Universidade Estadual de Londrina

MADSON ALBERTINI BRUNO

CARACTERIZAÇÃO DE PIGMENTOS POR ESPECTROSCOPIA RAMAN

Londrina
2013

MADSON ALBERTINI BRUNO

CARACTERIZAÇÃO DE PIGMENTOS POR ESPECTROSCOPIA RAMAN

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

Londrina
2013

Catalogação na publicação elaborada pela Divisão de Processos Técnicos da Biblioteca Central da Universidade Estadual de Londrina.

Dados Internacionais de Catalogação-na-Publicação (CIP)

B898c Bruno, Madson Albertini.
Caracterização de pigmentos por espectroscopia Raman / Madson Albertini Bruno. - Londrina, 2013.
129f.

Orientador: Carlos Roberto Appoloni.
Dissertação (Mestrado em Física) – Universidade Estadual de Londrina, 2013.
Inclui bibliografia.

1. Técnicas e aplicações nucleares – Teses. 2. Pigmentos – Teses. 3. Raman, Espectroscopia de – Teses. 4. Tozzi, Cláudio, 1944- – Obras de arte – Teses. I. Appoloni, Carlos Roberto. II. Universidade Estadual de Londrina. III. Título.

CDU 539.146

MADSON ALBERTINI BRUNO

CARACTERIZAÇÃO DE PIGMENTOS POR ESPECTROSCOPIA RAMAN

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. Henrique de Santana
Universidade Estadual de Londrina - UEL

Londrina, 11 de Dezembro de 2013.

Dedico este trabalho a todos que sempre me apoiaram e me incentivaram.

AGRADECIMENTOS

Agradeço aos meus pais, Edson R. Bruno e Roseli Albertini, minhas avós Nair Albertini e Cecília Bruno, minha irmã Ellen Paula Bruno e meu tio Ronaldo Albertini.

Ao meu orientador, Carlos Roberto Appoloni, por ser um exemplo, não somente como pesquisador, mas também como amigo, professor, profissional, por ter acreditado e ter dado a oportunidade de crescer profissionalmente.

Ao meu amigo Ricardo Vignoto pela ajuda nos estudos.

Aos professores Dr. Avacir C. Andrello, Henrique de Santana, Marcia Rizzutto e Paulo José dos Reis por terem aceitado participar das bancas de qualificação e defesa e por terem contribuído na melhoria deste trabalho.

Aos membros da banca da pós-graduação em Física por terem me aceito no programa de mestrado.

A minha namorada Clara Jéssica Tanaka pela compreensão nesse período conturbado de estudos.

Aos meus amigos Fabio Lopes, Marcus Vinicius (markito), Eduardo Inocente, Lucas Endo, Dani, Fernando (Homer), Thiago Milani Fabinho, João Carlos e Manuela.

Aos meus amigos do Colégio Villanueva, Verinha, Silvia Motta, Rodrigo, Rose, Ricardo, Samia, Maria Auxiliadora e todos os funcionários e professores.

A CAPES pelo apoio financeiro durante todo o período de mestrado.

“Suas atitudes dizem quem você é,
o que você quer e o que você merece.”
[Madson]

BRUNO, Madson Albertini. **Caracterização de pigmentos por espectroscopia Raman**, 2013. 129 f. Dissertação (Mestrado em Física) – Universidade Estadual de Londrina, Londrina/PR.

RESUMO

Foram realizadas medidas de espectroscopia Raman em aproximadamente 150 pigmentos, resinas, vernizes e aglutinantes, sendo 5 diferentes tipos de pigmentos (aquarela, *ecoline*, óleo, pó xadrez e pastel), pintados sobre 9 telas ou cartões preparados por restauradoras de museus brasileiros, totalizando cerca de 1000 espectros. As medidas foram realizadas com um espectrômetro Raman portátil modelo Inspector DeltaNu, que possui um laser de comprimento de onda de excitação em 785 nm, potência máxima de 120 mW, resolução de 8 cm^{-1} e intervalo espectral de 200 cm^{-1} a 2000 cm^{-1}. Para todos os espectros obtidos utilizou-se da ferramenta *Baseline* fornecida no software NuSpec, para subtrair a fluorescência inerente das amostras. Variou-se o tempo de medida entre o intervalo de 1 a 20 s e potência de 2,6 mW a 51 mW com objetivo de buscar sempre o melhor espectro com os menores tempo e potência possível para evitar ao máximo a ocorrência de degradação da amostra. Um grande banco de dados de espectros Raman de pigmentos foi gerado neste trabalho, a fim de contribuir para a caracterização de pigmentos em obras de arte, a ser disponibilizado à comunidade que trabalha na área de patrimônio cultural. Foram obtidos espectros de 15 pigmentos brancos, 2 pigmentos pretos, 22 pigmentos vermelhos, 14 pigmentos amarelos, 17 pigmentos azuis, 18 pigmentos verdes, 3 pigmentos laranjas, 6 pigmentos marrons, 9 pigmentos de outras cores e 24 resinas, aglutinas e vernizes. Partes destas medidas puderam ser comparadas com dados já reportados na literatura. Dentre os resultados obtidos, as bandas Raman medidas para alguns dos pigmentos foram: Lithopone, Laca de garança escuro, Amarelo de zinco, Azul ultramarino e Verde cinábrio. Na obra *A Subida do Foguete*, pintura sobre cartão, do artista Claudio Tozzi, elaborada no ano de 1969 e Prêmio da IV Jovem Arte Contemporânea no mesmo ano, foram caracterizados os pigmentos utilizados pelo artista para documentação da obra e contribuir para trabalhos futuros de restauro, utilizando o banco de dados criado neste trabalho. Dentre os resultados obtidos, com relação à obra, o pigmento utilizado pelo artista nas regiões de cor vermelha é o vermelho guache.

Palavras Chaves: Espectroscopia Raman. Caracterização. Pigmentos. Claudio Tozzi.

BRUNO, Madson Albertini. **Characterization of pigments by Raman spectroscopy**, 2013. 129 f. Dissertation (Master's Degree in Physics) - University of Londrina, Londrina / PR.

ABSTRACT

Raman spectroscopy measures of approximately 150 pigments, resins, varnishes and binders, with 5 different types of pigments (watercolors, ecoline, oil, pastel plaid and powder), painted on 9 screens or cards prepared by restorer Brazilian museums were performed totaling about 1000 spectra. The measurements were performed with a Raman spectrometer Inspector DeltaNu portable model, which features a laser wavelength of excitation at 785 nm, maximum power of 120 mW, resolution of 8 cm^{-1} spectral range and 200 cm^{-1} to 2000 cm^{-1}. For all spectra we used the Baseline tool provided in NuSpec software to subtract the inherent fluorescence of the samples. Was varied measurement time interval between 1-20 seconds and power of 2,6 mW to 51 mW in order to always get the best spectrum with smaller time and power possible in order to minimize the occurrence of sample degradation. A large database of Raman spectra of pigments was generated in this work in order to contribute to the characterization of pigments in works of art, to be made available to the community working in the area of cultural heritage. 15 spectra white pigments, 2 black pigments, 22 pigment red, 14 pigment yellow, 17 pigment blue, 18 pigment green, 3 pigment orange, 6 brown pigments, 9 pigments of other colors and 24 resins, binders and varnishes were obtained. Part of these measures could be compared with that previously reported in the literature. Among the results, the Raman bands measures for some of the pigments were: Lithopone, Lacquer dark madder, Yellow Zinc, ultramarine blue and green cinnabar. In the book The Ascent of Rocket, painting on cardboard, artist Claudio Tozzi, drafted in 1969 and Prix IV Young Contemporary Art in the same year, we characterized the pigments used by the artist to document the work and contribute to future restoration work using the database created in this work. Among the results, with respect to the work, the pigments used by the artist in the regions of red color is red gouache.

Key words: Raman Spectroscopy. Characterization. Pigments. Claudio Tozzi.

LISTAS DE TABELAS

Tabela 1 - Identificação dos pigmentos da tela 1 30
Tabela 2 - Identificação dos pigmentos da tela 3 32
Tabela 3 - Identificação dos pigmentos da tela 6 34
Tabela 4 - Identificação dos pigmentos da tela 9 37
Tabela 5 - Valores nominais das potências do laser do Espectrômetro DeltaNu medido com o equipamento OPHIR – laser power meter 50
Tabela 6 - Indicação de intensidades relativas de bandas Raman comumente usado na literatura 56
Tabela 7 - Dados Raman das telas 60
Tabela 8 - Dados Raman dos pigmentos brancos 65
Tabela 9 - Dados Raman das medidas nos pigmentos pretos 66
Tabela 10 - Dados Raman dos pigmentos vermelhos 71
Tabela 11 - Dados Raman dos pigmentos amarelos 75
Tabela 12 - Dados Raman dos pigmentos azuis 79
Tabela 13 - Dados Raman dos pigmentos verdes 84
Tabela 14 - Dados Raman dos pigmentos laranjas 86
Tabela 15 - Dados Raman dos Pigmentos roxos, rosas, violeta, magenta e similares 88
Tabela 16 - Dados Rama dos pigmentos marrons e terra 90
Tabela 17 - Dados Raman das resinas, vernizes e aglutinantes 95
Tabela 18 - Pigmentos deste trabalho comparados com a literatura 97
Tabela 19 - Dados da medida Raman dos pigmentos soprepostos (51) e (53) do quadro 99
Tabela 20 - Dados da medida Raman dos pigmentos soprepostos (52) e (45) do quadro 100
Tabela 21 - Dados da medida Raman dos pigmentos soprepostos (65) e (47) do quadro 102
Tabela 22 - Dados da medida Raman dos pigmentos soprepostos (63) e (51) do quadro 103
Tabela 23 - Pigmentos com espectros Raman que resultaram em bandas iguais a tela que este pigmento está sobreposto 104
Tabela 24 - Pigmentos que não resultaram em espectros Raman e dados de absorção por UV-VIS 106
Tabela 25 - Dados Raman do papel cartão para os pontos P1 e P2 110
Tabela 26 - Dados Raman do pigmento amarelo para o ponto P3 112
Tabela 27 - Dados Raman do pigmento azul para o ponto P13 116
Tabela 28 - Dados Raman do pigmento preto, ponto P5 118
Tabela 29 - Dados Raman do pigmento vermelho P6 com vermelho guache da tela 4 120

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO 11

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA 13
2.1 Regras de seleção para espectros Raman 18

3 REVISÃO DA LITERATURA 23

4 MATERIAIS E MÉTODOS 28
4.1 Amostras 28
4.2 Espectrômetro utilizado para realizações das medidas 38
4.3 Medidas 39
4.4 Software utilizado 44
4.5 Especificando picos de calibração 46
4.6 Parâmetros importantes para realizações das medidas. 49
4.7 A escolha das bandas Raman e limites de identificação no espectro Raman 53

5 ANÁLISE E RESULTADOS 57
5.1 Introdução 57
5.2 Telas e papéis cartão 58
5.3 Pigmentos brancos 60
5.4 Pigmentos pretos 66
5.5 Pigmentos vermelhos 67
5.6 Pigmentos amarelos 72
5.7 Pigmentos azuis 76
5.8 Pigmentos verdes 81
5.9 Pigmentos laranjas 85
5.10 Pigmentos de outras cores 86
5.11 Pigmentos marrons e terras 88
5.12 Vernizes, resinas e aglutinantes 90
5.13 Decomposição de pigmentos sobrepostos no quadro (tela 9) 98
5.14 Pigmentos sem identificação de bandas Raman 102
5.14.1 Pigmentos que resultaram em espectros Raman iguais aos da tela sobreposta 103
5.14.2 Pigmentos que não resultaram em espectros Raman 105
5.15 Pintura "A Subida do Foguete" 108
5.15.1 Análise visual da pintura 108
5.15.2 Análise da pintura por espectroscopia Raman. 109

CONCLUSÕES 123

REFERÊNCIAS 126

1 INTRODUÇÃO

O estudo de caracterização e identificação de pigmentos em bens culturais por espectroscopia Raman vem sendo bastante utilizados por diferentes grupos, dentre os quais Peter Vandenabeele e colaboradores [1-4], Lucia Burgio [5-8], Robin J. H. Clark e colaboradores [9-11], Howell G. M. Edwards e colaboradores [12], são os pesquisadores que mais trabalhos publicaram na área de patrimônio cultural.

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 utilizando pelo artista [13].

A aplicação da técnica em arte aborda a caracterização ou identificação dos pigmentos utilizados nos mais diferentes tipos de objetos (pinturas em igrejas, afrescos [14,15], iluminuras medievais onde pigmentos foram pintados sobre papel [16,17], pergaminhos [18] e obras mais recentes [19]).

A análise de pigmentos permite acessar informações acerca da paleta característica do artista [13], do uso de misturas desses materiais e também fornece critérios para os procedimentos de conservação e restauração, além de contribuir para autenticidade da obra [20].

Com relação a pinturas em telas, a identificação de pigmentos [21,22] pode servir de critério para o acesso a informações sobre adulterações ocorridas, degradações químicas ou esclarecer correlações históricas entre pigmentos quimicamente semelhantes ou diferentes [20].

Com o crescimento de estudos em pigmentos, foi necessário criar banco de dados de espectros de diversos tipos de materiais utilizados em pigmentos minerais [23] ou sintéticos, vernizes e resinas [24].

Sendo assim, foram preparados telas e cartões, pintadas com diversos pigmentos, por diferentes restauradoras[*1]. Nas telas foram realizadas medidas por espectroscopia Raman com objetivo de construir um banco de dados Raman a ser utilizado posteriormente em análises futuras em obras de arte. Construído o banco de dados, medidas por espectroscopia Raman foram realizadas na pintura “A subida

[1]* Agradecemos às restauradoras Silvia Cunha Lima, Elizabeth, Marcia Rizzo e Karen Barbosa pela pintura dos padrões de pigmentos.

do foguete” do artista Claudio Tozzi, analisadas e comparadas com o banco de dados gerado a fim de caracterizar o pigmento utilizado pelo artista. Foi possível comparar os espectros Raman obtidos na região de pigmentos amarelos e vermelhos da pintura com espectros Raman do banco de dados produzido neste trabalho.

Outros bancos de dados estão disponíveis na literatura, porém, poucos trabalhos são desenvolvidos utilizando laser com comprimento de onda de excitação 785 nm, dificultando a comparação espectral de pigmentos, como no caso deste trabalho, que foi desenvolvido através deste comprimento de onda de excitação [25].

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

Uma onda de radiação eletromagnética polarizada viajando na direção z, composta pela componente elétrica (E) na direção x e componente magnética (B) na direção y, estão perpendiculares uma em relação à outra, como mostrado na figura 1.

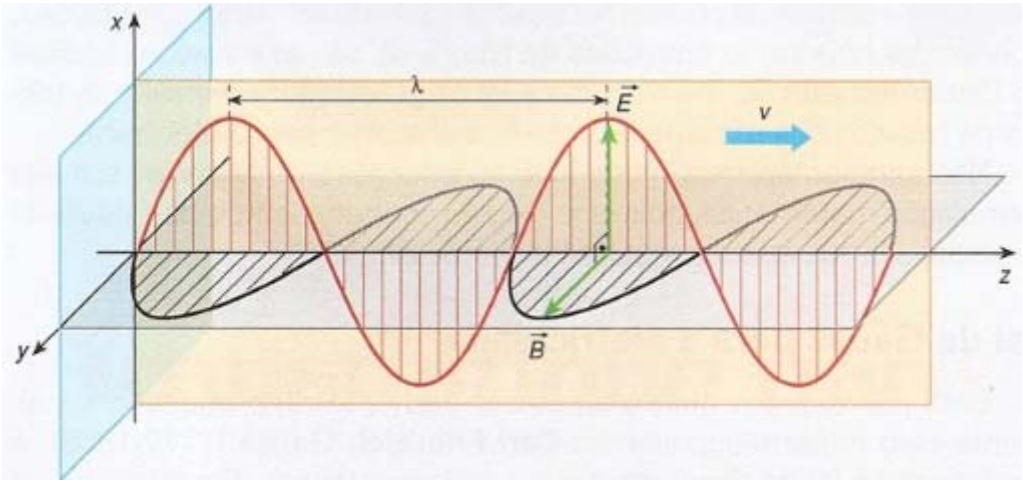


Figura 1 – Radiação eletromagnética plana polarizada (imagem retirada da internet)

A intensidade do campo elétrico (E) em um dado tempo (t) pode ser expressa pela equação,

$$E = E_0 \cos 2\pi f t, \qquad (2.1)$$

onde E_0 é a amplitude do campo elétrico e f é a frequência da radiação.

O comprimento de onda representado pela letra λ é a distância entre 2 pontos de uma mesma fase em sucessivas ondas e pode ser medido em unidades de cm (centímetro).

A frequência, f, é o número de ondas na distância que a luz percorre em um segundo. Assim,

$$f = c / \lambda \qquad (2.2)$$

onde c é a velocidade da luz (3×10^{10} cm/s). A unidade de medida de frequência é dada por (cm/s) / (cm) = 1 / s. Esta unidade é também chamada de Hertz (Hz).

Para a espectroscopia vibracional é mais comum o uso do termo número de onda (N_o), definido por;

$$N_o = f / c \qquad (2.3)$$

A dimensão de número de onda é definida por (1 / s) / (cm / s) = 1 / cm ou cm^{-1}.

Se a molécula interage com um campo elétrico, uma transferência de energia do campo para a molécula pode ocorrer somente quando a condição de frequência de Bohr é satisfeita. Isto é,

$$\Delta E = hf = hcN_o \qquad (2.4)$$

Aqui ΔE é a diferença em energia entre dois estados quantizados, h é a constante de Planck (6.62 x 10^{-27} erg.s) e c é a velocidade da luz. Assim, N_o é diretamente proporcional à energia de transição.

Supondo que

$$\Delta E = E_2 - E_1 \qquad (2.5)$$

onde E_2 e E_1 são as energias de excitação e fundamental respectivamente. Então, as moléculas “absorvem” ΔE quando são excitadas de E_1 e E_2, e “emitem” ΔE quando reverte de E_2 para E_1.

Desta forma, a equação 2.5 pode ser escrita como,

$$\Delta E = E_2 - E_1 = hcN_o \qquad (2.6)$$

sendo h e c são constante conhecidas, ΔE pode ser expressa em termos de várias unidades de energias.

A magnitude de ΔE é diferente dependendo da origem da transição. Transições vibracionais para espectro Raman aparecem na região entre 10^2 a 10^4 cm^{-1} e originaria de vibrações de núcleos que representam a molécula.

Como será mostrado mais à frente, espectros Raman são imediatamente relacionados à transições eletrônicas. Assim, é importante conhecer a relação entre estados eletrônicos e vibracionais. Por outro lado, espectros vibracionais de pequenas moléculas no estado gasoso exibem estrutura rotacional fina. Portanto, também é importante conhecer a relação entre estados vibracionais e rotacionais.

Transições vibracionais podem ser observadas em infravermelho ou Raman.

Na espectroscopia Raman, a amostra é irradiada por um intenso feixe de laser na região visível (f_o), e a luz espalhada é usualmente observada na direção perpendicular ao feixe incidente. A luz espalhada consiste de 2 tipos: uma, a radiação espalhada é inalterada em número de onda e isto é conhecido como espalhamento Rayleigh. Esta corresponde à maior parte da radiação espalhada, é forte e tem a mesma frequência que o feixe incidente (f_o).

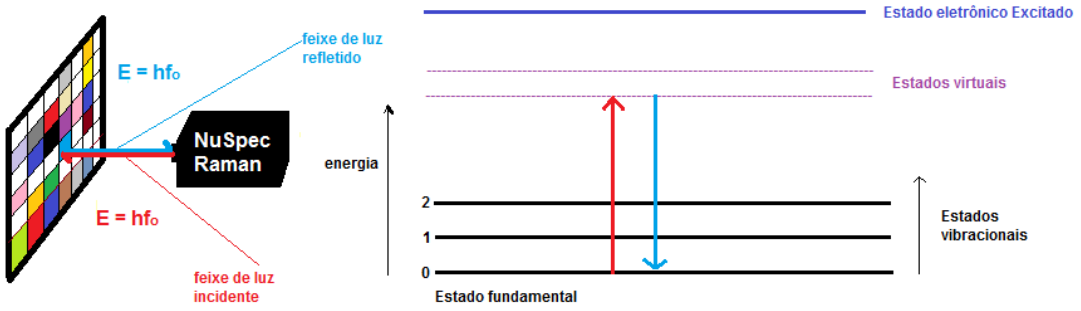


Figura 2 – Esquema representativo do espalhamento Rayleigh.

A outra forma de espalhamento de luz é chamada de espalhamento Raman Stokes e anti-Stokes. Pequena proporção da luz espalhada é levemente aumentada ou diminuída em número de ondas. É muito fraca, aproximadamente 10^{-5} do feixe incidente, e tem frequências $f_o \pm f_m$, onde f_m é a frequência vibracional da molécula. Quando se aumenta o número de onda, o processo é conhecido como espalhamento Raman Stokes ($f_o - f_m$), enquanto que o decréscimo no número de onda é associado com o espalhamento Raman anti-Stokes ($f_o + f_m$).

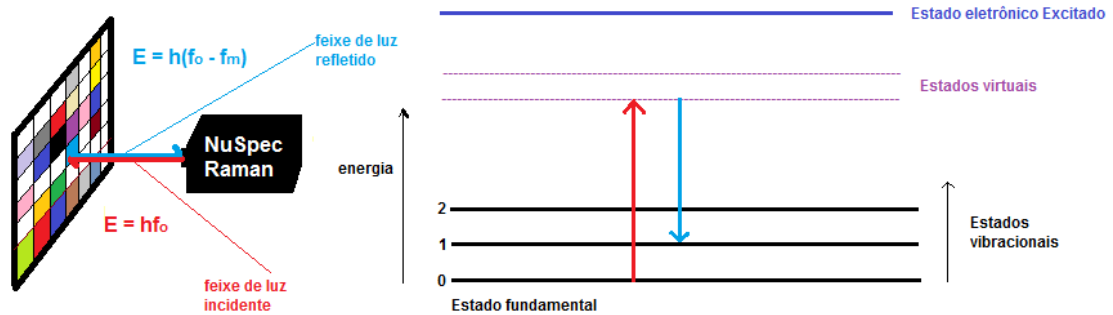


Figura 3 – Esquema representativo do espalhamento Stokes.

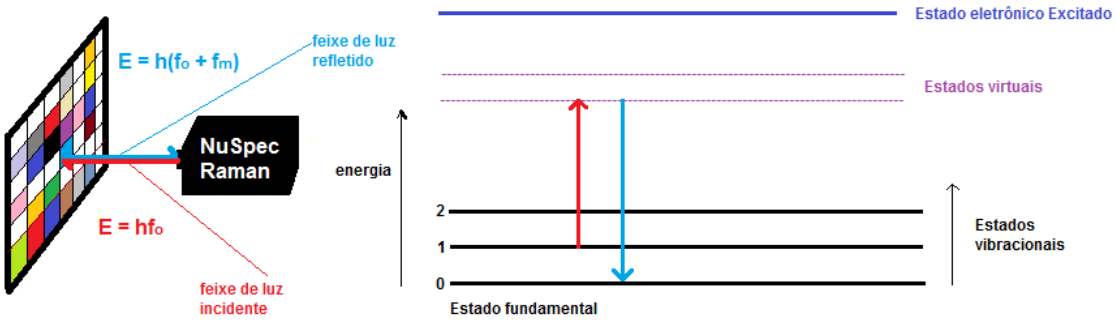


Figura 4 – Esquema representativo do espalhamento anti-Stokes.

Portanto, em espectroscopia Raman, mede-se a frequência vibracional (f_m) como uma mudança do feixe de frequência incidente (f_o). Espectros Raman são medidos na região do visível onde a excitação bem como as linhas Raman aparecem.

De acordo com a teoria clássica, espalhamento Raman pode ser explicado da seguinte forma: A intensidade do campo elétrico (E) da onda eletromagnética (feixe de laser) flutua com tempo (t).

$$E = E_0 \cos 2\pi f_0 t, \tag{2.7}$$

onde E_o é a amplitude vibracional e f_o é a frequência do laser. Se uma molécula diatômica é irradiada por esta luz, um momento de dipolo elétrico P é induzido:

$$P = \alpha E = \alpha E_0 \cos 2\pi f_0 t, \tag{2.8}$$

Aqui, α é uma constante de proporcionalidade e é chamada de polarizabilidade. Se a molécula esta vibrando com uma frequência f_m, o deslocamento nuclear q é escrito;

$$q = q_0 \cos 2\pi f_m t, \tag{2.9}$$

onde q_0 é a amplitude vibracional. Para uma amplitude de vibração pequena, α é uma função linear de q. Assim, pode-se escrever,

$$\alpha = \alpha_0 + (\partial\alpha / \partial q)_0 \, q_0 + \ldots \qquad (2.10)$$

aqui, α_o é a polarizabilidade na posição de equilíbrio, e $(\partial\alpha / \alpha q)_0$ é a taxa de troca de α com respeito a troca em q, avaliada na posição de equilíbrio.
Combinando 2.8 com 2.9 e 2.10, obtem-se;

$$P = \alpha E_0 \cos 2\pi f_0 t$$
$$P = \alpha_0 E_0 \cos 2\pi f_0 t + (\partial\alpha / \partial q)_0 \, q E_0 \cos 2\pi f_0 t$$
$$P = \alpha_0 E_0 \cos 2\pi f_0 t + (\partial\alpha / \partial q)_0 \, q_0 E_0 \cos 2\pi f_0 t \cos 2\pi f_m t$$
$$P = \alpha_0 E_0 \cos 2\pi f_0 t + \tfrac{1}{2} (\partial\alpha / \partial q)_0 \, q_0 E_0 [\cos \{2\pi (f_0 + f_m) t\} + \cos \{2\pi (f_0 - f_m) t\}]. \qquad (2.11)$$

De acordo com a teoria clássica, o primeiro termo representa um dipolo oscilante que irradia luz de frenquência f_o (espalhamento Rayeigh), enquanto o segundo termo corresponde ao espalhamento Raman de frequência $f_o + f_m$ (anti-Stokes) e $f_o - f_m$ (Stokes). Se $(\partial\alpha / \alpha q)_0$ é zero, a vibração não é Raman ativo. Para se ter Raman ativo, a taxa de troca de polarizabilidade (α) com a vibração não deve ser zero.

A figura 5 mostra um espectro da luz espalhada após interagir com o pigmento amarelo indiano que esta presente na tela 9 deste trabalho. A diferença entre a energia da luz incidente e da luz espalhada está indicada no eixo horizontal. A unidade utilizada para representar espectros Raman é o número de onda e é dada por cm^{-1}. A escala é diretamente proporcional à energia e a frequência (1 cm^{-1} corresponde a 1,24 x 10^{-4} eV). Verifica-se que no espectro gerado está presente os três espalhamento descritos acima e para o espalhamento anti-Stokes a intensidade é menos intenso comparado com o espalhamento Stokes. Na região Rayleigh o espectrômetro efetua um corte no espectro e posteriormente fornece apenas a região de maior interesse que é a região Stokes. A posição de corte corresponde ao comprimento de onda de excitação do laser, neste caso, em 785 nm.

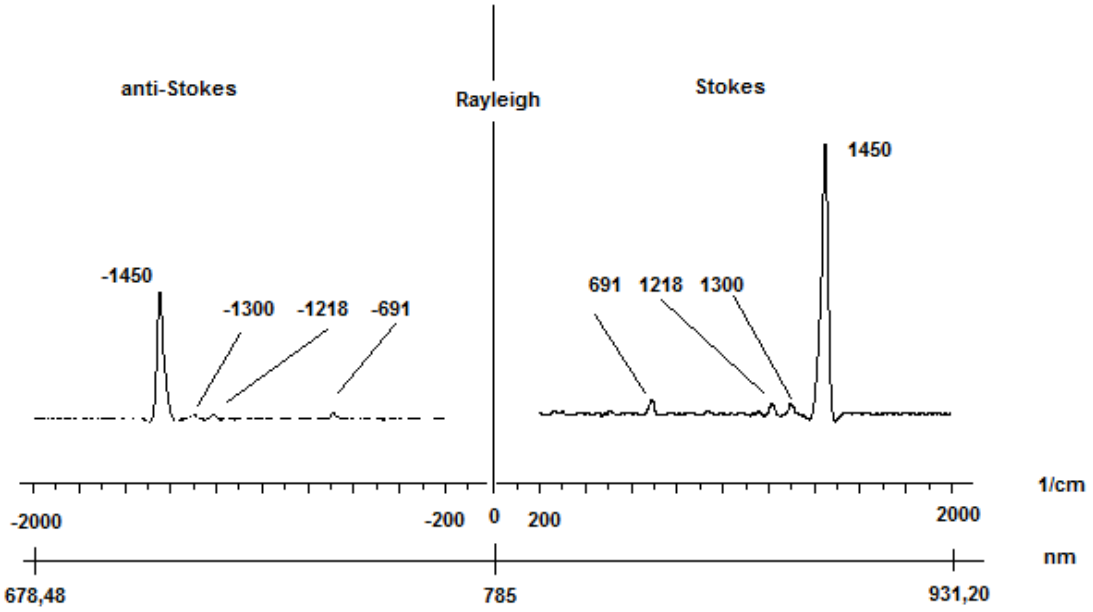


Figura 5 – Espectro Raman do pigmento Amarelo Indiano presente na tela 9 com excitação do laser centrada em 785 nm.

Espalhamento Raman Ressonante (RR) ocorre quando a linha de excitação é escolhida de modo que a energia intercepta os diversos estado eletrônico excitado. No estado líquidos e sólido, níveis de vibração são ampliados para produzir um contínuo. No estado gasoso, existe um nível contínuo acima de uma série de níveis discretos. Excitação desses níveis contínuos produz espectros RR que mostram um aumento extremamente forte de bandas Raman originárias nesta transição eletrônica particular. Ressonância de Fluorescência (RF) ocorre quando a molécula é excitada para um nível discreto de estados eletrônicos excitados[26]. Espectros de fluorescência são observados quando a molécula do estado excitado decai para um nível vibracional menor via transições radionizantes e então emitem radiação. O tempo de vida de estado excitado em RR é muito curto (~10^{-14} s), enquanto aqueles em RF e fluorescência são muito longos (~10^{-8} a 10^{-5} s).

2.1 Regras de seleção para espectros Raman

A regra de seleção deve ser aplicada para cada vibração normal para determinar se a vibração é ativa nos espectros Raman. De acordo com a mecânica quântica uma vibração é um Raman ativo se a polarizabilidade é trocada durante a

vibração [26].

Quando uma molécula esta sujeita a receber um feixe de laser, um campo elétrico está interagindo com a mesma, ocasionando distorções desde que núcleos carregados positivamente sejam atraidos para o polo negativo, e elétrons para o polo positivo (Fig. 6). Essa separação de cargas produz um momento de dipolo induzido (P) dado por:

$$P = \alpha E \tag{2.12}$$

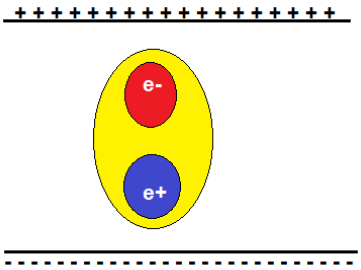


Figura 6 – Polarização de uma molécula diatômica em um campo elétrico.

Sendo P e E vetores consistindo de três componentes nas direções (x, y e z), a equação 2.12 deve ser escrita como;

$$\begin{aligned} P_x &= \alpha_{xx}E_x + \alpha_{xy}E_y + \alpha_{xz}E_z, \\ P_y &= \alpha_{yx}E_x + \alpha_{yy}E_y + \alpha_{yz}E_z, \\ P_z &= \alpha_{zx}E_x + \alpha_{zy}E_y + \alpha_{zz}E_z \end{aligned} \tag{2.13}$$

Em forma de matriz isto pode ser escrito como

$$\begin{vmatrix} P_x \\ P_y \\ P_z \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} \alpha_{xx} & \alpha_{xy} & \alpha_{xz} \\ \alpha_{yx} & \alpha_{yy} & \alpha_{yz} \\ \alpha_{zx} & \alpha_{zy} & \alpha_{zz} \end{vmatrix} . \begin{vmatrix} E_x \\ E_y \\ E_z \end{vmatrix}$$

(2.14)

A primeira matriz do lado direito é chamada de *tensor de polarizabilidade*.

Em espalhamento Raman normal, este tensor é simétrico:

$$\alpha_{xy} = \alpha_{yx,}\ \alpha_{xz} = \alpha_{zx} \text{ e } \alpha_{yz} = \alpha_{zy} \qquad (2.15)$$

Se um deses componentes do tensor de polarizabilidade é alterado durante a vibração, de acordo com a mecânica quântica, a vibração é dita ser Raman ativo.

Uma molécula linear tal como $CO_{2,}$ possui sua núven de elétrons em forma ovulada com seção transversal circular. Nas moléculas, os elétrons são mais polarizados, ou seja, possuem polarizabilidade alta ao londo da ligação química do que na direção perpendicular a ela. Se plotar α_i (α na direção i) do centro de gravidade em todas as direções, uma superfície trideminensional aparecerá. Convencionalmente, plota-se $1 / \sqrt{\alpha_i}$ ao invés de α_i sozinho e chama-se o resultado do corpo tridimensional de polarizabilidade elipsoide. A figura 7 mostra a mudança de um certo elipsoide durante a vibração normal.

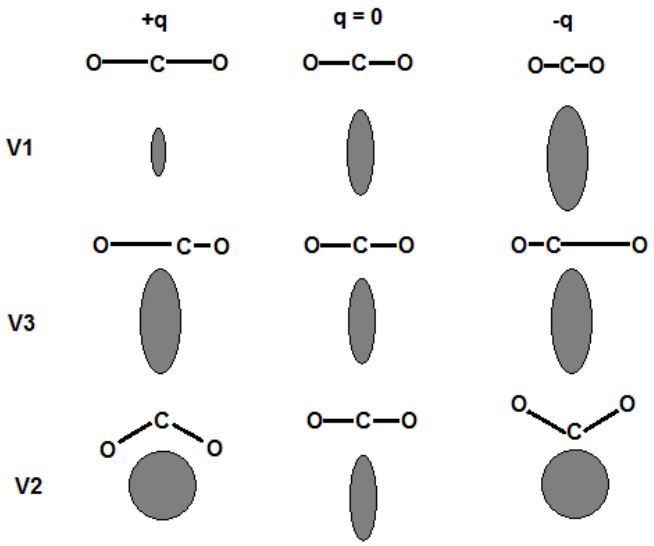


Figura 7 – Mudanças em polarizabilidade elipsoide durante vibração da molécula do CO_2 (fonte: referência [26]).

Em termos da polarizabilidade elipsoide, a vibração será Raman ativa se o tamanho, forma ou orientação muda durante a vibração normal. Na vibração v_1, o tamanho da elipsoide é mudada; os elementos diagonais (α_{xx}, α_{yy} e α_{zz}) são alteradas durante a vibração v_3, a elipsoide nos dois deslocamentos extremos (+q e

–q) são exatamente a mesma neste caso. Logo, esta vibração não é Raman ativo se considerar um deslocamento pequeno. A diferença entre o v_1 e v_3 é mostrado na Figura 8.

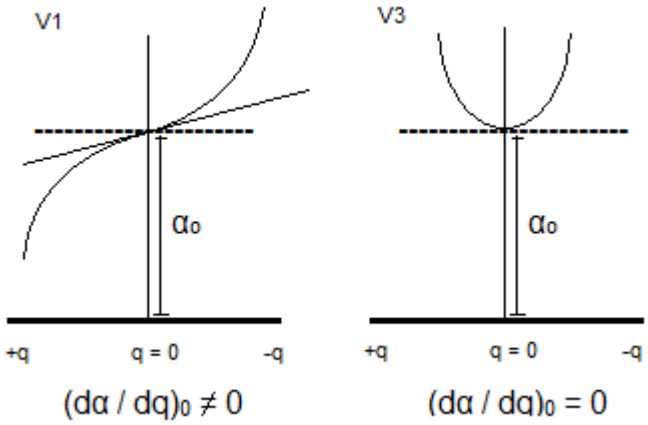


Figura 8 – Diferença entre a vibração v_1 e v_3 na molécula de CO_2 (fonte: referência [26]).

A atividade Raman é determinada por $(d\alpha / dq)_0$ (declive perto da posição de equilíbrio). Durante a vibração v_2, a forma da elipsoide é como uma esfera nas duas configurações extremas. No entanto, o tamanho e a forma da elipsoide são exatamente a mesma em +q e –q. Assim, esta não é Raman ativo pela mesma razão de v_3. Como estes exemplos mostram, não é necessário descobrir o tamanho exato, forma ou orientação da elipsoide para determinar atividade Raman.

A figura 9 ilustra a troca na polarizabilidade elipsoide durante a vibração normal da molécula de H_2O.

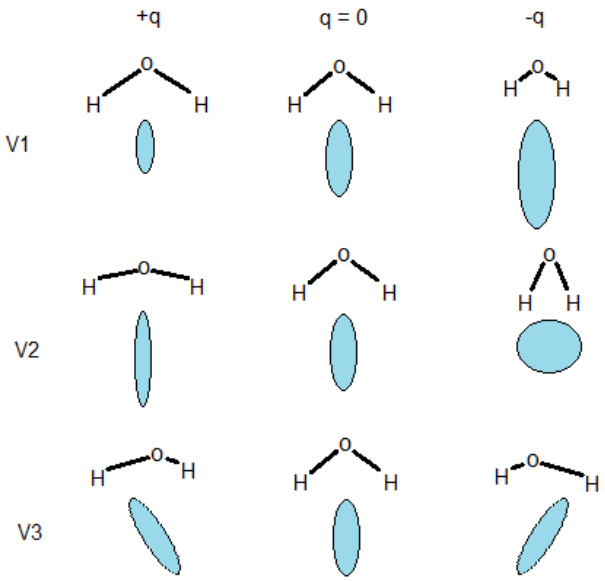


Figura 9 – Alterações na polarizabilidade elipsoide durante a vibração normal da molécula de H_2O (fonte: referência [26]).

A vibração v_1 é Raman ativo, assim como a vibração v_2 também é Raman ativo por causa do formato diferente do elipsoide em +q e –q. Em termos do tensor de polarizabilidade, $\alpha_{xx,}$ $\alpha_{yy\ e}$ α_{zz}, são todos mudados com diferentes taxas. Finalmente, a vibração v_3 é Raman ativo por causa da orientação da elipsoide que é alterada durante a vibração. Esta atividade ocorre por que o elemento diagonal (α_{yz} neste caso) é alterado.

3 REVISÃO DA LITERATURA

Peter Vandenabeele e colaboradores no artigo *In situ analysis of medieval wall painting: a challenge for mobile Raman Spectroscopy* [2], realizaram medidas Raman *in situ* na capela de Ponthoz- Bélgica, utilizando para isto um aparelho microscópico de imagem Raman portátil nomeado como Marta, o laser utilizado neste aparelho possui comprimento de onda centrado em 785 nm com potência de saída de até 300 mW e alcance espectral para transições Raman de 100 a 2500 cm^{-1}. Nesse trabalho foram relatados os resultados obtidos, como a identificação dos pigmentos e as técnicas utilizadas pelos pintores da época e as dificuldades encontradas como a de explorar as possibilidades da espectroscopia Raman portátil e acessórios de posicionamento quando operados sob condições não laboratoriais durante a realização das medidas. Concluíram que apesar de alguns problemas práticos, a espectroscopia Raman portátil pode fornecer informações valiosas sobre a composição e técnica aplicada em obras de arte. A identificação dos diferentes pigmentos e no estudo microscópico das diferentes camadas de pinturas da parede revelou informações valiosas, que serão de ajuda durante o tratamento de conservação futura. Por fim, Peter Vandenabeele e colaboradores afirmaram que o uso da espectroscopia Raman não destrutiva na análise de pinturas medievais em paredes tem provado ser muito valiosa.

