

Fluorescência de raios X e Espectroscopia Raman aplicadas em esculturas de argila policromada de Franklin Joaquim Cascaes

Paulo Sergio Parreira*, Eduardo Inocente Jussiani**, Fábio Lopes***

Vanilde Rohling Ghizoni**** e Carlos Roberto Appoloni*****

Palavras-chave:

Fluorescência de raios X
Espectroscopia Raman
Pigmentos Inorgânicos

Keywords:

X-Ray Fluorescence
Raman Spectroscopy
Inorganic Pigments

Resumo: O presente trabalho mostra a aplicação das técnicas de fluorescência de raios X e de espectroscopia Raman, na análise de pigmentos presentes em um subconjunto de quatro peças da obra de Franklin Joaquim Cascaes, que fazem parte do acervo do Museu de Arqueologia e Etnologia Professor Oswaldo Rodrigues Cabral da Universidade Federal de Santa Catarina. As medidas foram realizadas em diferentes regiões com coloração verde, amarela, dourada e púrpura, mostrando a presença de elementos-chaves como cálcio (Ca), cromo (Cr), ferro (Fe), zinco (Zn) e chumbo (Pb), permitindo a identificação do uso dos pigmentos à base de “Pó Xadrez”, de óxido de zinco (ZnO) e do cromato de chumbo (PbCrO₄), além de outros elementos constituintes do material, bem como permitiu fazer algumas inferências sobre o possível uso do alvaiade (Pb₃(CO₃)₂(OH)₂) como base de preparação para receber as diferentes camadas pictóricas.

Abstract: This paper shows the application of X-ray fluorescence and Raman spectroscopy techniques, in the analysis of the pigments present in a subset of four sculptures from work of Franklin Joaquim Cascaes, which are part of the collection of the Museum of Archaeology and Ethnology Prof. Oswaldo Rodrigues Cabral, Federal University of Santa Catarina. The measurements were carried out in different regions with green, yellow, golden and purple color showing the presence of the key elements such as calcium (Ca), chromium (Cr), iron (Fe), zinc (Zn) and lead (Pb), allowing the identification of the use of pigments as “Pó Xadrez”, zinc oxide (ZnO) and lead chromate (PbCrO₄). Other constituents of the material were also identified and was possible to make some inferences about the possible use the white lead (Pb₃(CO₃)₂(OH)₂) as basis for preparation of receiving the different pictorial layers.

Recebido em 31 de março de 2015. Aprovado em 8 de abril de 2015.

Introdução

As técnicas de fluorescência de raios X (Van Grieken and Markowicz, 2002) e espectroscopia Raman (FERRARO *et al.*, 2003) têm sido utilizadas com sucesso dentro de um contexto de técnicas que formam a ciência da Arqueometria (Bradley and Creagh, 2006, CILIBERTO and SPOTO, 2000), onde são empregadas técnicas físicas e químicas no estudo e caracterização de objetos que formam o patrimônio cultural.

A fluorescência de raios X por dispersão de energia, EDXRF (*Energy Dispersive X-Ray Fluorescence*), baseia-se em induzir os elementos químicos de uma amostra, a emitirem raios X com energias características (Van Grieken and Markowicz, 2002), em um processo multielementar, simultâneo e não destrutivo, permitindo a identificação e quantificação dos mesmos.

Na espectroscopia Raman (FERRARO *et al.*, 2003) o processo consiste em induzir, através de um laser, moléculas a emitirem radiação que são originadas

*Professor Adjunto do Departamento de Física da Universidade Estadual de Londrina, Mestre e Doutor em Ciências pelo Centro de Energia Nuclear na Agricultura (USP). Trabalha com o desenvolvimento de métodos analíticos utilizando as técnicas de espectrometria de raios gama, transmissão de raios gama, fluorescência de raios X e espectroscopia Raman, em especial com aplicações ao estudo de bens do Patrimônio Cultural. Endereço eletrônico: parreira@uel.br

**Professor Assistente do Departamento de Física da Universidade Estadual de Londrina, Mestre em Física pela Universidade Estadual de Londrina. Trabalha com as metodologias de Fluorescência de raios X, microtomografia de raios X e espectrometria Raman. Endereço eletrônico: inocente@uel.br

***Servidor publico, Físico na Universidade Estadual de Londrina, Departamento de Física. Graduação em Física (1996), Mestrado em Energia Nuclear pelo Centro de Energia Nuclear na Agricultura da Universidade de São Paulo (CENA/USP) (2003), Doutorado em Física pela Universidade Estadual de Londrina/ Universidade Estadual de Maringá e Bolsista Sanduiche no Departamento de Matemática e Física da Università Degli Studi di Sassari, Itália. Possui experiência em Técnicas Analíticas Nucleares com ênfase em aplicações no Patrimônio Cultural. Endereço eletrônico: fabiolopes@uel.br

