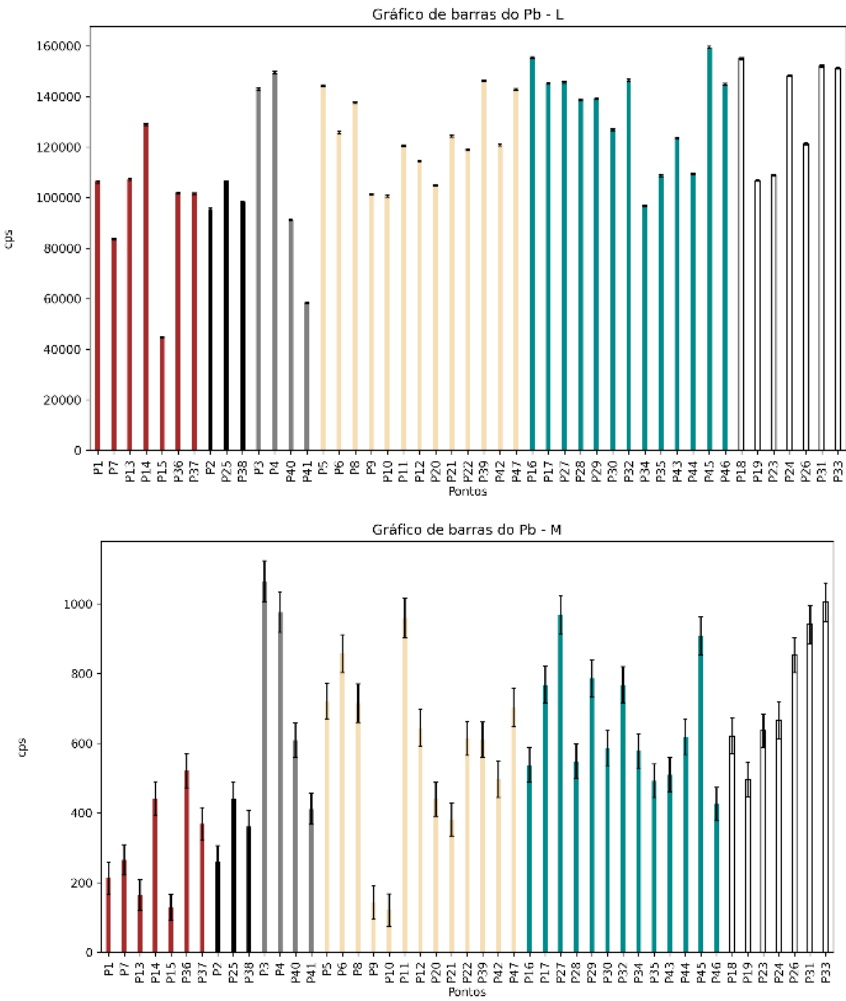
C.1. Descrição dos pontos medidos por técnicas espectroscópicas

pontos	Descrição dos pontos	Pontos	descrição dos pontos
P01	Fundo Marrom	P24	Decote Branco
P02	Pena Preta	P25	Renda Preta Decote
P03	Cabelo Cinza	P26	Branco na Manga
P04	Cabelo Cinza	P27	Verde na Manga
P05	Carnação Testa	P28	Verde na Manga
P06	Carnação Testa	P29	Verde no Vestido
P07	Fundo Marrom	P30	Verde no Vestido
P08	Carnação Bochecha	P31	Branco no Vestido
P09	Carnação Bochecha	P32	Verde no Vestido
P10	Carnação Bochecha	P33	Branco na Manga
P11	Carnação Bochecha	P34	Verde na Manga
P12	Lábio	P35	Verde na Manga
P13	Brinco	P36	Fundo Marrom
P14	Fundo Marrom	P37	Fundo Marrom
P15	Fundo Marrom	P38	Pena Preta
P16	Gola Verde	P39	Carnação Testa
P17	Gola Verde	P40	Olho Esquerdo
P18	Gola Branca	P41	Olho Direito
P19	Gola Branca	P42	Lábio
P20	Carnação Colo	P43	Verde na Manga

P21	Carnação Colo	P44	Verde na Manga
P22	Carnação Colo	P45	Gola Verde
P23	Decote Branco	P46	Gola Verde