Robin J. H. Clark no artigo *pigment identification on medieval manuscripts by Raman microscopy* [27], pigmentos inorgânicos utilizados para ilustrar manuscritos medievais foram identificados utilizando um microscópio *Olympus B-H2* acoplado a um triplo espectrômetro *Dilor X-Y* e um detector CCD. A potência máxima do laser foi de 5 mW afim de reduzir ao máximo a possibilidade de degradação na amostra. Para Robin J. H. Clark a análise de pigmentos tem o propósito de: 1) “caracterização” tentando definir qual pigmento foi utilizado pelo artista, se a formação do pigmento foi em decorrência de uma misturas de pigmentos ou um único pigmento e se o efeito final foi alcançado através da construção de camadas de tintas, cada camada diferindo em composição de pigmentos ou diferindo em tamanho de partícula. 2) “restauração” onde a preocupação é com a reparação das áreas danificadas e assim, com que satisfaça aos pigmentos originais e também com dúvida sobre se houve ou não alteração de cor com o tempo. 3) “conservação”

onde deve-se desenvolver técnicas para a finalidade e preservação de uma obra de arte e com os efeitos do calor, luz gases poluentes no trabalho. 4) por fim a "autenticação e datação" onde o interesse é se o pigmento identificado pode estabelecer um determinado período que a pintura foi feita devido ao conhecido histórico da fabricação do pigmento. Robin J. H. Clark conclui seu trabalho dizendo que a microscopia Raman pode ser usada para realizar identificação em manuscritos de uma ampla gama de pigmentos, sem a necessidade da destruição da amostra. É, portanto, uma valiosa adição às técnicas existentes utilizadas para este fim, e sem dúvida é a melhor. Além disso, uma proporção muito elevada de pigmentos sobre manuscritos, mesmo em quantidades de picograma, pode ser identificada por microscopia Raman. A principal dificuldade surge a partir de certos pigmentos orgânicos que fluorescem devido aos seus ligantes, são fotossensíveis, ou falham para produzir um espectro de Raman, devido ao seu tamanho de partícula extremamente baixo e/ou grau de diluição. Deste modo a técnica tornou-se muito importante para contribuir com a preservação do nosso patrimônio cultural. É igualmente aplicável para estudo de uma grande variedade de outros artefatos coloridos.

Peter Vandenabeele e Luc Moens no artigo *Some ideas on the definition of Raman Spectroscopic detection limits for the analysis of art and archaeological objects* [28], aponta algumas peculiaridades na definição de limites de detecção da espectroscopia Raman. Para Peter e Moens não é interessante somente estabelecer um caminho para determinar o limite de detecção de um produto, mas é também igualmente importante definir o limite de identificação de um produto. Neste contexto, diferentes aspectos, tal como a intensidade relativa da banda Raman e o critério Rayleigh para bandas Raman coincidentes, são incluídas na discussão. Peter e Moens explicaram que o limite de detecção, e também, implicitamente, o limite de identificação estão em função de três grupos de variáveis, à amostra, o conjunto experimental e o algoritmo para determinar o limite de detecção do espectro. Foi apontado que o limite de detecção de uma banda Raman é igual a duas ou três vezes o ruído do espectro, onde o critério $3 \times \sqrt{(I_{tot)}}$ é mais seguro.

Peter Vandenabeele e colaboradores no artigo *Analysis with micro Raman Spectroscopy of natural organic binding media and varnishes used in art* [4], analisaram diferentes tipos de protaináceous (albumina, caseína, gelatina, *isinglass*,

cola de peixe), polissacárideos (amido, goma arábica, *tragacanth*, goma de cereja), ácido graxo (cera de abelha, óleo de linhaça, óleo de semente de papoila, óleo de noz, óleo de girassol) e meios resinosos (shellac, dammar, colofónia, sandarac, copal, elemi, terebintina de Veneza, terebintina de strasbourg, âmbar, aroeira, sangue de dragão, gamboge) em ilustrações de manuscritos medievais com um espectrômetro Renishaw System 1000, usando um laser de diodo com comprimento de onda de 780 nm, lentes objetivas de 5x, 20x, 50x e 80x permitindo uma resolução espacial abaixo de 1μm. Os espectros Raman obtidos foram na região de 200 a 1800 cm^{-1}. Como um exemplo da identificação do pigmento e um ligante, foi realizado em uma amostra de uma ilustração de um Livro de Horas do século 15. Este artigo é classificado neste trabalho como um dos principais bancos de dados de ligantes orgânicos naturais e vernizes disponíveis na literatura.

Nandim C. Scherrer e colaboradores no artigo *Synthetic organic pigments of the 20th and 21st century relevant to artist's paints: Raman Spectra reference collection* [29], caracterizaram 125 pigmentos de particular relevância aos pintores de artes. A seleção de referência foi baseada na viabilidade histórica e atual uso em dezesseis acrílicos, alquídico e pinturas de artistas a base de óleo e pigmentos coloridos (amarelo, vermelho, laranja, azul, violeta, verde e marron). Os espectros Raman foram todos obtidos utilizando os espectrômetros Renishaw InVia dispersive Raman equipado com um microscópio Leica DM e três fontes de laser: 785 nm (tipo diodo), Renishaw HP NIR785 (300mW); 633 nm (tipo gás), Renishaw HeNe 633 (17 mW); 514 nm (tipo gás), Spectra Physics Ar ion Laser (24 mW). O alcance espectral de todos os espectros Raman obtidos foram na região de 100 a 3200 cm^{-1} com resolução menor que 2 cm^{-1}.

Howell G. M. Edwards e Timothy J. Benoy no artigo *The de Brécy Madonna and Child Tondo painting: a Raman Spectroscopic Analysis* [12], espectros Raman foram obtidos da pintura. Apesar da previsão de somente um pequeno número de amostras microscópica, espectros definitivos foram obtidos de pigmentos minerais. Espectros Raman foram obtidos usando espectrômetro Renishaw InVia confocal microscópio Raman operando usando um laser com 785 nm de excitação com potência de 0,3 mW com lentes objetivas de 20x e 50x gerando uma visualização espectral de aproximadamente 5 a 10 μm. A resolução espectral para este espectrômetro é de 2 cm^{-1} . As bandas Raman foram comparadas com espectros padrões em uma base de dados sugerida nas referências.

Robin J. H. Clark e Sigrid Mirabaud no artigo *Identification of the pigments on a sixteenth century Persian book of poetry by Raman microscopy*[11], estudaram por microscopia Raman um livro de poesia persa a fim de explorar a paleta utilizada neste tempo na Persia. Na paleta foi encontrado lazurita, índigo, vermelho de chumbo, vermilion (sulfeto de mercúrio ou vermelhão), hematita, preto de carbono, orpimento, branco de chumbo e ouro. Com a identificação de índigo na paleta, concluíram que a paleta diferia das demais paletas utilizadas em livros de poesias contemporâneos. Para realização das medidas utilizaram um espectrômetro da marca Renishaw System 1000 com 632,8 e 514,5 nm de excitação obtidos de lasers de hélio e argônio respectivamente, possui microscópio acoplado ao espectrômetro com lente objetiva de 50x com m. Utilizaram potência baixa do laser (5 mW) sendo nas amostras utilizadas 0,05-0,5 mW. A resolução do espectrômetro foi calibrada em 1 cm^{-1}.

Franziska Schulte e colaboradores, no artigo *Raman Spectroscopy of organic syntetic pigments using in work art of century* [30], identificaram por espectroscopia Raman mais de 20 pigmentos orgânicos sintéticos presentes em pinturas e outros trabalhos em artes do século 20, utilizaram diferentes comprimento de onda de excitação (457.9, 476.5, 487.9, 514.5, 632.8 e 1064 nm). Espectros Raman foram obtidos com um espectrômetro Dilor XY Laser Raman triple 800-mm equipado com um CCD resfriado a nitrogênio e um microscópio BH2-Olympus. Para excitação utilizaram um laser de argônio-ion ILA 120-a com o comprimento de onda 458, 476, 488, 514.5 nm e um laser de hélio-neônio com comprimento de onda de excitação de 633 nm. A potência na superfície da amostra foi mantida entre 0.01 e 2 kW mm^{-2}. Os espectros foram adquiridos no intervalo de 50 a 1900 cm^{-1}, usando tempo de integração de 1 a 600. Os espectros Raman dos modernos trabalhos de artes foram obtidos com o espectrômetro LabRam-HR Raman-microscópio equipado com CCD resfriado a nitrogênio. As fontes de excitação foram Laser de diodo Nd (785 nm), laser YAG (532 nm) e laser de hélio-neônio (633 nm). Foram usados lentes objetiva de 50x, aplicando potência variando de 5 a 20 mW. O sinal Raman foi adquirido no intervalo espectral de 180 a 1900 cm^{-1} usando tempo de integração de 1 a 8 segundos.

Françoise Froment, no artigo *Raman Identification of natural red to yellow pigments: ochre and iron-containing ores* [31], caracterizaram aproximadamente 50 pigmentos da coleção Okhra Matheériauthèqué de diferentes origens: violeta,

vermelho, laranja, damasco, amarelo ocre, terras da França, Itália, Alemanha, Suécia, Chipre e Índia. A comparação foi feita com pigmentos japoneses Bengara. Pó de pigmentos foi colocado em uma placa de vidro e analisados com dois espectrômetros: um multicanal, filtros de encaixe, espectrógrafo de alta sensibilidade *Infinity* equipado com um detector CCD e um espectrógrafo de alta resolução XY (Dilor) equipado com um monocromador de filtro duplo e um detector CCD, usando 532 e 633 nm (*Infinity*, laser de He – Ne) ou 514,5 e 647,1 nm (XY, laser de Ar^+ - Kr^+) linhas de excitação, respectivamente. A potência utilizada foi de 0,1 mW ou menos. O *Infinity* contém tempo de integração de 50-2000 s, e em casos excepcionais 1h.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Amostras

Nesse trabalho foram utilizadas 8 telas / cartões, 1 quadro e uma obra de arte contendo diversos tipos de pigmentos. Entre os tipos de pigmentos analisados estão: óleo, *ecoline*, guache, pó xadrez e pastel. Todos os pigmentos utilizados pelas restauradoras para confeccionar as telas utilizadas neste trabalho são do tipo comercial.

As figuras 10 a 19 mostram fotos destas amostras e as tabelas de 1 a 3 mostram a nomeação de cada pigmentos.

A figura 10 mostra a tela 1 contendo 32 pigmentos a base de óleo e a tabela 1 é composta pela descrição dos nomes dos presentes na mesma.

Vale ressaltar que em todas as telas uma base de preparação foi utilizada nas telas. Após a secagem foram pintados os pigmentos presentes nas mesmas pelas restauradoras.

Figura 10 – Tela 1 contendo 32 pigmentos

Tabela 1 – Identificação dos pigmentos da tela 1.

01 – branco de titânio	**17 – verde esmeralda**
02 – tela sem pigmento	**18 – óxido de cromo**
03 – branco de zinco	**19 – terra vert**
04 – preto de marfim	**20 – amarelo de nápoles**
05 – terra de sombra queimada	**21 – azul da prússia**
06 – terra de sombra natural	**22 – carmim holandês**
07 – terra de siena natural	**23 – vermelhão holandês**
08 – amarelo ocre	**24 – preto de carvão**
09 – amarelo de Nápoles	**25 – mars black**
10 – vermelho de marte	**26 – branco de chumbo**
11 – azul ultramarino	**27 – cola de coelho**
12 – azul de cobalto	**28 – damar 10%**
13 – vermelho de cádmio	**29 – paraloide b72**
14 – vermilion	**30 – b67 7,5%**
15 – amarelo de cádmio profundo	**31 - gamvar**
16 – amarelo de cádmio claro	**32 - damar**

A figura 11 mostra a tela 2 contendo 4 pigmentos brancos a base de óleo. Na própria tela, a identificação de cada pigmento esta exposta.

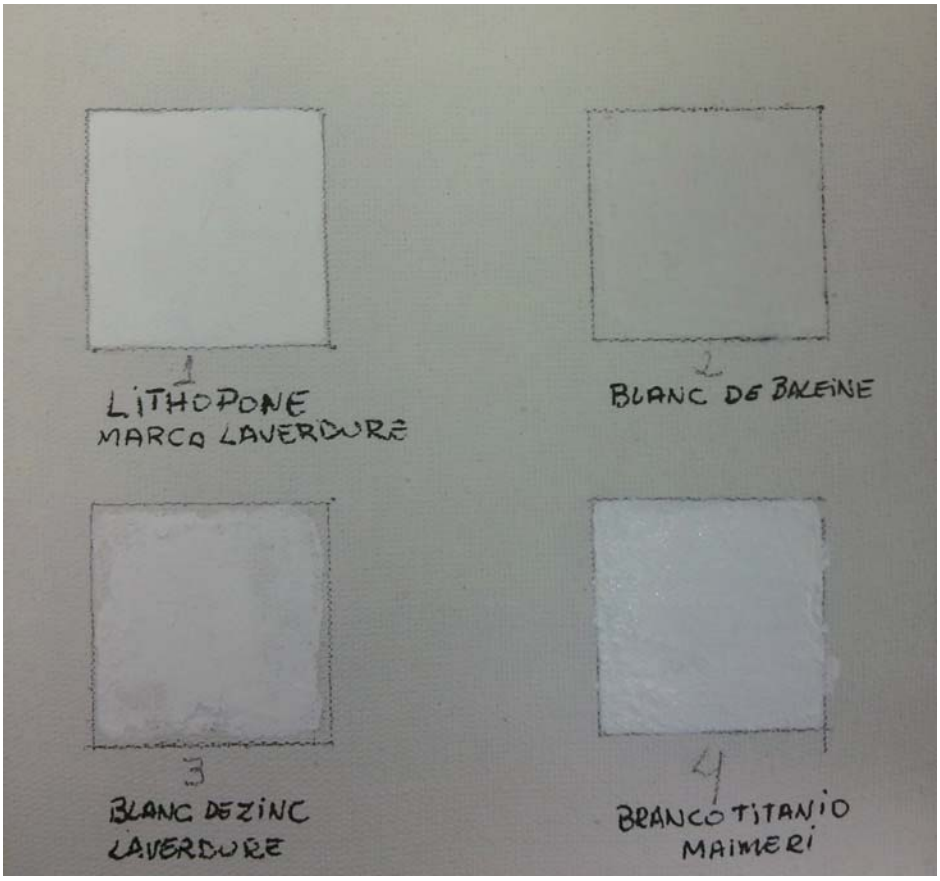


Figura 11 – Tela 2 contendo 4 tipos de pigmentos brancos.

A figura 12 mostra a tela 3 contendo 60 pigmento a base de óleo e a tabela 3 a descrição destes.

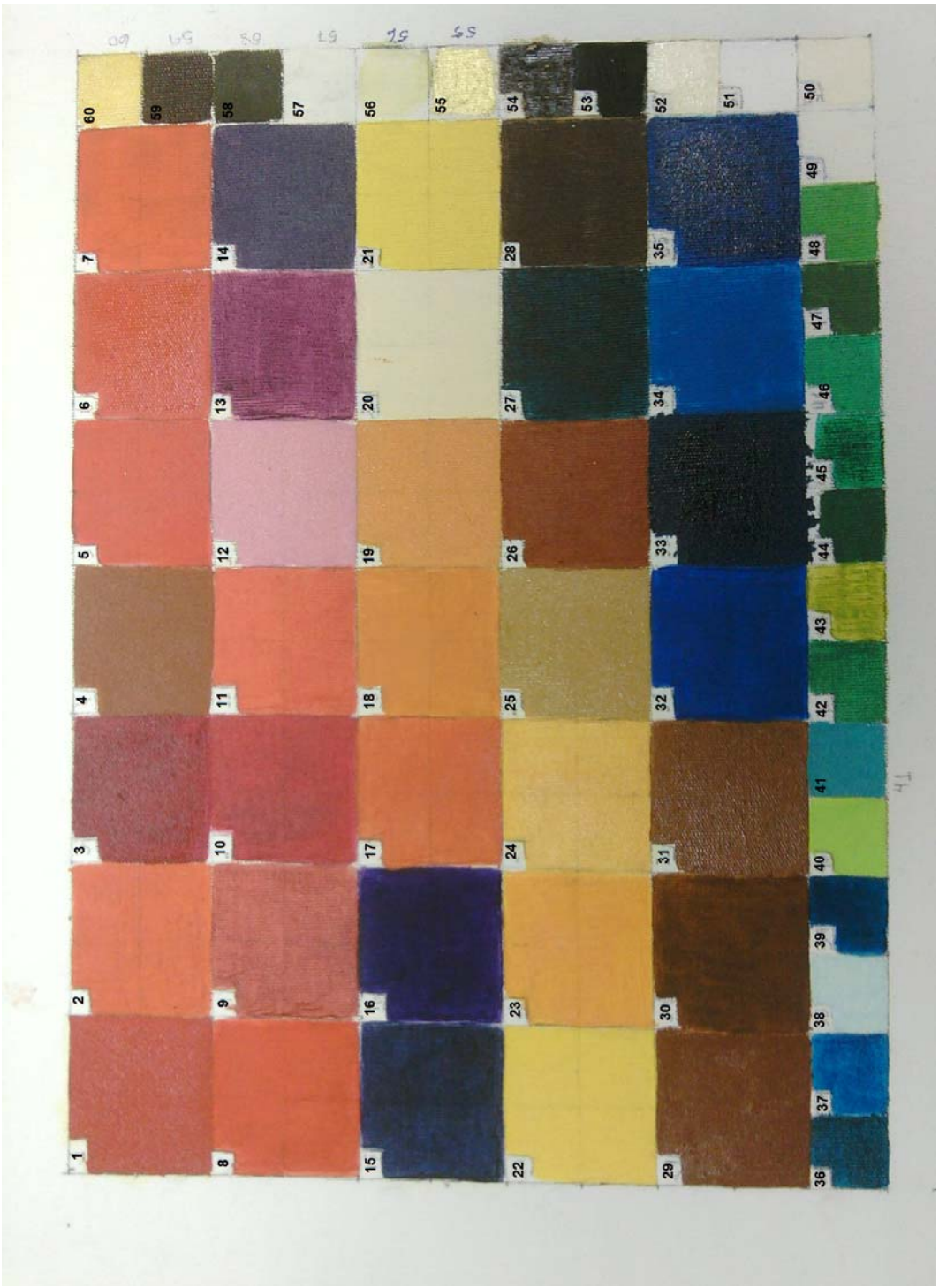


Figura 12 – Tela 3 contendo 60 pigmentos

Tabela 2 – Identificação dos pigmentos da tela 3.

01 – vermelho de cádmio médio	**31 – rosso de venezia**
02 – vermelho de cádmio claro	**32 – azul de cobalto**
03 – laca de garança escuro	**33 – azul da prússia**
04 – vermelho veneza	**34 – azul cerúleo**
05 – vermelho francês	**35 – ultramar escuro**
06 – scarlet lake	**36 – azul de cobalto escuro**
07 – vermelho de cádmio azulado	**37 – ftalocianina azul**
08 – laca de garança	**38 – azul light**
09 – reose madder	**39 – azul touareg**
10 – permanent rose	**40 – verde cinabre**
11 – laca rosa dourada	**41 – verde veronese**
12 – rosa quinocridone	**42 – verde inglês médio**
13 - magenta	**43 – verde ouro**
14 - violeta	**44 – verde inglês escuro**
15 - violeta de cobalto	**45 – verde esmeralda**
16 – roxo dioxazine	**46 – verde veronese**
17 – alaranjado de cromo	**47 – óxido de cromo**
18 – alaranjado	**48 – verde permanente light**
19 – alaranjado de cádmio	**49 – óxido de zinco**
20 – amarelo de nápoles rosado	**50 – branco de zinco**
21 – amarelo de cromo médio	**51 – branco de titânio**
22 – amarelo de cromo escuro	**52 – branco de chumbo + óxido de zinco + carbonato básico de chumbo**
23 – amarelo de cádmio profundo	**53 – charbon de pécher**
24 – amarelo saara	**54 - betume**
25 – amarelo ocre	**55 - ? sem identificação**
26 – vermelho ocre	**56 - ?**
27 – sombra natural	**57 - ?**
28 – brum van dic	**58 - ?**
29 – ocre rouge	**59 - ?**
30 – burned siena	**60 - ?**

A figura 13 mostra o papel cartão 4 contendo 12 pigmentos a base de guache. Sendo 2 tipos de pigmentos vermelhos (1 e 4), 2 pigmentos amarelos (3 e 8), 2 pretos (6 e 12), 2 azuis (7 e 10), 2 marrons (2 e 11), 1 pigmento verde (5) e 1 branco (9).

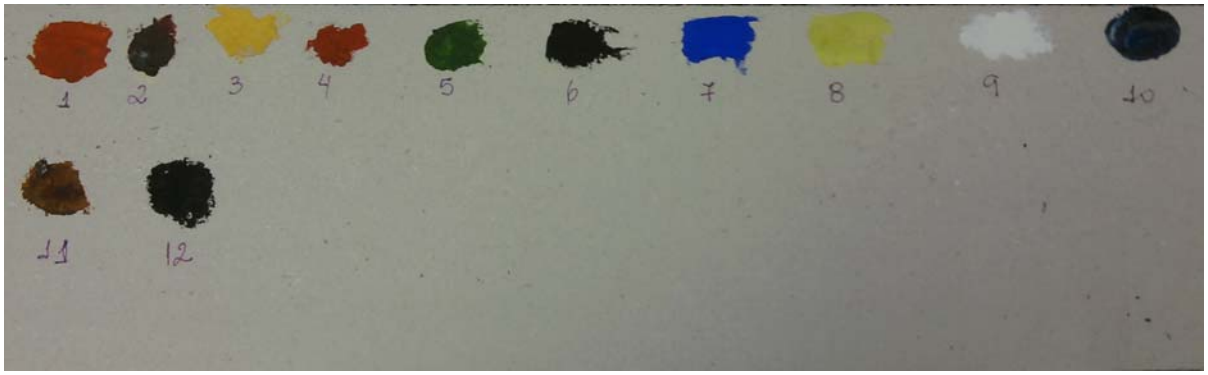


Figura 13 – Papel cartão 4 contendo 12 pigmentos.

A figura 14 mostra o papel cartão 5 contendo 5 tipos de pigmentos da linha *ecoline*, sendo 2 tipos de pigmentos vermelhos (um a esquerda da figura na parte superior e inferior e outra a direta na parte superior e inferior (5)), 1 pigmento verde, 1 preto (5) e 1 azul (6). Um fixador para tintas a base de água da marca tatens – protectine spray 680 foi passado em cima do pigmento vermelho e verde (parte superior a direta da figura, pigmentos vermelho e verde).

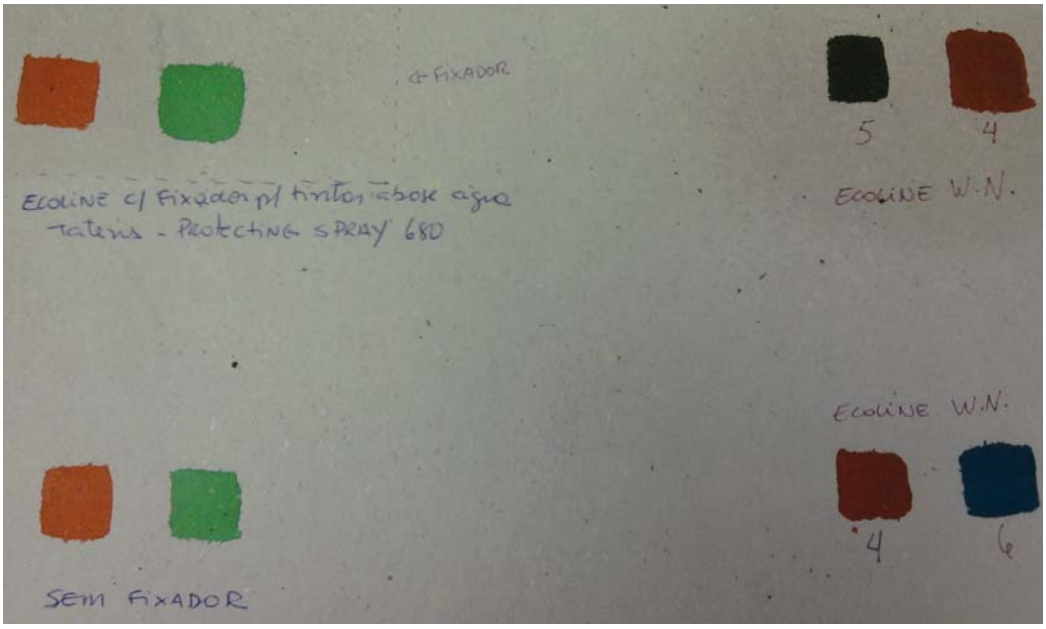


Figura 14 – Papel cartão 5 contendo 8 pigmentos.

A figura 15 mostra o papel cartão 6 contendo 26 pigmentos da linha *ecoline*. Dois pigmentos não foram numerados pela restauradora que confeccionou a tela (um entre os pigmentos 16 e 17, nomeado neste trabalho como sendo 16.1 cinza e outra entre 17 e 18, nomeado como sendo 17.1 laranja claro).

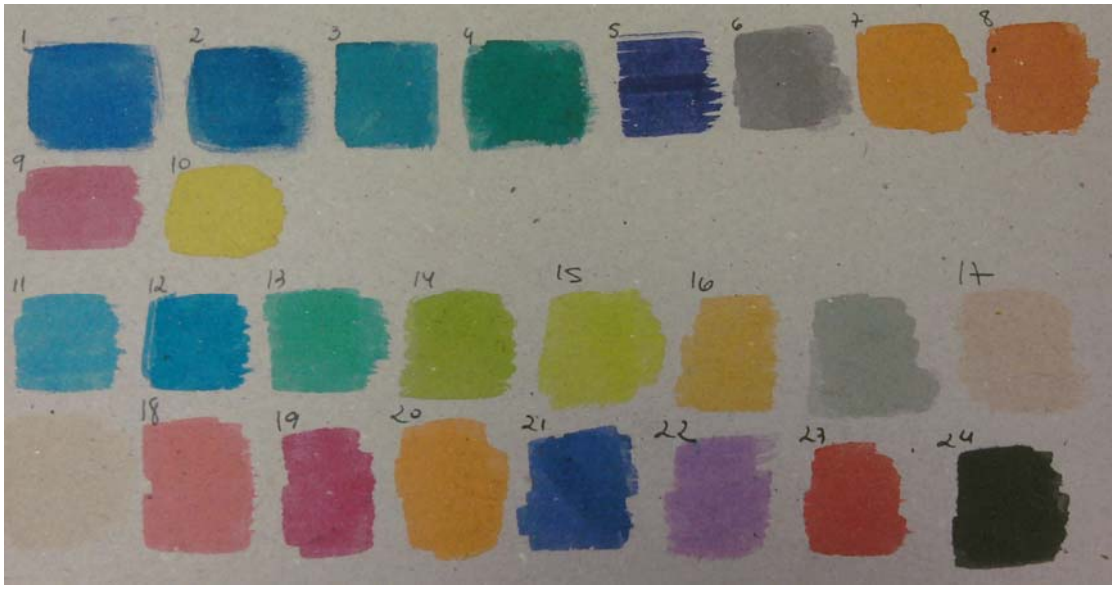


Figura 15 – Papel cartão 6 contendo 24 pigmentos.

Tabela 3 – Identificação dos pigmentos do papel cartão 6.

01 – azul profundo	**14 - olive**
02 – azul da prússia	**15 – char treuse**
03 – azul turquesa	**16 – golden brown**
04 – verde profundo	**16.1 – cinza**
05 – violeta ultramarino	**17 - laranja**
06 – warm rey	**17.1 – laranja claro**
07 – laranja profundo	**18 - persimmon**
08 - vermilion	**19 - crimson**
09 - carmine	**20 - tangerina**
10 – char treuse	**21 – azul hyancinth**
11 – process cyan	**22 - violeta**
12 – azul turquesa	**23 - scarlet**
13 – verde selva	**24 – nankin acrilex**

A figura 16 mostra o papel cartão 7 contendo 4 pigmentos de pó xadrez. Sendo um pigmento azul, um marron avermelhado, um marron e um preto.

Figura 16 – Papel cartão 7 contendo 4 pigmento de pó xadrez.

A figura 17 mostra o papel cartão 8 contendo 5 pigmentos do tipo pastel. Sendo um pigmento um pigmento preto, um marron, um vermelho, um amarelo e um azul. Assim como a tela 7, a tela 8 foi preparada por uma restauradora do Museu Paulista da cidade de São Paulo.

Figura 17 – Papel cartão 8 contendo 5 pigmento do tipo pastel.

A figura 18 mostra o quadro (tela 9) contendo 79 pigmentos. Destes 79, 7 pigmentos não foram medidos, por serem pigmentos metálicos (de 38 a 44). Os pigmentos numerados de 1 a 37 são resinas, vernizes ou aglutinantes. Em quatro pontos desta imagem geométrica pintada com os pigmentos presentes nas bordas deste quadro, onde possuem sobreposição de pigmentos, foram escolhidos para realizar medidas Raman a fim de tentar decompor os pigmentos presentes na sobreposição. Tais pontos são apontados por setas verdes no quadro.

Figura 18 – Quadro (tela 9) contendo 79 pigmentos.

Tabela 4 – Identificação dos pigmentos da tela 9.

01- cola de coelho	**27- goma arábica**	**53- azul cerúleo**
02- cola de ossos	**28- resina copal**	**54- azul esver. ftalocianina**
03- goma arábica	**29- resina mastique**	**55- azul ultramarino francês**
04- cera microcristalina	**30- pva**	**56- violeta ultramarino**
05- cera de abelha	**31- pva**	**57- laca violeta**
06- cera de carnaúba	**32- primal**	**58- laca magenta**
07- resina copal	**33- beva 371**	**59- violeta de manganês**
08- resina mastique	**34- óleo**	**60- vermelho de cádmio médio**
09- goma laca	**35- goma laca**	**61- vermelho inglês**
10- pva	**36- extrato nogueira**	**62- vermelho de ferro**
11- metacrilato	**37- betume**	**63- vermelhão/vermelho claro**
12- resina acrílica	**38- x**	**64- vermelho cinábrio**
13- ac. vinilico de avalcite	**39- x**	**65- cinabrese**
14- poliamida	**40- x**	**66- óxido de cromo verde**
15- resina damar	**41- x**	**67- verdegris**
16- caseína	**42- folha de puro 23 Ki**	**68- verde ultramar**
17- clara de ovo	**43- folha de prata**	**69- verde esmeralda**
18- gema de ovo	**44- folha de ouro 2,5 Ki**	**70- verde cinábrio**
19- óleo de linhaça	**45- branco de titânio**	**71- terre vert**
20- betume	**46- branco de zinco**	**72- terra de siena natural**
21- extrato de nogueira	**47- branco de prata**	**73- morellone**
22- gesso	**48- amarelo de zinco**	**74- terra sombra**
23- bolo de armênia	**49- amarelo de Cd médio**	**75- terra de siena natural**
24- resina colofonia	**50- amarelo indiano**	**76- terra de cassel**
25- cola de coelho	**51- amarelo de Nápoles**	**77- terra negra romana**
26- cola de ossos	**52- azul de Cobalto**	**78- preto de marfim**
		79- bianco dargento

A figura 19 mostra a pintura “A subida do foguete” do artista brasileiro Claudio Tozzi, posicionada em um suporte para pintar.

Figura 19 – Imagem da obra “A subida do foguete” do artista Claudio Tozzi posicionada para realização das medidas no MAC sem a moldura.

4.2 Espectrômetro utilizado para realizações das medidas

Para este trabalho foi utilizado o espectrômetro portátil Inspector Raman da marca DeltaNu, contendo Laser com comprimento de onda de 785 nm e potência máxima de 120 mW, com resolução de 8 cm^{-1} e alcance espectral entre 200 a 2000 cm^{-1}. A figura 20 mostra o espectrômetro utilizado neste trabalho.

Figura 20 – Espectrômetro portátil Inspector Raman da marca DeltaNu.

4.3 Medidas

As medidas das telas 1 a 6, e o quadro foram realizadas no Laboratório de Física Nuclear Aplicada (LFNA) localizado no Departamento de Física da Universidade Estadual de Londrina. As medidas das telas 7 e 8 foram realizadas no Museu Paulista na cidade de São Paulo. As medidas na obra de Tozzi foram realizadas no Museu de Arte Contemporânea também na cidade de São Paulo.

Para as telas de 1 a 6 foram medidos 5 pontos. A figura 21 mostra o posicionamento das medidas realizadas nos pigmentos destas telas.

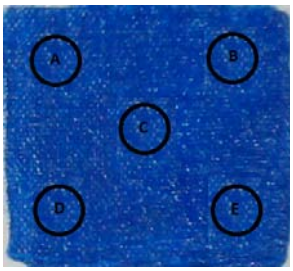


Figura 21 – Posicionamento escolhido para realização das medidas para cada pigmento das telas 1 a 6.

Para o quadro (tela 9) foram medidos 3 pontos. A figura 22 mostra o posicionamento das medidas realizadas nos pigmentos deste quadro.

Figura 22 – Posicionamento escolhido para a realização das medidas para cada pigmento do quadro (tela 9).

Os cinco pontos (a, b, c, d, e) para aquisição dos dados nas telas foram padronizados e suas respectivas localizações indicadas assim como mostra na figura 21. Os três pontos (a, b, c) para aquisição dos espectros dos pigmentos do quadro também foram padronizados e suas respectivas localizações definidas como mostra na figura 22.

Em todas as medidas procurou-se colocar o espectrômetro Raman e a tela perpendicularmente entre si para que o feixe do laser, ao incidir com o pigmento, refletisse voltando totalmente ao aparelho. As figuras 23, 24 e 25 mostram o posicionamento das telas e quadros com o espectrômetro Raman.

Figura 23 – Posicionamento do espectrômetro Raman com a tela 2. As telas 4 e 5 também foram realizadas desta maneira.

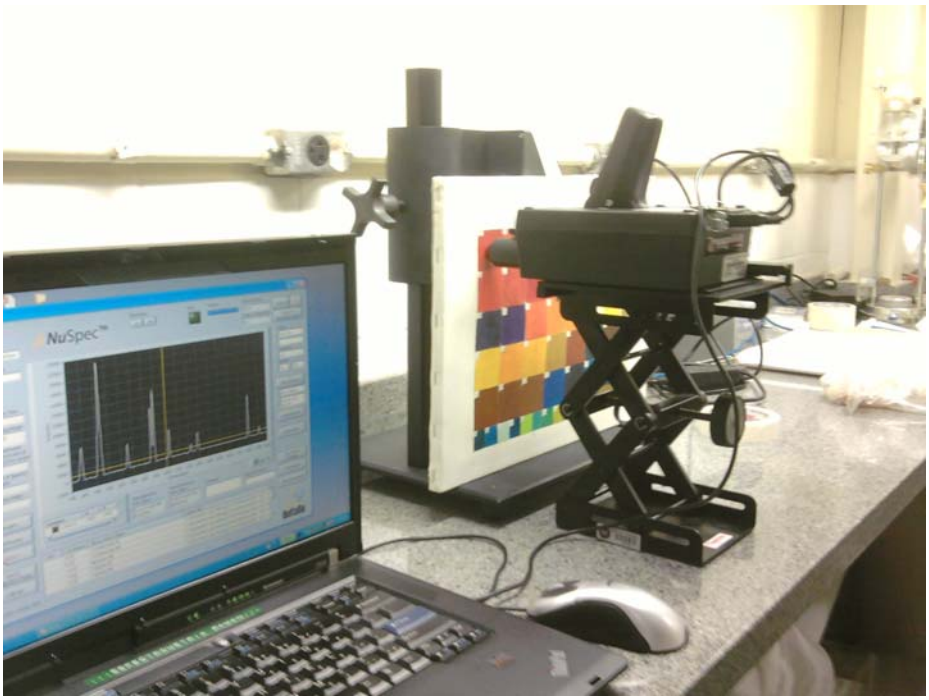


Figura 24 – Posicionamento do espectrômetro Raman com a tela 3. A tela 1 e 5 também foram realizadas desta maneira.

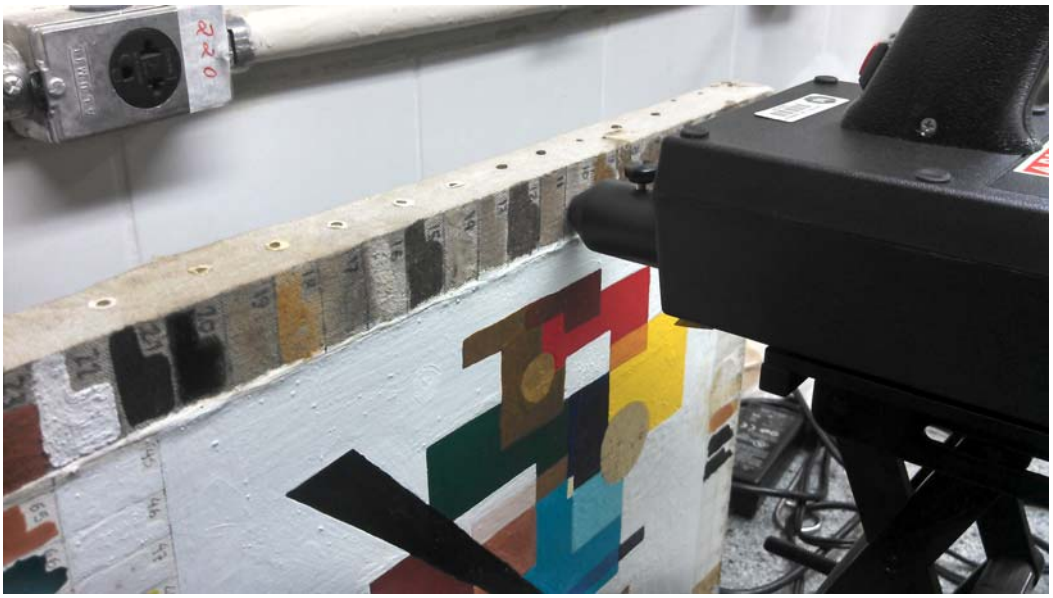


Figura 25 – Posicionamento do espectrômetro Raman com quadro.

As medidas na obra de Tozzi foram realizadas no Museu de Arte Contemporânea localizado na Universidade de São Paulo (MAC-USP) na sala de restauro deste. Dezessete pontos foram medidos nesta pintura a fim de caracterizar os pigmentos utilizados pelo artista. Mais detalhes sobre as medidas são informados no capitulo de análises e resultados.

O aparelho Raman foi encaixado a um primeiro suporte que permite a aproximação milimétrica da ponteira do aparelho com a região da obra selecionada para medida e também permite a variação angular da ponteira, possibilitando o posicionamento perpendicular da ponteira com a região a ser analisada na pintura. Este primeiro suporte, após fixador o aparelho Raman, é encaixado a um segundo suporte, o tripé, que permite a elevação do aparelho Raman às regiões mais altas e fornece a sustentação, muito bem estável, do equipamento. A figura 26 mostra detalhes do posicionamento do aparelho Raman para realização das medidas Raman.