****Conservadora e Restauradora do Museu de Arqueologia e Etnologia Professor Oswaldo Rodrigues Cabral da Universidade Federal de Santa Catarina, Coordenadora da Divisão de Museologia do MARquE e Mestre em Arquitetura e Urbanismo pela Universidade Federal de Sta. Catarina. Endereço eletrônico: vanildegghizoni@gmail.com

*****Mestre e Doutor em Física Nuclear Experimental pelo Programa de Pós-Graduação em Física do Instituto de Física da Universidade de São Paulo. Docente do Departamento de Física da Universidade Estadual de Londrina (UEL) desde 1976. Coordenador do Laboratório de Física Nuclear Aplicada (LFNA) da UEL. Atua na área de métodos analíticos e de imageamento com técnicas nucleares, atômicas e moleculares. Bolsista Produtividade em Pesquisa CNPq 1C. Endereço eletrônico: appoloni@uel.br

a partir dos modos normais de vibração permitindo a identificação da composição química e estrutural de diferentes moléculas, como por exemplo, o massicote, PbO (com estrutura ortorrômbica) ou o litargírio, PbO (com estrutura tetraédrica); óxidos de ferro com diferentes hidratações, fornecendo diferentes pigmentos; óxido de titânio, TiO₂ na forma rutilo ou anatase, entre outros.

Hoje em dia, com o emprego de sistemas portáteis que possibilitam estudos *in situ* de obras de arte e/ou artefatos arqueológicos (PARREIRA, *et al.*, 2009; POTS *and* MARGARET, 2008), os museus, galerias e afins, têm se beneficiado enormemente nos processos de caracterização e/ou autenticação de suas obras (CESAREO, *et al.*, 2011 e 2013).

Com a utilização de sistemas portáteis de fluorescência de raios e de espectroscopia Raman (APPOLONI *et al.*, 2010 e 2014), do Laboratório de Física Nuclear Aplicada da Universidade Estadual de Londrina, foi realizada a caracterização dos pigmentos, da camada intermediária (de aspecto escuro, presente em algumas obras), e da pasta cerâmica de um conjunto de esculturas em argila policromada da obra de Franklin Joaquim Cascaes, pertencente ao acervo do Museu de Arqueologia e Etnologia Professor Oswaldo Rodrigues Cabral da Universidade Federal de Santa Catarina¹

Desta forma, com emprego destas duas técnicas pretende-se caracterizar e identificar os pigmentos utilizados na policromia das esculturas estudadas.

Franklin Joaquim Cascaes

Franklin Joaquim Cascaes registrou por meio de formas artísticas, manifestações folclóricas, o modo de vida cotidiano, histórias e eventos sobre o processo de ocupação e colonização do litoral catarinense, mais especificamente da Ilha de Santa Catarina e arredores. Com sua capacidade criadora e investigação incessante de caráter antropológico, reelabora esse universo, deixando um legado de valor inestimável, criado ao longo de sua vida.

A obra do artista Franklin Joaquim Cascaes (1908-1983) foi incorporada por doação em vida do artista ao patrimônio da Universidade Federal de Santa Catarina em junho de 1981.

As esculturas, objeto deste estudo, são compostas por cenografias, de um conjunto totalizando 1.707 peças catalogadas. Esse número inclui todas as figuras, em argila e gesso, os acessórios e objetos em diferentes materiais, como madeira, argila, metal, tecido, papel, entre outros, que compõem os conjuntos, com as esculturas e as maquetes, as cenografias de engenhos de fabricação de farinha de mandioca, rancho de pescadores, casas coloniais portuguesas, além de outros elementos como fôrmas de gesso e argila, instrumentos de trabalho. Além do acervo escultórico, a coleção também é constituída por obras de arte sobre papel e documentos manuscritos.

Esta coleção escultórica diferencia-se, entre outros aspectos, pela fragilidade do material utilizado como suporte da maioria das esculturas: argila não estabilizada pela queima com policromia realizada a partir de tintas comerciais, isto é, não para fins artísticos. A argila sem receber cozimento, é um material muito higroscópico e suscetível às variações de temperatura e umidade relativa do ambiente².

Esse material associado à policromia realizada pelo artista com tintas não compatíveis com o suporte (pintura a frio), gerou intensos craquelês e desprendimentos da camada pictórica (Figura 1). Desta forma, esse conjunto escultórico, por apresentar características tão específicas, necessita de cuidado especial para sua preservação, tornando-se fundamental aprofundar o conhecimento, realizar exames específicos para identificar a composição da argila e das tintas utilizadas pelo artista e, a partir destes, estabelecer procedimentos de conservação preventiva para manter estável a condição desta coleção.

A preocupação em relação a esse acervo é justamente a falta de informação técnica em relação à conservação de acervos em argila com policromia, pois parâmetros precisam ser definidos para controle ambiental adequado na reserva técnica do museu e manter estável as obras, objeto desta pesquisa.