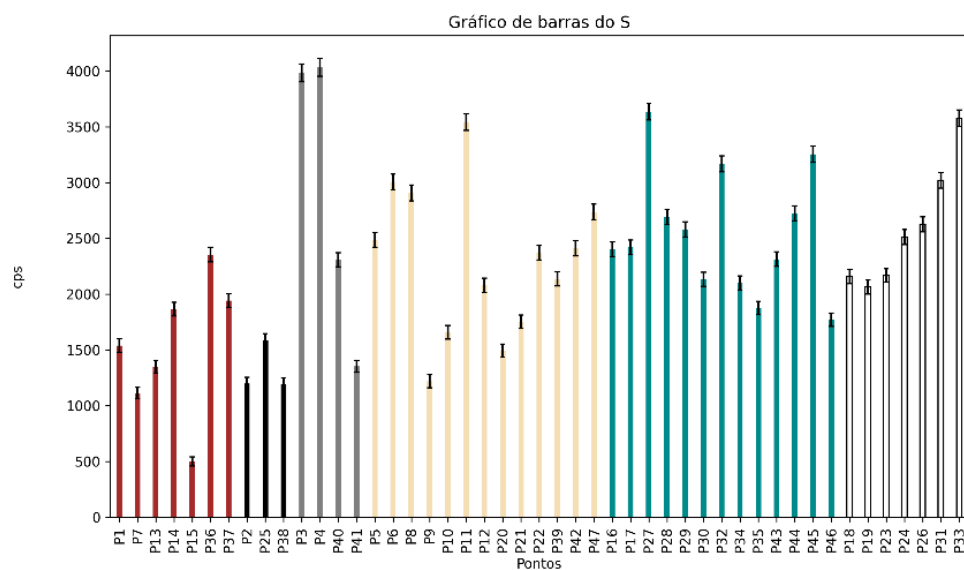
C.2. Gráficos de barras dos elementos identificados por pXRF

Figura C1 – Gráficos de barras do Chumbo (Pb-L e Pb-M) dos pontos medidos na obra *Arabella Bolton*.



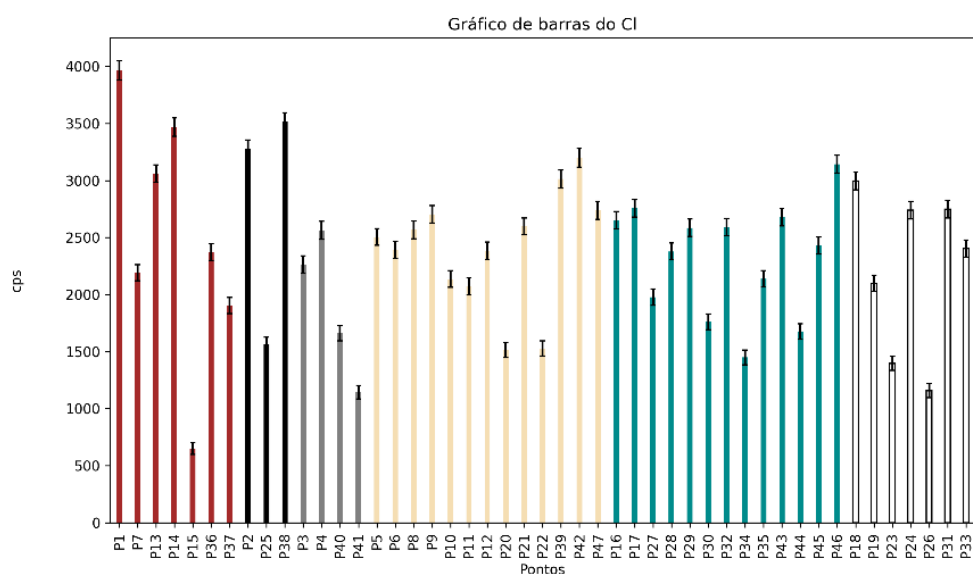
Fonte: A própria autora.

Figura C2 – Gráfico de barras do Enxofre (S-K) dos pontos medidos na obra *Arabella Bolton*.