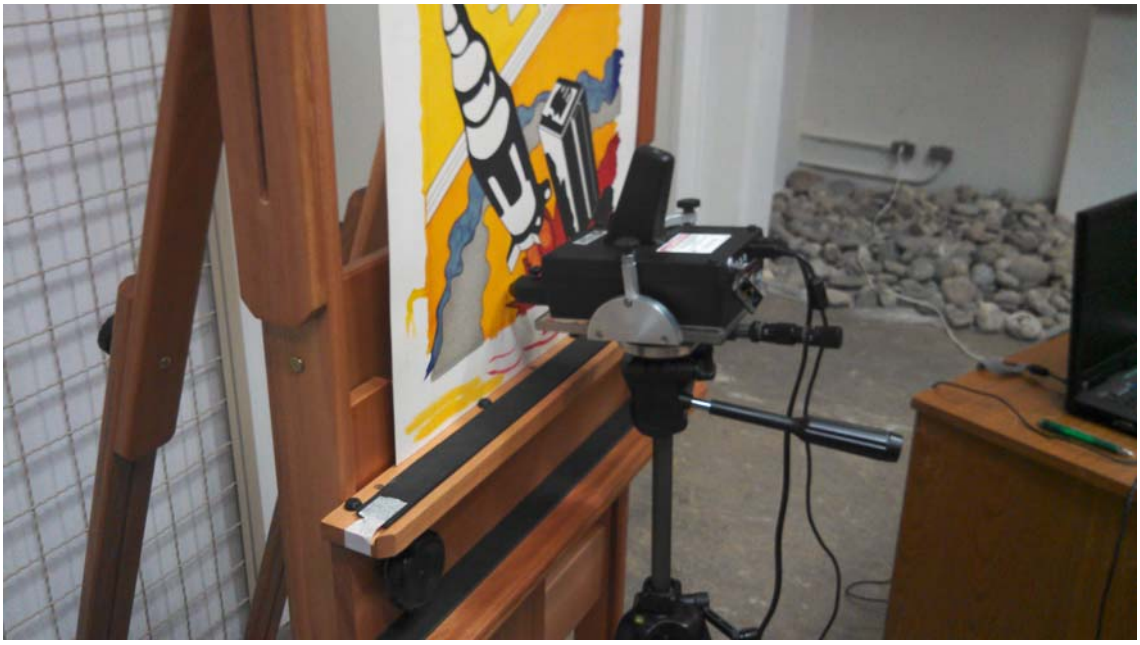


Figura 26 – Detalhes da realização das medidas na obra “A subida do foguete” do artista Claudio Tozzi posicionada para realização das medidas no MAC sem a moldura.

Tentando obter o melhor espectro possível para cada pigmento medido, foram levados em consideração alguns fatores que influenciavam na realização das medidas tais como: a distância do pigmento ao ponto extremo de saída do Laser do espectrômetro Raman, o tempo de incidência do laser, a potência do laser e logicamente, mantendo o ambiente de medida o mais escuro possível para evitar a influência de luz na obtenção dos espectros Raman.

Para ajustar a distância do ponto extremo de saída do Laser com o pigmento um “elevador mecânico manual” foi utilizado. A figura 27 mostra detalhes deste equipamento utilizado.

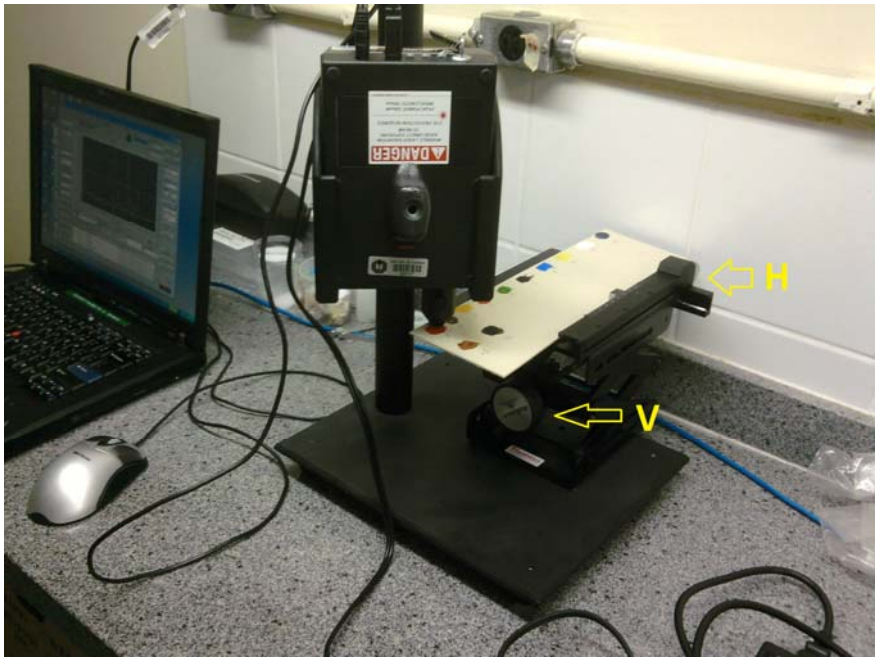


Figura 27 – Pequeno elevador mecânico, ajustável de maneira manual, utilizado nas medidas. (H ajuste horizontal e V ajuste vertical)

Com a ajuda deste equipamento foi possível ajustar minuciosamente o posicionamento do pigmento a ser medido com o espectrômetro de maneira vertical e horizontal. Em V (ajuste vertical) é possível elevar a tela até o posicionamento desejado. Em H (ajuste horizontal) é possível movimentar a tela até o ponto requisitado.

Com relação ao tempo de exposição da amostra com o laser e a intensidade do mesmo, o objetivo principal era buscar o menor tempo com a menor intensidade possível para que o risco de degradação da amostra fosse zero, pois este é um dos pontos fortes da espectroscopia Raman.

O aparelho Raman emite um nível de radiação da Classe IIIB e pode causar sérios danos aos olhos se utilizados sem os devidos cuidados. Portando, para que não ocorram danos na visão, utilizaram-se os óculos de segurança durante a operação do equipamento (Fig. 28).

Figura 28 – Óculos de proteção utilizado nas medidas Raman.

O Espectrômetro Raman é de fácil uso, basta ligar o computador, conectar o USB e todos os cabos de energia ao sistema, certificar que a chave está conectada ao Espectrômetro Raman e liga-la. Uma luz verde na parte traseira do verificador Raman ascenderá. Em seguida, aplica-se duplo click no ícone NuSpec que aparece na tela de plano de trabalho do Windows. Depois de ligado, espera-se de 5 a 10 minutos para estabilização do sistema. A questão delicada é a focalização do laser na amostra.

Com objetivo de esclarecer algumas dúvidas a respeito de qual pigmento foi utilizado pelo artista na pintura, também foram realizadas duas análises de fluorescência de raios X nos pigmentos de cores amarelo e vermelho presentes na mesma. Estas medidas foram realizadas em sequência das medidas Raman e feitas por membros[*2] do Grupo de Física Nuclear Aplicada com Aceleradores do Instituto de Física da Universidade de São Paulo (GFNAA - IFUSP). A análise foi feita pelo Professor Fabio Lopes do Grupo de Física Nuclear Aplicada do Departamento de Física da Universidade Estadual de Londrina (GFNA – UEL). Utilizou-se de filtro, colimador e tubo de prata, tensão 25 KV, corrente de 5 μA e um detector de Si-Drift para efetuar as medidas.

Também foram realizadas medidas de absorção (UV-VIS) em todos os pigmentos que não foram possíveis de se obter espectros Raman. Estas medidas foram realizadas no Laboratório de Espectroscopia da Central de Multiusuário da PROPPG (Pró-Reitoria de Pesquisa e Pós Graduação) da Universidade Estadual de Londrina. O objetivo destas medidas foi fornecer informações a respeito do melhor comprimento de onda que excitarão as moléculas destes pigmentos a fim de se obter espectros Raman. O aparelho utilizado nestas medidas foi o Ocean Optic, Inc. espectrômetro de fibra óptica S2000 composta de uma lâmpada de tungstênio.

4.4 Software utilizado

A figura 29 mostra a tela de controle do software NuSpec utilizado para realização deste trabalho e a seguir uma explicação de todas suas ferramentas.

[*2] *Agradecemos ao estudante de doutorado Me. Pedro e Dra. Suene pelas medidas de PXRF realizadas na obra de Tozzi.

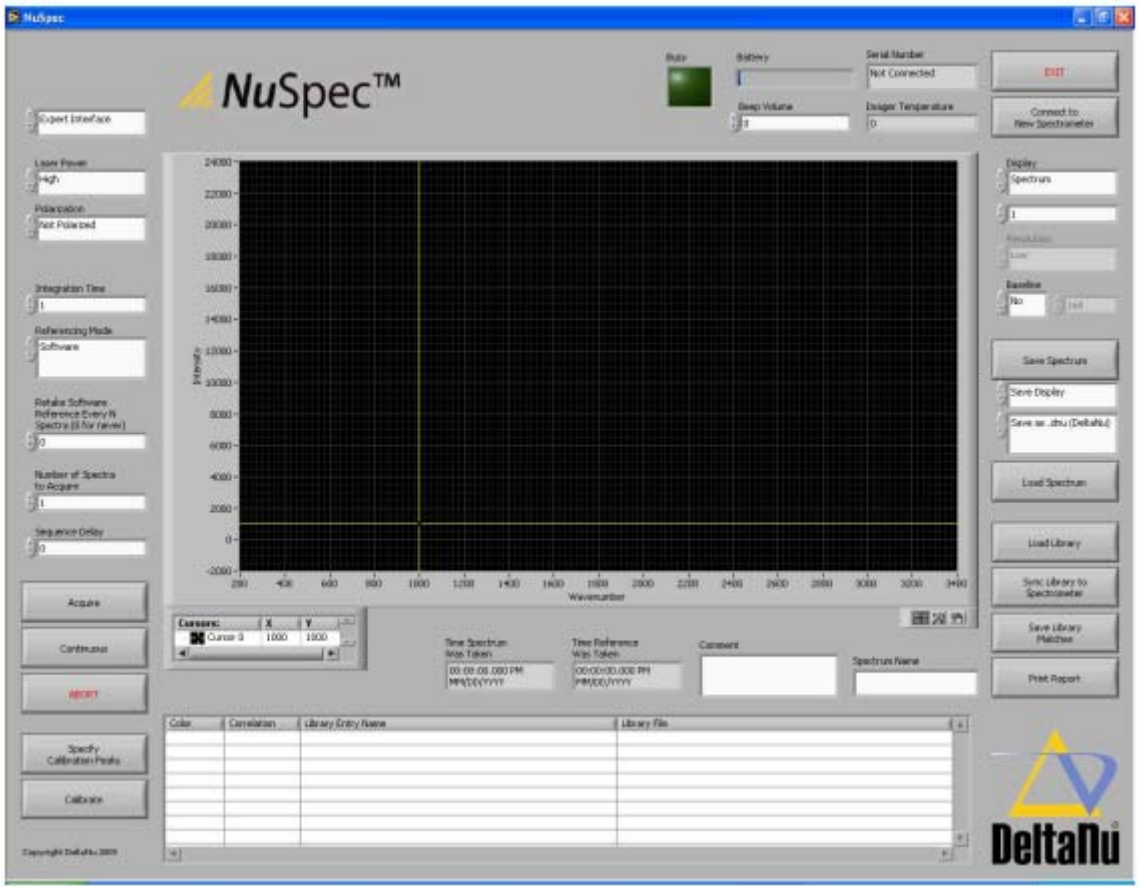


Figura 29 – Imagem da tela do software NuSpec.

Quando o software é aberto uma segunda janela abrirá com uma lista de portas de comunicações (COM). A porta de comunicação em que o espectrômetro é conectado deve ser selecionada, para este caso é a porta de comunicação COM7. A escolha da porta diz ao software onde está localizado o espectrômetro.

A primeira vez que um instrumento é conectado ao computador o usuário deve configurar um arquivo de parâmetro de calibração com o software. Tais parâmetros são usados para correlacionar os pixels dos espectros visualizados no Windows para um alcance específico de números de onda e a padronização do dispositivo para o poliestireno ASTM padrão. A figura 30 mostra o poliestireno ASTM utilizado para calibração do sistema.

Figura 30 – Poliestireno ASTM padrão

4.5 Especificando picos de calibração

Antes de iniciar qualquer medida no espectrômetro DeltaNu é necessário fazer sua calibração. A primeira etapa para efetuar a calibração do sistema é utilização do poliestireno ASTM padrão. A figura 31 mostra o poliestireno posicionado para ser calibrado no sistema Raman.

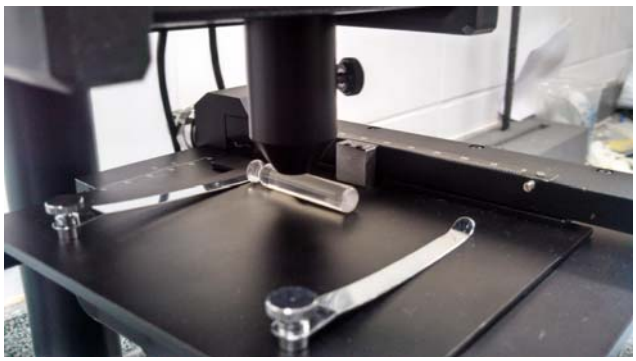
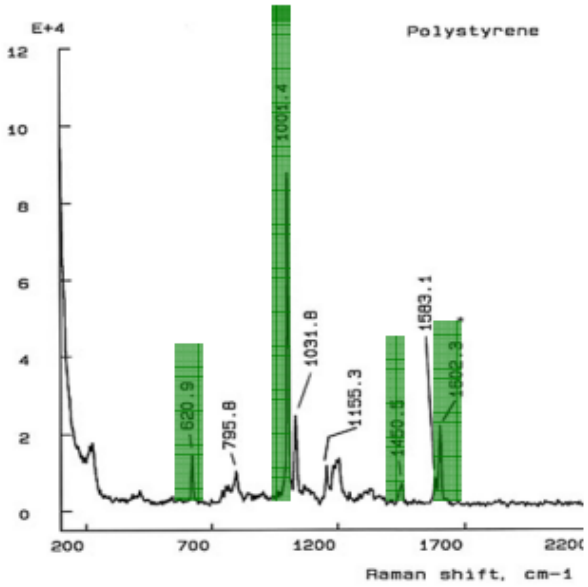


Figura 31 – Calibração do sistema com o poliestireno ASTM padrão.

Depois de colocado o poliestireno padrão para a calibração, seleciona-se o botão “specify calibration peaks” especificando o pico de calibração. Após o clique, uma nova tela abrirá contendo o a imagem do espectro de poliestireno. Quatro picos do espectro Raman do poliestireno são pré-selecionados. A figura 32 mostra o espectro Raman do poliestireno com os picos selecionados.



Polystyrene		
Mean Frequency	**Standard Deviation**	**Relative Intensity**
620.9	0.69	16
795.8	0.78	10
1001.4	0.54	100
1031.8	0.43	27
1155.3	0.56	13
1450.5	0.56	8
1583.1	0.86	12
1602.3	0.73	28

Figura 32 – Espectro Raman do poliestireno ASTM com a pré-seleção dos picos de calibração. Imagem disponível no manual do aparelho Inspector DeltaNu.

Existem algumas barras coloridas na tela de calibração dos parâmetros (Fig. 33). Cada cor corresponde a um comprimento de onda, por exemplo, a cor vermelha localiza-se em 620,9. O passo seguinte é colocar estas barras coloridas na posição dos seus picos correspondentes como mostra na figura 34 e salvá-lo.

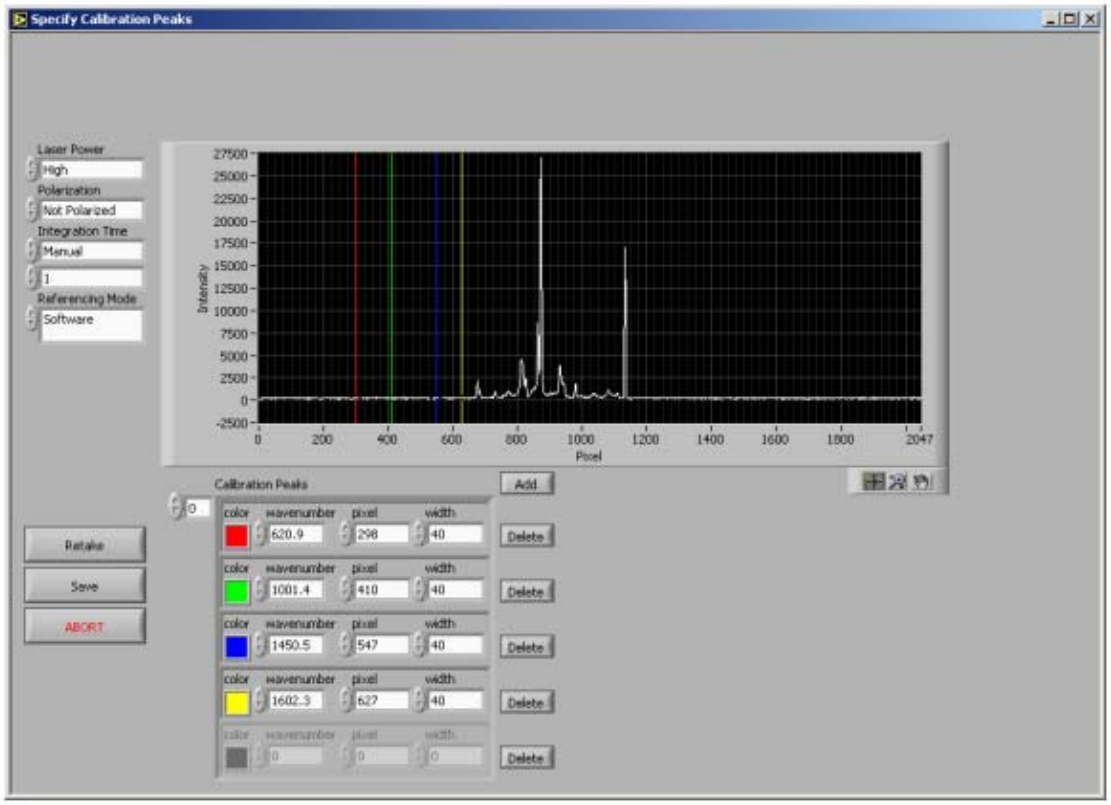


Figura 33 – Parâmetro de calibração – detalhe das barras coloridas.

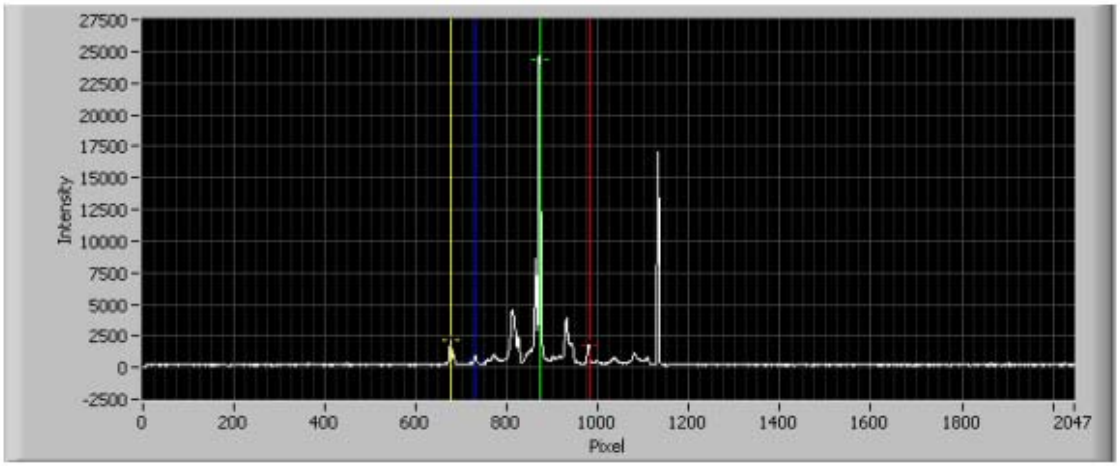


Figura 34 – Parâmetro de calibração – barras coloridas com seus respectivos picos do poliestireno.

Após salvar o pico de calibração, à imagem inicial do software voltará. Em seguida deve-se clicar no botão calibrar. Assim que a calibração for completada uma janela abrirá contendo três seleções (Fig. 35): manter a nova calibração ("*keep new calibration*"), manter a velha calibração ("*keep old calibration*") ou tentar novamente a calibração ("*retry calibration*").

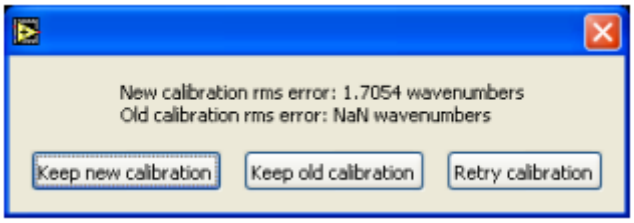


Figura 35 – Janela com as três seleções para finalização da calibração.

O operador deve calibrar o espectrômetro quando conseguir atingir um valor de *rms error* o mais próximo de zero. Se o valor obtido do *rms error* for acima de 2.0, obrigatoriamente o operador deve repetir a calibração para obter melhores valores.

4.6 Parâmetros importantes para realizações das medidas.

Na caixa de diálogo potência do Laser “laser power” existem cinco escolhas de potência (Fig. 36): baixa, média baixa, média, média alta e alta. A escolha é alternativa, pois depende da amostra que será analisada. Para este trabalho todas as opções foram utilizadas. Na tabela 5 é mostrado o valor em watts medido para cada potência.

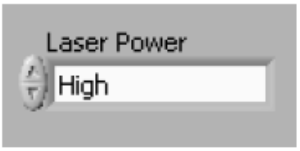


Figura 36 – Caixa de mudanças de potência no software DeltaNu.

Tabela 5 – Valores nominais das potências do Laser do Espectrômetro DeltaNu medido com o equipamento OPHIR – laser power meter.

POTÊNCIA NOMINAL	POTÊNCIA REAL (mW) (2011)	POTÊNCIA REAL (mW) (2013)
ALTA	51	0,0
MÉDIA ALTA	35	31,5
MÉDIA	28	25,3
MÉDIA BAIXA	6,7	4,9
BAIXA	3,8	2,6

Para a potência nominal alta realizada em 2013, não esta sendo emitido laser pelo espectrômetro. Este problema, possivelmente, é devido a um problema de rotação das grades de difração do equipamento.

Tempo de integração é o tempo que o Laser estará incidindo na amostra e seu sinal refletido sendo analisado pelo programa para a formação do espectro. O tempo de integração pode ser mudado na caixa de diálogo tempo de integração "*integration time*" (Fig. 37).

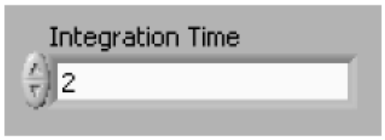


Figura 37 – Caixa de diálogo tempo de integração.

O tempo de integração limita-se em 0,01s para tempo mínimo e 60s para tempo máximo. O tempo de integração pode ser alterado usando as setas indicadas na figura acima.

Durante a aquisição a luz ambiente pode interferir no espectro da amostra. Para corrigir isto, o laser é desligado e a referência escura é tomada e o resultado é subtraído do laser em aquisição. Na caixa de diálogo existem três modos de escolhas: *Software, Retake Reference Only e None*. O modo "Software" retoma automaticamente a referência escura sempre que a integração for alterada. Está é a escolha para todas as medidas realizadas neste trabalho.

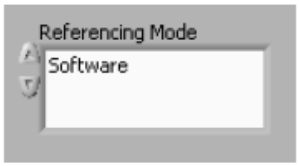


Figura 38 – Caixa de diálogo modo de referência

Com a ferramenta "*Number of Spectra to Acquire*" é possível adquirir um número específico de espectros consecutivos. Um espectro da média destes espectros consecutivos pode ser obtida e salva. Para este trabalho cinco espectros consecutivos para cada ponto do pigmento foram adquiridos e a média destes cinco espectros foi salva e utilizada para análise.

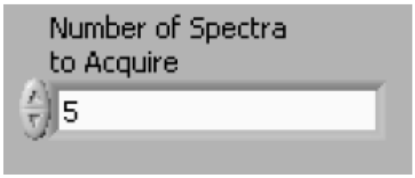


Figura 39 – Caixa de dialogo número de espectros para adquirir.

Na caixa de ferramenta Exibir "*Display*" permite a visualização dos espectros consecutivos adquiridos ou a média resultante destes espectros consecutivos. A opção abaixo do *display* permite a visualização de cada espectro obtido. Isto é importante para certificar se houve alterações ou surgimento de um nova banda ou se teve aumento no ruído, pois, qualquer modificação em algum espectro causará modificação no espectro médio.

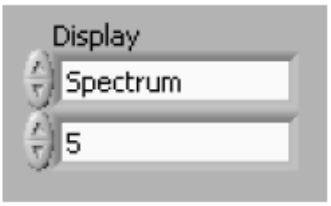


Figura 40 – Caixa de diálogo Exibir espectros.

Clicando no botão aquisição o laser é ligado e a aquisição do espectro é iniciada (Fig. 41). Neste ponto o software irá coletar a quantidade de espectros consecutivos que foi especificado.

Figura 41 – Caixa de diálogo dos software Aquisição.

A luz de ocupado (Fig. 42) localizada na parte superior do software, quando acesa indica que o software está em uso.

Figura 42 – Caixa de diálogo software ocupado.

Quando o Laser está em uso pelo software a mensagem "*Laser Warning*" surge ao lado da luz que indica ocupado.

Figura 43 – Indicação de Laser sendo utilizado.

Com a utilização da ferramenta contínuo (Fig. 44) é possível fazer os ajustes necessários para obtenção dos espectros. Assim antes de iniciar a aquisição opta-se pela aquisição contínua, ajusta-se posicionamento do laser com o pigmento e quando obtido a melhor imagem do espectro para o pigmento medido, faz-se a abortagem (Fig. 45) do sinal contínuo e em seguida aplica-se a aquisição real da medida.

Figura 44 – Ferramenta de aquisição contínua de espectros

Figura 45 – Ferramenta de abortagem da aquisição de espectros

A ferramenta linha de base "*baseline*" pode estar ligada ou desligada para efetuar as aquisições dos espectros. Quando ligada o espectro de fundo é subtraido do espectro do pigmento dando o efeito de suavização ao espectro.

Desafios surgem quando a amostra possui um inerente fundo devido à fluorescência. Neste caso a fluorescência também aumenta quando o tempo de integração aumenta e, assim, pequenas melhorias são obtidas quando o tempo de integração é menor. Se a amostra fluoresce pode saturar o detector. A ferramenta *baseline* ajuda a diminuir está fluorescência. Está ferramenta executa em tempo real a correção para remover a fluorescência. Assim se a amostra possui um pobre espalhamento Raman utiliza-se da ferramenta *baseline* para obter melhores espectros Raman.

4.7 A escolha das bandas Raman e limites de identificação no espectro Raman

Em espectroscopia, a fim de determinar um pico, a intensidade deve ser pelo menos igual a duas ou três vezes o ruído. Na mais comum situação em espectroscopia Raman, o ruído do detector no escuro, bem como outras fontes de ruídos, é baixa comparada com o ruído de um sinal medido [17].

Segundo Peter Vandenabeele e Luc Moens[28], o limite de detecção de uma banda Raman pode ser definido como na equação 3.1.

$$\text{Limite de detecção} = 3 \times \sqrt{I_{total}} = 3 \times \sqrt{(I_{Raman} + I_{Fundo})} \qquad (3.1)$$

Onde I_{Total} é a intensidade da medida total naquele ponto do espectro. Esta intensidade total é igual à soma do sinal Raman (I_{Raman}) e o sinal de fundo (I_{Fundo}).

Este critério é muito válido quando for identificar bandas Raman em espectros obtidos com boa relação sinal ruído. Quando obtidos espectros com uma ruim relação sinal ruído, há a necessidade de utilizar o critério com mais rigidez, ou seja, utilizar como limite de detecção $4 \times \sqrt{I_{total.}}$

Em espectroscopia Raman dispersiva, o ruído não é homogêneo ao longo de todo o espectro, mas é dependente na intensidade daquela posição no espectro. Sinal de ruído é incerto na medida do sinal de intensidade e de acordo com as leis estatísticas, é igual à raiz quadrada do sinal total. Portanto pode-se concluir que sinal de ruído é causado não somente pelo material, mas também por todos componentes que contribuem para o sinal medido. Portanto, luz difusa e fundo por radiação de fluorescência também contribuem para medida do ruído, causando assim um grande limite de detecção.

A obtenção do limite de detecção pode ser considerada como uma função de 3 diferentes grupos de variáveis, ou seja variáveis que estão relacionadas a amostra (α), o conjunto experimental (β) e o algoritmo para determinar o limite de detecção dos espectros (γ)[28].

$$\text{Limite de detecção} = f(\alpha, \beta, \gamma) \qquad (3.2)$$

Amostras de parâmetros relacionados (α) incluem, entre outros, a natureza do material a ser analisado (a eficiência intrínseca do espalhamento Raman) e efeitos de matriz (absorção, fluorescência, interferência, etc). O conjunto experimental (β) consiste de um grande grupo de parâmetros, tais como a configuração experimental (tempo das medidas, números de acumulações, laser, comprimento de onda, potência do laser, etc), a geometria das medidas (retro espalhamento, foco, estabilidade, tamanho do ponto, e profundidade focal) e por fim a eficiência do espectrômetro (sensibilidade do detector e eficiência de transmissão através do espectrômetro) que está relacionada à detecção dos espectros (γ). Deve ser notado que todos estes parâmetros podem contribuir para atingir o limite de detecção, mas estes não são independentes um do outro. A eficiência intrínseca do espalhamento Raman de um produto é, por instante, dependente na seleção de comprimento de onda do laser [28].

Se a mesma amostra ou o padrão podem ser analisados, o limite de detecção pode ser usado como um critério objetivo para comparar dois diferentes

procedimentos experimentais [28].

Não é possível identificar o produto na base somente de uma banda Raman. Portanto, é necessário definir um limite de identificação.

Quando produtos são identificados pelos seus espectros Raman, o espectro do desconhecido é comparado com o espectro de uma coleção de referência. Diferentes coleções de espectros de referência estão disponíveis hoje [29-30]. Assim, a questão do limite de identificação pode ser reformulada como para determinar o limite quando se pode concordar que dois espectros são da amostra. Quando estudar os espectros Raman, um espectroscopista usualmente examina diferentes características dos espectros, tais como a posição da banda e as intensidades relativas das bandas[28].

Espectro similar tem suas bandas Raman na mesma posição. Assim, ter uma boa combinação em posição de bandas dos espectros de um desconhecido e o espectro do produto de referência, boa calibração instrumental é uma condição obvia e necessária [32]. Por um lado, mudanças podem ser causados por ligeira diferença de composição química (p.e. diferentes fases de cristais) ou efeitos de degradação que podem acontecer. Por outro lado, a determinação da exata posição da banda pode ser difícil, especialmente quando são consideradas banda muito larga ou banda Raman fraca.

A partir da presença e posição das bandas Raman, a intensidade da banda Raman é também examinada por espectroscopistas, para avaliar se certo produto esta presente ou não. Portanto, na prática usual, indicações de intensidades de bandas relativas são mencionadas na literatura. Tipicamente, um código é usado, com intervalos de intensidades relativas de muito forte (vs) (*very strong*) à muito fraca (vw) (*very weak*). Na literatura, ocorre que dois possíveis sistemas são usados: um sistema de sete níveis e um de cinco níveis. Com a examinação das bandas de intensidades, como relatado na literatura, pode se usar o intervalo de intensidades presentes na tabela 6 [33].

Tabela 6 – Indicação de intensidades relativas de bandas Raman comumente usado na literatura.

INDICAÇÃO	INTENSIDADE RELATIVA À BANDA MAIS INTENSA (%)
[VW] VERY WEAK (MUITO FRACA)	0 - 10
[W] WEAK (FRACA)	10 - 30
[M] MEDIUM (MÉDIA)	30 - 70
[S] STRONG (FORTE)	70 - 90
[VS] VERY STRONG (MUITO FORTE)	90 - 100

Quando se compara as intensidades relativas das bandas com as obtidas na literatura ou quando se trabalha com referência de base de dados, cuidado deve ser tomado com aqueles espectros obtidos com um Laser de mesmo comprimento de onda. Intensidades das bandas Raman são dependentes do uso do comprimento de onda do laser, por causa, entre outros, do efeito de ressonância [34]. Deveria também ser comentado que, em misturas de pigmentos, a avaliação da intensidade relativa da banda Raman pode ser prejudicada, por causa da presença de múltiplas series de bandas Raman (de diferentes produtos) bem como por causa das bandas Raman coincidentes.

Quando se tenta estabelecer uma definição para o limite de identificação de um produto, em certo estágio, é necessário definir quantas bandas Raman de um produto deve estar presente, a fim de concordar em uma identificação positiva. O limite de identificação pode ser definido de tal forma que o pico muito forte (vs) (very strong) e o forte (s) (strong) e o médio (m) de um certo produto deve estar presente. Isto não deve ser levado como uma regra, pois haverá casos em que existirão espectros Raman com bandas fortes e fracas, fortes e muito fracas e outros casos.

5 ANÁLISE E RESULTADOS

Para este trabalho três etapas de análise foram realizadas, sendo análises complementares para a caracterização de cada pigmento.

A primeira etapa foi à identificação das bandas Raman, obtidas nos espectros Raman medida para cada pigmento, classificando-os com suas intensidades relativas.

A segunda etapa foi à comparação destes espectros com os espectros dos respectivos pigmentos registrados na literatura. Para isto, bancos de dados ou artigos foram pesquisados e assim comparados.

A terceira etapa foi à comparação dos espectros obtidos de uma tela com as outras, pois existem mais de um mesmo tipo de pigmento em telas diferentes.

Para o quadro, quatro pontos onde existe sobreposição de pigmentos foram escolhidos e medidos com o objetivo de realizar a decomposição das bandas Raman obtidas no espectro.

5.1 Introdução

Para cada pigmento presentes nas telas 1 a 7 foram medidos, 5 pontos, sendo para cada ponto realizada 5 repetições e registrado o espectro médio dessas 5 repetições. Todos os espectros foram obtidos com baixa resolução e utilizando a ferramenta de *baseline*. A seguir serão apresentados os 5 espectros Raman obtidos e em forma de tabela será informado o nome do pigmento, tempo de medida, potência do laser utilizada e as bandas Raman obtidas com suas respectivas intensidades relativas.

5.2 Telas e papéis cartão

As Figuras 46 a 56 mostram os espectros Raman das telas, papéis e quadro medidos e na tabela 7 são fornecidos os dados Raman das medidas.

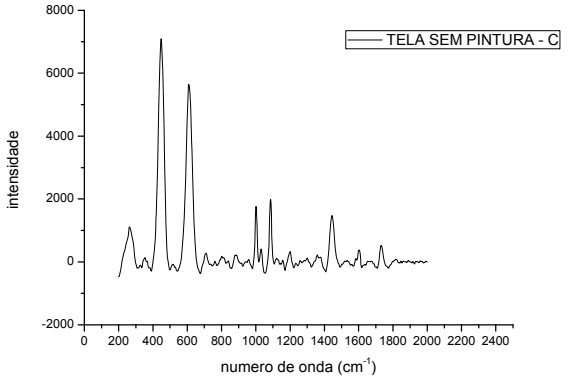


Figura 46 – Tela 1, 25,3 mW, 5s.

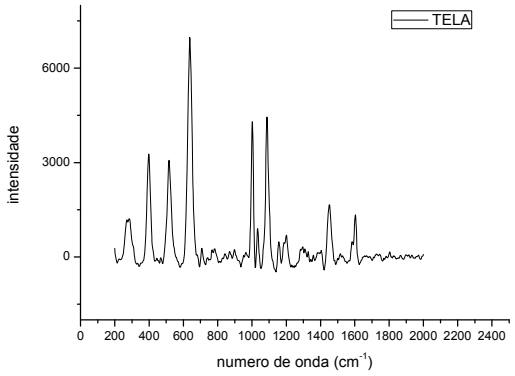


Figura 47 – Tela 2, 25,3 mW, 10s.

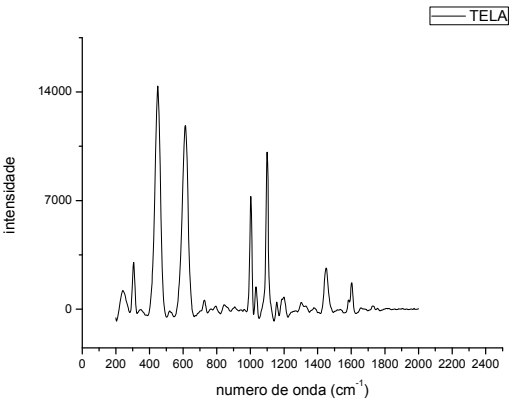


Figura 48 – Tela 3, 31,5 mW, 10s.

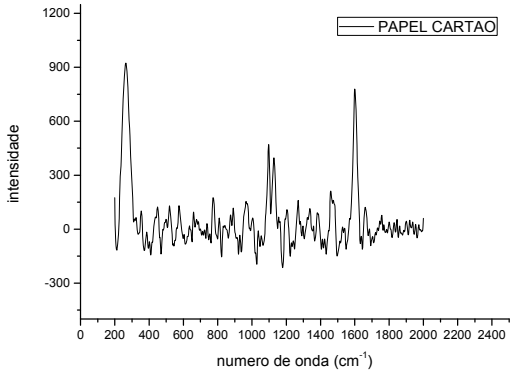


Figura 49 – Tela 4, 31,5 mW, 5s.

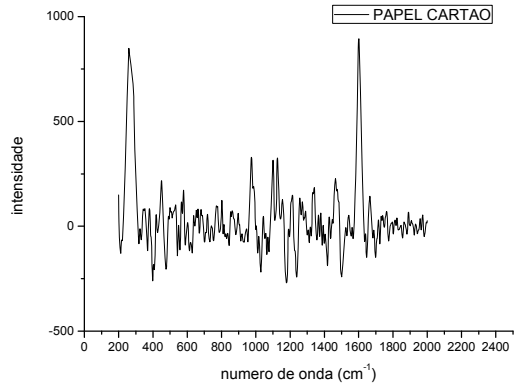


Figura 50 – Tela 5 (papel cartão), 31,5 mW, 5s.

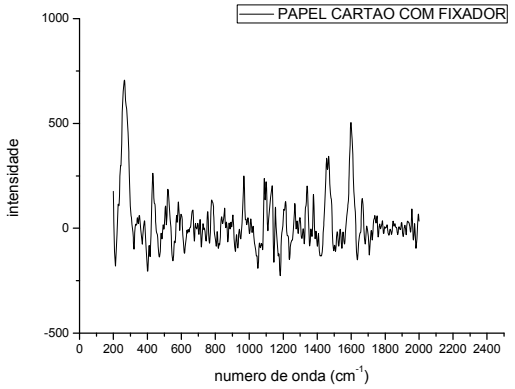


Figura 51 – Tela 5 (papel cartão com fixador), 31,5 mW, 5s.

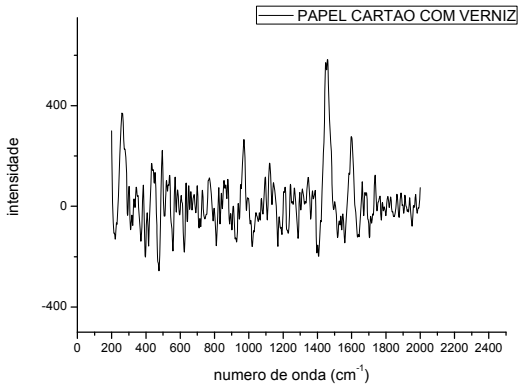


Figura 52 – Tela 5 (papel cartão com verniz), 31,5 mW, 5s.

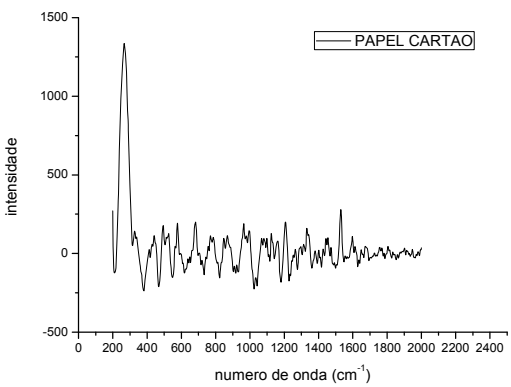


Figura 53 – Tela 6 (papel cartão), 25,3 mW, 1s.

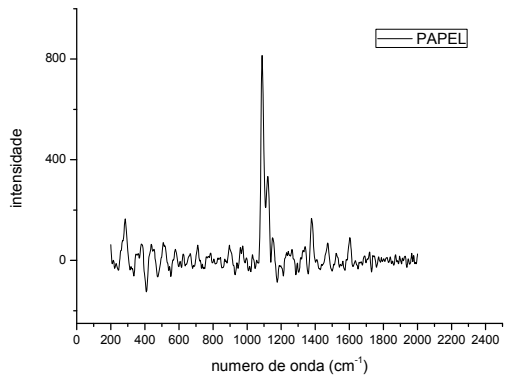


Figura 54 – Papel (pó xadrez), 31,5 mW, 1s.