Procurando assinalar mais detalhes sobre o processo criativo e a camada pictórica, é importante o relato a seguir, em que o artista aborda sua intenção quanto à apresentação estética das obras:

Figura 1 - Fotografia, detalhe de escultura em argila policromada número tombo CT 1075, com craquelês e em desprendimento, antes da restauração



Fonte: Acervo do Museu de Arqueologia e etnologia Professor Oswaldo Rodrigues Cabral da UFSC.

A pátina a gente usa todos os tipos de tintas que quiser, depende da habilidade do artista. [...]

Não as pintei, patinei todas porque pintadas deixariam de ser esculturas aí passaria a ser uma figura qualquer. Portanto elas são todas patinadas com tinta de várias cores, coisa que eu aprendi na saudosa Escola Industrial de Florianópolis, digo da Capital do Estado de Santa Catarina. [...]

A parte eu faço no vidro. Ponho então no vidro e faço a tinta, um pouco de tinta e com o pincel quase seco, molho várias tintas para fazer esse trabalho. E tem aquele bronzeado, que é bronzear, imitar ao bronze velho e ao bronze novo, é outro trabalho também interessante, que eu fiz algumas figuras, não sei se ainda tem bronzeaduras também. [...]

Eu usei toda a tinta, e ainda hoje, tinta a óleo, tinta fosca, reacece [sic], em pó, todas as espécies de pó. Depende da habilidade artística de cada um de nós. [...] (CASCAES, 1996, p.11).

A tinta utilizada pelo artista era de baixo custo e não adequada ao tipo de suporte, constatado por meio de pesquisa em seus manuscritos, citado anteriormente. Gelci José Coelho (COELHO, 2011) cita que ele talvez

derretesse goma laca e acrescentasse a pátina, tudo de forma muito rápida.

A apresentação estética das obras foi estabelecida pelo artista. Seu objetivo era que suas esculturas apresentassem aspecto patinado, para que de forma alguma se assemelhassem às pinturas realizadas em peças de artesanato (Figura 2). Mais uma vez, apesar da influência dos ceramistas, quer ser escultor (GHIZONI, 2011, p.51).

Materiais e método

Sistema portátil de fluorescência de raios X

O sistema portátil de fluorescência de raios X (Lopes, F.) consiste em um suporte mecânico especialmente desenvolvido para acomodar um mini tubo de raios X (utilizado para a excitação da amostra) e um mini detector de raios X característicos (para se obter os espectros de energia), dispostos em um ângulo de 90°.

Figura 2 - Fotografia do artista pintando suas esculturas, já com a obra institucionalizada em 1978.



Fonte: Museu de Arqueologia e Etnologia Professor Oswaldo Rodrigues Cabral da UFSC.

O sistema é confeccionado em aço/alumínio possuindo três graus de liberdade (linear, rotacional e angular).

Foi utilizado um mini tubo de raios X com anodo de prata (mod. 2022) e sistema de alta tensão FTC-200 de fabricação da MOXTEK, Inc. Filtro de 50mm de espessura de Ag na saída do tubo. Detector semicondutor de Si-PIN (171 eV de FWHM para a linha de 5,9 keV), modelo XR100-CR, fonte de alta tensão e amplificador modelo PX2CR, multicanal modelo MCA 8000A e *software* de aquisição PMCA, todos os módulos da AMPTEK Inc. e um notebook, para aquisição e análise dos dados.

Sistema portátil de espectroscopia Raman

O sistema de espectroscopia Raman é composto pelo equipamento Inspector Raman da Deltanu, com 120 mW (miliwatts) de potência máxima, laser com comprimento de onda de 785 nm (nanômetros), resolução de 8 cm^{-1} e faixa espectral de 200 a 2000 cm^{-1} , fixado sobre um suporte ajustável que permite a focalização das regiões de interesse.

Esculturas em argila policromadas

Para esta pesquisa foi utilizada uma amostragem do conjunto escultórico (Tabela 1), tentando contemplar o período de produção do artista, a partir do final da década de 1940 até o início

da década de 1980. A escultura mais antiga em argila policromada é de 1957, e a mais recente, de 1982.

As esculturas selecionadas para este estudo foram elaboradas em argila e não submetidas a queima, com policromia realizada à partir de várias tintas não identificadas. A maioria das esculturas apresenta medidas aproximadas a 35 cm de altura, 13 cm de largura e 12 cm de profundidade, sendo que alguns conjuntos apresentam medidas diferentes da anterior. Os pontos verificados pela análise foram escolhidos em função de a obra ficar na melhor posição em relação aos equipamentos, de maneira que fosse possível a realização dos exames.