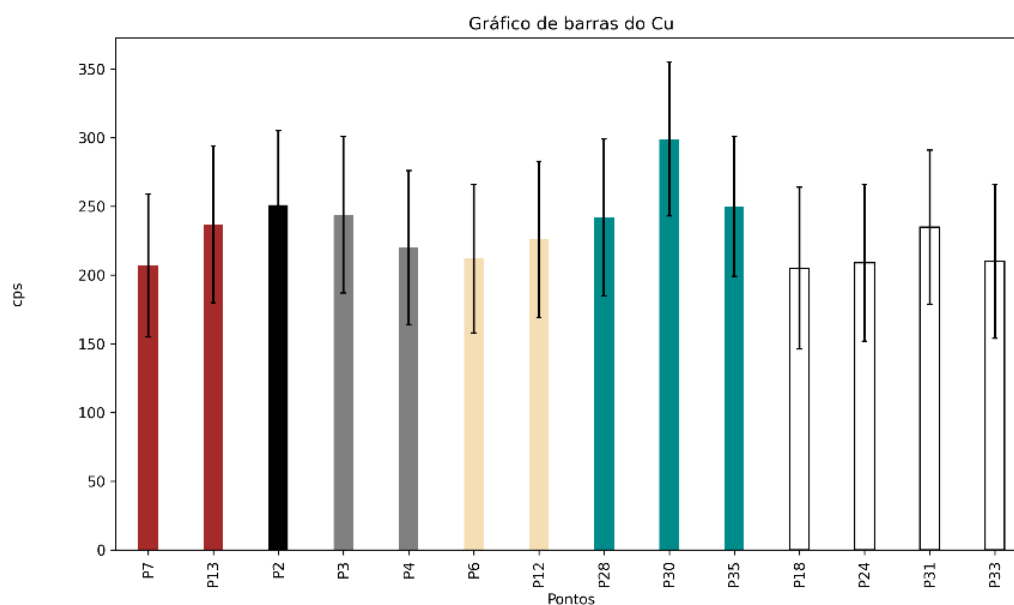
Fonte: A própria autora.

Figura C3 – Gráfico de barras do Cloro (Cl-K) dos pontos medidos na obra *Arabella Bolton*.



Fonte: A própria autora.

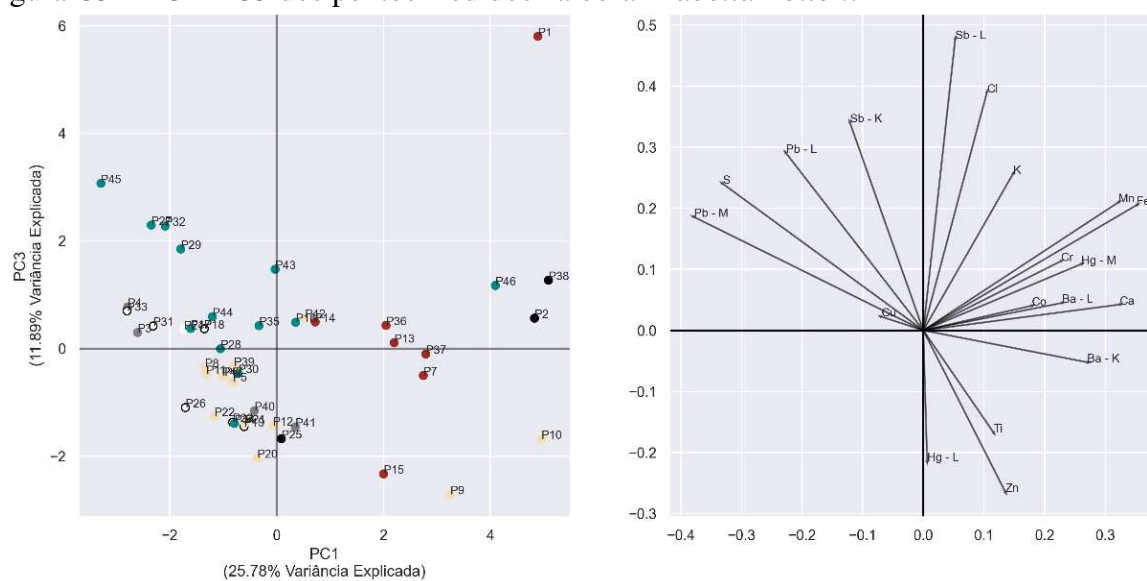
Figura C4 – Gráfico de barras do Cobre (Cu-K) dos pontos medidos na obra *Arabella Bolton*.



Fonte: A própria autora.