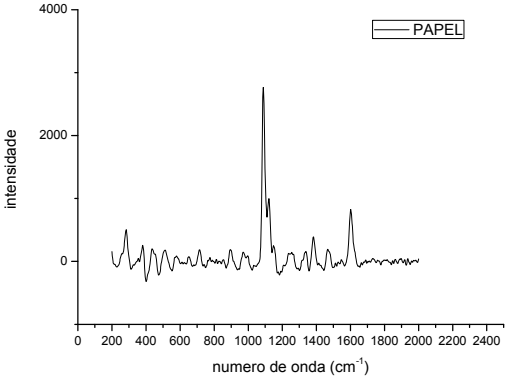


Figura 55 – Papel (pastel), 25,3 mW, 10s.

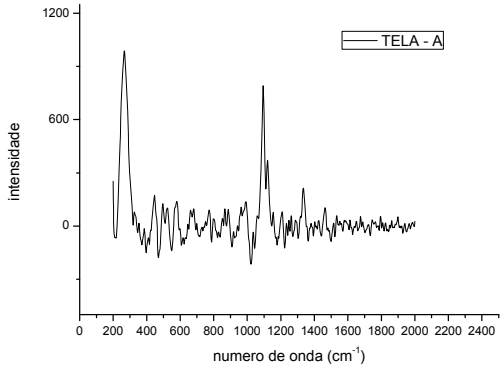


Figura 56 – Quadro, 4,9 mW, 5s.[3]

[3] Todos os espectros apresentados neste trabalho possuirá a falta de acentuação na palavra número presente no eixo X que descreve o número de onda (cm^{-1}). A palavra não pode ser acentuada devido a não permissão do programa utilizado para plotar os espectros Raman.

Tabela 7 – Dados Raman das telas.

Tela	Potência do laser (mW)	Bandas Raman (cm^{-1})	Tempo (s)	Figura
Tela 1 (óleo)	25,3	448vs, 609s, 1002w, 1031vw, 1085w, 1200vw, 1444w, 1603vw, 1730w	5	46
Tela 2 (óleo)	25,3	397m, 516m, 637vs, 1002m, 1032w, 1087m, 1158vw, 1201w, 1452w, 1584vw, 1603w	10	47
Tela 3 (óleo)	31,5	305w, 448vs, 613s, 726vw, 1002m, 1034w, 1099s, 1158vw, 1193vw, 1303vw, 1330vw, 1378vw, 1450w, 1583vw, 1602w	10	48
Tela 4 (guache)	31,5	1096s, 1124s, 1460m, 1600vs	5	49
Tela 5 (ecoline)	31,5	450w, 579w, 975m, 1100m, 1126m, 1156w, 1214w, 1256w, 1340w, 1465w, 1600vs, 1664w	5	50
Tela 5 papel cartão com fixador (ecoline)	31,5	432m, 520m, 778w, 969s, 1093s, 1134s, 1341m, 1460s, 1599vs, 1665w	5	51
Tela 5 papel cartão com verniz (ecoline)	31,5	434w, 495m, 972m, 1452vs, 1599m	5	52
Tela 6 (ecoline)	25,3	493w, 576w, 683w, 963w, 1207w, 1331w, 1529w	1	53
Tela 7 (pó xadrez)	31,5	380w, 437w, 508w, 579w, 711w, 895w, 967w, 1089vs, 1121m, 1154w, 1263w, 1339w, 1383w, 1466, 1602m	1	54
Tela 8 (pastel)	25,3	380w, 437w, 508w, 579w, 711w, 895w, 967w, 1089vs, 1121m, 1154w, 1263w, 1339w, 1383w, 1466w, 1602m	10	55
Quadro (óleo)	4,9	446w, 496w, 523w, 579w, 661w, 680w, 772w, 866w, 885w, 963w, 990w, 1095ss, 1121m, 1335w, 1463w	5	56

Na primeira coluna da tabela 7, onde é indicada a tela, o tipo de pigmentos presente nas mesmas está vinculado entre parênteses.

5.3 Pigmentos brancos

As figuras 56 e 57 a 72 mostram espectros Raman dos pigmentos brancos medidos.

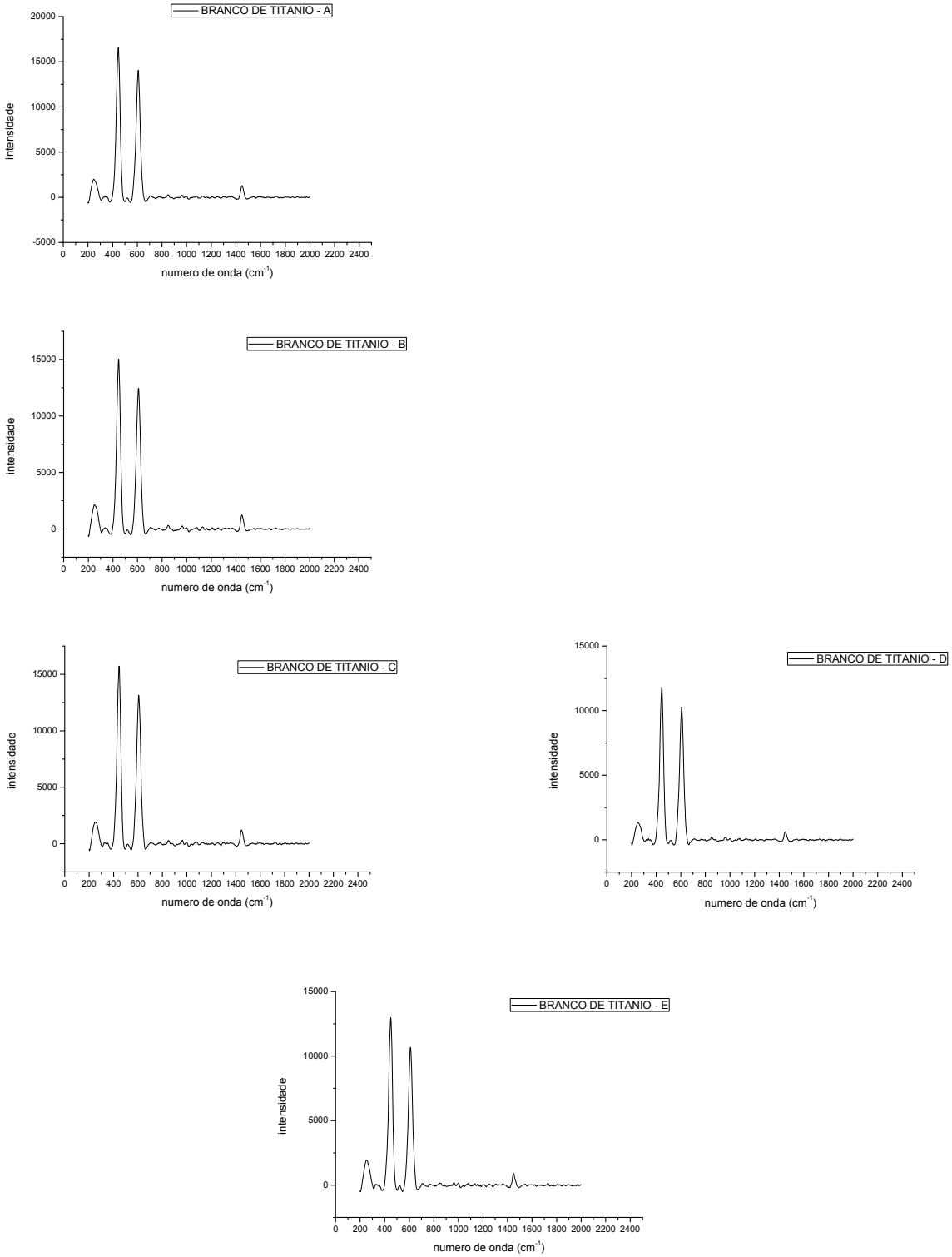


Figura 57 – Branco de Titânio rutilo, 4.9 mW, tela 1.

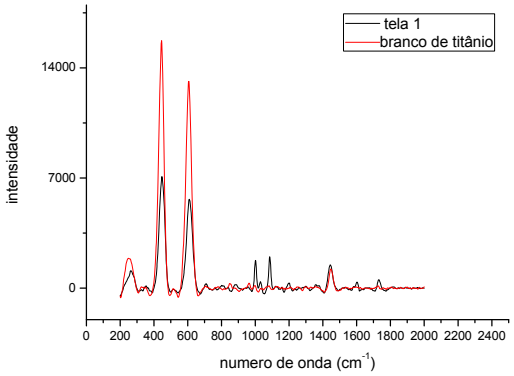


Figura 58 – Sobreposição do pigmento Branco de Titânio (rutilo) com a tela 1.

Efetuando a sobreposição dos espectros do branco de titânio na forma rutilo (tela 1) com o espectro Raman da tela verifica-se que o branco de titânio rutilo foi colocado como base de preparação da tela e em seguida pintados os demais pigmentos. Com o espectro da sobreposição verifica-se que todas as bandas identificadas são as mesmas. Os cinco espectros obtidos para o pigmento Branco de Titânio são muito parecidos, sendo assim para a identificação das Bandas Raman foi escolhido o espectro C para obtenção das bandas Raman. Para os demais pigmentos medidos em cada tela, será colocado para demonstração somente um dos espectros obtidos. Como forma de identificar em qual posição do pigmento o espectro corresponde, uma letra ao lado do nome do pigmento no espectro indica tal posição. Sobre a posição dos pontos medidos foi mencionado no capítulo materiais e métodos.

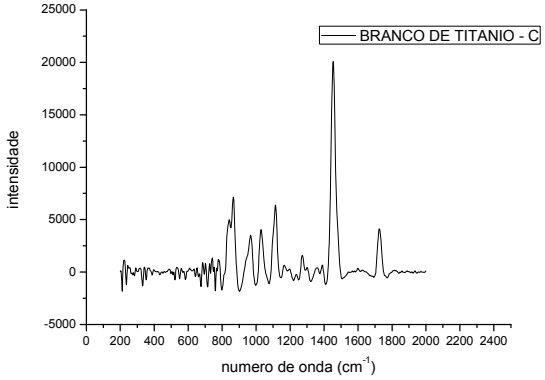


Figura 59 – Branco de Titânio, 25,3 mW tela 2.

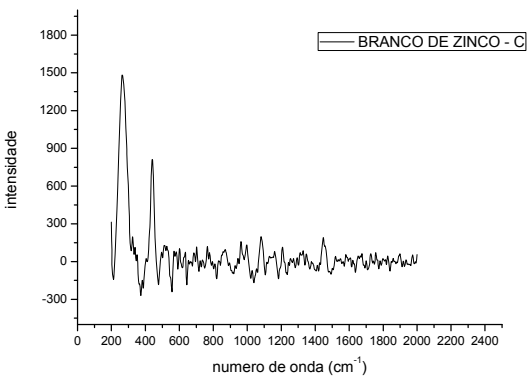


Figura 60 – Branco de zinco, 4,9 mW, tela 1.

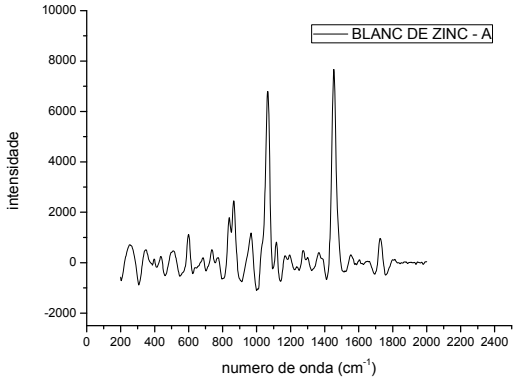


Figura 61 – Branco de zinco, 31,5 mW, tela 2.

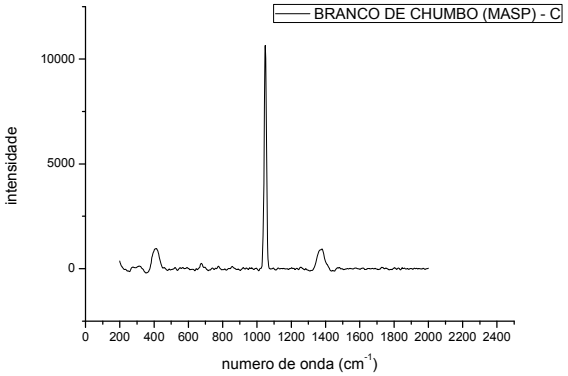


Figura 62 – Branco de chumbo, 4,9 mW, tela 1.

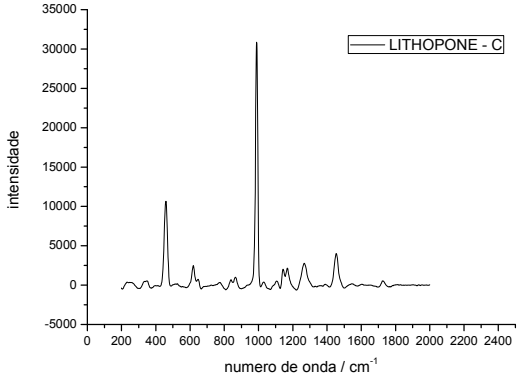


Figura 63 – Lithopone, 31,5 mW, tela 2.

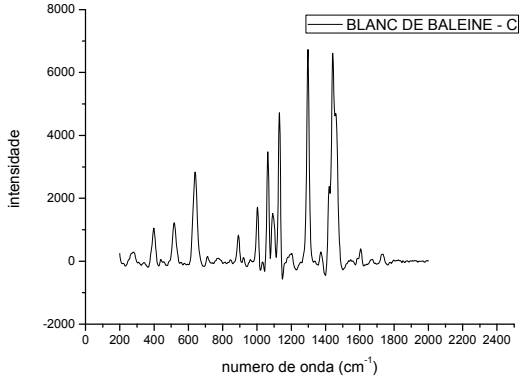


Figura 64 – Blanc de Baleine, 31,5m W tela 2.

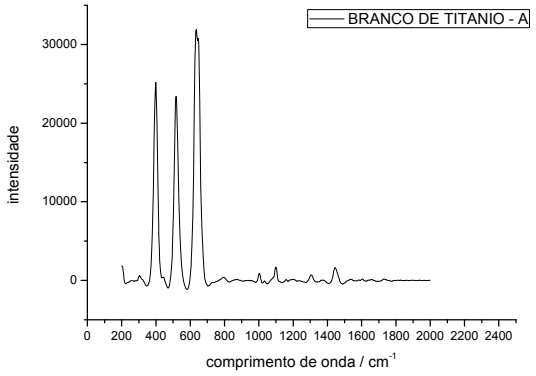


Figura 65 – Branco de Titânio anatase, 25,3 mW, tela 3.

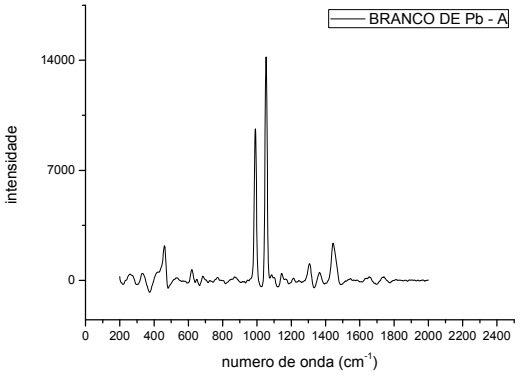


Figura 66 – Branco de Chumbo, 31,5 mW, tela 3.

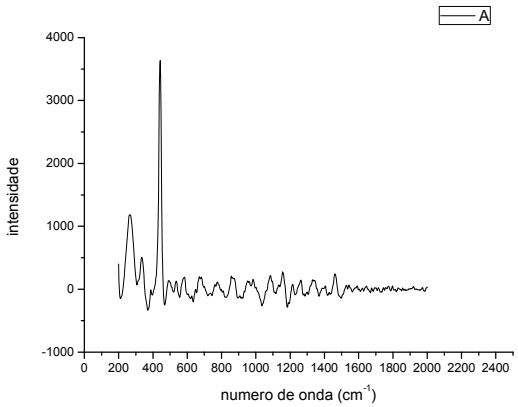


Figura 67 – Branco guache, 51 mW, tela 4.

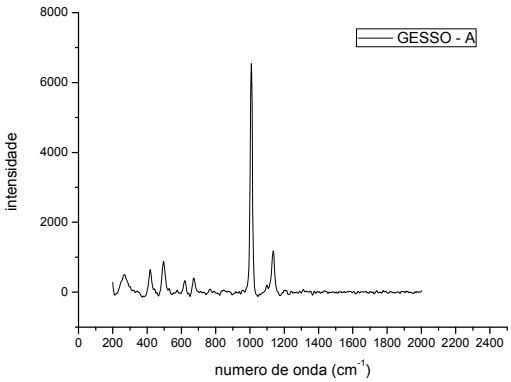


Figura 68 – Gesso, 31,5 mW, quadro.

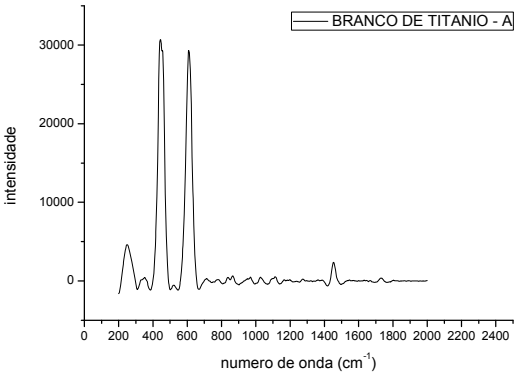


Figura 69 – Branco de Titânio rutilo, 51 mW, quadro.

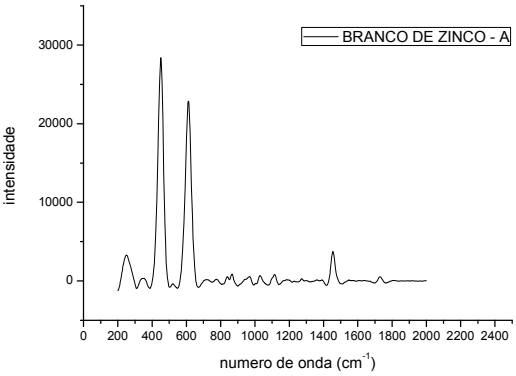


Figura 70 – Branco de Zinco, 51 mw, quadro.

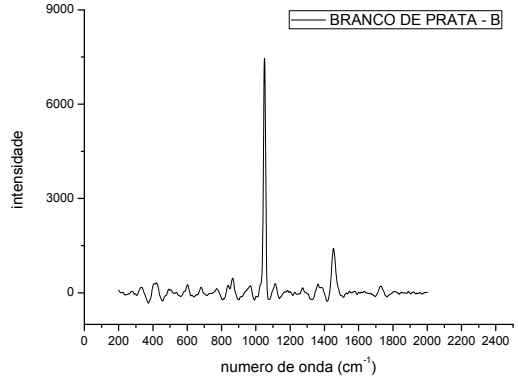


Figura 71 – Branco de Prata, 51 mW, quadro.

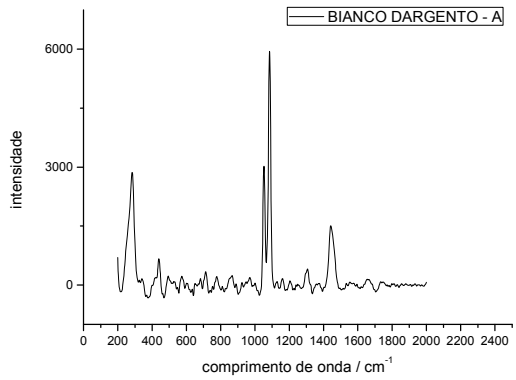


Figura 72 – Bianco Dárgento/oléo, 31,5 mW, quadro.

Antes de identificar as bandas Raman de cada espectro obtido para os pigmentos brancos, assim como para as demais colorações de pigmentos, foi realizada a comparação com o espectro da tela/cartão sem pigmento para a exclusão das bandas correspondentes à base que eventualmente tenham sido medidas.

A tabela 8 mostra todos os dados para os pigmentos brancos medidos.

Tabela 8 – Dados Raman dos pigmentos brancos.

Pigmento	Potência do laser (mW)	Bandas Raman (cm^{-1})	Tempo (s)	Figura
Branco de Titânio rutílo (1)	4,9	446vs, 608s, 1449vw	10	57
Branco de Titânio (2)	25,3	839w, 866m, 968w, 1029w, 1110m, 1163vw, 1198vw, 1271vw, 1300vw, 1355vw, 1390vw, 1390vw, 1453vs, 1726w	15	59
Branco de Zinco (1)	4,9	439vs, 515w, 601w, 1088w, 1450w	10	60
Branco de Zinco (2)	31,5	595w, 733vw, 839w, 967w, 1066vs, 1454vs, 1727w	15	61
Branco de Chumbo (1)	4,9	314vw, 412vw, 675vw, 775vw, 855vw, 1048vs, 1390vw	10	62
Lithopone (2)	31,5	341vw, 459m, 619vw, 647vw, 744vw, 839vw, 866vw, 988vs, 1106vw, 1144vw, 1168vw, 1267vw, 1726vw	5	63
Blanc de Baleine (2)	31,5	892w, 1067m, 1131s, 1297vs, 1373vw, 1421m, 1441vs, 1459s	15	64
Branco de Titânio anatase (3)	25,3	399s, 444vw, 517s, 640vs	5	65
Branco de Chumbo (3)	31,5	991m, 1053vs	5	66
Branco guache (4)	51	334w, 442vs,	1	67
Gesso (quadro)	31,5	418w, 496w, 619vw, 673vw, 1008vs, 1135w	1	68
Branco de Titânio (quadro)	51	443vs, 609vs, 1453vw	1	69
Branco de Zinco (quadro)	51	451vw, 612s, 1455w	1	70
Branco de Prata (quadro)	51	424vw, 600vw, 840vw, 866w, 1051vs, 1273vw, 1363vw, 1453w, 1729vw	1	71
Bianco Dárgento/oléo (quadro)	31,5	439w, 1053m, 1086vs, 1306vw, 1442w, 1656vw	5	72

Na primeira coluna da tabela 8, além de indicar o nome do pigmento medido, entre parênteses está à indicação do pigmento com a respectiva tela que este se

encontra. Por exemplo, o branco de titânio (1), é o pigmento branco de titânio presente na tela 1. A mesma consideração é feita para as demais tabelas a seguir.

As principais bandas da tela 1 (Fig. 57) (448vs e 609s) correspondem ao branco de titânio (rutílo). Sendo assim, verifica-se que toda a base da tela foi preparada com Branco de titânio (rutílo) e em seguida foram pintados os pigmentos.

A banda 439s, identificada do espectro Raman do branco de zinco (Fig. 60) confere com a principal banda encontrada por Robin J.H. Clark para o branco de zinco.

O espectro obtido para o pigmento branco de zinco (Fig. 70) é idêntico ao pigmento branco de titânio rutilo. Isto sugere que a venda deste pigmento pode estar sendo de forma enganosa.

5.4 Pigmentos pretos

As figuras 73 e 74 mostram espectros Raman obtidos para os pigmentos pretos que foram possíveis obter Bandas Raman.

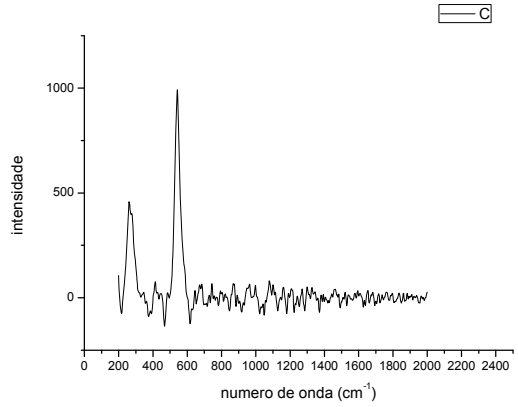


Figura 73 – preto guache (6), 25,3 mW, tela 4.

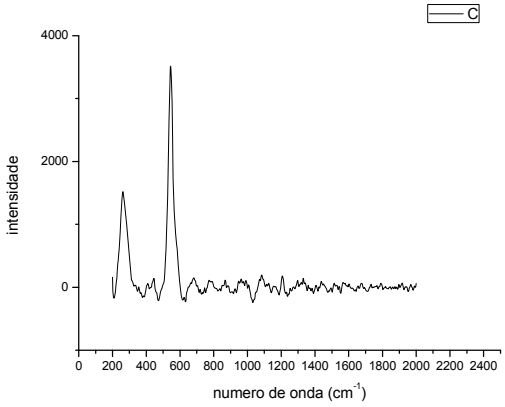


Figura 74 – preto guache (12), 25,3 mW, tela 4.

Tabela 9 – Dados Raman das medidas nos Pigmentos Pretos.

Pigmento	Potência do laser (mW)	Bandas Raman (cm^{-1})	Tempo (s)	Figura
Preto guache 6 (4)	25,3	542vs	1	1
Preto guache 12 (4)	25,3	545vs	3	2

A única banda destes dois pigmentos pretos guache que foi possível identificar são as mesmas. Isso leva a concluir que estes dois pigmentos é o mesmo.

5.5 Pigmentos vermelhos

Nas figuras 74 a 96 são mostrados os espectros Raman dos pigmentos vermelhos que foram possíveis de se obter bandas Raman.

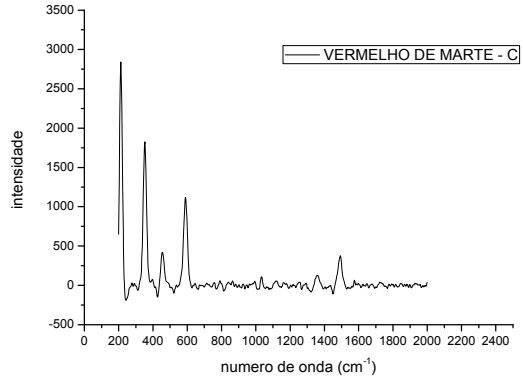


Figura 74 – Vermelho de marte, 4,9 mW, tela 1.

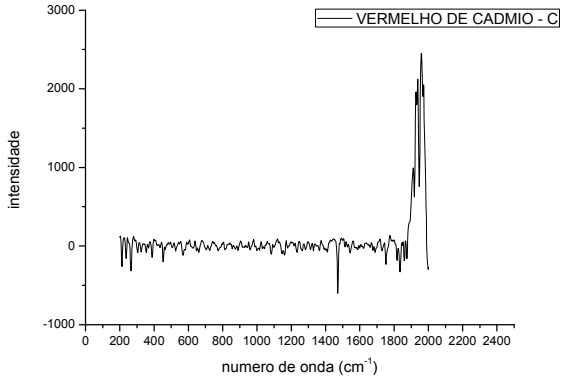


Figura 75 – Vermelho de cádmio, 2,6 mW, tela 1.

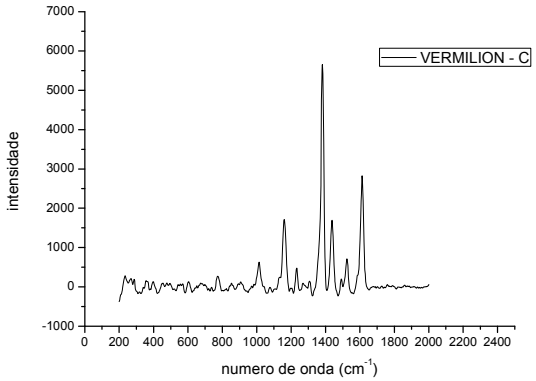


Figura 76 – Vermilion, 4,9 mW, tela 1.

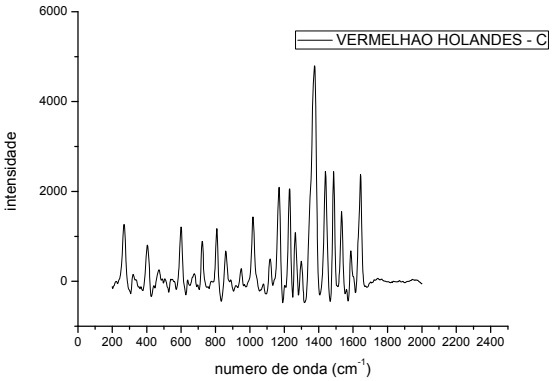


Figura 77 – Vermelhão holandês, 25,3 mW, tela 1.

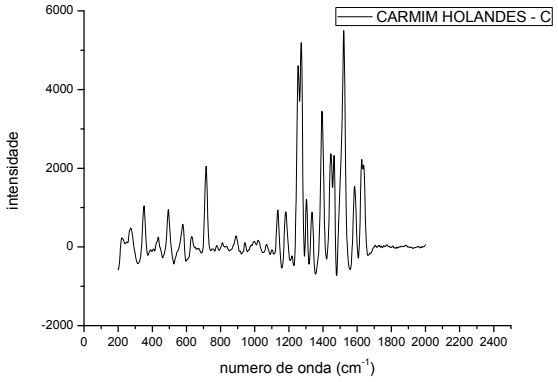


Figura 78 – Carmim holandês, 2,6 mW, tela 1.

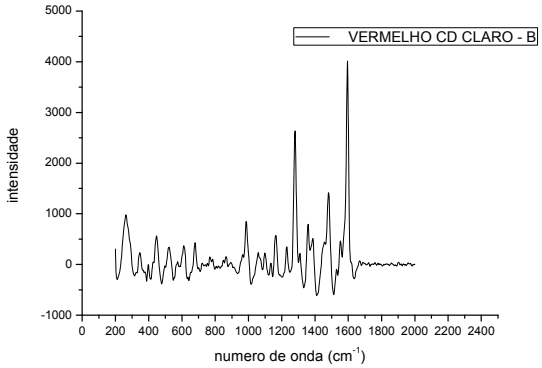


Figura 79 – Vermelho de cádmio claro, 4,9 mW, tela 3.

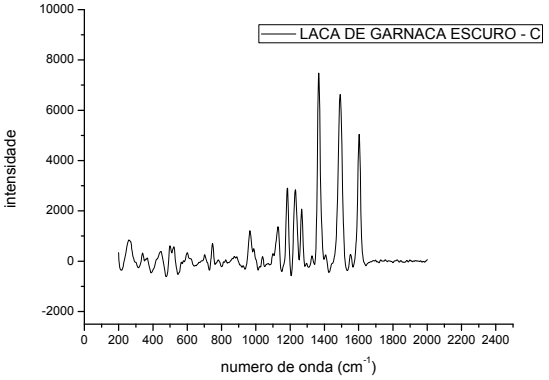


Figura 80 – Laca de Garança escuro, 31,5 mW, tela 3.

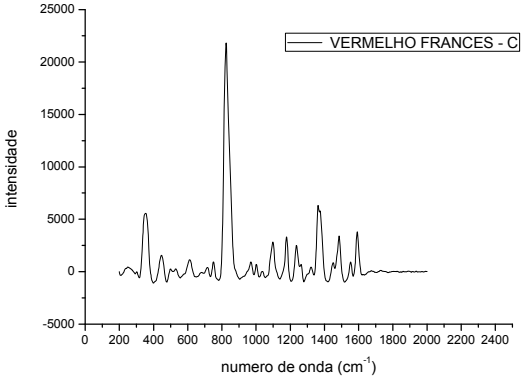


Figura 81 – Vermelho Frances, 31,5 mW, tela 3.

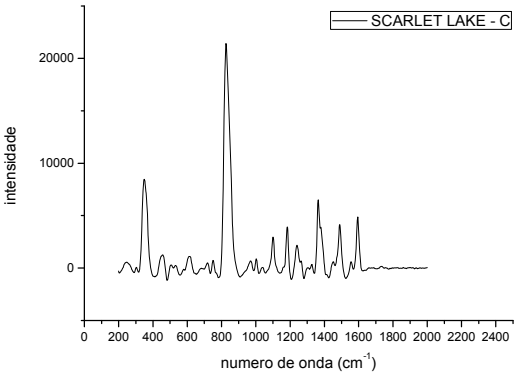


Figura 82 – Scarlet Lake, 31,5 mW, tela 3.

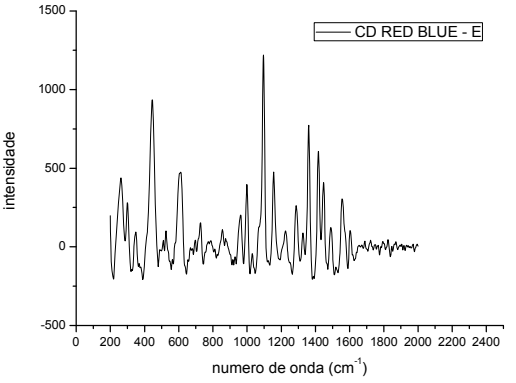


Figura 83 – Vermelho de cádmio, 4,9 mW, tela 3.

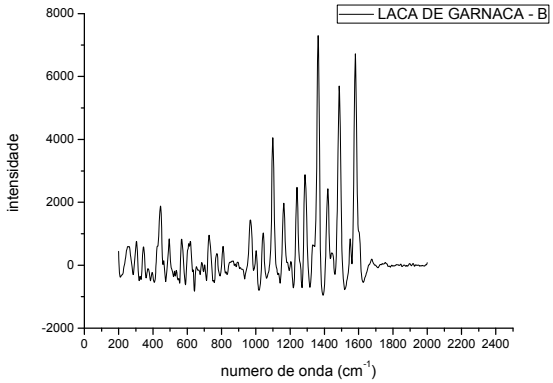


Figura 84 – Laca de Garança, 25,3 mW, tela 3.

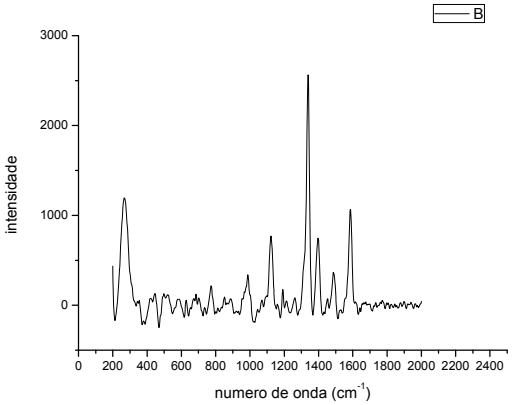


Figura 85 – Vermelho guache (1), 31,5 mW, tela 4.

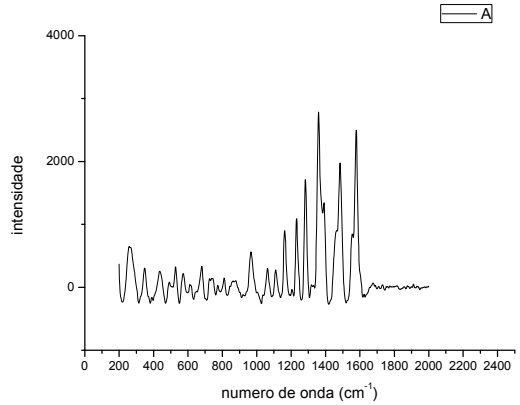


Figura 86 – Vermelho guache (4), 4,9 mW, tela 4.

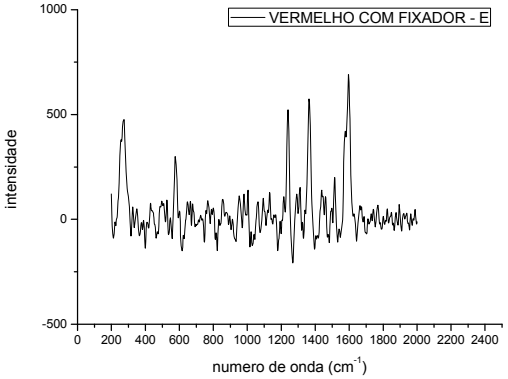


Figura 87 – Vermelho com fixador, 31,5 mW, tela 5.

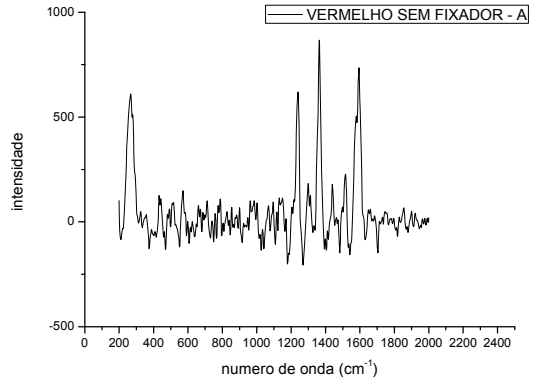


Figura 88 – Vermelho sem fixador, 31,5 mW, tela 4.

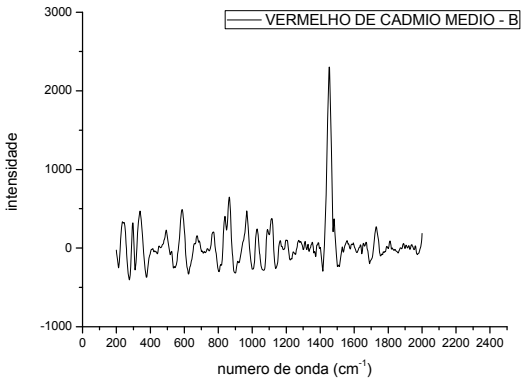


Figura 89 - Vermelho de cádmio médio, 51 mW, quadro.

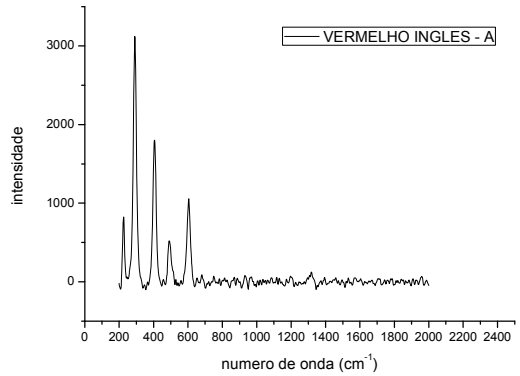


Figura 90 - Vermelho inglês, 25,3 mW, quadro.

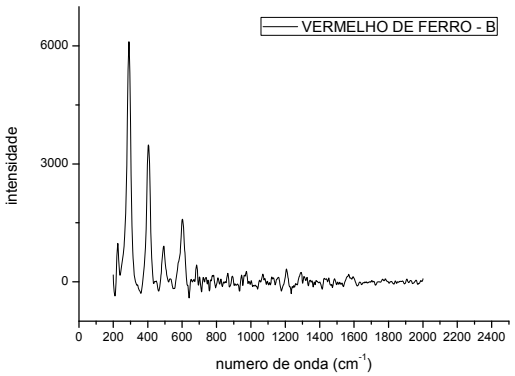


Figura 91 - Vermelho de ferro, 25,3 mW, quadro.

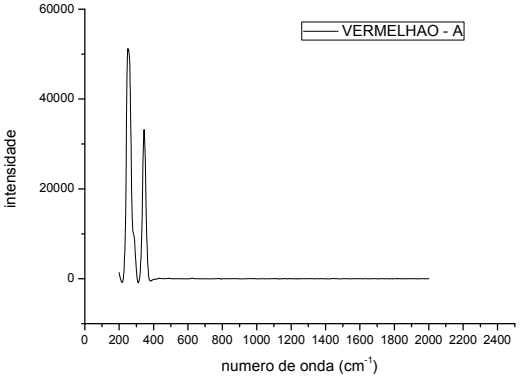


Figura 92 - Vermelhão, 31,5 mW, quadro.

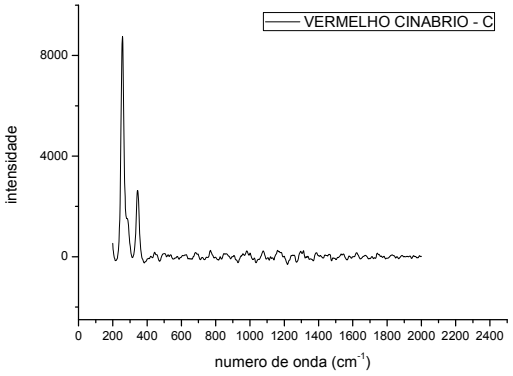


Figura 93 – Vermelho cinábrio, 4,9 mW, quadro.