Metodologia

Com o sistema portátil de fluorescência de raios X foram obtidos os espectros de energia em diferentes regiões para avaliarmos os elementos chave constituintes dos pigmentos. Os espectros de energia foram analisados com o aplicativo WQXAS (*Windows Quantitative X-Ray Analysis System*) disponibilizado pela Agência Internacional de Energia Atômica (IAEA), Viena – Áustria (IAEA, 2008), e os resultados são relativos às áreas líquidas sob cada pico (quantidade de fótons de raios X característicos) das linhas Ka ou La de cada elemento químico (inorgânico) presente nos espectros, acima da linha de espalhamento Compton.

Tabela 1: Relação das obras com respectivos exames/análises realizados



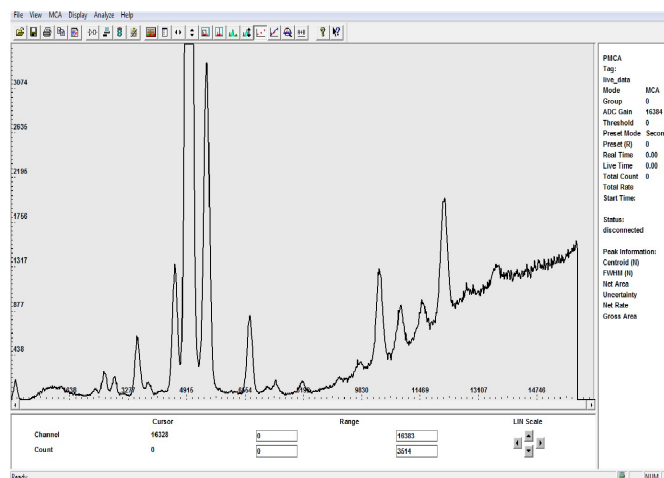
Dados da Obra	Imagem	Diagnóstico	Policromia
<p>Número da obra: 05.08 Título: Beata Joana de Gusmão com Sacola e Bordão Data: 20.1.1964 Técnica: escultura em argila policromada Dimensão: 31.0 x 13.9 x 19.1 cm</p>		<p>Não restaurada Bom estado de conservação</p>	<p>EDXRF RAMAN</p>
<p>Número da peça: 08.87 Título: Dom Joaquim Domingues de Oliveira Data: 1975 Técnica: escultura em argila policromada Dimensão: 35.8 x 26.3 x 16.2 cm</p>		<p>Não restaurada Bom estado de conservação</p>	<p>EDXRF RAMAN</p>
<p>Número da obra: 26.08 Título: Menino que segura carrinho de carretéis móveis Data: 05.03.1982 Técnica: escultura em argila policromada Dimensão: 29.0 x 17.0 x 16.0 cm</p>		<p>Não restaurada Bom estado de conservação</p>	<p>EDXRF RAMAN</p>

Tabela 1: Relação das obras com respectivos exames/análises realizados (continuação)

Dados da Obra	Imagem	Diagnóstico	Policromia
Número da obra: 33.12 Título: Menino boleiro da carroça imaginária Data: sem data Técnica: escultura em argila policromada Dimensão: 32.0 x 17.5 x 18.0 cm		Não restaurada Craquelês com despendimento e perda da policromia Camada escura	EDXRF RAMAN

Fonte: este trabalho.

Figura 3 – Em (a) foto do sistema de EDXRF na medida em um dos pontos analisados da escultura 0929; Em (b) espectro de energia de raios X característicos relativos ao ponto medido.



Fonte: este trabalho.

As medidas foram realizadas com o sistema operando em 28 kV de tensão, corrente de 10 mA e tempos de medidas de 500 s. A Figura 3 apresenta o sistema sendo utilizado na medida de um ponto da escultura 0929 com o respectivo espectro.

Em relação à espectroscopia Raman, os espectros foram obtidos com o *software* NuSpec que acompanha o equipamento e o tempo de medida variou de 1 até 10s com aquisições de até 40 espectros para a determinação do espectro médio. A potência utilizada variou de 2,6 até 4,9 mW. A Figura 4 apresenta o sistema montado para a

medida de um ponto da escultura 08.87 (que é realizada no escuro), com o respectivo espectro.