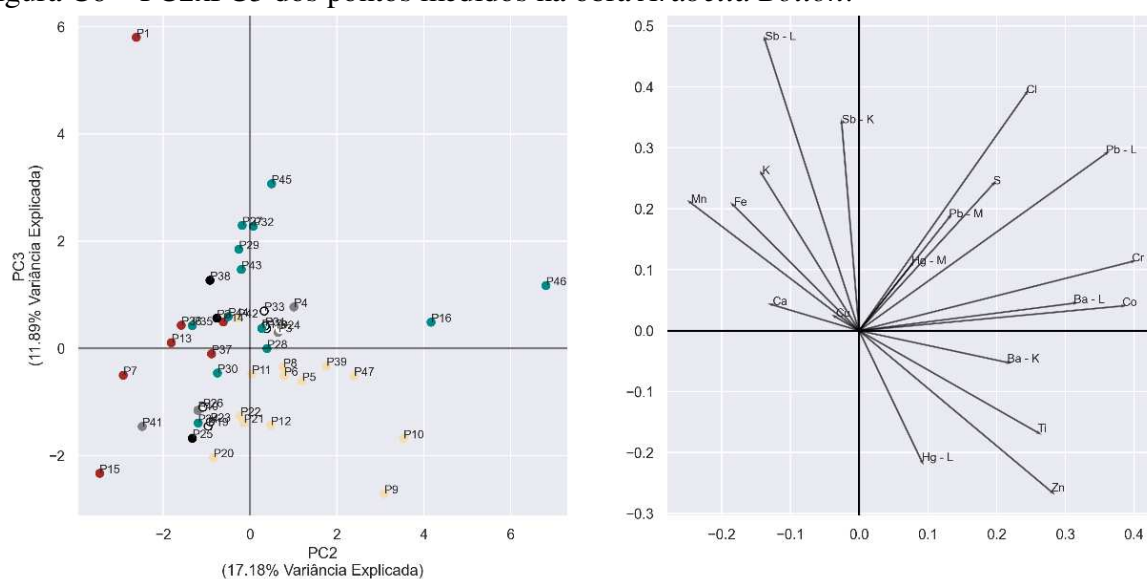
C.3. PCA dos pontos analisados na obra *Arabella Bolton*.

Figura C5 – PC1xPC3 dos pontos medidos na obra *Arabella Bolton*.



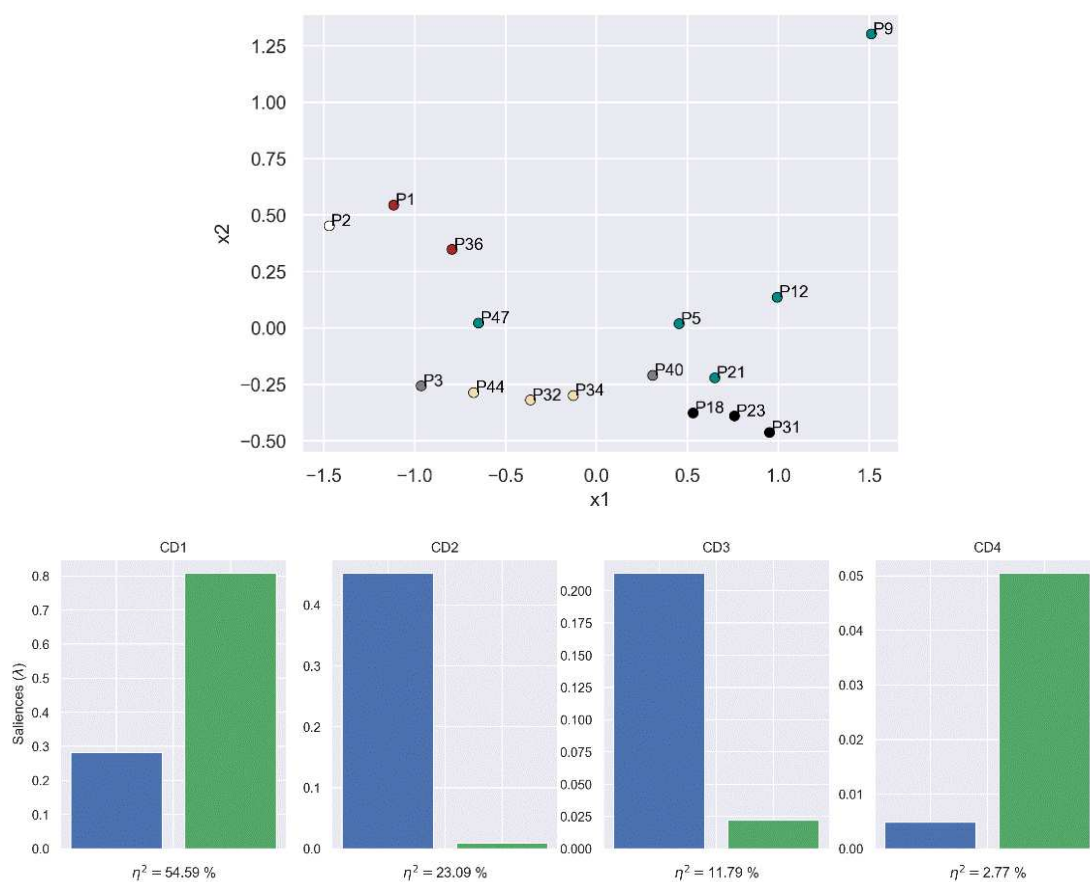
Fonte: A própria autora.