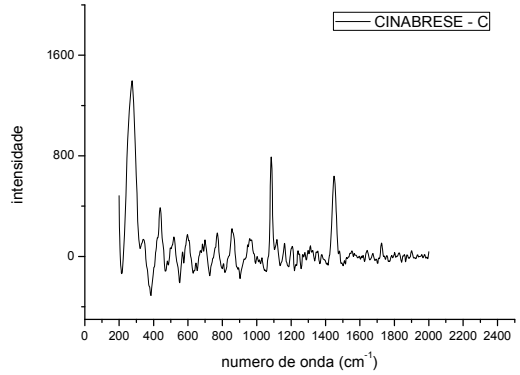


Figura 94 – Cinabrese, 25,3 mW, quadro.

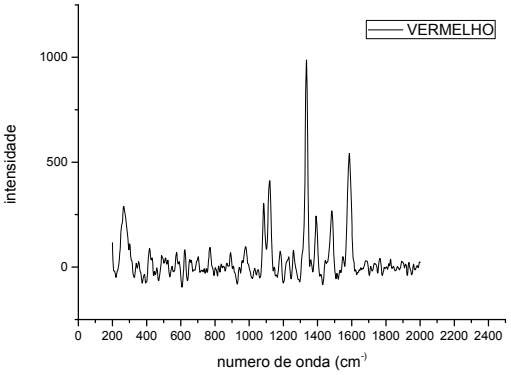


Figura 95 – Vermelho, 4,9 mW, pastel.

Tabela 10 – Dados Raman dos Pigmentos vermelhos.

Pigmento	Potência do laser (mW)	Bandas Raman (cm^{-1})	Tempo (s)	Figura
Vermelho de Marte (1)	4,9	212vs, 353m, 1493w	10	74
Vermelho de Cádmio (1)	2,6	1912m, 1927s, 1937s, 1959vs, 1971s	5	75
Vermilion (1)	2,6	1160m, 1232vw, 1382vs, 1492vw, 1524w, 1613m	1	76
Vermelhão holandês (1)	25,3	403w, 724w, 806w, 859w, 948vw, 1019w, 1119w, 1170m, 1230m, 1264w, 1299vw, 1377vs, 1487m, 1533m, 1645m	1	77
Carmim holandês (1)	2,6	351w, 493w, 716m, 1135w, 1182w, 1255s, 1272vs, 1303w, 1335w, 1394m, 1521vs, 1585w, 1633m	1	78
Vermelho de Cádmio Claro (3)	4,9	678w, 964w, 1058w, 1230w, 1280vs, 1358w, 1386w, 1481m,	10	79
Laca de Garança Escuro (3)	31,5	499vw, 522vw, 701vw, 747vw, 965w, 1129w, 1184m, 1231m, 1268w, 1367vs, 1492s, 1603s.	1	80
Vermelho francês (3)	31,5	353w, 750vw, 825vs, 970vw, 1178w, 1236w, 1263vw, 1362w, 1486w, 1552vw, 1591w	5	81
Scarlet Lake (3)	31,5	348m, 751vw, 826vs, 970vw, 1183w, 1240w, 1364m, 1264vw, 1491w, 1555vw, 1594w.	10	82
Vermelho de Cádmio (3)	4,9	962w, 1225vw, 1361vs, 1417s, 1490w,	10	83
Laca de Garança (3)	25,3	773vw, 809vw, 968w, 1162w, 1240m, 1287m, 1362vs	5	84
Vermelho guache 1 (4)	31,5	990w, 1339vs, 1487w	5	85
Vermelho guache 4 (4)	4,9	1063w, 1112vw, 1161m, 1231m, 1282m, 1359vs, 1391m, 1483s, 1555m, 1577s	1	86
Vermelho com fixador (5)	31,5	1239vs, 1363vs	1	87
Vermelho sem fixador (5)	31,5	1240s, 1364vs	1	88
Vermelho de Cádmio Médio (quadro)	51	339w, 841w, 864w, 968w, 1028w, 1453vs, 1481w, 1730w	1	89
Vermelho inglês (quadro)	25,3	225w, 290vs, 405m, 491w, 604m	10	90
Vermelho de Ferro	25,3	225w, 290vs, 405m, 494w, 601w,	10	91

(quadro)		684vw		
Vermelhão (quadro)	31,5	253vs, 345m	1	92
Vermelho Cinábrio (quadro)	4,9	256vs, 344m	1	93
Cinabrese (quadro)	25,3	1449vs	3	94
Vermelho (pastel)	4,9	1121m, 1335vs, 1392w, 1484w, 1586m	5	95

Os pigmentos vermelho francês e Scalet lake, possuem as mesmas bandas Raman. Assim como no caso branco zinco, estes pigmentos vermelhos podem ter sua procedência contestada.

Os pigmentos vermelhão (Fig. 92) e vermelho cinábrio (Fig. 93), possuem as mesmas bandas Raman. Para este caso, era o que se esperava obter, pois vermelhão, sulfeto de mercúrio entre outros, são nomes equivalentes ao pigmento vermilion.

5.6 Pigmentos amarelos

Nas figuras 96 a 108 mostram espectros Raman dos pigmentos amarelos que foram possíveis de obter bandas Raman.

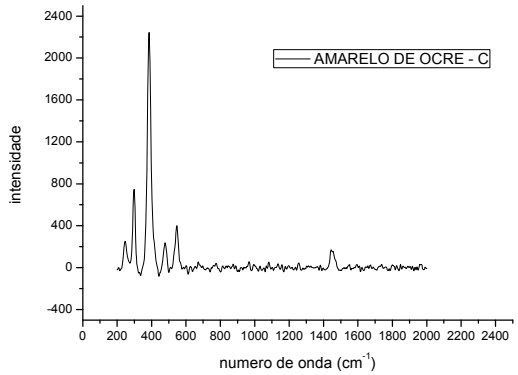


Figura 96 – Amarelo Ocre, 4,9 mW, tela 1.

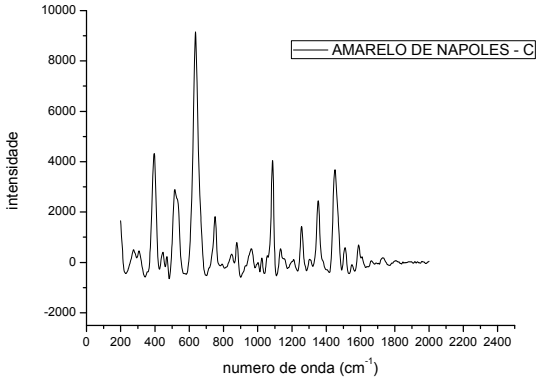


Figura 97 – Amarelo de Nápoles, 51 mW, tela 1.

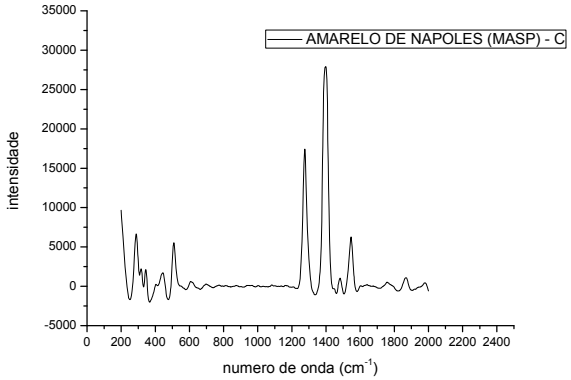


Figura 98 – Amarelo de Nápoles, 2,6 mW, tela 1.

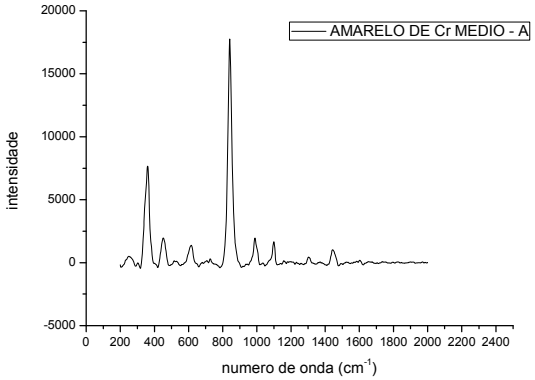


Figura 99 – Amarelo de Cromo Médio, 25,3 mW, tela 3.

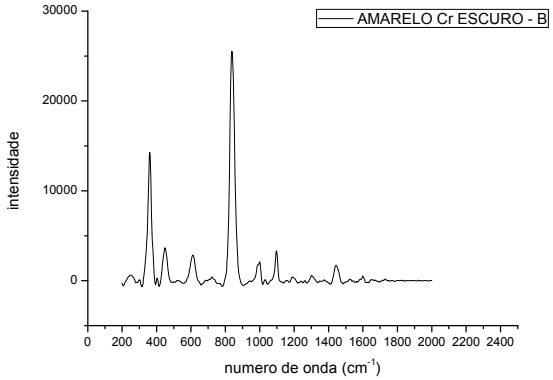


Figura 100 – Amarelo de Cromo Escuro, 31,5 mW, tela 3.

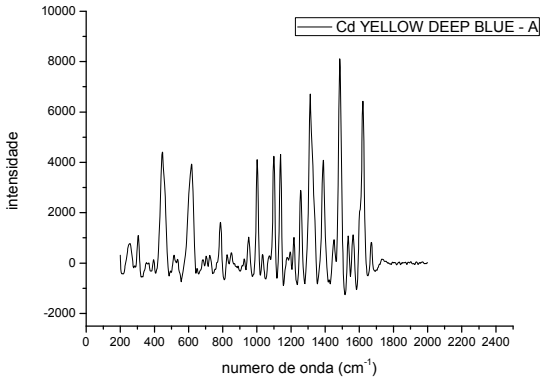


Figura 101 – Amarelo de Cádmio profundo, 31,5 mW, tela 3.

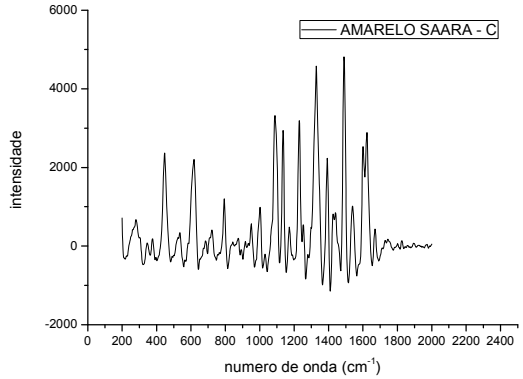


Figura 102 – Amarelo Saara, 31,5 mW, tela 3.

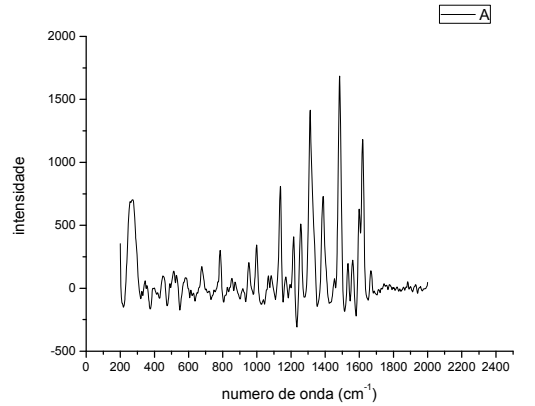


Figura 103 – Amarelo guache (3), 4,9 mW, tela 4.

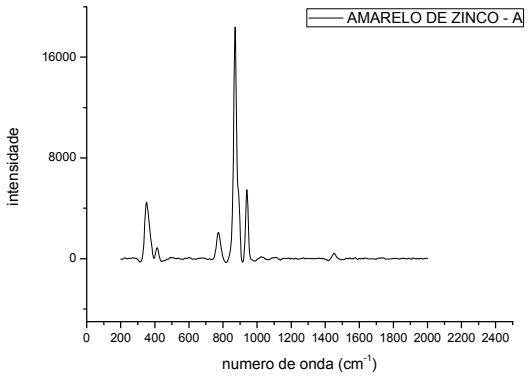


Figura 104 – Amarelo de Zinco, 31,5 mW, quadro.

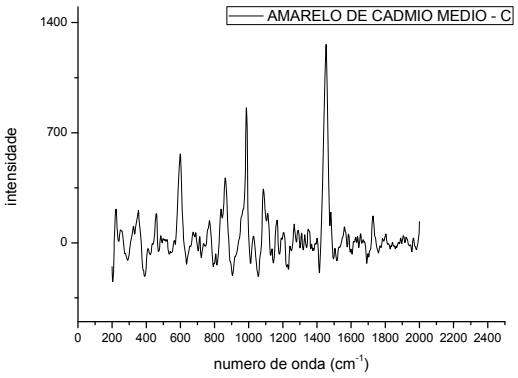


Figura 105 – Amarelo de Cádmio médio, 51 mW, quadro.

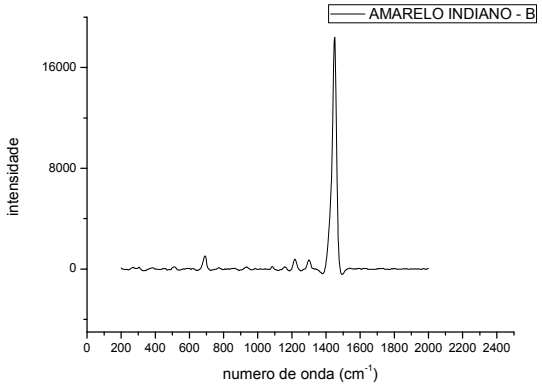


Figura 106 – Amarelo Indiano, 31,5 mW, quadro.

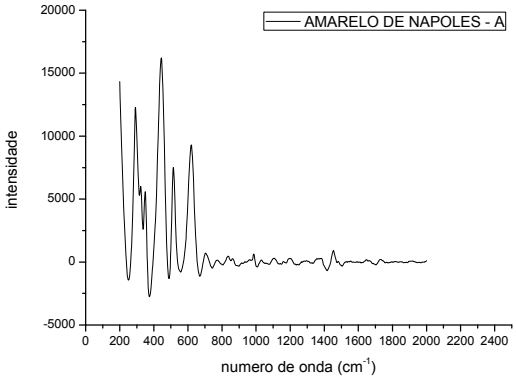


Figura 107 – Amarelo de Nápoles, 31,5 mW, quadro.

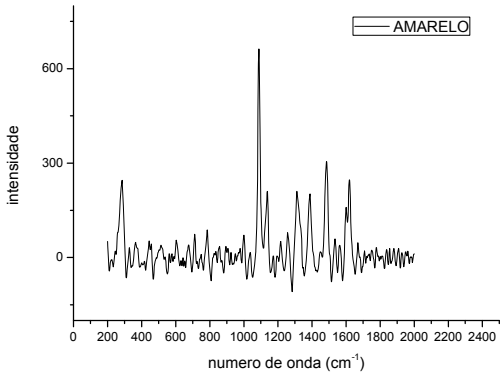


Figura 108 – Amarelo, 25,3 mW, pastel.

Tabela 11 – Dados Raman dos pigmentos amarelos.

Pigmento	Potência do laser (mW)	Bandas Raman (cm^{-1})	Tempo (s)	Figura
Amarelo Ocre (1)	4,9	298m, 385vs, 478w, 548w, 669vw	5	96
Amarelo de Nápoles (1)	51	306vw, 396m, 516m, 636vs, 751w, 962vw, 1132vw, 1256w, 1353w, 1451m, 1510vw	5	97
Amarelo de Nápoles (masp) (1)	2,6	289w, 317vw, 344vw, 509w, 1276m, 1398vs, 1482vw, 1547w, 1868vw	5	98
Amarelo de Cromo médio (3)	25,3	360w, 840vs,	5	99
Amarelo de Cromo escuro (3)	31,5	361m, 838vs,	5	100
Amarelo de Cádmio Profundo (3)	31,5	787w, 952w, 1138m, 1217w, 1257m, 1312s, 1389m, 1486vs, 1534w, 1563w, 1621s, 1670vw	5	101
Amarelo Saara (3)	31,5	380w, 684vw, 793w, 950w, 1136m, 1230m, 1329vs, 1392m, 1490vs, 1540w, 1600m, 1622m, 1669vw	5	102
Amarelo guache 3 (4)	4,9	1137m, 1216w, 1257m, 1312s, 1388m, 1485vs, 1533w, 1561w, 1620s, 1668vw	1	103
Amarelo de Zinco (quadro)	31,5	351w, 413vw, 773w, 872vs, 940w, 1452vw	1	104
Amarelo de cádmio médio (quadro)	51	599m, 863m, 987m, 1453vs	1	105
Amarelo Indiano (quadro)	31,5	691vw, 1218vw, 1300vw, 1450vs	1	106
Amarelo de Nápoles (quadro)	31,5	294s, 323m, 349m, 442vs, 515m, 619m, 703vw, 835vw, 986vw, 1198vw, 1373vw, 1453vw, 1654vw, 1730vw	2	107
Amarelo (pastel)	25,3	1138s, 1310s, 1387s, 1485vs, 1599m, 1619s	1	108

Para os pigmentos Amarelo de Cromo médio (Fig. 99) e Amarelo de cromo escuro (Fig. 100), não se verificou diferenças espectrais.

Os pigmentos amarelo de cádmio profundo (Fig. 101) e amarelo Saara (Fig. 102), possuem as mesmas bandas Raman.

Para os amarelos de Nápoles (figuras 97, 98 e 107), se verificou espectros diferentes nos três casos. Na literatura verifica-se que o amarelo de Nápoles possuem suas bandas principais em 88w, 144vs, 289w, 465w. Não foi possível obter neste trabalho bandas em 88w e 144vs, não é possível de se obter neste trabalho, devido a alcance espectral do espectrômetro Raman Deltanu ser de 200 a 2000 cm^{-1}. Já as bandas 289w e 465w são verificadas no amarelo de Nápoles (Fig. 107). Para os outros dois amarelos não foi possível à comparação com dados da literatura.

5.7 Pigmentos azuis

As figuras 109 a 124 mostram os espectros Raman dos pigmentos azuis que foram possíveis de se obter bandas Raman.

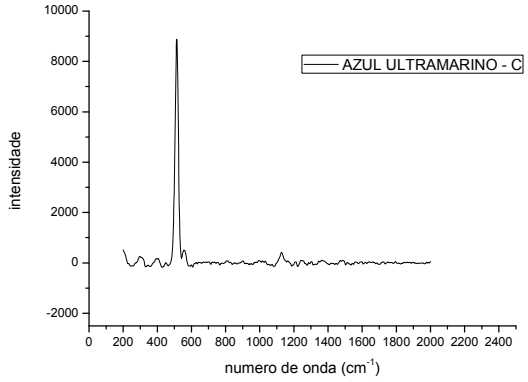


Figura 109 – Azul Ultramarino, 4,9 mW, tela 1.

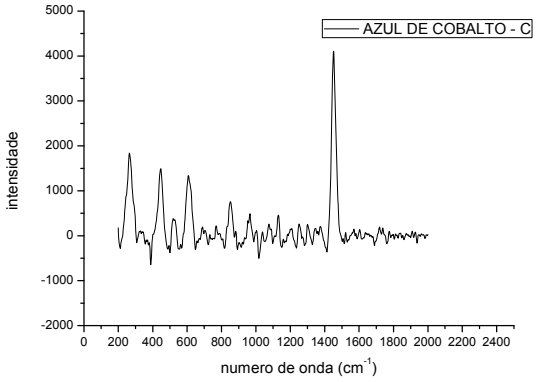


Figura 110 – Azul de Cobalto, 4,9 mW, tela 1.

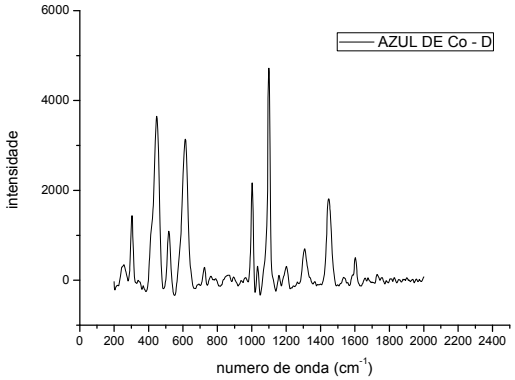


Figura 111 – Azul de cobalto, 31,5 mW, tela 3.

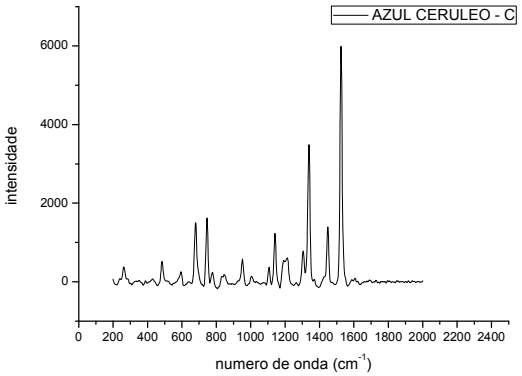


Figura 112 – Azul Cerúleo, 4,9 mW, tela 3.

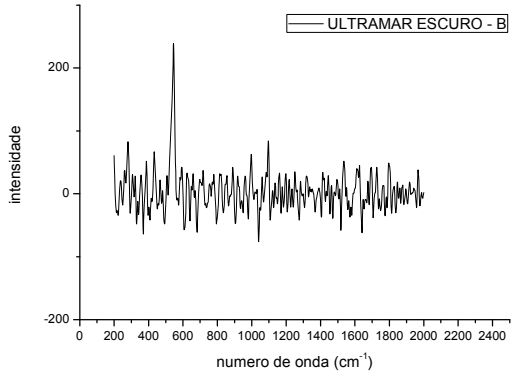


Figura 113 – Ultramar Escuro, 4,9 mW, tela 3.

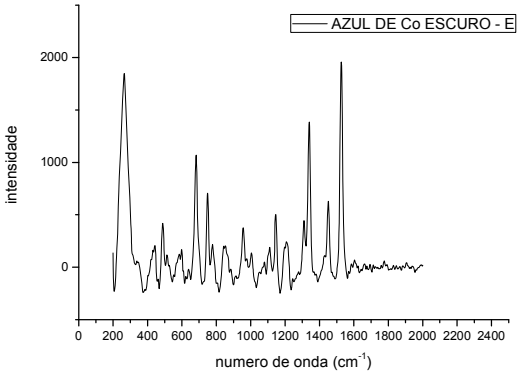


Figura 114 – Azul de Cobalto escuro, 25,3 mW, tela 3.

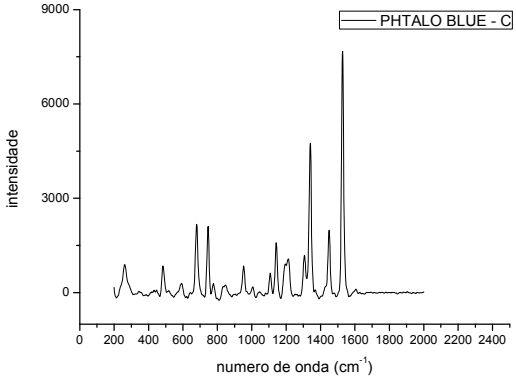


Figura 115 – Azul de Ftalocianina, 25,3 mW, tela 3.

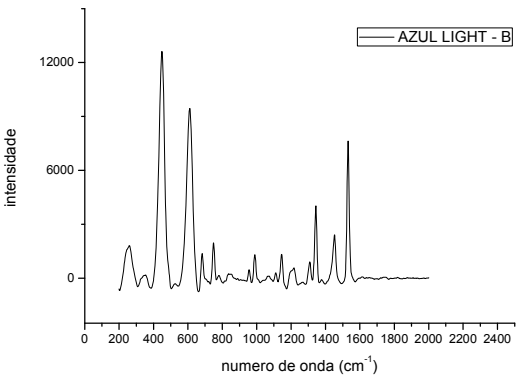


Figura 116 – Azul Light, 25,3 mW, tela 3.

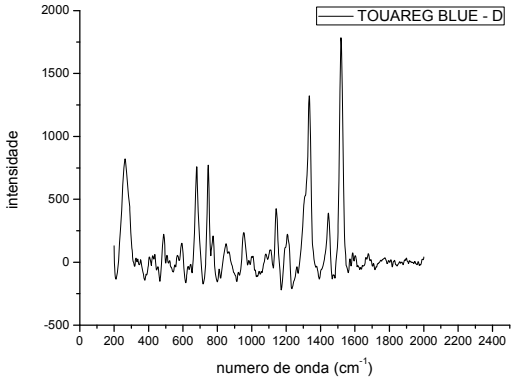


Figura 117 – Touareg blue, 25,3 mW, tela 3.

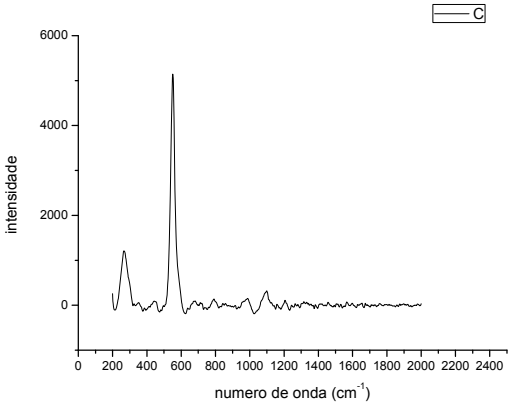


Figura 118 – azul guache (7), 31,5 mW, tela 4.

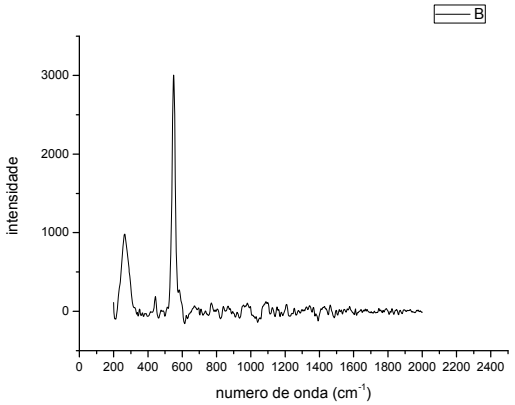


Figura 119 – azul guache (10), 25,3 mW, tela 3.

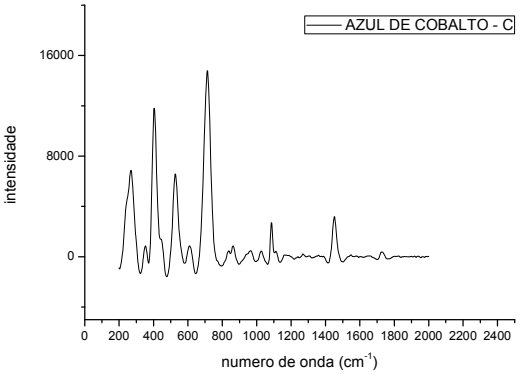


Figura 120 – Azul de Cobalto, 31,5 mW, quadro.

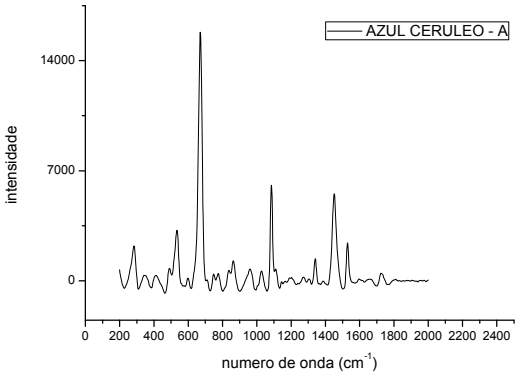


Figura 121 – Azul Cerúleo, 31,5 mW, quadro.

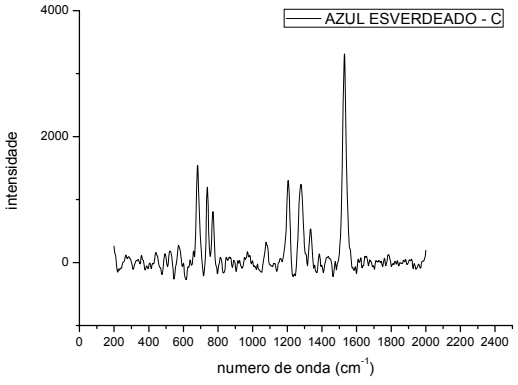


Figura 122 – Azul esverdeado Ftalocianina, 25,3 mW, quadro.

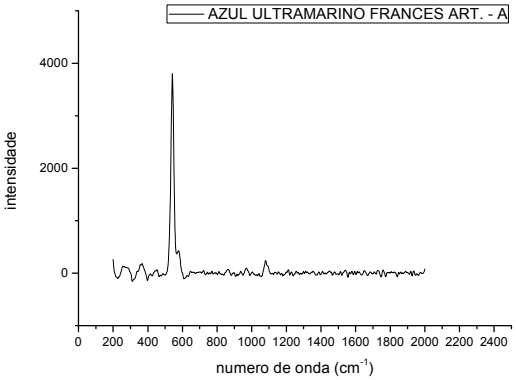


Figura 123 – Azul Ultramarino francês artificial, 4,9 mW, quadro.

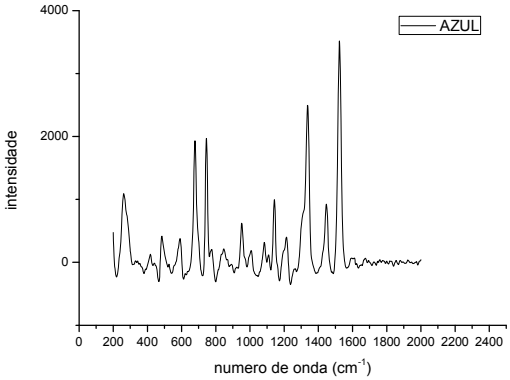


Figura 124 – Azul, 25,3 mW, pastel.

Tabela 12 – Dados Raman dos pigmentos azuis.

Pigmento	Potência do laser (mW)	Bandas Raman (cm^{-1})	Tempo (s)	Figura
Azul Ultramarino (1)	4,9	400vw, 514vs, 556vw, 1129vw	10	109
Azul de Cobalto (1)	4,9	509vw, 852w, 965w, 1130w, 1451vs	10	110
Azul de Cobalto (3)	31,5	679m, 746w, 1518vs	5	111
Azul cerúleo (3)	4,9	487vw, 678w, 745w, 952vw, 1141w, 1339m, 1526vs	5	112
Ultramar escuro (3)	4,9	546vs	5	113
Azul de cobalto escuro (3)	25,3	682m, 1335m, 1521vs	1	114
Ftalocianina azul (3)	25,3	483w, 680w, 746w, 953w, 1142w, 1340m, 1528vs	1	115
Azul Light (3)	25,3	683w, 749w, 836vw, 954vw, 989w, 1145w, 1344m, 1532s	1	116
Azul Touareg (3)	25,3	676m, 955w, 1209w, 1334s, 1521vs	1	117
Azul				

guache 7 (4)	31,5	551vs	1	118
Azul guache 10 (4)	25,3	550vs	1	119
Azul de Cobalto (quadro)	31,5	354vw, 405s, 525m, 610vw, 713vs, 838vw, 862vw, 965vw, 1026vw, 1085w, 1452w, 1728vw	5	120
Azul Cerúleo (quadro)	31,5	345ww, 411vw, 489vw, 534w, 598vw, 671vs, 747vw, 774vw, 836vw, 863w, 958vw, 1027vw, 1085m, 1200vw, 1271vw, 1304vw, 1341vw, 1452m, 1529w, 1724vw	10	121
Azul esverdeado ftalocianina (quadro)	25,3	681m, 738m, 771w, 1206m, 1279m, 1385vw, 1529vs	7	122
Azul Ultramarino francês artificial (quadro)	4,9	367vw, 454vw, 542vs, 577w	10	123
Azul (pastel)	25,3	484w, 591w, 679m, 745m, 952w, 1006vw, 1143w, 1195vw, 1213w, 1306vw, 1338s, 1447w, 1524vs	1	124

Nos pigmentos Azul ultramarino (Fig. 109) e Azul ultramarino francês artificial (123), as mesmas bandas Raman foram identificadas.

Os pigmentos Azul cerúleo (Fig. 112) e Azul de Ftalocianina (Fig. 115) possuem as mesmas bandas Raman. Como o pigmento também foi medido no quadro (Fig. 121), mostrando um espectro bem diferente do obtido na Figura 112. Comparando com espectros obtidos por Lucia Burgio e Robin J. H. Clark, verifica-se a igualdade entre os espectros de azul ftalocianina. O azul cerúleo (Fig. 112) medido neste trabalho, não corresponde ao azul cerúleo. Este é mais um caso em que pode estar ocorrendo vendas de pigmentos trocados. O azul cerúleo (Fig. 121) apresenta a principal banda Raman em 671vs equivalente ao obtido por Robin e colaboradores.

Para os pigmentos azuis do tipo guache (Fig. 118 e 119), obteve-se os mesmo espectro Raman, mesmo com coloração diferente.

O espectro Raman do pigmento azul pastel (Fig. 124) é idêntico ao Espectro Raman do pigmento azul Touareg (Fig. 117).

5.8 Pigmentos verdes

As figuras 125 a 141 mostram espectros Raman dos pigmentos verdes que foram possíveis de se obter bandas Raman.

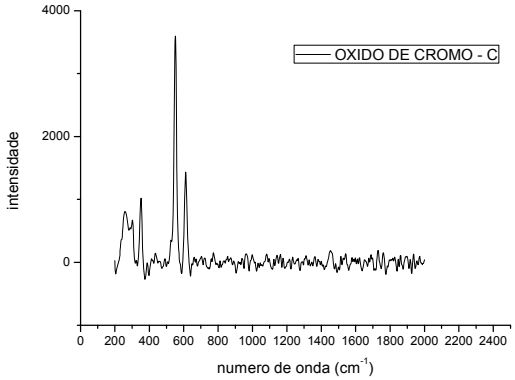


Figura 125 – Óxido de Cromo, 4,9 mW, tela 1.

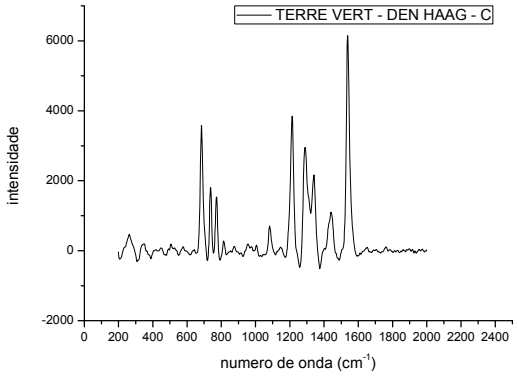


Figura 126 – Terre Vert – Den Haag, 4,9 mW, tela 1.

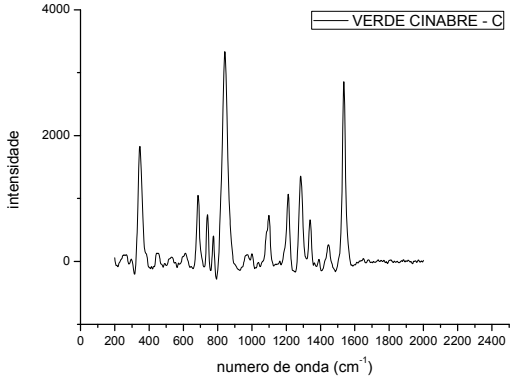


Figura 127 – Verde Cinabre, 25,3 mW, tela 3.

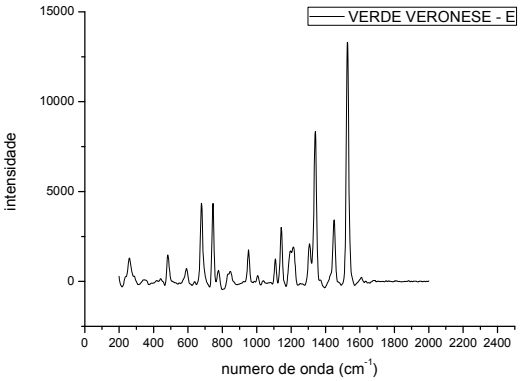


Figura 128 – Verde Veronese, 4,9 mW, tela 3.

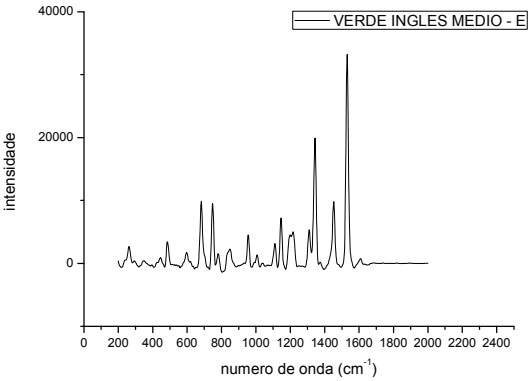


Figura 129 – Verde Inglês médio, 25,3 mW, tela 3.

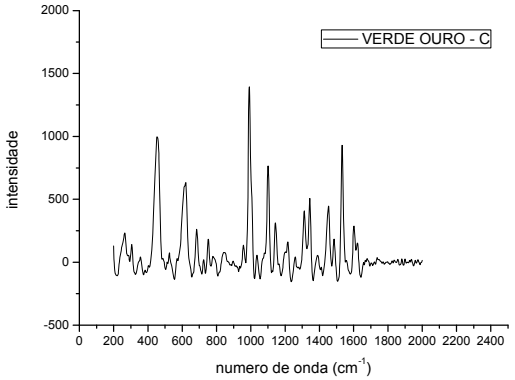


Figura 130 – Verde Ouro, 31,5 mW, tela 3.

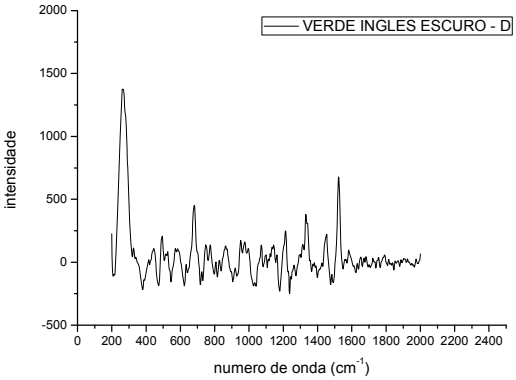


Figura 131 – Verde inglês escuro, 25,3 mW, tela 3.

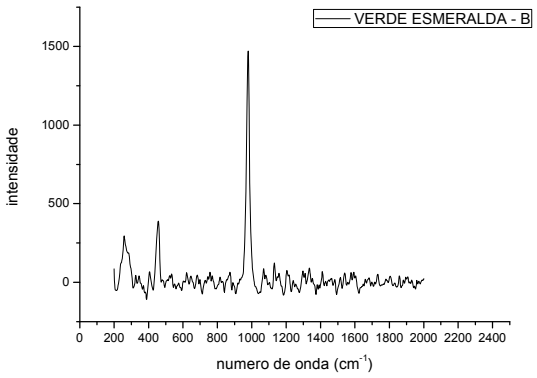


Figura 132 – Verde Esmeralda, 31,5 mW, tela 3.

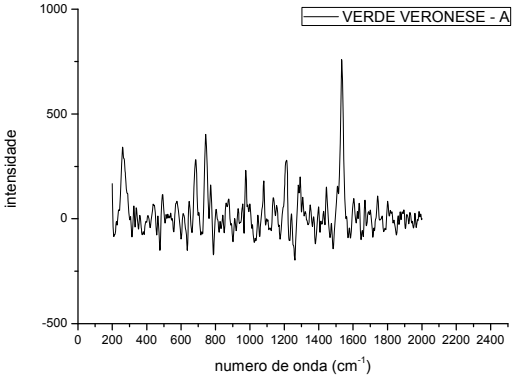


Figura 133 – Verde veronese, 25,3 mW, tela 3.

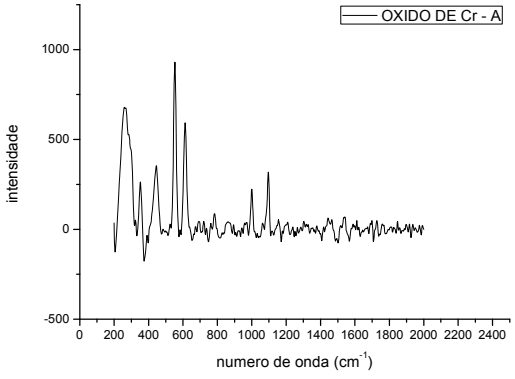


Figura 134 – Óxido de Cromo, 4,9 mW, tela 3.