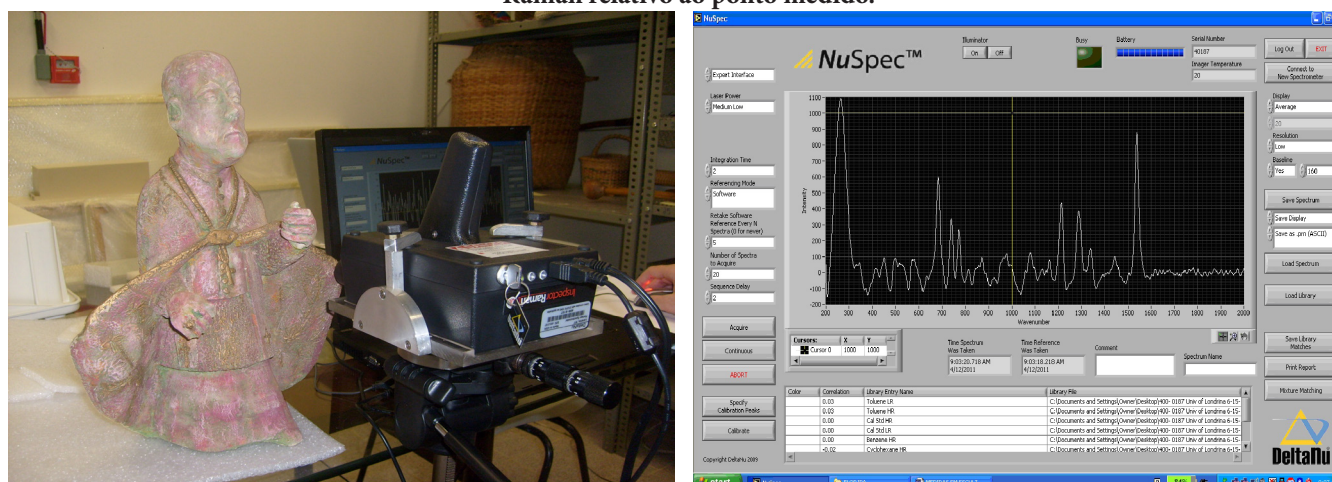
Resultados obtidos e discussão

Sistema portátil de fluorescência de raios X

As tabelas 2, 3, 4 e 5 apresentam os resultados obtidos pela fluorescência de raios X para as diferentes peças.

Os resultados apresentados para a peça 05.08 na Tabela 2, mostram uma variação significativa para os elementos Ca, Cr, Fe, Zn, e Pb, quando comparados

Figura 4 – Em (a) foto do sistema para a medida Raman em um dos pontos analisados da escultura 08.87; Em (b) espectro Raman relativo ao ponto medido.



Fonte: este trabalho.

à região sem pigmentação (argila), indicando que a alteração de suas concentrações relativas são devidas à presença dos pigmentos.

A investigação visual desta peça sugere que o artista fez uma base verde sobre a qual foi aplicado o pigmento amarelo. A presença significativa de Fe e Ca, presentes na região esverdeada, sugere uma possível aplicação de pigmento do tipo “pó xadrez verde” ao passo que a coloração amarelada com a presença dos elementos

dos raios-X, raios X característicos deste elemento pela camada amarela.

Os resultados apresentados pela Tabela 3 não incluem região sem pigmentação, pois não foi possível a medida de uma região onde estivesse presente apenas a matriz de argila para o objeto considerado.

A investigação visual desta peça sugere a aplicação de uma camada de tinta verde como base, seguida da aplicação dos outros pigmentos. Isto se confirma pela

Tabela 2 – Resultados obtidos para a peça 05.08 nas regiões com argila e com pigmentação verde e amarela.

Elementos	Peça 05.08: Beata (argila)		Peça 05.08A: Beata (pigmento esverdeado)		Peça 05.08B: Beata (pigmento amarelado)	
	Área	Desvio	Área	Desvio	Área	Desvio
K-K α	837	44	765	57	235	53
Ca-K α	1362	57	27019	229	34355	265
Ti-K α	2904	64	3463	149	7317	179
Cr-K α	-----	-----	2044	64	2100	65
Mn-K α	1592	121	801	207	1135	104
Fe-K α	98903	685	106257	569	46875	324
Cu-K α	239	28	236	39	192	38
Zn-K α	6610	87	9227	106	58069	248
Rb-K α	7363	116	9924	142	6631	126
Sr-K α	4259	110	7160	146	9819	151
Zr-K α	10100	329	13415	327	10303	294
Nb-K α	1143	135	848	160	1185	149
Ba-L α	-----	-----	2003	138	2467	165
Pb-L α	1707	54	45755	218	70880	270

Fonte: este trabalho.

chave Pb e Cr, sugere a aplicação do pigmento amarelo de cromo (PbCrO₄).

A diminuição da concentração relativa de ferro e o aumento das concentrações relativas de chumbo e cromo estão de acordo com a observação visual, uma vez que a diminuição do Fe é devida à absorção das energias

diminuição na intensidade da linha fluorescente do ferro. Como na peça anterior, a presença significativa de Fe, na região esverdeada, sugere uma possível aplicação do pigmento “pó xadrez verde”.

Em relação à região de pigmentação púrpura, onde vemos a presença significativa de chumbo e de

cálcio, sugere a possível aplicação de vermelho de chumbo (Pb_3O_4) adicionado ao pigmento azul de cálcio e/ou cobre (CaF_2 , Fitalocianina de cobre (II)).

A região com pigmentação dourada é caracterizada pelas intensidades significativas de chumbo (Pb), zinco (Zn) e cobre (Cu), sugerindo a aplicação de amarelo de cromo ($PbCrO_4$) com a adição

cores associadas aos óxidos de ferro (ocres vermelho e amarelo) e zircônio (vermelho, $ZrSiO_4$).