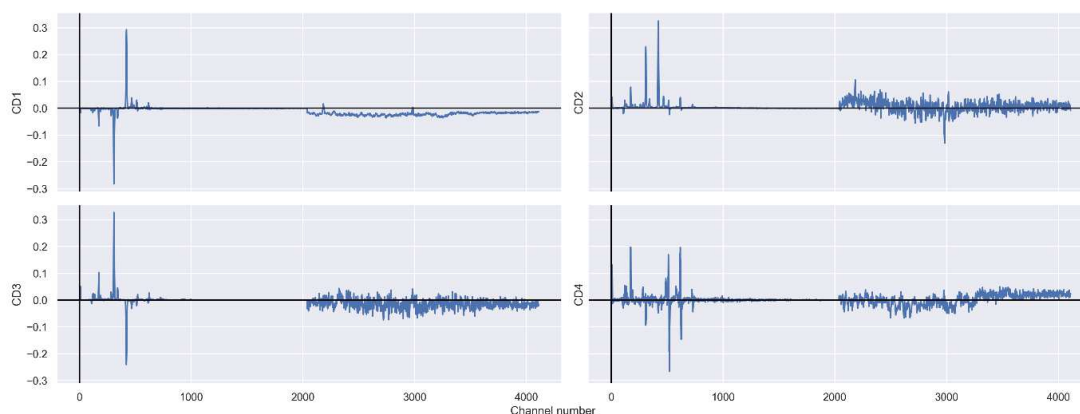
Figura C6 – PC2xPC3 dos pontos medidos na obra *Arabella Bolton*.



Fonte: A própria autora.

C.4. Análise de Dimensões Comuns (ComDim) de *Arabella Bolton*





Fonte: A própria autora.

APÊNDICE D – Informações complementares da obra *Francis Rawdon*

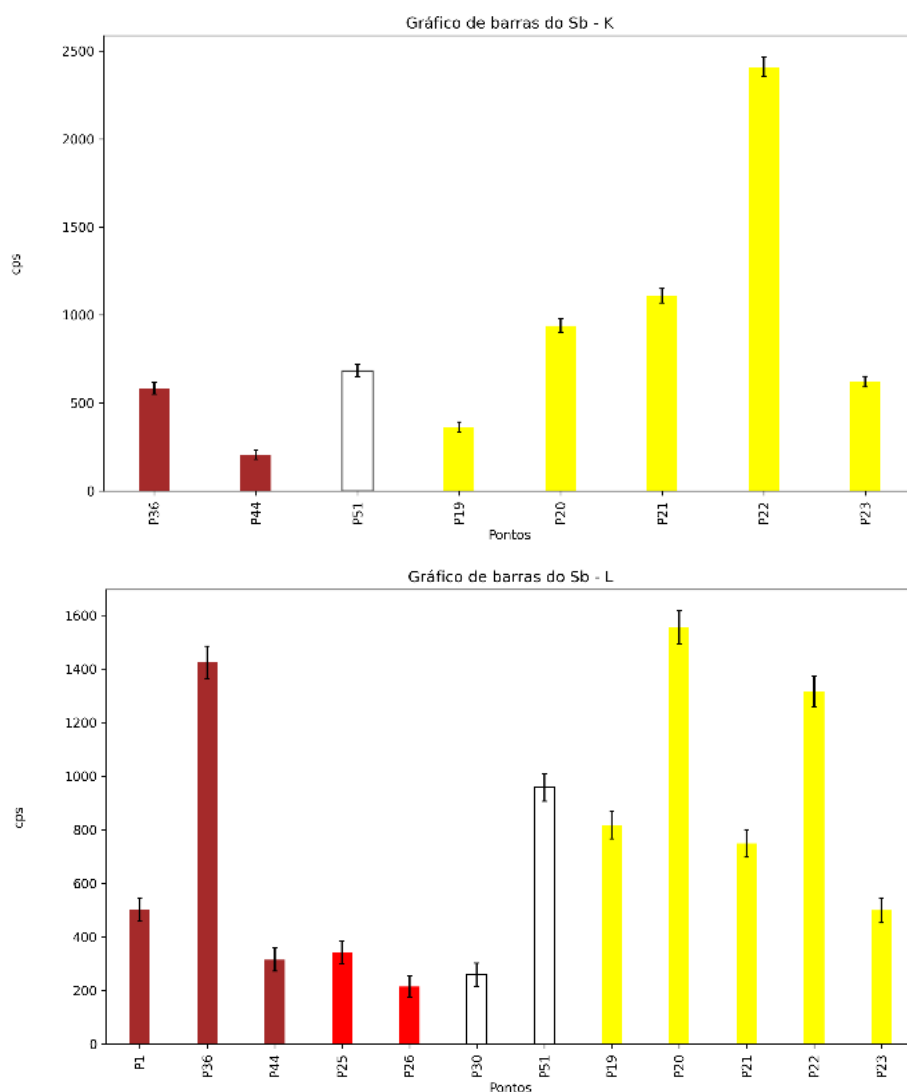
D.1. Descrição dos pontos medidos por técnicas espectroscópicas