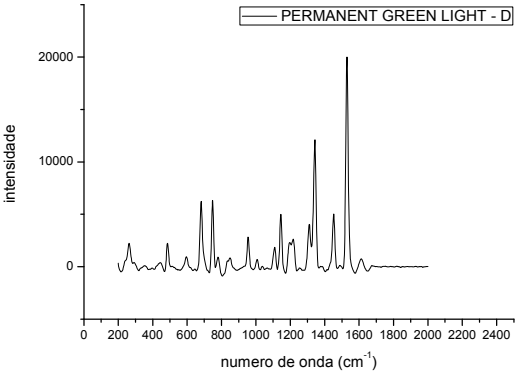


Figura 135 – Verde Permanente light, 31,5 mW, tela 3.

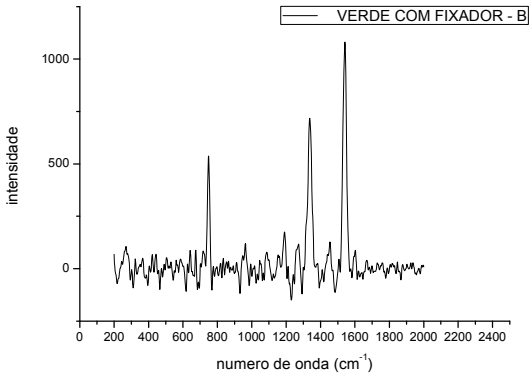


Figura 136 – Verde com Fixador, 25,3 mW, tela 5

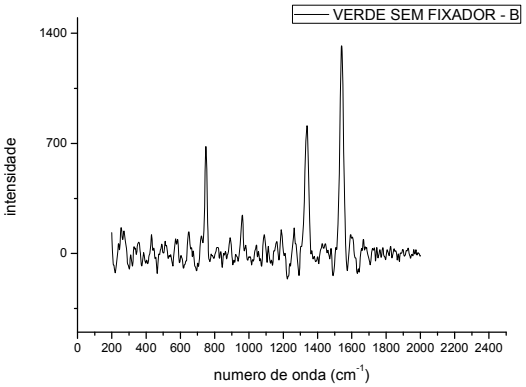


Figura 137 – Verde sem Fixador, 25,3 mW, tela 5

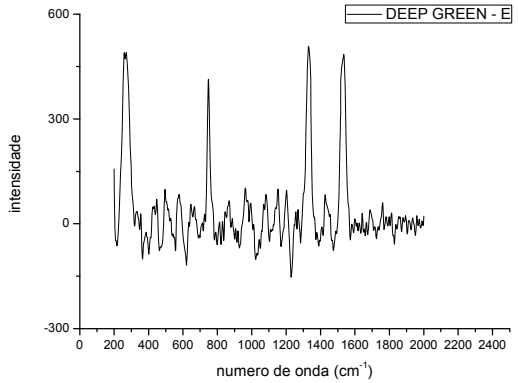


Figura 138 – Verde profundo, 25,3 mW, tela 6

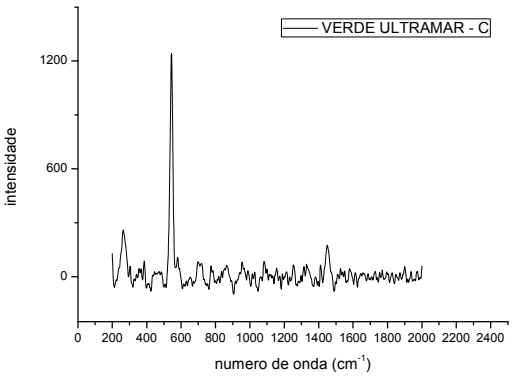


Figura 139 – Verde ultramar, 4,9 mW, quadro

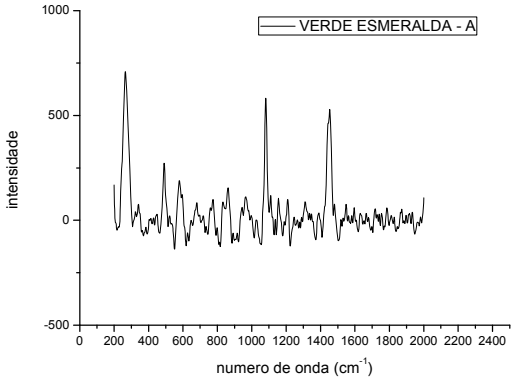


Figura 140 – Verde esmeralda, 4,9 mW, quadro.

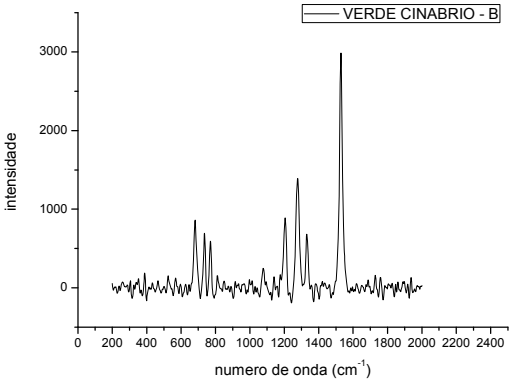


Figura 141 – Verde cinábrio, 4,9 mW, quadro

Tabela 13 – Dados Raman dos pigmentos verdes.

Pigmento	Potência do laser (mW)	Bandas Raman (cm^{-1})	Tempo (s)	Figura
Óxido de Cromo (1)	4,9	302w, 352w, 552vs	10	125
Terre Vert (1)	2,6	685m, 738w, 772w, 1213m, 1288m, 1441w, 1538vs	10	126
Verde Cinabre (3)	25,3	346m, 686m, 842vs, 1284m, 1536s	1	127
Verde Veronese (3)	4,9	481w, 679m, 746m, 950w, 1144w, 1304w, 1340m, 1527vs	1	128
Verde Inglês médio (3)	25,3	484w, 679w, 749w, 780vw, 847vw, 957w, 1146w, 1203w, 1311w, 1344m, 1353w, 1452w, 1530vs	5	129
Verde Ouro (3)	31,5	684m, 751w, 1144m, 1210w, 1344vs, 1482s, 1599m	1	130
Verde Inglês Escuro (3)	25,3	679s, 1334m, 1518vs	1	131
Verde Esmeralda (3)	31,5	976vs	1	132
Verde Veronese (3)	25,3	687m, 745m, 1532vs	1	133
Verde de Cromo (3)	4,9	353w, 554vs,	5	134
Verde Permanente light (3)	31,5	262w, 487w, 682m, 748m, 780vw, 849vw, 955w, 1144w, 1196w, 1216w, 1310w, 1342s, 1530vs	1	135
Verde com Fixador (5)	25,3	749m, 1337m, 1541vs	1	136
Verde sem Fixador (5)	25,3	749m, 1339m, 1539vs	1	137
Verde Profundo (6)	25,3	744s, 1331vs, 1538vs	1	138
Verde Ultramar (quadro)	4,9	543vs,	5	139
Verde Esmeralda (quadro)	4,9	1453vs	5	140
Verde Cinábrio (quadro)	4,9	682w, 735w, 770w, 1205m, 1278m, 1332w, 1529vs	10	141

Os pigmentos verde veronese (Fig. 128), verde inglês médio (Fig. 129), verde permanente light (Fig. 135) possuem as mesmas bandas Raman e estes são idênticos ao verde ftalocianina medido por Lucia e Robin [35].

5.9 Pigmentos laranjas

As figuras 142 a 144 mostram espectros Raman dos pigmentos laranjas que foram possíveis de se obter bandas Raman.

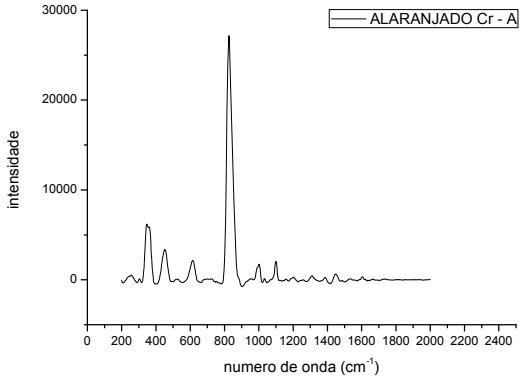


Figura 142 – Alaranjado de Cromo, 31,5 mW, tela 3.

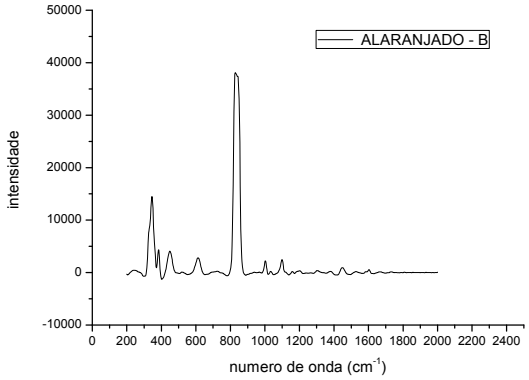


Figura 143 – Alaranjado, 31,5 mW, tela 3.

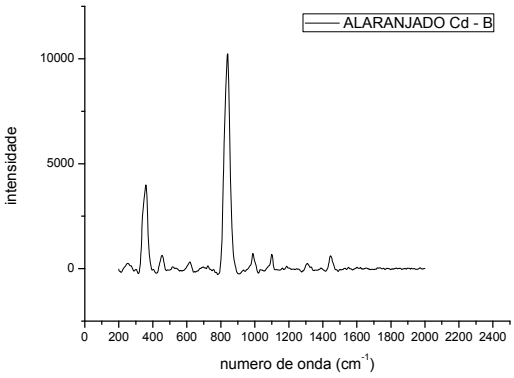


Figura 144 – Alaranjado de Cádmio, 31,5 mW, tela 3.

Tabela 14 – Dados Raman dos pigmentos laranjas.

Pigmento	Potência do laser (mW)	Bandas Raman (cm^{-1})	Tempo (s)	Figura
Alaranjado de Cromo (3)	31,5	348w, 825vs	5	142
Alaranjado (3)	31,5	345m, 384w, 829vs	5	143
Alaranjado de Cádmio (3)	31,5	359m, 840vs	1	144

5.10 Pigmentos de outras cores

As figuras 145 a 153 mostram os espectros Raman dos pigmentos roxos, rosas, violetas, magentas e similares que foram possíveis de se obter bandas Raman.

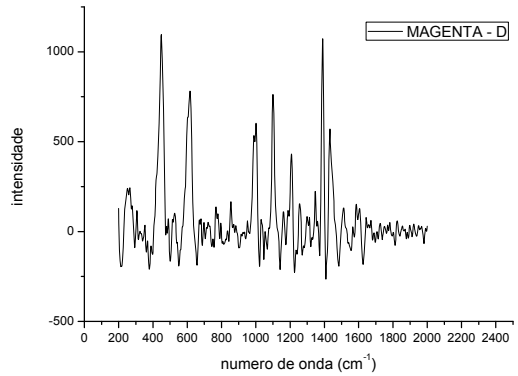


Figura 145 – Magenta, 31,5 mW, tela 3.

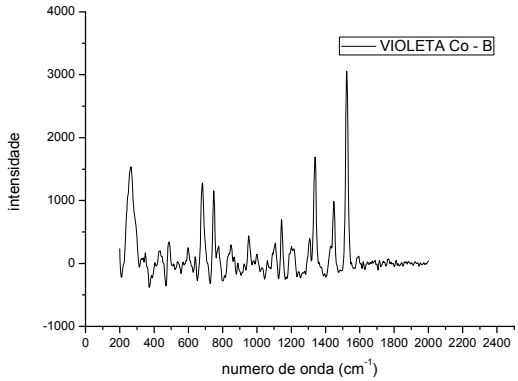


Figura 146 – Violeta de Cobalto, 31,5 mW, tela 3.

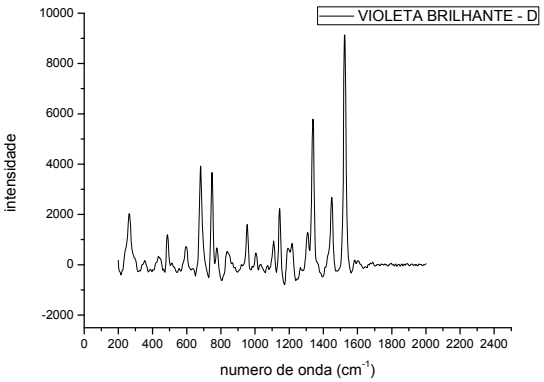


Figura 147 – Violeta Mawe brilhante, 31,5 mW, tela 3.

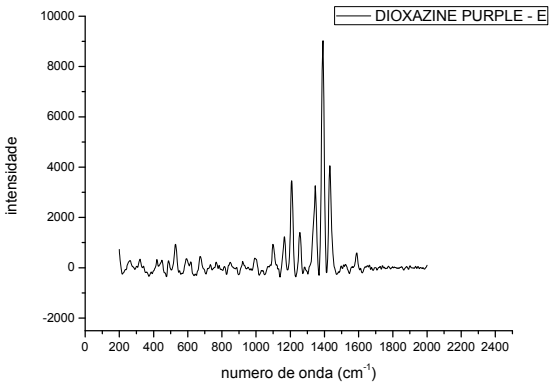


Figura 148 – Roxo dioxazine, 25,3 mW, tela 3.

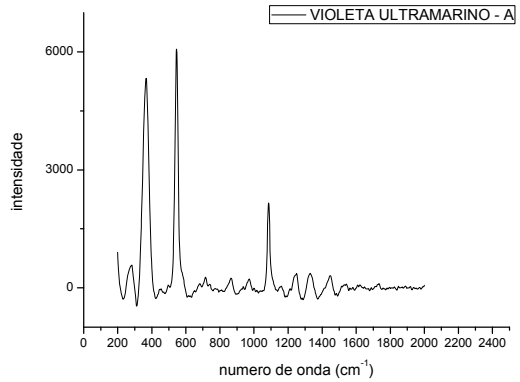


Figura 149 – Violeta Ultramarino, 31,5 mW, quadro.

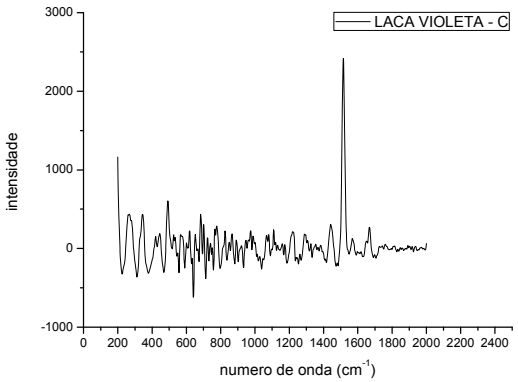


Figura 150 – Laca Violeta, 4,9 mW, quadro.

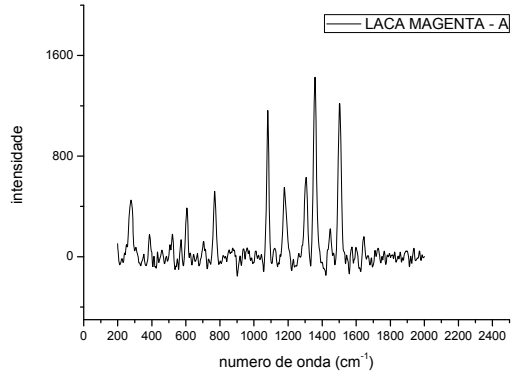


Figura 151 – Laca Magenta, 4,9 mW, quadro.

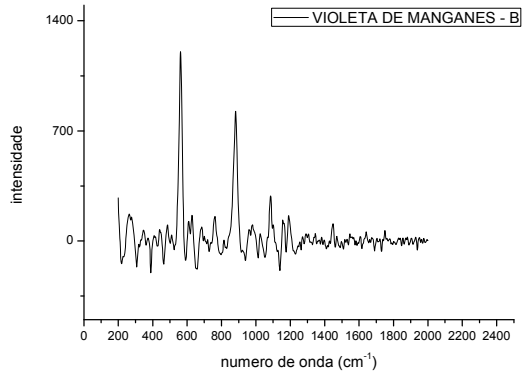


Figura 152 – Violeta de Manganês, 25,3 mW, quadro.

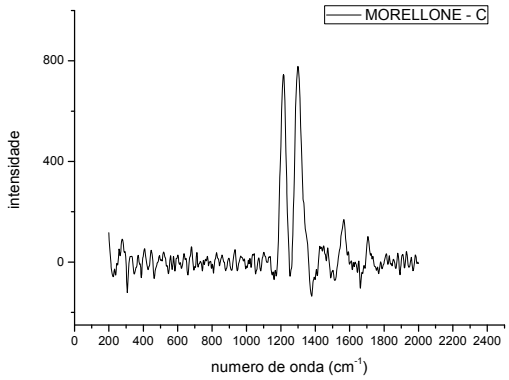


Figura 153 – Morellone, 4,9 mW, quadro.

Tabela 15 – Dados Raman dos Pigmentos roxos, rosas, violeta, magenta e similares.

Pigmento	Potência do laser (mW)	Bandas Raman (cm^{-1})	Tempo (s)	Figura
Magenta (3)	31,5	1390vs, 1433m	1	145
Violeta de Cobalto (3)	31,5	681m, 748m, 952w, 1339m, 1524vs	1	146
Violeta Mawe Brilhante (3)	31,5	682m, 748m, 1144w, 1308w, 1340m, 1525vs	1	147
Roxo dioxazine (3)	25,3	529w, 674vw, 1208m, 1256m, 1346m, 1390vs, 1589s	1	148
Violeta Ultramarino (quadro)	31,5	367s, 546vs, 715vw, 1086m,	10	149
Laca Violeta (quadro)	4,9	344vw, 492w, 683vw, 1442vw, 1515vs, 1667vw	3	150
Laca magenta (quadro)	4,9	606w, 1080s, 1178m, 1306m, 1358vs, 1447w, 1503s	10	151
Violeta de manganês (quadro)	25,3	562vs, 882m	10	152
Morellone (quadro)	4,9	1215vs, 1299vs, 1566w, 1706w	10	153

5.11 Pigmentos marrons e terras

As figuras 154 a 159 mostram espectros Raman dos pigmentos marrons e terra que foram possíveis de se obter bandas Raman.

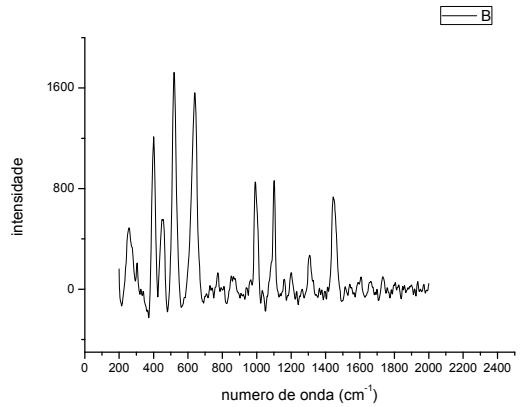


Figura 154 – Sem identificação, 51 mW, tela 3.

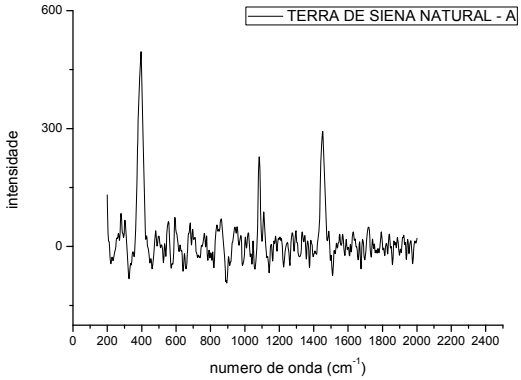


Figura 155 – Terra de Siena Natural del monte amito, 4,9 mW, quadro.

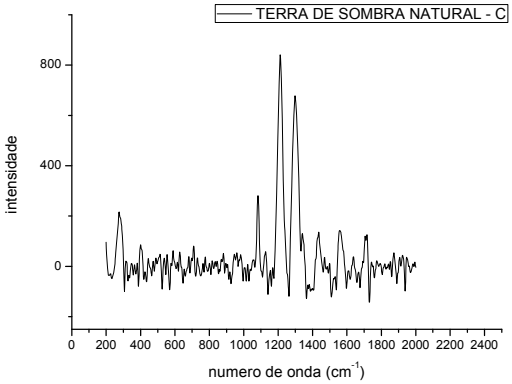


Figura 156 – Terra de Sombra Natural, 4,9 mW, quadro.

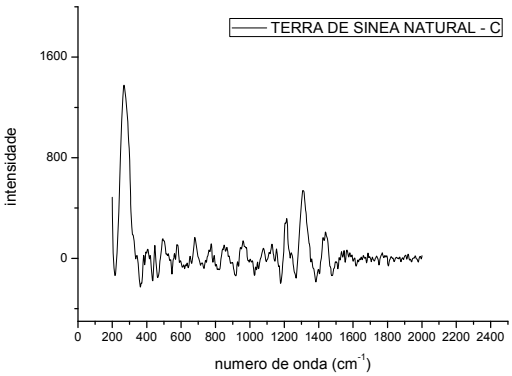


Figura 157 – Terra de Siena Natural, 4,9 mW, quadro.

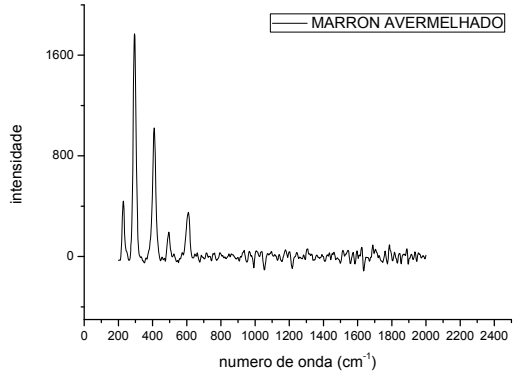


Figura 158 – Marron avermelhado, 4,9 mW, pó xadrez.

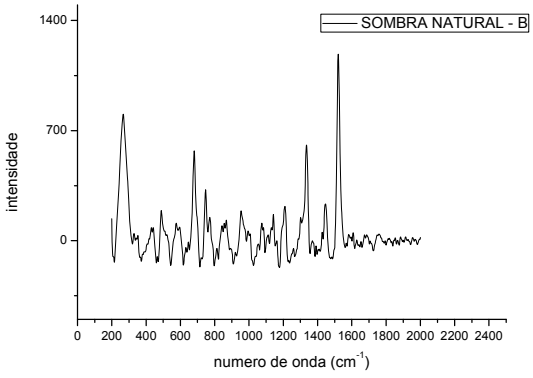


Figura 159 – Sombra natural, 25,3 mW, tela 3.

Tabela 16 – Dados Raman dos pigmentos marrons e terra.

Pigmento	Potência do laser (mW)	Bandas Raman (cm^{-1})	Tempo (s)	Figura
Sem identificação (3)	51	400s, 519vs, 641vs	1	154
Terra de siena natural del monte amiato (quadro)	4,9	396vs, 1452m	10	155
Terra de sombra natural (quadro)	4,9	1436vs, 1558vs, 1711vs	20	156
Terra de siena natural (quadro)	4,9	1214s, 1309vs, 1440m	10	157
Marrom avermelhado (pó xadrez)	4,9	228w, 295vs, 409m, 495w, 610w	6	158
Sombra natural (3)	25,3	680m, 747w, 957vw,1336m, 1521vs	2	159

O pigmento marrom avermelhado (Fig. 158) possui as mesmas bandas Raman dos pigmentos vermelho de ferro e vermelho inglês.

5.12 Vernizes, resinas e aglutinantes

As figuras 160 a 183 mostram espectros Raman resinas, vernizes e aglutinantes que foram possíveis de se obter bandas Raman.

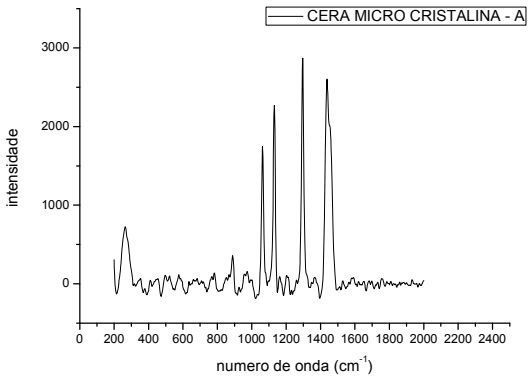


Figura 160 – Cera micro cristalina, 31,5 mW, quadro.

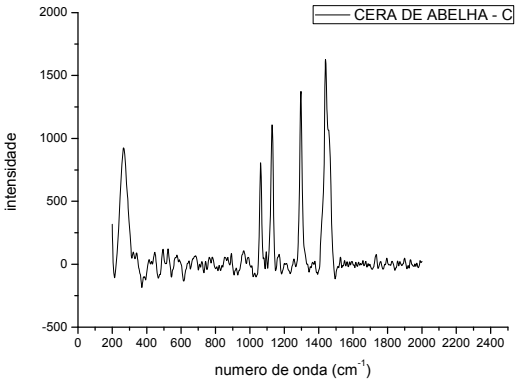


Figura 161 – Cera de abelha, 31,5 mW, quadro.

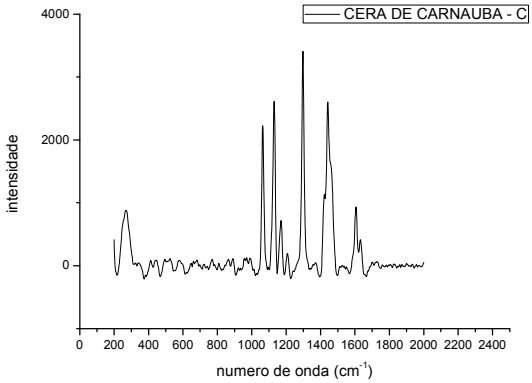


Figura 162 – Cera de carnaúba, 31,5 mW, quadro.

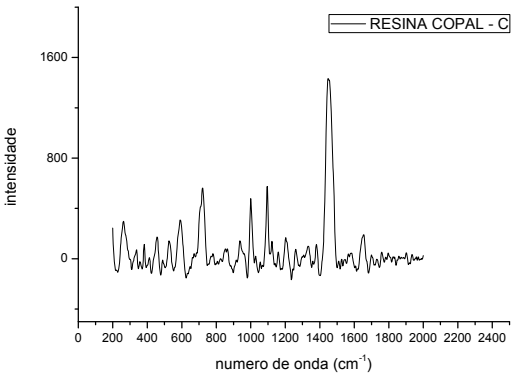


Figura 163 – Resina Copal, 31,5 mW, quadro.

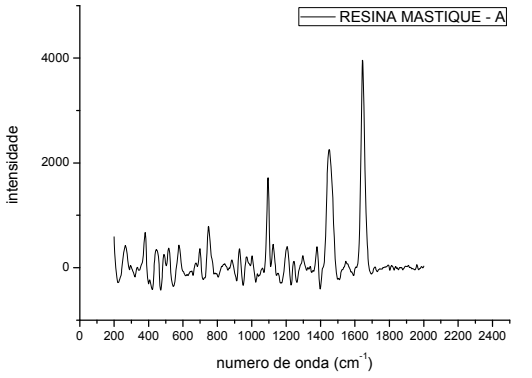


Figura 164 – Resina Mastique, 31,5 mW, quadro.

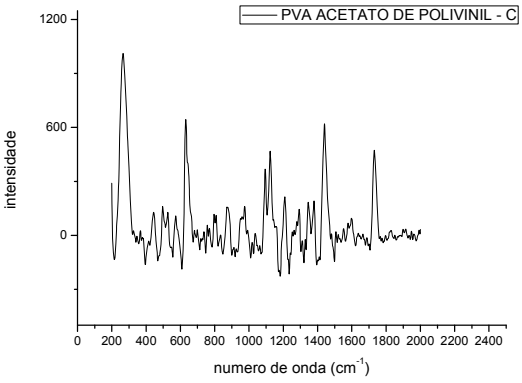


Figura 165 – Acetato de polivinil, 31,5 mW, quadro.

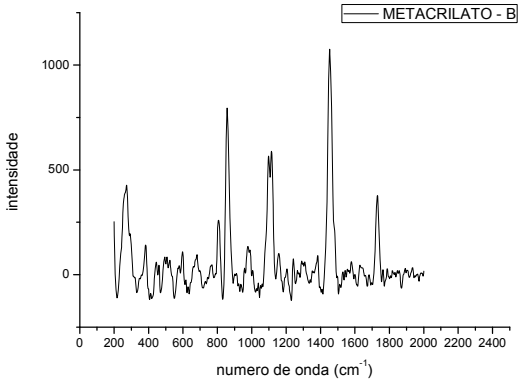


Figura 166 – Metacrilato, 31,5 mW, quadro.

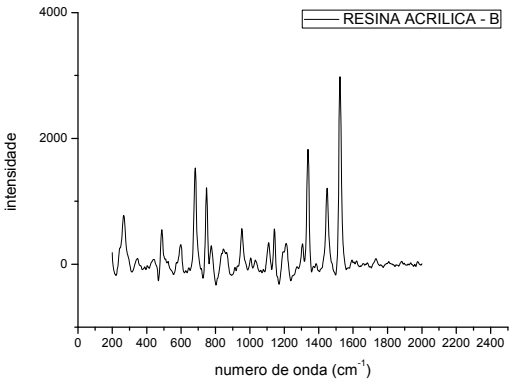


Figura 167 – Resina acrílica – polaroide B72, 31,5 mW, quadro.

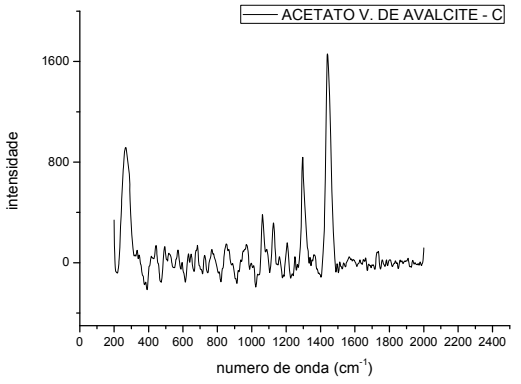


Figura 168 – Acetato vinilico de avalcite – BEVA 371, 25,3 mW, quadro.

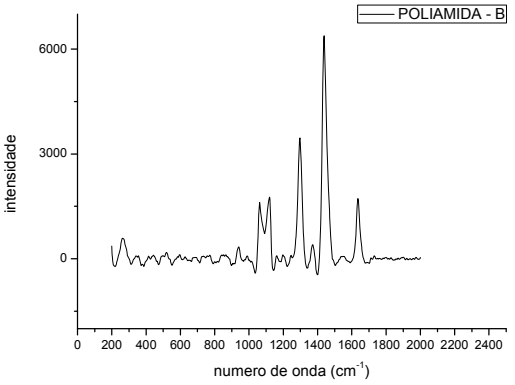


Figura 169 – Poliamida, 31,5 mW, quadro.

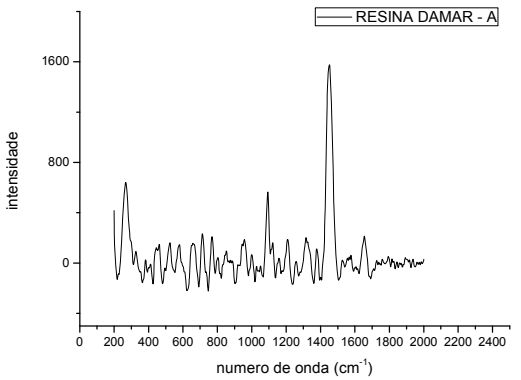


Figura 170 – Resina Damar, 25,3 mW, quadro.

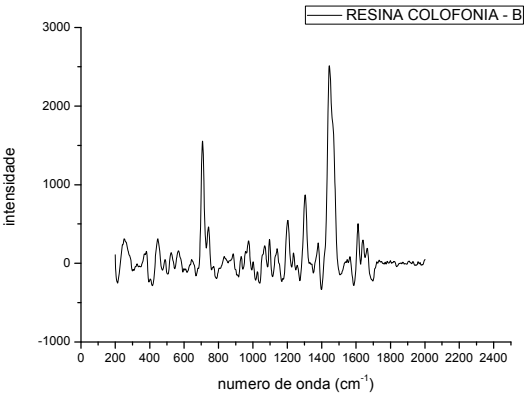


Figura 171 – Resina colofonia, 31,5 mW, quadro.

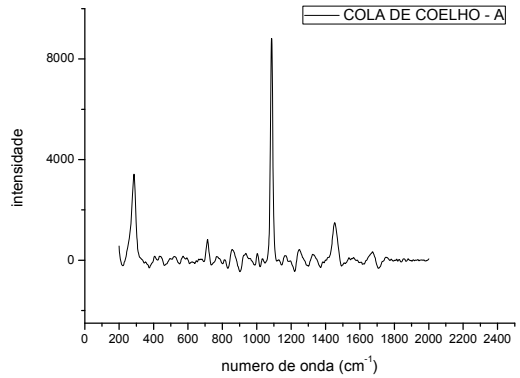


Figura 172 – Cola de Coelho, 51 mW, quadro.

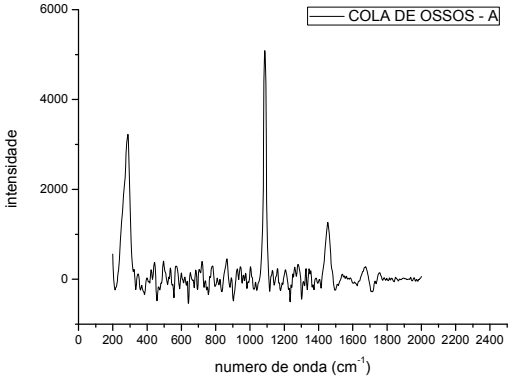


Figura 173 – Cola de Ossos, 51 mW, quadro.

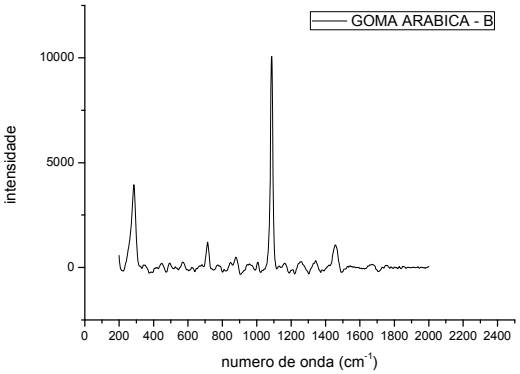


Figura 174 – Goma arábica, 51 mW, quadro.

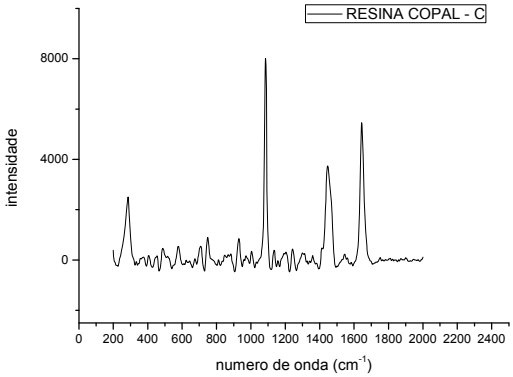


Figura 175 – Resina Copal, 31,5 mW, quadro.

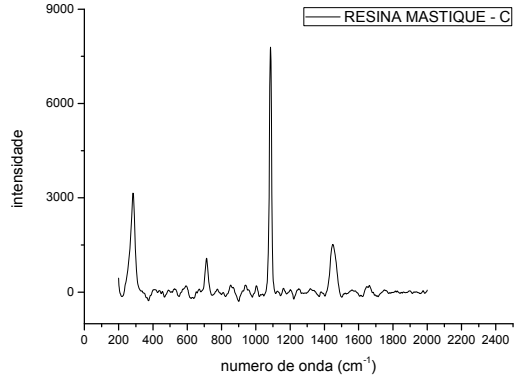


Figura 176 – Resina Mastique, 31,5 mW, quadro.

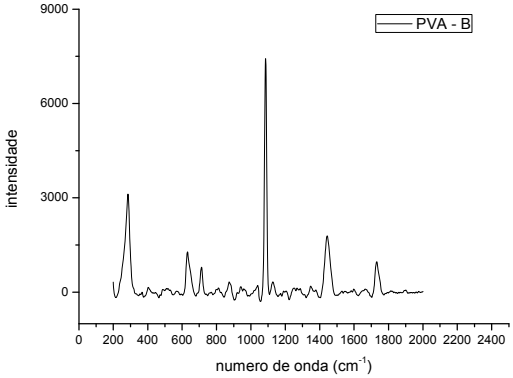


Figura 177 – PVA, 31,5 mW, quadro.

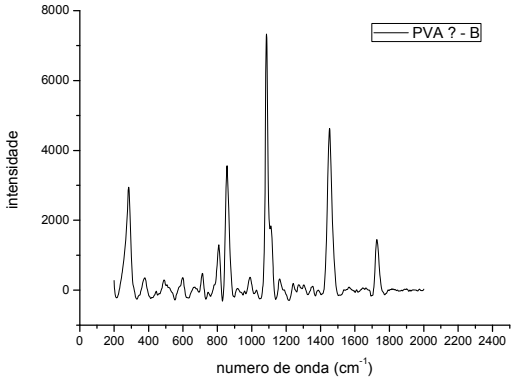


Figura 178 – PVA, 31,5 mW, quadro.

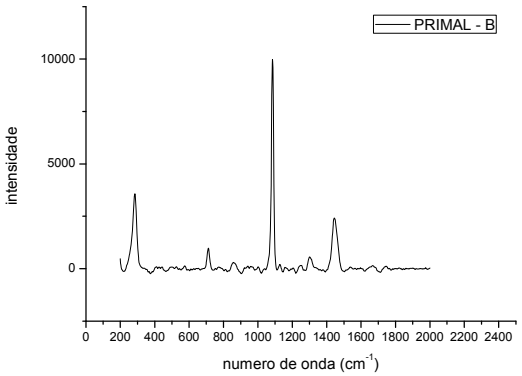


Figura 179 – Primal, 31,5 mW, quadro.

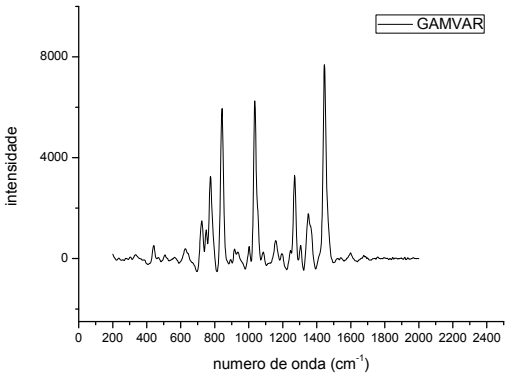


Figura 180 – Gamvar, 31,5 mW, quadro.

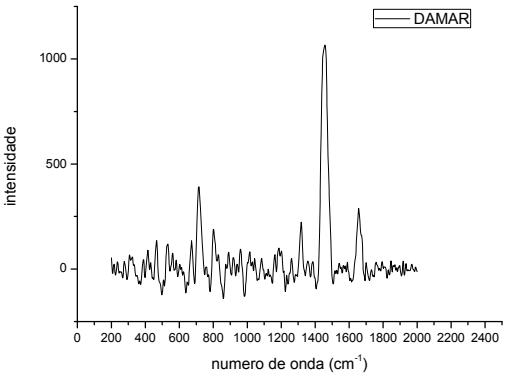


Figura 181 – Damar, 31,5 mW, quadro.

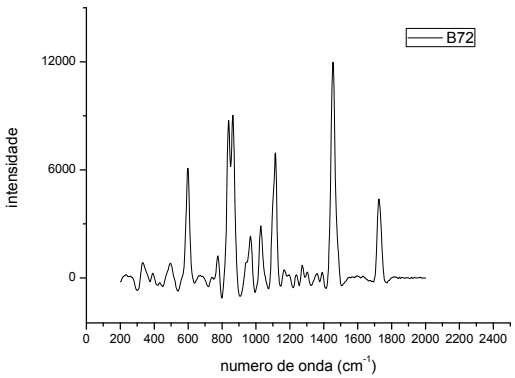


Figura 182 – B72, 31,5 mW, quadro.