Sistema portátil de espectroscopia Raman

Com a espectroscopia Raman foram medidos os espectros relativos ao pigmento vermelho (Peça 05.08:

Tabela 3 – Resultados obtidos para a peça 08.87, para as regiões com pigmentação verde, rosa/púrpura e dourada.

Elementos	Peça 08.87B: Bispo (pigmento esverdeado)		Peça 08.87A: Bispo (pigmento rosa/púrpura)		Peça 08.87C: Bispo (pigmento dourado)	
	Área	Desvio	Área	Desvio	Área	Desvio
K-K α	1779	146	842	52	242	43
Ca-K α	8468	131	15238	168	3465	89
Ti-K α	4088	75	16182	136	6503	97
Cr-K α	-----	-----	4511	79	7994	104
Mn-K α	944	45	363	109	427	132
Fe-K α	131419	786	80137	467	51333	334
Cu-K α	514	41	5294	85	746309	880
Zn-K α	5003	81	4236	78	146758	437
Br-K α	1004	84	262	82	593	112
Rb-K α	13093	358	9075	286	3103	287
Sr-K α	5295	160	4695	147	2105	152
Zr-K α	21743	526	19282	367	8641	337
Nb-K α	1700	200	1520	183	2258	176
Pb-L α	1695	58	77775	284	133815	385

Fonte: este trabalho.

em diferentes proporções dos outros dois elementos, possivelmente na forma de óxidos.

Igualmente ao que foi observado para as peças analisadas anteriormente, verificou-se que para a peça 33.12 (Menino I), Tabela 4, houve a aplicação de uma camada de pigmento preto sobre o qual foi feita a pintura amarelada à base de cromato de chumbo ($PbCrO_4$). Ao passo que os resultados obtidos para a peça 26.08 (Menino II), Tabela 5, não indicam a presença preferencial de pigmentos à base de chumbo, ao contrário,

Beata); pigmento verde, vermelho e dourado (Peça 08.87B: Bispo) e pigmento amarelo + vermelho (Peça 26.08B: Menino II), mostrados nas Figuras 4, 5, 6, 7 e 8.

A argila usada pelo artista nas esculturas gera, em todos os espectros Raman, uma alta fluorescência. Isso pode ser observado com o surgimento de uma banda na região de 260 cm^{-1} . A alta fluorescência também atrapalha na identificação de algumas bandas características dos pigmentos, uma vez que

Tabela 4 – Resultados obtidos para a peça 33.12, para as regiões com pigmentação preta e amarela.

Elementos	Peça 33.12A: Menino I (pigmento preto)		Peça 33.12C: Menino I (pigmento amarelado)	
	Área	Desvio	Área	Desvio
K-K α	1385	56	213	36
Ca-K α	5724	108	22236	271
Ti-K α	3311	71	329	25
Cr-K α	-----	-----	669	31
Mn-K α	5074	201	203	48
Fe-K α	113496	759	4563	98
Zn-K α	2231	59	742	34
Br-K α	630	54	273	50
Rb-K α	7057	254	1000	155
Sr-K α	4507	128	15849	153
Zr-K α	10076	324	3860	214
Nb-K α	1107	142	-----	-----
Pb-L α	6438	90	43651	209

Fonte: este trabalho.

Tabela 5 – Resultados obtidos para a peça 26.08, para as regiões com pigmentação amarela e vermelha.

Elementos	Peça 26.08B: Menino II (pigmento amarelado)		Peça 26.08A: Menino II (pigmento avermelhado)	
	Área	Desvio	Área	Desvio
K-K α	667	42	973	51
Ca-K α	7796	123	9505	135
Ti-K α	1823	49	2796	60
Cr-K α	-----	-----	191	29
Mn-K α	135	61	264	79
Fe-K α	54591	461	95455	644
Zn-K α	754	36	1172	45
Rb-K α	5050	110	7374	129
Sr-K α	2689	112	3452	129
Zr-K α	14689	419	19360	478
Nb-K α	775	140	737	160
Pb-L α	983	44	1552	54

Fonte: este trabalho.

bandas com baixa intensidade podem não aparecer nos espectros.