Pontos	Descrição dos pontos	Pontos	Descrição dos pontos
P1	Galho alaranjado	P29	Folhagem Verde
P2	Folhagem verde	P30	Nuvem Branca
P3	Folhagem verde	P31	Tronco Marrom
P4	Galho marrom	P32	Tronco Marrom
P5	Tronco marrom	P33	Tronco Marrom
P6	Folhagem verde	P34	Tronco Marrom
P7	Céu cinza	P35	Tronco Marrom
P8	Cabelo cinza	P36	Tronco Amarelo
P9	Cabelo Cinza	P37	Lapela Preta
P10	Carnação Testa	P38	Luva
P11	Carnação Testa	P39	Luva
P12	Carnação Bochecha	P40	Calça Branca
P13	Lábios	P41	Calça Branca
P14	Carnação Rosto	P42	Calça Branca
P15	Lenço Preto	P43	Casaco Vermelho
P16	Babado Branco	P44	Gramma Marrom
P17	Babado Branco	P45	Folha Verde
P18	Lapela Preta	P46	Folha Verde
P19	Galão Dourado	P47	Argila Marrom

P20	Galão Dourado	P48	Bota Marrom
P21	Galão Dourado	P49	Bota Marrom
P22	Galão Dourado	P50	Bota Marrom
P23	Galão Dourado	P51	Céu Branco
P24	Casaco Vermelho	P52	Morro Cinza
P25	Casaco Vermelho	P53	Morro Cinza
P26	Casaco Vermelho	P54	Chaveiro Bengala
P27	Casaco Vermelho	P55	Bengala
P28	Casaco Vermelho		