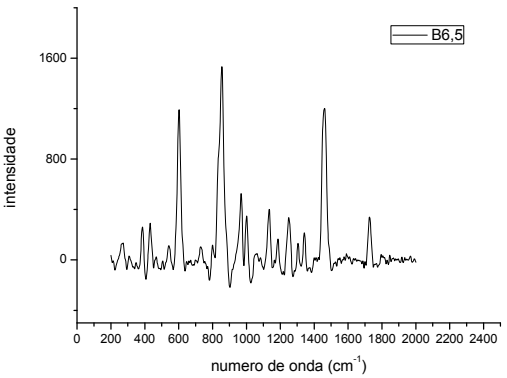


Figura 183 – B6,5, 31,5 mW, quadro.

Tabela 17 – Dados Raman das resinas, vernizes e aglutinantes.

Pigmento	Potência do laser (mW)	Bandas Raman (cm^{-1})	Tempo (s)	Figura
Cera micro cristalina (quadro)	31,5	889w, 1063m, 1131s, 1296vs, 1437vs	5	160
Cera de abelha (quadro)	31,5	1062m, 1129m, 1296s, 1440vs	5	161
Cera de Carnaúba (quadro)	31,5	1064m, 1130s, 1170w, 1208w, 1297vs, 1442s, 1606w, 1632w	5	162
Resina copal (quadro)	31,5	591w, 721m, 1000m, 1448vs, 1655w	5	163
Resina Mastique (quadro)	31,5	380w, 702vw, 749w, 929vw, 1204vw, 1379vw, 1451m, 1644vs	5	164
Acetato de Polivinil – PVA (quadro)	31,5	631vs, 1441vs, 1731s	3	165
Resina Metacrilato (quadro)	31,5	272m, 806w, 857s, 977w, 1098m, 1115m, 1452vs, 1731m	2	166
Resina acrílica – polaroide B72 (quadro)	31,5	488w, 682m, 748m, 775w, 846vw, 953w, 1109w, 1210w, 1305w, 1338m, 1449m, 1524vs	5	167
Acetato vinilico de avalcite – BEVA 371 (quadro)	25,3	1296m, 1441vs	3	168
Poliamida (quadro)	31,5	940vw,1063w, 1119w, 1297m, 1371m, 1438vs, 1635w	5	169
Resina Damar (quadro)	25,3	1452vs, 1656vw	7	170
Resina Colofonia (quadro)	31,5	707m, 741w, 1203w, 1304m, 1445vs, 1611w, 1640w, 1665vw	5	171
Cola de Coelho (quadro)	51	714vw, 858vw, 934vw, 1087vs, 1454w, 1671vw	5	172
Cola de Ossos (quadro)	51	1087vs, 1454w	5	173
Goma Arábica (quadro)	51	714w, 878vw, 1086vs, 1457w	5	174
Resina Copal (quadro)	51	1085vs, 1447m, 1645m	5	175

Resina Mastique (quadro)	31,5	713w, 1086vs, 1449w	5	176
PVA (quadro)	31,5	632w, 713w, 1086vs, 1444w, 1732w	5	177
PVA (quadro)	31,5	808w, 856w, 1086vs, 1452m, 1728w	5	178
Primal (quadro)	31,5	712w, 1085vs, 1301vw, 1445w	5	179
Gamvar (puro)	31,5	440vw, 627vw, 724w, 750w, 774m, 842s, 916vw, 935vw, 1002vw, 1035s, 1086vw, 1158vw, 1195vw, 1270m, 1305vw, 1350w, 1445vs, 1598vw	5	180
Damar (puro)	31,5	715m, 800w, 1317w, 1457vs, 1656w	5	181
B72 (puro)	31,5	332vw, 391vw, 495vw, 598m, 775vw, 838s, 863s, 967vw, 1029vw, 1114m, 1167vw, 1274vw, 1359vw, 1390vw, 1453vs, 1725m	5	182
B6,5 (puro)	31,5	272vw, 387w, 430w, 540vw, 602s, 855vs, 968m, 1002w, 1134w, 1186vw, 1250w, 1304vw, 1341vw, 1460s, 1727w	5	183

Em geral os espectros Raman das resinas, aglutinantes e vernizes, são muito parecidos, ocasionando em muita dificuldade de diferenciação destes pigmentos.

A fim de não estender este trabalho, a seguir será apresentada a tabela 18 com pigmentos que foram possíveis, neste trabalho, de comparar com dados da literatura. Será inserido o nome do pigmento comparado, o artigo comparado com o trabalho e o grupo de pesquisadores que fizeram o artigo.

Tabela 18 - Pigmentos deste trabalho comparados com a literatura.

PIGMENTO	ARTIGO	GRUPO DE PESQUISADORES
vermelho de chumbo, vermilion, branco de titânio (anatase), branco de titânio (rutilo), gesso, branco de chumbo, lithopone, branco de zinco, amarelo de cromo light, amarelo de nápoles, verde ftalocianina vermelho de cádmio, amarelo hansa, violeta quinacridone, goma arábica, óleo de linhaça, clara de ovo, gema de ovo, azul ftalocianina, amarelo de zinco.	35	Lucia Burgio e Robin J. H. Clark
preto de marfim, azul cerúleo, azul de cobalto, azul da prússia, verde de cobalto, verde esmeralda, verdegris (1) e (2), verdegris puro, terra verte, ocre vermelho, vermelho de chumbo, branco osso, vermilion, gesso, lithopone, branco de chumbo, amarelo de bário, amarelo de cadmio, amarelo de cromo, amarelo de cobalto, amarelo indiano, branco de zinco, amarelo de Nápoles, amarelo ocre, amarelo de zinco	36	Ian M. Bell, Robin J. H. Clark e Peter J. Gibbs.
Clara de ovo, caseína, gelatina, cola de peixe, goma arábica, cera de abelha, óleo de linhaça, shellac, dammar, colofony (breu), copal, sandarac, amber, mastique, gamboge.	4	Peter Vandenabeele, B. Wehling, L. Moens, H. Edwards, M. de Reu e G. Van Hooydonk
Ocres vermelhos e terras, ocres amarelos e terra, marron terra, verde terra, pigmentos pretos, branco terra.	31	Françoise Froment, Aurélie Tournié e Philippe Colomban
Azul de cobalto, azul de cobalto escuro médio, azul de cobalto light, azul cerúleo de cobalto, azul turquesa de cobalto light.	37	Michel Bouchard e Alessa Gambardella

Vários outros artigos pesquisados para execução deste trabalho foram uteis para o entendimento da técnica e comparação dos espectros [27, 29, 31, 37-49].

5.13 Decomposição de pigmentos sobrepostos no quadro (tela 9).

Foram realizadas medidas em quatro regiões do quadro onde existem sobreposições de pigmentos. Estas regiões são identificadas visualmente e, também, com o mapeamento da posição dos pigmentos utilizados feito pela restauradora. Estas medidas foram realizadas com o objetivo de identificar as bandas Raman obtidas nos espectros Raman dos pigmentos sobrepostos atribuindo as bandas a seus respectivos pigmentos. A seguir são mostradas as figuras com os espectros Raman obtidos e a análise realizada.

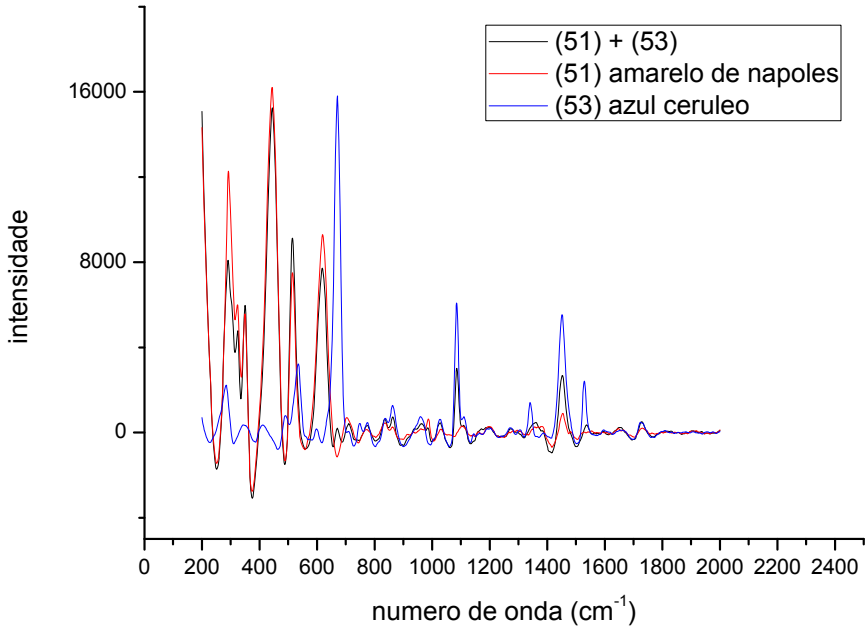


Figura 184 – Espectro Raman da sobreposição dos pigmentos (51) amarelo de Nápoles, (53) azul cerúleo e tela do quadro, λ= 785nm, 31mw, 5s.

Tabela 19 – Dados da medida Raman dos pigmentos soprepostos (51) e (53) do quadro.

PIGMENTO 51 + 53

Potência utilizada	31,5 mW
Tempo de medida	5 segundos para cada repetição
Bandas Raman identificadas	290m, 324m, 349m, 444vs, 514m, 620m, 1086w, 1453w
Bandas Raman do pigmento (51) amarelo de Nápoles	294s, 323m, 349m, 442vs, 515m, 619m, 703vw, 1453vw
Bandas Raman do pigmento (53) azul cerúleo	284w, 534w, 671vs, 1085m, 1341vw, 1452m, 1529w

As bandas Raman em 290m, 324m, 349m, 444vs, 514m e 620m identificadas do pigmento sobreposto, considerando a resolução do equipamento, são as bandas Raman 294s, 323m, 349m, 442vs, 515m e 619m, do pigmento Amarelo de Nápoles (51) respectivamente. Já as bandas em 1086w e 1453w do pigmento sobreposto foram identificadas com as bandas 1085m e 1452m do pigmento azul de Cerúleo (53).

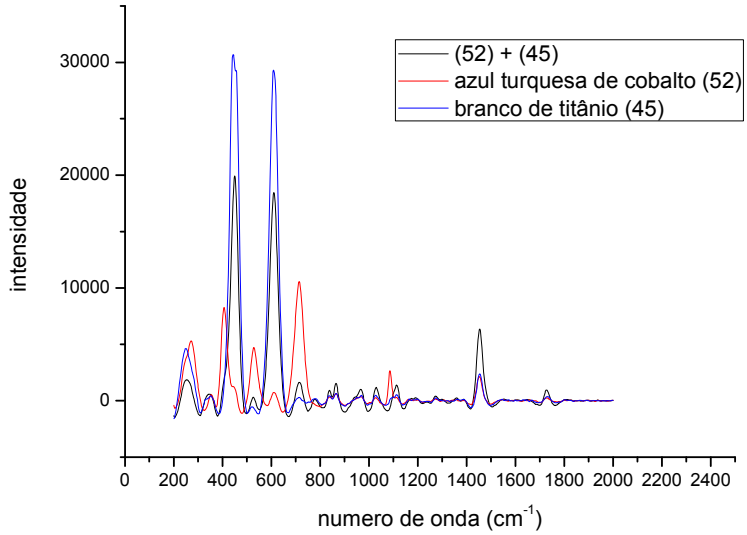
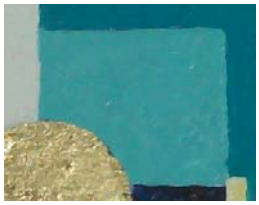


Figura 185 – Espectro Raman da sobreposição dos pigmentos (52) azul turquesa de cobalto, (45) branco de titânio e tela do quadro, λ= 785nm, 31mW, 5s.

Tabela 20 – Dados da medida Raman dos pigmentos soprepostos (52) e (45) do quadro.



PIGMENTO 52 + 45

Potência utilizada	31,5 mW
Tempo de medida	5 segundos para cada repetição
Bandas Raman identificadas	253vw, 345vw, 450vs, 525vw, 609vs, 714vw, 779vw, 837vw, 865vw, 967vw, 1028vw, 1113vw, 1453m, 1727vw
Bandas Raman do pigmento (52) azul turquesa de cobalto	270m, 354vw, 405s, 525m, 610vw, 713vs, 862vw, 965vw, 1026vw, 1085w, 1452w, 1728vw
Bandas Raman do pigmento (45) branco de titânio	250w, 443vs, 609vs, 1453vw

As principais bandas do pigmento sobreposto são as bandas do pigmento Branco de Titânio. Tais bandas do pigmento sobreposto são as 253vw, 450vs, 609vs e 1453m conferem com as bandas 250w, 443vs, 609vs e 1453vw do pigmento Branco de Titânio. Já as bandas 345vw, 525vw, 713vs, 865vw, 967vw, 1028vw, 1453m e 1727vw do pigmento sobreposto estão relacionadas com as bandas Raman 354vw, 525m, 713vs, 862vw, 965vw, 1026vw, 1452w e 1728vw do pigmento Azul Turquesa de Cobalto.

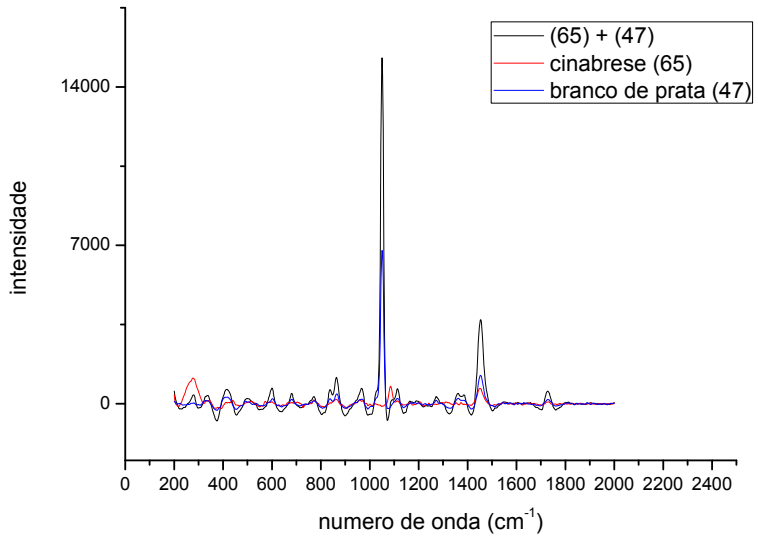


Figura 186 – Espectro Raman da sobreposição dos pigmentos (65) cinabrese, (47) branco de prata e tela do quadro, λ= 785nm, 31mw, 5s

Tabela 21 – Dados da medida Raman dos pigmentos soprepostos (65) e (47) do quadro.

PIGMENTO 65 + 47

Potência utilizada	31,5 mW
Tempo de medida	5 segundos para cada repetição
Bandas Raman identificadas	864w, 1049vs, 1452w, 1728vw
Bandas Raman do pigmento (65) cinabrese	275vs, 1085m, 1449m
Bandas Raman do pigmento (47) branco de prata	1051vs, 1453w

Na sobreposição dos pigmentos Cinabrese (65) e Branco de Prata (47) só é possível identificar as bandas 1049vs e 1452w que são relacionadas as bandas 1051vs e 1453w do pigmento branco de Prata, As bandas do pigmento Cinabrese não são compatíveis com as bandas identificadas com o pigmento sobreposto. Nesta comparação de bandas Raman fica evidente o caráter superficial da espectroscopia Raman.

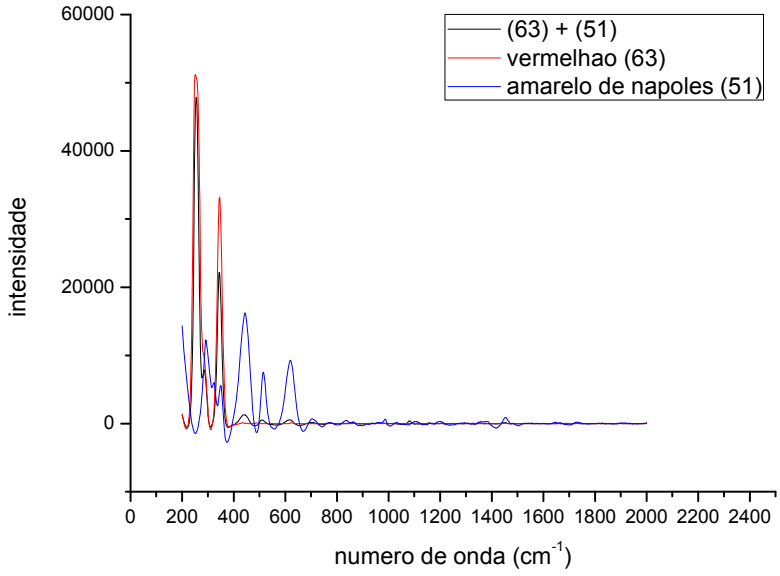


Figura 187 – Espectro Raman da sobreposição dos pigmentos (63) vermelhão, (51) amarelo de Nápoles e tela do quadro, λ= 785nm, 31mw, 5s

Tabela 22 – Dados da medida Raman dos pigmentos soprepostos (63) e (51) do quadro.

PIGMENTO 63 + 51

Potência utilizada	31,5 mW
Tempo de medida	5 segundos para cada repetição
Bandas Raman identificadas	254vs, 286s, 344m, 441vw, 509vw, 617vw, 1082vw
Bandas Raman do pigmento (63) vermelhão/ vermelho claro	253vs, 345m
Badnas Raman do pigmento (51) amarelo de nápoles	294s, 323m, 349m, 442vs, 515m, 619m, 703vw, 1453vw

As bandas Raman identificadas na sobreposição dos pigmentos, Vermelhão ou Vermelho claro (63) e do pigmento Amarelo de Nápoles (51), são fáceis de serem distinguidas. As bandas em 254vs e 344m do pigmento sobreposto são bandas do pigmento Vermelhão que possui suas bandas em 253vs e 345m. As bandas Raman 286s, 441vw, 509vw e 617vw dos pigmentos sobrepostos são atribuídas às bandas Raman do pigmento Amarelo de Nápoles 294s, 442vs, 515vw e 619m respectivamente. As bandas 323m e 349m do pigmento Amarelo de Nápoles devem estar sobrepostas com a banda 345m do pigmento vermelhão, sendo resultado desta sobreposição a banda 344m do pigmento 63+51.

5.14 Pigmentos sem identificação de bandas Raman

O restante dos pigmentos medidos, que não foram colocados nas tabelas citadas nos itens anteriores, não foi possível obter bandas Raman. Duas classes desses pigmentos sem resultados Raman são claras: (1) pigmentos que resultaram em espectros Raman, porem, com espectros Raman iguais aos da tela que estes estão sobrepostos; (2) pigmentos que resultaram em espectros sem banda alguma, ou seja, somente ruído foi detectado.

Nas tabelas 23 e 24 são apresentados os nomes dos pigmentos destas duas classes.

5.14.1 Pigmentos que resultaram em espectros Raman iguais aos da tela sobreposta

Na figura 188 é mostrado o espectro do pigmento óxido de zinco e na figura 189 a sobreposição dos espectros da tela com o pigmento óxido de zinco. Visivelmente o espectro obtido é apenas a preparação da tela. Os demais pigmentos citados na tabela segue o mesmo padrão e não serão mostrados em forma de gráficos.

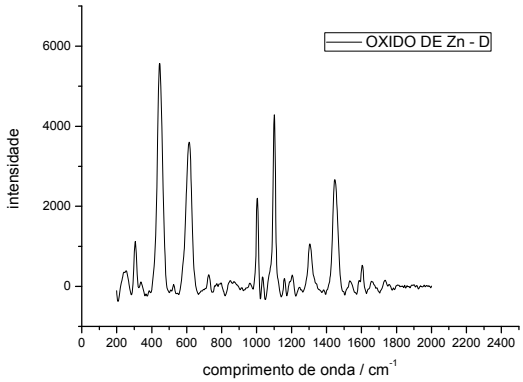


Figura 188 – Óxido de Zinco, λ = 785 nm, 31,5mW, tela 3.

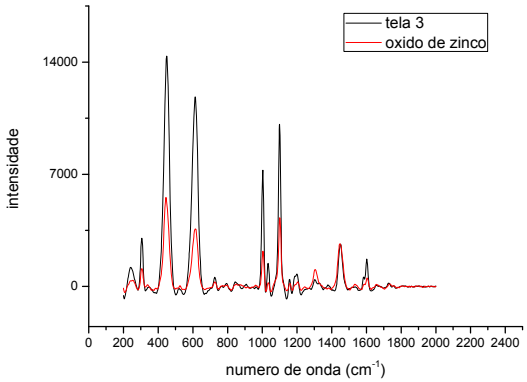


Figura 189 – Sobreposição dos espectros da tela 3 e Óxido de Zinco.

Tabela 23 – Pigmentos com espectros Raman que resultaram em bandas iguais a tela que este pigmento está sobreposto.

Color do pigmento	Nome do pigmento	Localização da tela do pigmento
Brancos	Óxido de zinco	3
	Branco de zinco	3
	(?)	3
Pretos	Preto de marfim	1
	Preto (pastel)	8
Vermelhos	Reose madder	3
	Permanente rose	3
	Laca rosa dourada	3
	Vermelho ocre	3
Amarelos	Amarelo de cádmio claro	1
	Amarelo de cádmio profundo	1
	Amarelo de Nápoles rosado	3
	?	4
	Char Treuse	6
Azuis	Ultramarino profundo	6
	Azul da Prússia	6
	Azul da Prússia	1
	Azul Turqueza	6
	Azul cyan	6
Laranjas	17.1 (?)	6
Roxos, rosas, violetas e similares	Rosa quinocridone	3
	Rosso de venezia	3
	Violeta ultramarino	6
	Carmine	6
	Scarlet	6
Marron	Bruned siena	3
Resinas, vernizes e aglutinantes	Cola de coelho com óleo de cravo	1
	Damar (10%) verniz pincelado	1
	Polaroide B72 (10%) verniz	1
	B67 7.5% com Tinuvim verniz	1
	Gamvar	1
	Damar 10% verniz	1
	Cola de Coelho	9
	Cola de Ossos	9
	Goma Arábica	9
	BEVA 371	9
	Óleo	9
	Betume	9

5.14.2 Pigmentos que não resultaram em espectros Raman

Na figura 190 é mostrado o espectro do pigmento preto de carvão onde se pode verificar que somente ruído foi obtido na medida Raman realizada. Os demais pigmentos citados na tabela abaixo segue o mesmo padrão e não serão mostrados em forma de gráficos.

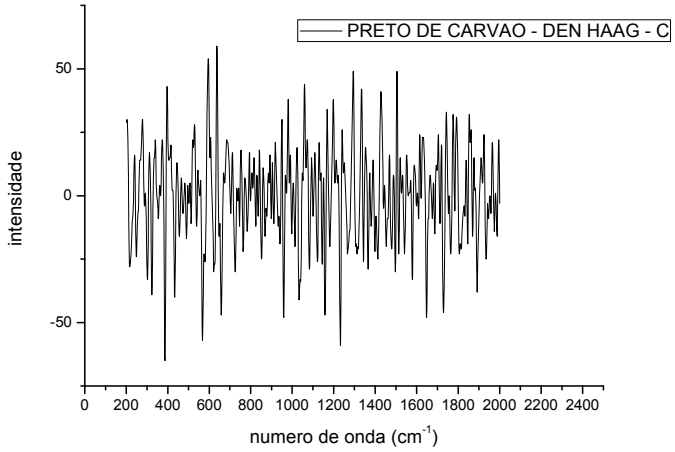


Figura 190 – Preto de carvão, λ = 785 nm, 4.9 mW, tela 1.

A fim de obter mais informações sobre os pigmentos que não foram possíveis de obter bandas Raman, foram realizadas algumas medidas utilizando a técnica de absorção UV-VIS para saber em qual comprimento de onda de excitação estes pigmentos medidos terão suas moléculas excitadas com mais eficiência. Os valores obtidos para cada pigmento medido por UV-VIS são apresentados na tabela 24.

Tabela 24 – Pigmentos que não resultaram em espectros Raman e dados de absorção por UV-VIS.

Cor do pigmento	pigmento	Pigmento presente na tela	Comprimento de onda de absorção (nm)
Pretos	Preto de Carvão	1	632 [400 a 950]
	Óxido de Ferro – Mars Black	1	650 [400 a 950]
	Preto com verniz	5	650 [400 a 950]
	Preto de marfim (636)	9	632 [400 a 950]
	Nankin (cartão 662)	6	636 [400 a 950]
	Betume	3	660, 819, 907 [400 a 950]
	Charbon de pecher peach black	3	628 [400 a 950]
Vermelhos	Vermelho de cádmio médio	3	661 [560 a 950]
	Vermelho Veneza	3	640, 710 [545 a 950]
	Vermelho com verniz	5	680 [550 a 950]
	Vermelho sem Verniz	5	670 [550 a 950]
	Vermilion	6	660 [540 a 950]
	Vermelho esc.guache 2 (4)	4	728 [400 a 950]
	Ocre rouge	3	662 [400 a 950]
Amarelos	Amarelo Ocre	3	625, 715 [400 a 950]
	Olive	6	577, 710 [400 a 950]
	Char Treuse (15)	6	570, 640, 732 [400 a 950]
Azuis	Azul da Prússia	3	632 [400 a 950]
	Azul sem verniz	5	510 [431 a 600], 755 [664 a 950]
	Turqueza	6	520 [450 a 600], 740 [650 a 950]
	Blue Hyancinth	6	511,715 [400 a 950]
	Azul (pó xadrez)	8	
Verdes	Verde guache 5	4	562, 777 [400 a 950]
	Verde Selva	6	536 [450 a 630] 727 [650 a 950]
	Verde esmeralda	1	531, 633, 802, 910 [400 a 950]
	Verde Óxido de Cromo	9	525 [450 a 560] 807 [700 a 950]
	Verdegris	9	556 [400 a 950]
Laranjas	Laranja Profundo	6	660 [500 a 950]
	Laranja	6	660 [400 a 950]
	Tangerina	6	660 [550 a 950]
	Golden Brown	6	644, 728 [450 a 950]
Roxos, rosas, violetas e similares	Persimmon	6	654 [550 a 950]
	Crimson	6	660 [550 a 950]

	Violeta	6	520, 670 [400 a 950]
	Warm Rey	6	660 [450 a 950]
	16.1 cinza	6	638, 735 [400 a 950]
Marrons	Terra de Sombra Queimada	1	650 [400 a 950]
	Terra de Sombra Natural	1	632 [400 a 950]
	Terra de Siena Natural	1	650 [400 a 950]
	Brum Van dic	3	638 [400 a 950]
	pigmento 58	3	628 [400 a 950]
	pigmento 59	3	630 [400 a 950]
	Terra de Cassel	9	630 [400 a 950]
	Terra negra romana	9	630 [400 a 950]
	Marron guache 11	4	700 [500 a 950]
	Bolo armênio	9	650 [400 a 950]
	Marron (pastel)	8	
	Marron (pó xadrez)	7	
Resinas, vernizes e aglutinantes	Goma Laca	9	676 [450 a 950]
	Caseína	9	650 [400 a 950]
	Clara de Ovo	9	670 [450 a 950]
	Gema de Ovo	9	668 [450 a 950]
	Óleo de linhaça	9	667 [450 a 950]
	Betume	9	628 [450 a 950]
	Extrato Nogueira	9	672 [400 a 950]
	Goma Laca (sobre a tela)	9	635 [400 a 950]
	Extrato Nogueira(sobre a tela)	9	634 [400 a 950]

A medida para as telas 1, 3 e 9 apresentaram bandas de absorção no intervalo de 400 a 950 nm e pico mais intenso em 632 nm. Já para o papel cartão das telas 4, 5 e 6 o intervalo de absorção é o mesmo [400 a 950] nm e banda de absorção mais intensa em 650 nm. Para os pigmentos, foi apresentado na tabela da seguinte forma: banda de absorção mais intensa seguida do intervalo de absorção desta banda (por exemplo: 634 [400 a 950] nm). Como o intervalo registrado no espectro Raman do espectrômetro DeltaNu, em nanômetros (nm), é de 785 a 931, o pico de absorção para estes pigmentos presentes na tabela 24 registram valores que antecedem este intervalo, impossibilitando o registro das bandas Raman destes pigmentos.

5.15 Pintura *"A Subida do Foguete"*

Com o objetivo cumprido de criar um banco de dados utilizando o espectrômetro Raman DeltaNu com laser de excitação em 785 nm, equipamento do Laboratório de Física Nuclear Aplicada do Departamento de Física da Universidade Estadual de Londrina, o próximo passo deste trabalho foi realizar medidas em obras a fim de caracterizar os pigmentos presentes na mesma utilizando como parâmetro de comparação o banco de dados gerado neste trabalho. A obra analisada é de autoria de Claudio Tozzi, nomeada "A subida do foguete".

Claudio Tozzi nasceu em 1944, formado em Arquitetura e Urbanismo na Universidade de São Paulo. Participou que grandes exposições coletivas no Brasil e no exterior e em 1969 fez a obra a Subida no foguete onde recebeu o premio IV Jovem Arte Contemporânea. Suas obras são evidenciadas na arte paulistana e dos livros de arte brasileira há uns 30 anos, sendo reconhecida com facilidade pelo seu multi-cromatismo e pela sua técnica pontilhista. Seus temas são: a pop art, pássaros e paisagens brasileiras, paisagens urbanas, escadas, retalhos geométricos, escadas, recortes, etc., com as fases mais antigas sendo mais procuradas pelos colecionadores [50].

5.15.1 Análise visual da pintura

Antes de iniciar as medidas Raman na pintura, verificou-se que após a retirada da moldura que revestia a pintura, o pigmento de cor violeta havia se degradado devido à presença de exposição ao ambiente. Pode-se notar a diferença de tonalidades na figura 191.

Também foi verificado que existiam duas tonalidades de amarelos e vermelhos presentes na obra. A princípio foi cogitado que havia dois tipos de amarelos e dois tipos de vermelhos presentes na obra. Na figura 191 pode-se verificar visualmente estas diferenças de tonalidades.

As realizações das medidas Raman foram feitas no Museu de Arte Contemporânea da Universidade de São Paulo (MAC-USP) onde esta faz parte da coleção permanente. Foram medidos dezessete pontos na pintura, sendo alguns pontos medidos em regiões onde a moldura evitou parcialmente a degradação do pigmento.

É importante ressaltar que, segundo a ficha catalográfica do MAC, esta obra

foi pintada com pigmentos do tipo guache e *ecoline*.

Abaixo é mostrada uma foto da pintura com a identificação dos pontos onde foram realizadas medidas Raman.

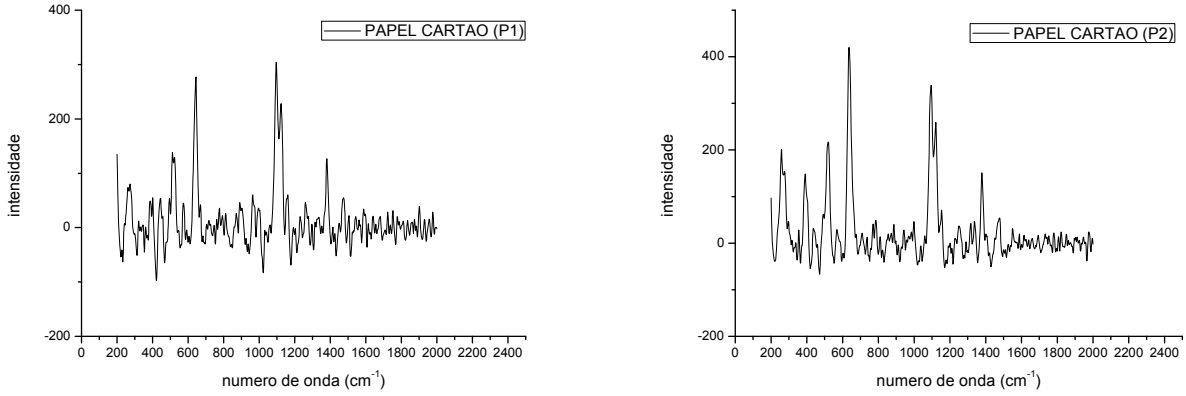
Figura 191 – Foto da pintura subida do foguete com identificação dos pontos onde foram obtidos espectros Raman.

5.15.2 Análise da pintura por espectroscopia Raman.

A partir da figura 192 serão mostrados espectros Raman das medidas Raman e, em dois casos, espectros de fluorescência de raios X realizadas na pintura. Para todos os espectros obtidos 10 aquisições foram realizadas e o espectro médio destes 10 espectros foi salvo e utilizado para análise. Em todos os espectros a ferramenta *baseline* foi utilizada para corrigir a fluorescência que surgia nos espectros. Vale lembrar que todas as medidas foram feitas utilizando o espectrômetro Raman DeltaNu portátil com laser com comprimento de onda de excitação em 785 nm.

5.15.2.1 Espectros Raman do papel cartão

Dois pontos em regiões que não existe pigmento foram medidos (P1 e P2), os espectros obtidos são mostrados na figura 192 e em seguida os dados Raman destas medidas são mostrados na tabela 25.



(a) (b)

Figura 192 – Papel cartão (a) P1 e b) P2, λ= 785 nm, 25,3 mW, 1s.

Tabela 25 – Dados Raman do papel cartão para os pontos P1 e P2.

Ponto medido	Potência do laser (mW)	Bandas Raman (cm^{-1})	Tempo (s)
Papel cartão (ponto 1)	25,3	517m, 644vs, 1096vs, 1124s, 1381m	1
Papel cartão (ponto 2)	25,3	519m, 635vs, 1095m, 1121m, 1379m	1

5.15.2.2 Região de pigmentos amarelos

A figura 2 mostra o espectro do pigmento amarelo obtido no ponto P3 sobreposto ao espectro do papel cartão no ponto P2 a fim de subtrair as bandas Raman atribuídas ao papel.

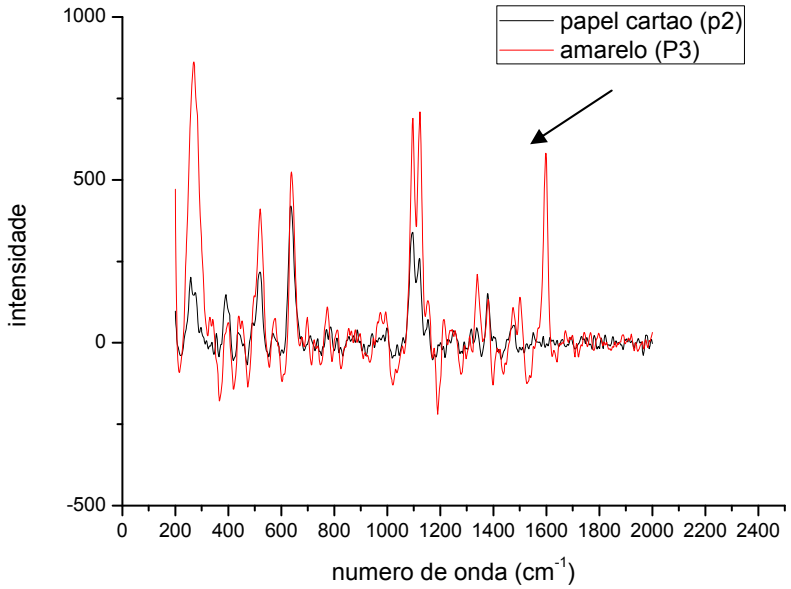


Figura 193 – Sobreposição dos espectros Raman do Pigmento amarelo (P3) com papel cartão (P2).

Analisando o espectro, verifica-se a igualdade de bandas Raman entre os dois pontos e uma banda Raman em 1598 cm^{-1} fica em destaque na sobreposição dos espectros. Porem, aumentando o campo visual na região 1100 cm^{-1} a 1700 cm^{-1}, verifica-se que existe mais 3 bandas Raman que atribui-se ao pigmento amarelo.

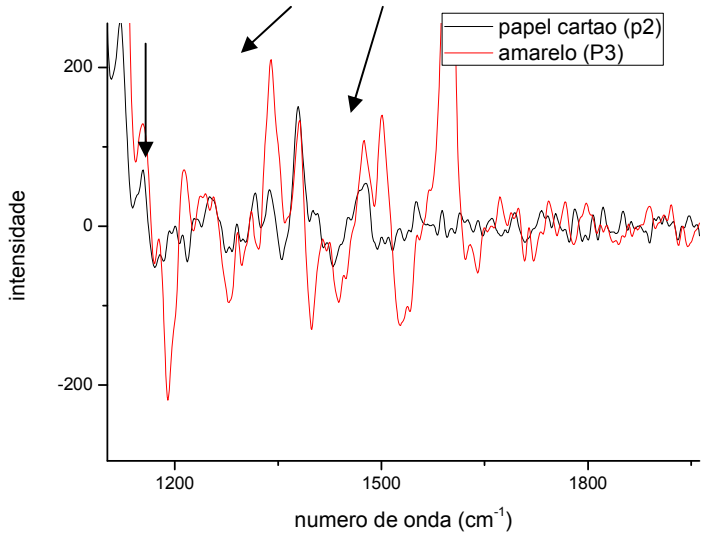


Figura 194 – Sobreposição dos espectros Raman do Pigmento amarelo (P3) com papel cartão (P2). Região entre 1100 cm^{-1} a 1700 cm^{-1}.

A tabela 26 fornece informações da medida Raman para o ponto P3,

pigmento amarelo.

Tabela 26 – Dados Raman do pigmento amarelo para o ponto P3.

Pigmento (ponto)	Potência do laser (mW)	Bandas Raman (cm^{-1})	Tempo (s)
Amarelo (ponto 3)	25,3	1212vw, 1340m, 1504w, 1598vs	2

Para os pontos P4, P11 e P12, ambos pontos em regiões de pigmento amarelo na pintura, foram obtidos espectros Raman idênticos ao ponto P3.

Portanto, a análise para o pigmento amarelo foi feita somente para o ponto P3 e os espectros dos demais pontos não serão mostrados neste trabalho.

A fim de caracterizar o pigmento amarelo com o banco de dados produzido neste trabalho, foi feita a sobreposição do ponto P3 com o espectro do amarelo guache medido na tela 4.

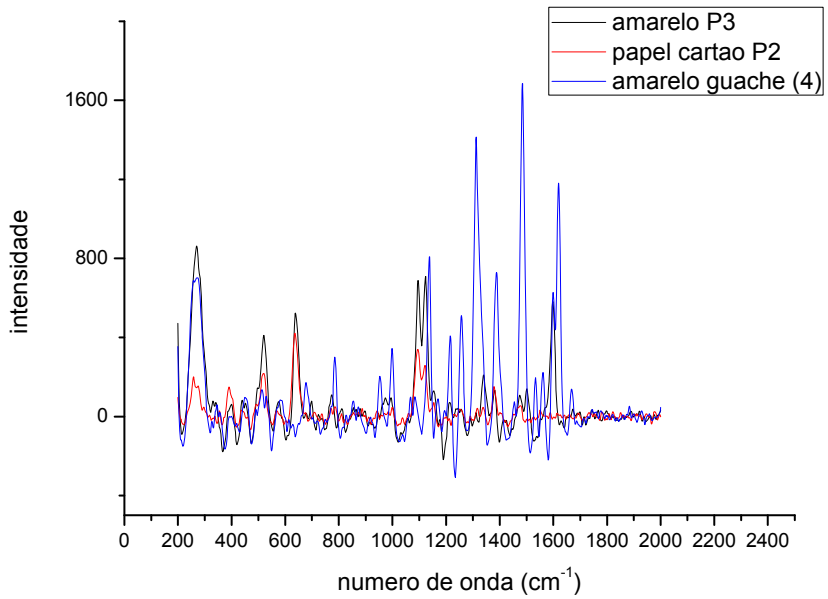


Figura 195 – Sobreposição dos espectros Raman do Pigmento amarelo (P3), papel cartão (P2) e amarelo guache da tela 4.