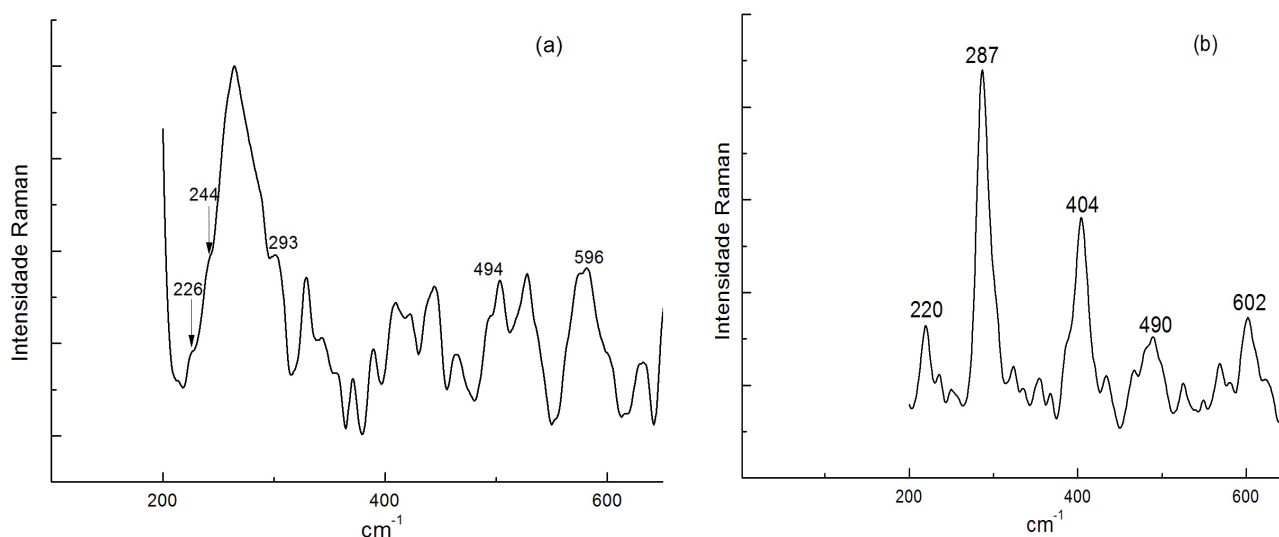
Como pode ser visto pela Figura 5, foram identificadas as bandas de 226, 244, 293, 494 e 596 cm^{-1} , que se referem à presença de hematita (Figura 5(b)), presentes num ponto de tonalidade púrpura medido na peça 05.08 (Beata). As demais linhas apresentadas no espectro referem-se ao ruído eletrônico.

O espectro Raman do pigmento verde, mostrado

também foram identificadas no espectro obtido de uma amostra de referência de “Pó Xadrez” (Figura 6(b)), indicando a presença deste composto na pigmentação.

A medida realizada sobre o pigmento de tonalidade dourada da peça 08.87 (Bispo), cujo espectro está mostrado na Figura 7, apresenta as mesmas bandas dos pigmentos de tonalidade vermelha, medida sobre o manto do Bispo. A figura 6 mostra que foram identificados os pigmentos de Amarelo de Cromo e Óxido de Zinco.

Figura 5 – Espectros Raman: (a) pigmento de tonalidade púrpura presente na peça 05.08 (beata); (b) espectro Raman de referência.



Fonte: este trabalho.

na Figura 6(a), refere-se à medida realizada na peça 08.87 (Bispo) e apresenta as bandas características de 663, 739, 773, 1213, 1287, 1339 e 1538 cm^{-1} . Todas estas bandas

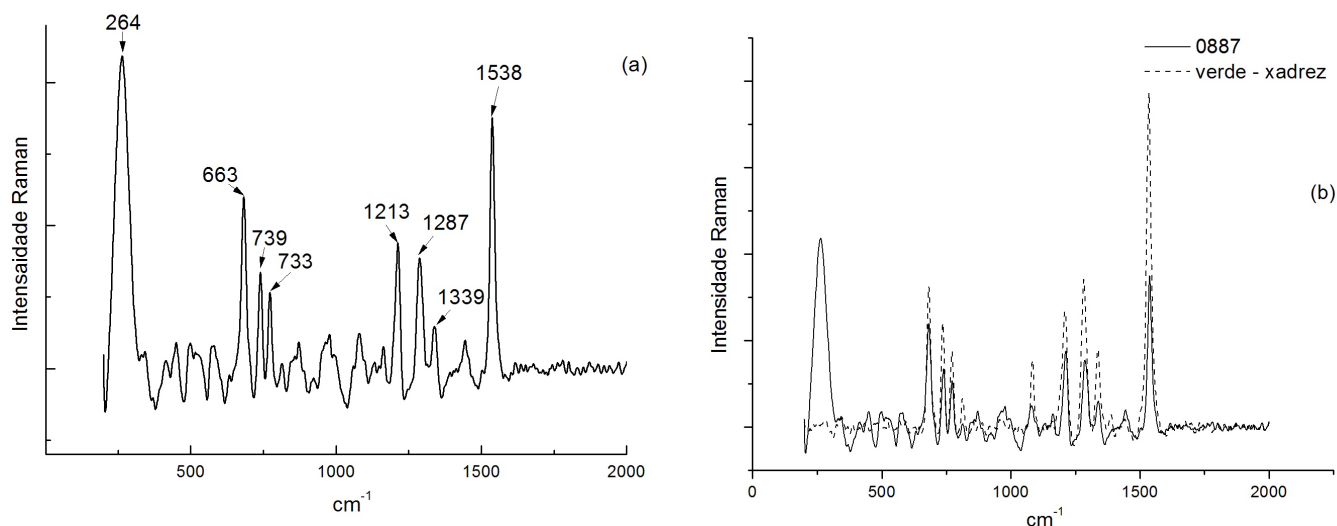
O espectro Raman obtido do pigmento de tonalidade amarela e vermelha, da medida realizada na peça 26.08 (Menino II), juntamente com os espectros

obtidos das amostras de referência de “Pó Xadrez” amarelo e “Pó Xadrez” vermelho, são apresentados na Figura 8.