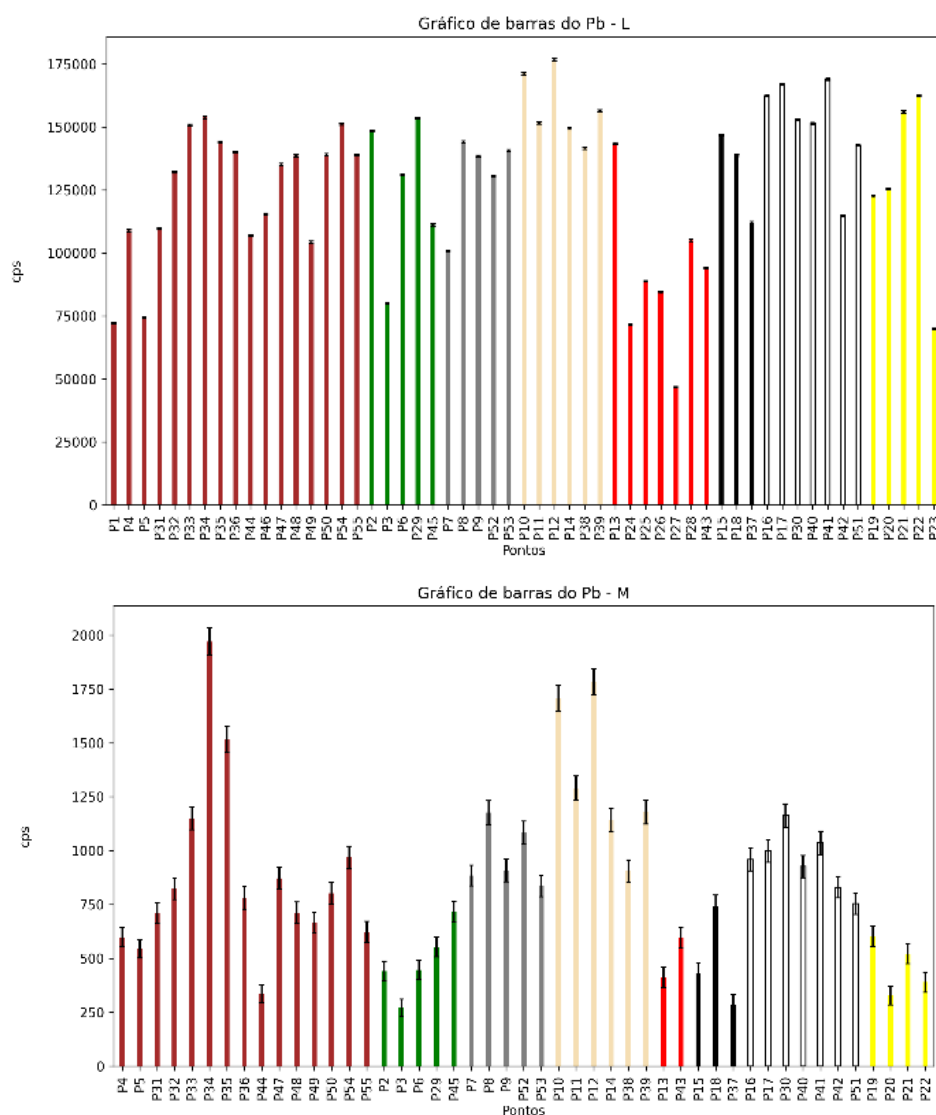
D.2. Gráficos de barras das contagens dos elementos identificados por pXRF

Figura D1 – Gráficos de barras do Antimônio (Sb-K e Sb-L) dos pontos medidos na obra *Francis Rawdon*.



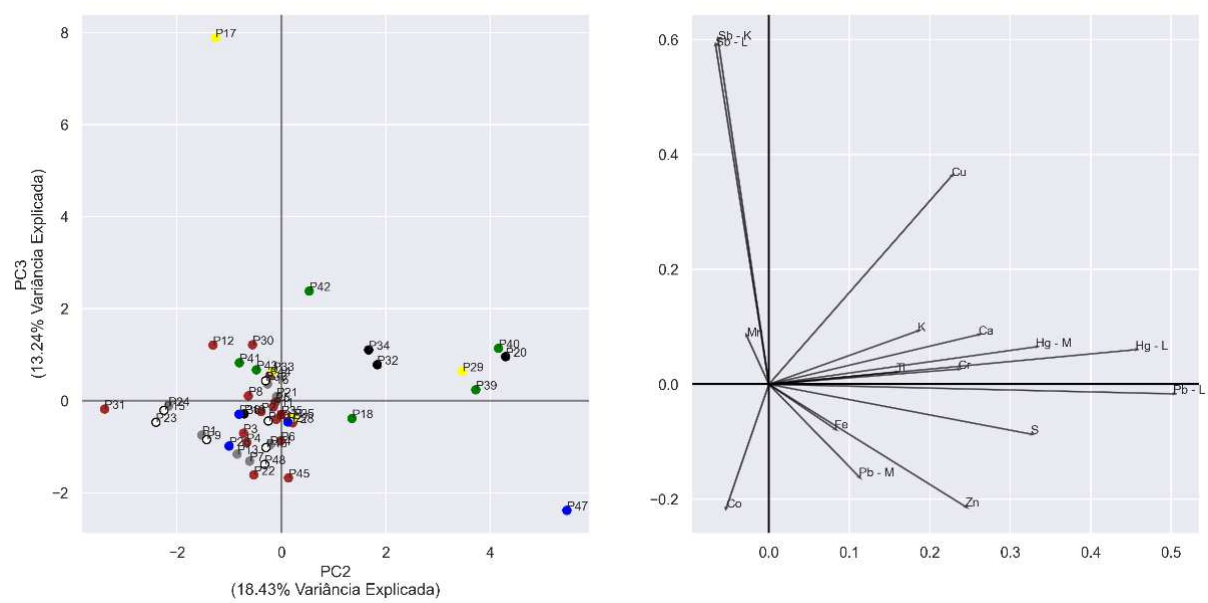
Fonte: A própria autora.