Visualizando a região em 1500 a 1700 cm^{-1}, verifica-se a que a banda em 1598vs identificada para o pigmento amarelo corresponde a banda em 1599m do

pigmento amarelo guache da tela 4.

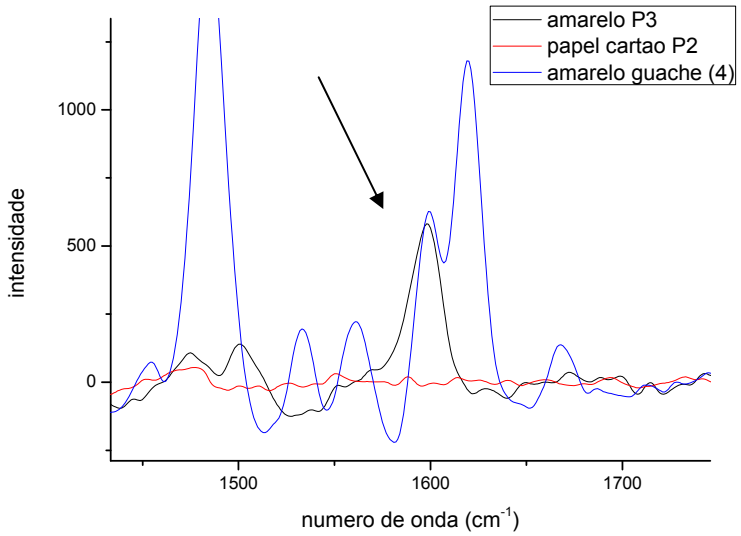
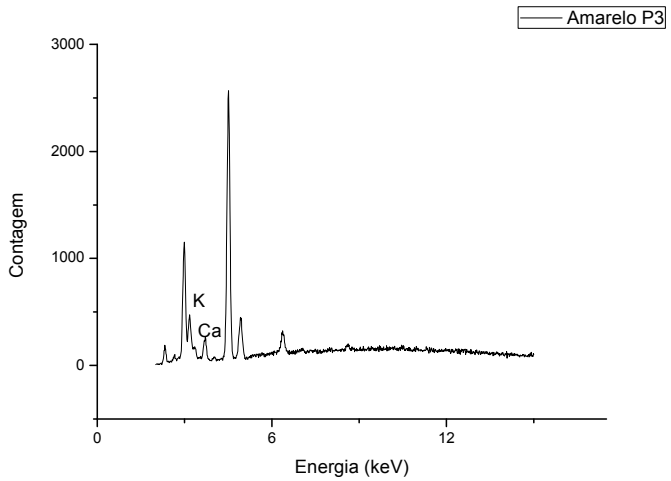


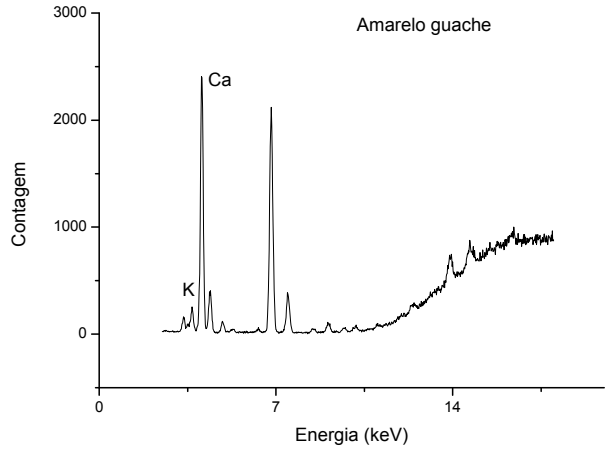
Figura 196 – Sobreposição dos espectros Raman do Pigmento amarelo (P3), papel cartão (P2) e amarelo guache da tela 4. Região entre 1400 cm^{-1} a 1700 cm^{-1}.

Para a banda Raman 1212vw do pigmento amarelo P3, também foi identificada a equivalência com a banda Raman do pigmento amarelo guache em 1215vw. Desta forma, para atribuir com mais certeza se este pigmento amarelo P3, de fato é o pigmento amarelo guache, há a necessidade de verificar o espectro obtido por fluorescência de raios X desse ponto e comparar com o espectro de fluorescência de raios X do amarelo guache. Na figura 197 são mostrados os espectros de fluorescência de raios X para os dois pigmentos mencionados.

(a)



(b)



(c)

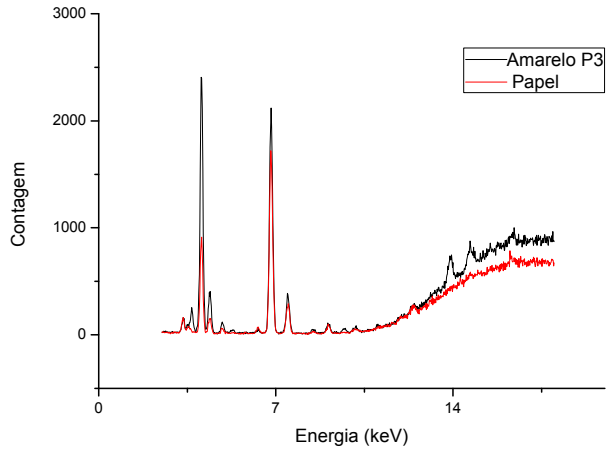


Figura 197 – Espectros de fluorescência de raios x para: (a) ponto P3 e (b) amarelo guache da tela 4 e (c) espectro sobreposto do papel cartão com amarelo guache.

A presença dos elementos químicos potássio (K) e cálcio (Ca) em ambos os espectros obtidos por fluorescência de Raios X sugerem que o pigmento presente na pintura seja o amarelo guache presente na tela 4 medida no trabalho. Vale ressaltar que o papel cartão onde os pigmentos guaches foram pintados, foi medido por fluorescência de raios X, identificados os elementos presente e subtraídos tais elementos dos espectros obtidos para o amarelo, vermelho, preto e azul guache.

Sobre as duas tonalidades dos amarelos, pode-se dizer que os espectros Raman não foram diferentes para os pontos medidos nessas regiões. Assim, pode-se hipnotizar que o artista tenha diluído o mesmo pigmento de forma diferente e obtido os tons desejados.

5.15.2.3 Região de pigmentos azuis e violetas

Foram medidos quatro pontos em regiões degradada (P15.1, 15.2) e não degradada (14) de violeta. Também foi medido um ponto (P13) onde existe pigmento de tonalidade azul, localizado no canto inferior esquerdo do papel cartão.

Para os pontos P15.1, P15.2 e P14, os espectros ficaram idênticos e nenhuma banda Raman que não seja as bandas do papel cartão foi identificada. A figura 7 mostra o espectro da sobreposição do ponto P15 com o papel cartão.

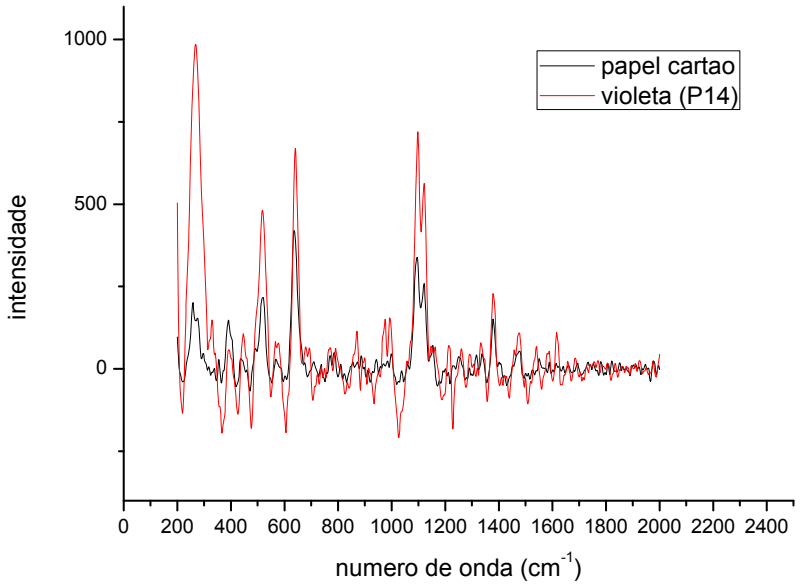


Figura 198 – Espectro Raman da sobreposição do pigmento do ponto violeta (P14) com o ponto P2 (papel cartão).

Para o ponto azul P13, foi possível identificar diversas bandas Raman. A figura 199 mostra o espectro sobreposto para o deste pigmento com o papel cartão. A tabela 27 mostra dos dados Raman para o ponto azul P13.

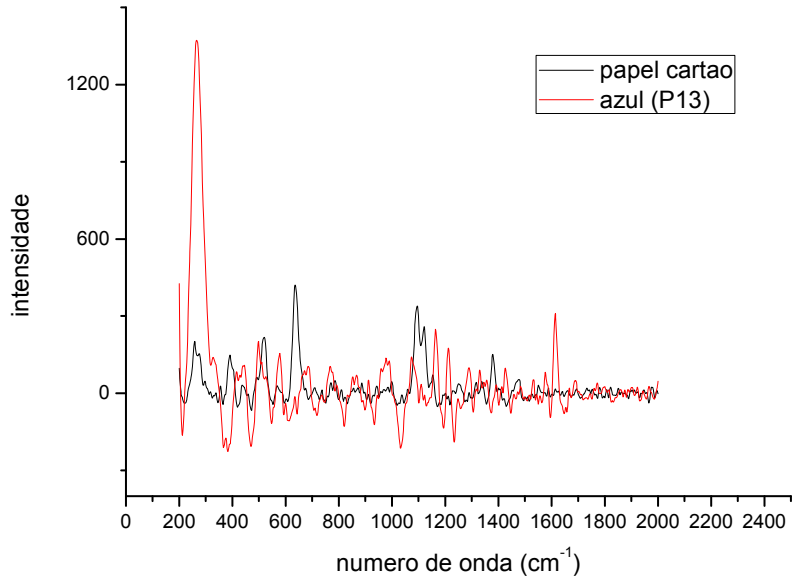


Figura 199 – Espectro Raman da sobreposição do pigmento do ponto violeta (P13) com o ponto P2 (papel cartão).

Tabela 27 – Dados Raman do pigmento azul para o ponto P13.

Pigmento (ponto)	Potência do laser (mW)	Bandas Raman (cm^{-1})	Tempo (s)
Azul (ponto 13)	2,6	587m , 979m, 1166 s, 1211m, 1290 m, 1426m, 1531w, 1575w, 1614 vs	4

Foi realizada a sobreposição dos espectros azul da pintura com o azul guache, porem, não há relação entre bandas que possa afirmar que sejam os mesmo tipos de pigmentos. Talvez este pigmento aparentemente seja um pigmento da linha *ecoline* utilizado pelo artista, mas infelizmente, não foram obtidos espectros Raman para a tela de pigmentos da linha *ecoline* medido neste trabalho, impossibilitando uma possível comparação.

Como não houve distinção entre os espectros das tonalidades azuis em relação ao do papel cartão, nada se pode concluir sobre a degradação da tonalidade azul da região sob a moldura e a região exposta ao ambiente.

5.15.2.4 Região do pigmento preto

Para a medida Raman na região de pigmento preto, foi possível obter um espectro Raman com uma relação sinal ruído alta. Depois de feita a sobreposição espectral dos pontos P5 com o papel cartão P2, identificou-se três bandas Raman para o pigmento preto. A figura 200 mostra a sobreposição destes pontos e na tabela 28 são mostrados os dados da medida Raman para este ponto.

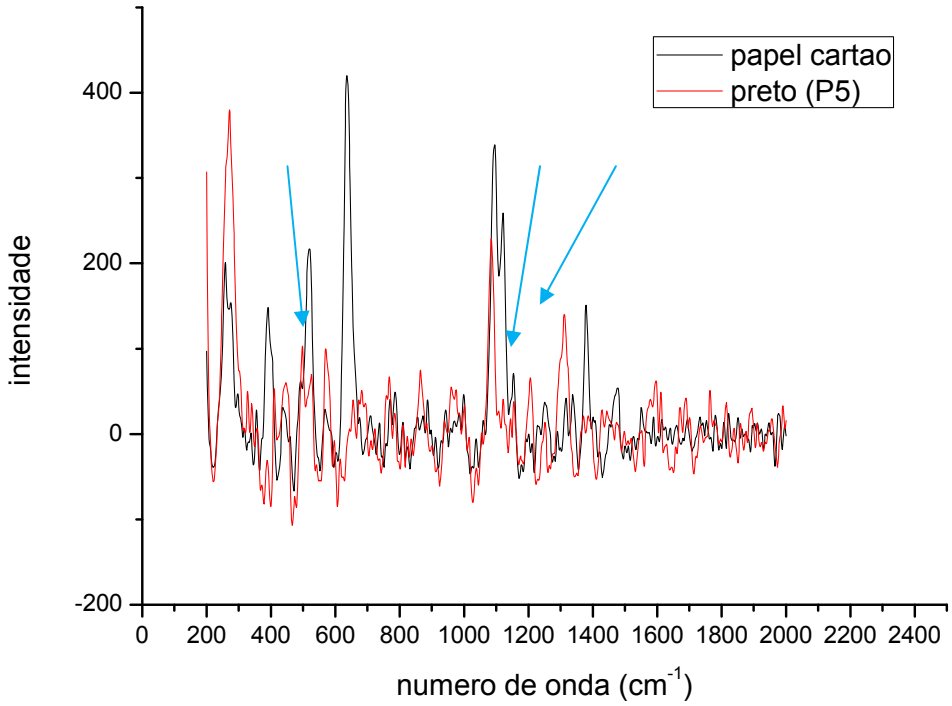


Figura 200 – Sobreposição dos espectros Raman dos pigmentos preto (P5) com o papel cartão (P2).

Tabela 28 – Dados Raman do pigmento preto, ponto P5.

Pigmento (ponto)	Potência do laser (mW)	Bandas Raman (cm^{-1})	Tempo (s)
Preto (ponto 5)	25,3	570s, 1206m, 1312vs	2

Foi feita a sobreposição dos espectros Raman do ponto preto P5 com o espectro Raman do preto guache, porem não há equivalência de bandas que possa ser atribuído aos pigmentos. No espectro Raman do preto guache da tela 4, somente uma banda bem intensa foi identificada (545vs). Neste caso não foi possível fazer caracterização.

5.15.2.5 Região de pigmentos vermelhos

Diversas regiões de pigmentação vermelha foram medidas e obtidos espectros Raman. Para todos os pontos vermelhos que foram medidos, os espectros Raman foram idênticos e será utilizado apenas o espectro do ponto P6 para análise.

Em primeira análise notou-se que os espectros Raman obtidos para os pigmentos vermelhos da pintura tinham a mesma estrutural espectral de alguns pigmentos medidos inicialmente neste trabalho. O pigmento vermelhão holandês foi o que mais chamou a atenção. Foi gerado um espectro sobreposto deste pigmento do banco de dados com o vermelho da pintura (Fig. 201) e verificou-se a igualdade de muitas bandas Raman destes pigmentos.

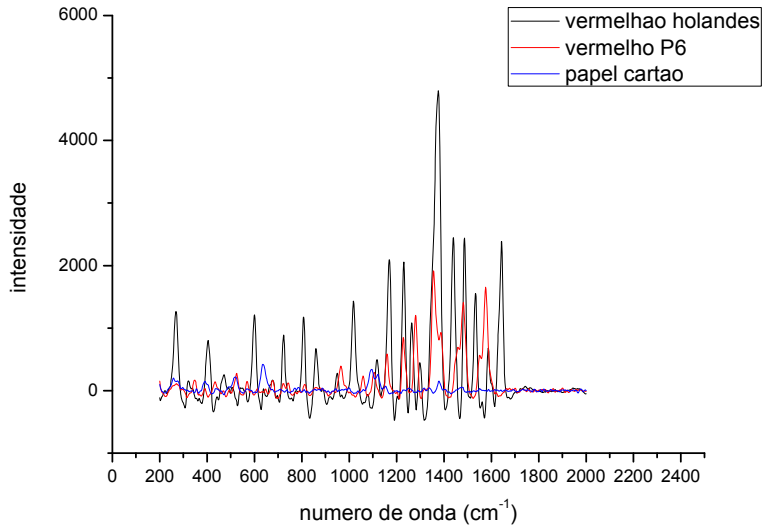


Figura 201 – Sobreposição dos espectros vermelhão holandês com o pigmento vermelho (P6) e papel cartão.

A banda em 1576s do pigmento vermelho (P6), chamou a atenção por não corresponder a alguma banda do pigmento vermelhão holandês e outras bandas era equivalentes quando se levava em consideração o desvio do erro do equipamento em uma, duas ou três vezes o valor da resolução (8 cm^{-1}). Com isso, analisando mais profundamente e sabendo da informação que a pintura foi feita utilizando pigmentos do tipo guache e *ecoline,* foram sobreposto os espectros do vermelho guache com o vermelho da pintura.

A figura 202 mostra o espectro sobreposto do ponto P6 com o papel cartão

e também com o pigmento vermelho guache presente na tela 4. A tabela 29 mostra os dados Raman do ponto P6 e do pigmento vermelho guache.

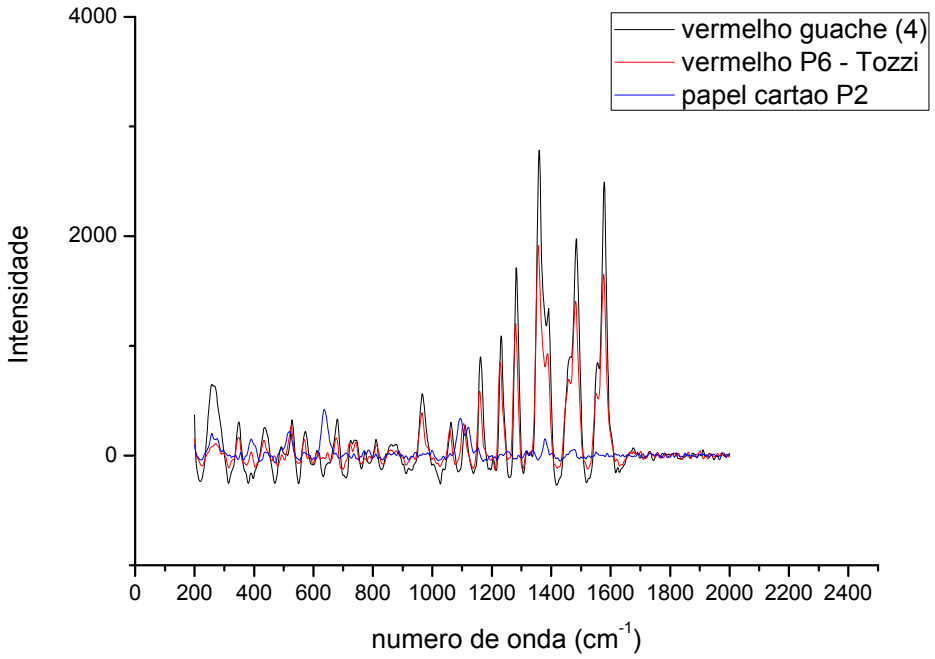


Figura 202 – Sobreposição dos espectros Raman dos pigmentos vermelho P6, papel cartão (P2) e vermelho guache da tela 4.

Tabela 29 – Dados Raman do pigmento vermelho P6 com vermelho guache da tela 4.

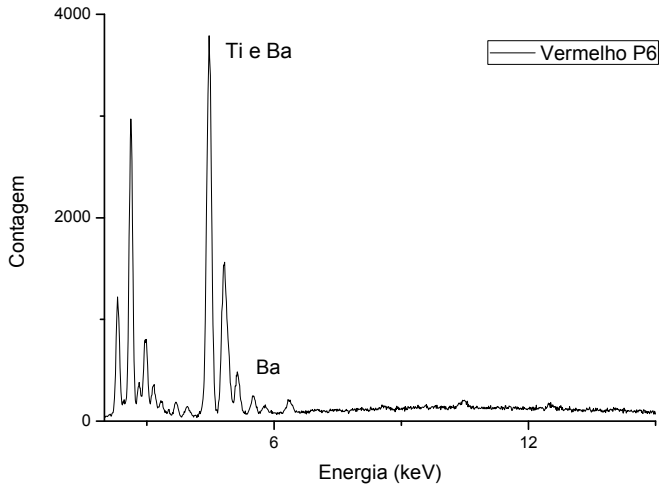
Pigmento (ponto)	Potência do laser (mW)	Bandas Raman (cm^{-1})	Tempo (s)
Vermelho (ponto 6)	2,6	346vw, 677vw, 733vw, 965w, 1059w, 1159m, 1228m, 1280m, 1356vs, 1387m, 1460m, 1482s, 1551w, 1576s	5
Vermelho guache Tela 4	4,9	1063w, 1112vw, 1161m, 1231m, 1282m, 1359vs, 1391m, 1483s, 1555m, 1577s	1

Analisando as bandas Raman dos dois pigmentos vermelhos da tabela 29 e analisando visualmente a sobreposição dos espectros na figura 202, pode-se afirmar

que o pigmento vermelho utilizado pelo artista é o pigmento vermelho guache. Todas as principais bandas de ambos estão correlacionadas, por exemplo: 1356vs do pigmento vermelho P6 com o vermelho guache 1359vs.

Para afirmar com mais segurança, serão mostrados os espectros de fluorescência de raios X (figura 203) para ambos os pigmentos e a análise sobre a existência de elementos químicos em comum em ambos os espectros.

(a)



(b)

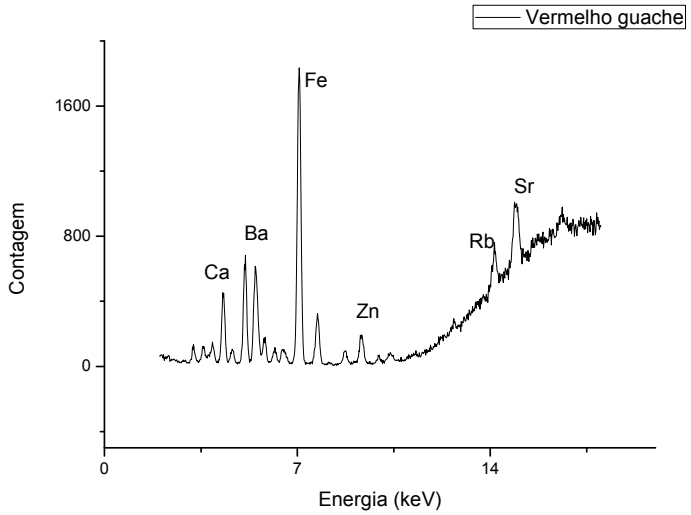


Figura 203 – Espectros de fluorescência de raios X dos pigmentos (a) vermelho P6 e (b) vermelho guache.

A presença de titânio (Ti) e Bário (Ba) em ambos os espectros de

fluorescência de raios x sugere que o pigmento vermelho presente na pintura seja mesmo o pigmento vermelho guache presente na tela 4.

A mesma análise sugerida sobre as tonalidades dos pigmentos amarelos pode ser feita para o pigmento vermelho. Nos espectros Raman dos diversos pontos vermelhos analisados os espectros foram os mesmos, não diferenciando nem em questão de intensidades. Ou seja, mesmo em regiões que estava exposta ao ambiente por anos, comparando com os espectros da região de vermelho que se localiza abaixo da moldura da pintura não se obteve espectros com diferenças de intensidade e tão menos com diferenças espectrais de bandas Raman.

Desta forma, pode-se hipotizar que a tonalidade diferenciada é devido a diluição do material.

CONCLUSÕES

Foram obtidos os espectros Raman em grande parte dos pigmentos, na maioria com uma boa relação sinal/ruído. Pelo fato de haver poucos trabalhos publicados na área de espectroscopia Raman utilizando excitação em 785 nm, considera-se que nesse trabalho foi gerado um banco de dados significativo para a área de bens culturais.

Foram obtidos espectros Raman para os seguintes pigmentos: brancos: branco de titânio, branco de zinco e branco de chumbo ambos pigmentos da tela 1; branco de titânio, branco de zinco, lithopone e blanc de baleine ambos pigmentos da tela 2; branco de titânio e branco de chumbo ambos pigmentos da tela 3; branco guache pigmento da tela 4; gesso, branco de titânio, branco de zinco, branco de prata bianco dárgento ambos pigmentos do quadro. Vermelhos: vermelho de marte, vermelho de cádmio, vermilion, vermelhão holandês, carmim holandês ambos pigmentos da tela 1; vermelho de cádmio claro, laca de garnaça, vermelho francês, Scarlet lake, vermelho de cádmio azulado, laca de garança ambos pigmentos da tela 3; vermelho guache (1) e (4) ambos pigmentos da tela 4; vermelho com fixador e vermelho sem fixador ambos pigmentos da tela 5; vermelho de cadmio médio, vermelho inglês escuro, vermelho de ferro, vermelhão, vermelho cinábrio e cinabrese ambos pigmentos do quadro (tela 9) e o vermelho tipo pastel. Amarelos: amarelo ocre, amarelo de Nápoles, amarelo de cádmio profundo, ambos pigmentos da tela 1; amarelo de cromo médio, amarelo de cromo, amarelo de cádmio profundo azulado, amarelo saara ambos pigmentos da tela 3; amarelo guache (3) pigmento da tela 4; amarelo de zinco, amarelo de cádmio médio, amarelo indiano, amarelo de Nápoles ambos pigmentos do quadro e amarelo tipo pastel. Azuis: azul ultramarino, azul de cobalto e azul da Prússia ambos pigmentos da tela 1; azul de cobalto, azul cerúleo, ultramar escuro, azul de cobalto escuro, ftalocianina azul, azul light e azul touareg ambos pigmento da tela 3; azul guache (7) e (10) ambos pigmentos da tela 4; azul de cobalto, azul cerúleo, azul ultramarino francês artificial ambos pigmentos do quadro e azul tipo pastel. Verdes: verde esmeralda, óxido de cromo, terre vert ambos pigmentos da tela 1, verde cinabre, verde Veronese, verde inglês, verde ouro, verde inglês escuro, verde esmeralda, verde veronse e verde permanente light ambos pigmento da tela 3; verde com fixador, verde sem fixador ambos pigmentos

da tela 5 e verde profundo, verde ultramar, verde esmeralda e verde cinábrio ambos pigmentos da tela 6. Laranjas: alaranjado de cromo, alaranjado e alaranjado de cádmio ambos pigmento da tela 3. Roxos, Rosas, Violetas e similares: magenta, violeta de colbalto, violeta de mawe brilhante, roxo dioxazine ambos pigmento da tela 3 e violeta ultramarino, laca violeta, laca magenta, violeta de manganês e morellone ambos do quadro. Marrons, terra de siena natural e terra de sombra natural (tela 9), marron avermelhado (pó xadrez) e sombra natural (tela 3). Resinas, Vernizes e Aglutinantes: Cera micro cristalina, cera de abelha, cera de carnaúba, resina copal, resina mastique, acetato de polivinil, resina metacrilato, resina acrílica, polaroide B72, beva 371, poliamida, resina damar, resina colofonia, cola de coelho, cola de ossos, pva, primal e betume ambos do quadro.

Uma das dificuldades encontradas foi que, assim como mencionado na literatura [35], os pigmentos pretos medidos nesse trabalho não resultaram em espectros Raman de qualidade, ou seja, só foi possível obter espectros Raman com ruídos para estes pigmentos com exceção dos pigmentos pretos guaches. Para estes pigmentos foi obtido o mesmo espectro e apenas uma banda Raman identificada.

Para as medidas Raman realizadas no quadro com o objetivo de fazer a decomposição espectral, foi possível identificar com clareza as bandas Raman dos pigmentos sobrepostos amarelo de Nápoles com azul cerúleo e azul turquesa de cobalto com branco de titânio. Nas outras 2 medidas Raman realizadas em pigmentos sobrepostos obteve-se as bandas de apenas um dos pigmentos, no caso o vermelhão apenas foi medido, não identificando as bandas do amarelo de Nápoles e o no caso do branco de prata com cinabrese, apenas as bandas do pigmento branco de prata foram medidas.

Nas medidas Raman realizadas com pigmentos da linha *ecoline*, tela 5, não foi possível obter bandas Raman. Um dos motivos para a não obtenção das bandas seja a baixa quantidade de pigmento que esta presente na tela.

Com relação às medidas realizadas na obra ‘A subida do foguete”, foi possível caracterizar o pigmento vermelho utilizado na pintura como sendo o pigmento vermelhão guache utilizando como parâmetro de comparação o banco de dados produzido neste trabalho. Também sobre o pigmento vermelho na obra, pode-se excluir a afirmação visual que foi realizada antes das medidas Raman indicando que havia dois tipos de vermelhos presentes na obra. Os espectros Raman

comprovaram que havia somente um tipo de pigmento. A coloração diferente destes pode ser relacionada a diluição diferenciada utilizada pelo artista.

Com a sobreposição do espectro obtido na região de pigmento amarelo com o amarelo guache, indica a presença de algumas bandas equivalente para estes pigmentos.

A comparação dos espectros de fluorescência de raios X destes pigmentos amarelos indicou a presença dos elementos potássio e cálcio. Isto sugere a equivalência dos pigmentos amarelos por PXRF.

Para os pigmentos preto e azul foi possível identificar algumas bandas Raman, mas não a comparação com algum pigmento presente no banco de dados deste trabalho.

As limitações, do alcance espectral e resolução, do equipamento Raman portátil não permitiu identificar bandas importantes de alguns pigmentos.

REFERÊNCIAS

[1] VANDENABEELE, Peter. EDWARDS, Howell G. M. MOENS, Luc. A decade of Raman spectroscopy in art and archaeology. **Chemical Reviews**, Ghent, v. 107, n. 3, p. 675 – 686, Set. 2006.

[2] VANDENABEELE, Peter. et al. In situ analysis of medieval wall painting: a challenge for mobile Raman Spectroscopy. **Anal Bional Chem**, [S. l.], v. 383, p. 707-712, jul. 2005.

[3] VANDENABEELE, Peter. VERPOORT, F. MOENS, L. Non-Destructive analysis of painting using fourier transform Raman spectroscopy with fibre optics. **Journal of Raman Spectroscopy**, [S. l.], v. 32, p.32: 263-269, 2001.

[4] VANDENABEELE, Peter. et al. Analysis with micro Raman Spectroscopy of natural organic binding media and varnishes used in art. **Analytica Chimica Acta**, [S. l.] v. 407, p.261-274, 2000.

[5] BURGIO, Lucia. CLARK, R. J. H. HARK, R. R. Spectroscopic investigation of modern pigments on purportedly medieval miniatures by the “Spanish Forger”. **Journal of Raman Spectroscopy**. [S. l.], v. 40, p. 2031-2036, maio. 2010.

[6] BURGIO, Lucia. et al. Raman microscopy of Greek icons: Identification of unusual pigments. **Spectrochimica Acta Part A,** Londres**, v.** 59, p. 2371-2389, aug. 2002.

[7] BURGIO, Lucia. et al. Pigment identification on medieval manuscripts, painting and other artefacts by Raman microscopy: application to the study of three German manuscripts. **Journal of Molecular structure**, [S. l.], v. 405, p 1-11, 1997.

[8] BURGIO, Lucia. et al. Pigment analysis by Raman microscopy of the non-figurative illumination in 16^{th}- to 18^{th} – century Islamic manuscripts. **Journal of Raman Spectroscopy**, v.39, p 1482-1493, abr. 2008.

[9] CLARK R. J. H. et al. Spectroscopy Study of mural painting from the Pyrenean church of Saint Eulália of Unha. **Journal of Raman Spectroscopy**. Londres, v. 41, p. 1418-1424, mar. 2010.

[10] CLARK R. J. H. Pigment identification by Spectroscopic means: an arts/science interface. **C. R. Chimie**, [S. l.], v. 5, p. 7-20, out. 2001.

[11] CLARK, R.J.H. MIRABAUD, S. Identification of the pigments on a sixteenth century Persian book of poetry by Raman microscopy. **Journal of Raman Spectroscopy,** Londres, v. 37, p. 235-239, set. 2005.

[12] EDWARDS, H. G. M. BENOY, T. J. The de Brécy Madonna and Child Tondo painting: a Raman Spectroscopic Analysis. **Anal Bional. Chem**., [S. l.], v. 387, p. 837-846, 2007.

[13] 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.

[14] EDWARDS, H. G. M. et al. Application pf FT-Raman spectroscopy to the characterization of prachment and vellum, I; novel information for paleographic and historiated manuscript studies. **Journal of Raman Spectroscopy**, Bradford, v.57, p. 1223-1234, nov. 2000.

[15] PEREZ, F. R.; H. G. M. Edwards, A. Rivas e L. Drummond. Fourier transform Raman spectroscopic characterization of pigment in the medieval frescoes at convent de la peregrine, Sahagun, Leon, Spain. Part 1 – preliminary study. J**ournal of Raman Spectroscopy**, Bradford, v.30, p. 301-305, 1999.

[16] BRUNI, S. et al. Identification of pigments on a XV century illuminated parchment by Raman and FTIR microscopies. **Spectrochimica Acta Part A**, [S. l.], v. 55, p. 1371-1377, 1999.

[17] EDWARDS, H. F. M.; D. W. Ferewell, F. R. Perez e S. J. Villar; **Applied Spectrosc**., 53, 1436, 1999.

[18] CLARK, R. J. H. HUXLEY, K. Raman Spectroscopic study of the pigments on a large illuminated Qur'an, circa thirteenth century. **Sci. Technol. Cult. Heritage**, v.5, p. 95-101, 1996.

[19] BURGIO, Lucia. CLARK, R. J. H. TOFTLUND, H. The identification of pigments used on illuminated plates from "flora danica" by Raman microscopy. **Acta Chem. Scand**., v.53, p.181, 1999.

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

[21] DERBYSHIRE, A. e R. Withnall; Pigment analysis of portrait miniatures using Raman microscopy. **Journal of Raman Spectroscopy**, [S. l.], v. 30, p.185 - 188, 1999.

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

[23] Edwards. H. G. M.; D. W. Farwell e L. Daffner. Fourier transform Raman spectroscopy study of natural waxes and resins I, **Spectrochimica Acta Part a**, v. 52, p. 1639-1648, 1996.

[24] EDWARDS, H. G. M. et al. FT-Raman spectroscopy of gum of technological significance. **Spectrochimica Acta Part A**, [S. l.], v.54, p.903-920, jul.1998.

[25] VANDENABEELE. Peter, et al. Comparative study of mobile Raman instrumentation for art analysis. **Analytica Chimica acta**, n. 588, p. 108-116. Jan. 2007.

[26] FERRARO, John R. NAKAMOTO, Kazuo. BROWN, Chris W. Basic Theory. In:_____. Introduction Raman Spectroscopy. Second Edition. USA: Elsevier Science. 2003. p. 1-94.

[27] CLARK, R. J. H. Pigment identification on medieval manuscripts by Raman microscopy, **Journal of Molecular Structure**, v. 347, p. 417-428. 1995.

[28] VANDENABEELE, Peter.MOENS, Luc. Some ideas on the definition of Raman Spectroscopic detection limits for the analysis of art and archaeological objects. **Journal of Raman Spectroscopy**, Ghent, v. 43, p.1545-1500, fev. 2012.

[29] SCHERRER, C. Nandim. et al. Synthetic organic pigments of the 20th and 21st century relevant to artist's paints: Raman Spectra reference collection. **Spectrochimica Acta Part A**, Bern, v. 73, p. 505-524, nov. 2008.

[30] SCHULTE, Franziska et al. Raman Spectroscopy of organic syntetic pigments using in work art of century. **Journal of Raman Spectroscopy**, [S.l], v. 39, p.1455 – 1463. ago. 2008.

[31] FROMENT, Françoise. TOURNIÉ, Aurélie. COLOMBAN Philippe. Raman Identification of natural red to yellow pigments: ochre and iron-containing ores. **Journal of Raman Spectroscopy**, Paris, v. 39, p. 560-568, set. 2007.

[32] HUTSEBAUT, D. VANDENABEELE, P. MOENS, L. Evaluation of an accurate calibration and spectral standardization procedure for Raman spectroscopy. Analyst, Ghent, v. 130, p. 1204-1214. 2005.

[33] VANDENABEELE, P. JEHLICKA, J. VITEK, P. EDWARDS, H. G. M. On the definition of Raman spectroscopic detection limits for the analysis of biomarkers in solid matrices. **Planetary and Space Science**, [S. l.], v. 62, p. 48-54. 2012.

[34] LONG, D. A. Raman Spectroscopy, New York: McGRaw-Hill International Book Company, 1977, 292 p.

[35] BURGIO, Lucia. CLARK, R. J. H. Library of FT Raman spectra of pigments, mineral, pigment media and varnishes, and supplement to existing library of Raman spectra of pigments with visible excitation. **Spectrochimica Acta Part A**, Londres, v. 57, p. 1491-1521, dez. 2000.

[36] BELL, I. M. CLARK, R. J. H. GIBBS, P. J. Raman spectroscopic library of natural and synthetic pigments (pre - ~1850 AD). **Spectrochimica Acta Part A**, Londres, v. 53 (1997), p. 2159-2179, maio. 1997.

[37] BOUCHARD, Michel. GAMBARDELLA, Alessa. Raman microscopy study of synthetic cobalt blue spinels used in the field of art. **Journal of Raman Spectroscopy**, [S. l.], v. 41, p. 1477-1485. Fev. 2010.

[38] FRAUSTO-REYES, C. et al. Raman Spectroscopy for the identification of pigments and color measurement in Dugés watercolors. **Spectrochimica Acta Part A**, Aguascalientes, v.74, p. 1275- 1279, set. 2009.

[39] MURALHA, S. F. Vânia. et al. Raman Spectroscopy analysis of pigments on 16-17th. Persian manuscripts. **Spectrochimica Acta Part A**, Londres, v**.** 92, p. 21-28, fev. 2012.

[40] COLOMBAN, Philippe. Pigment identification of a rare 18th century wallpaper from Buffon library. **Journal of Raman Spectroscopy.**, [S.l.], v.42, p. 192-194, mar. 2010.

[41] LI, Tao. et al. Pigment identification and decoranting analysis of a 5th century chinese lacquer painting screen: a micro-Raman and FTIR study. **Journal of Raman Spectroscopy**, [S. l.], v. 40, p. 1911-1918, abr. 2009.

[42] AIBÉO, C.L. et al. Micro-Raman analysis for the identification of pigments from 19th and 20th century painting. **Journal of Raman Spectroscopy**, Florença, v. 39, p. 1091 – 1098, mar. 2008.

[43] PERARDI, A. et al. Non-destructive in situ determination of pigments in 15th century wall painting by Raman microscopy. **Analytica Chimica Acta**, Torino, v. 480, p. 317-325. abr. 2002.

[44] BOUCHARD, Michel. SMITH, D. C. Catalogue of 45 reference Raman spectra of minerals concerning research in art history or archaeology; especially on corroded metals and coloured glass. **Spectrochimica Acta Part A**, Paris, v.59, p. 2247-2266.ago. 2002.

[45] SMITH, G. D. CLARK, R. J. H. Raman microscopy in archaeological Science. **Journal of Archaelogical Science**, Londres, v.31, p.1137-1160, ago. 2003.

[46] PESSANHA, Sofia. et al. Characterization of two pairs of 16th century Nanbam folding screens by Raman, EDXRF and FTIR spectroscopies. **Journal of Raman Spectroscopy**, [S.l], v. 41, p.1510 – 1516.fev. 2010.

[47] SAVERWYNS, Steven. Russian avant-grade…or not? A micro-micro spectroscopy study of six painting attributed to Liubov Popova. **Journal of Raman Spectroscopy**. [S. l.], v. 41, p. 1525-1532, fev.2010.

[48] CASTRO, K. et al. Online FT-Raman and dispersive Raman Spectra database of artists materials (e-VISART database**). Anal Bioanal Chem**, [S. l.], v. 282, p. 248-258. 2005.

[49] VANDENABEELE, Peter. Raman spectroscopy in art and archaeology. **Journal of Raman Spectroscopy**, Ghent, v. 35, p. 607-609, abr. 2004.

[50] Pintura brasileira. 2013. Disponível em: <http:/ www.pinturabrasileira.com/artistas_bio.asp?cod=41&in=1>. Acesso em: 15/11/2013.