Figura D2 – Gráficos de barras do Chumbo (Pb-L e Pb-M) dos pontos medidos na obra *Francis Rawdon*.



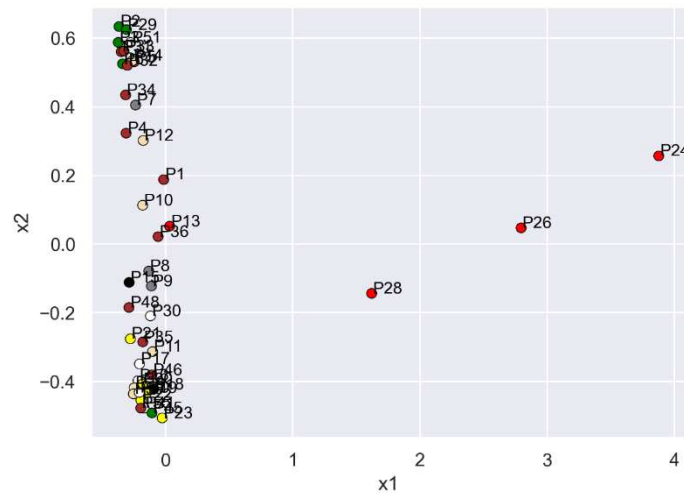
Fonte: A própria autora.

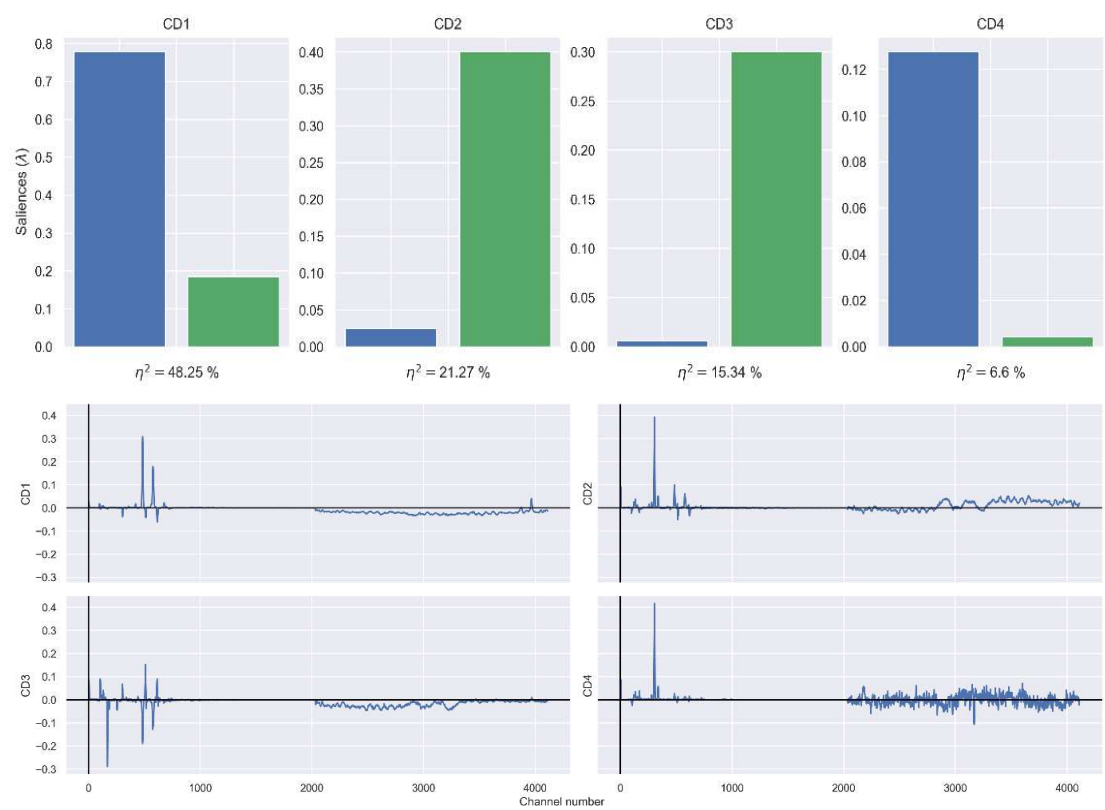
Figura D4 – Gráfico de barras do Enxofre (S-K) dos pontos medidos na obra *Francis Rawdon*.



Fonte: A própria autora.

D.4. Análise de Dimensões Comuns (ComDim) de Francis Rawdon





Fonte: A própria autora.