Verifica-se que a sobreposição do espectro obtido na peça 26.08 (Menino II) com os espectros das

Desta forma, quando os resultados obtidos pela fluorescência de raios X são confrontados com os resultados da espectroscopia Raman, verifica-se uma coerência entre os mesmos, em relação ao uso do

Figura 6 – Espectros Raman: (a) pigmento verde presente na peça 08.87; (b) espectro Raman de referência, relativo a uma amostra de pó xadrez verde.

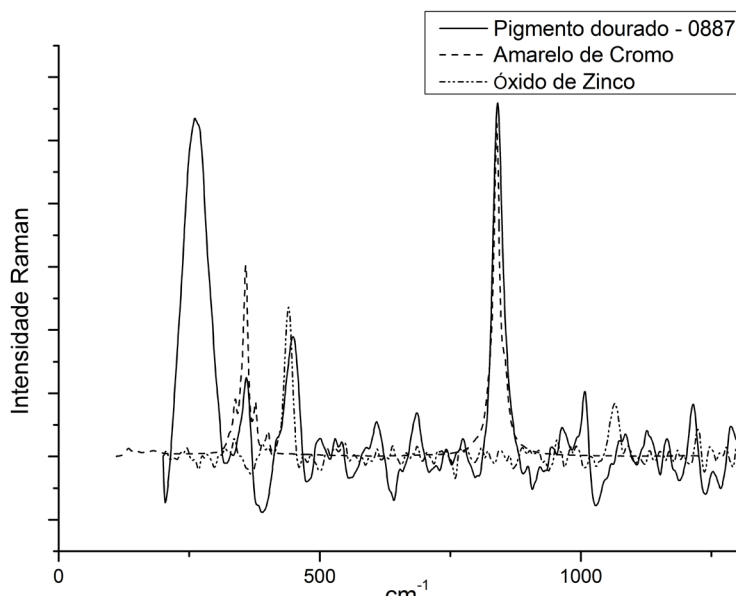


Fonte: este trabalho.

amostras de pigmentos xadrez, tanto vermelho como amarelo, indicam que o pigmento usado pelo artista não foi a combinação dos pigmentos de pós xadrez, visto que não ocorre a sobreposição das bandas dos pigmentos xadrez com as bandas do espectro medido na peça.

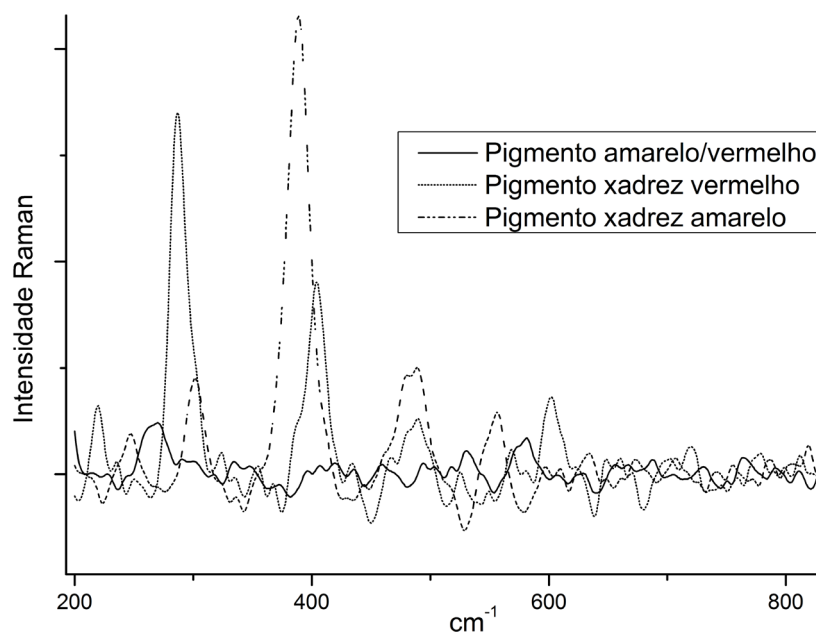
pigmento a base de pó xadrez, visto que os pigmentos xadrez são obtidos através da síntese de óxidos de Fe com diferentes graus de hidratação na molécula, e a alta concentração relativa deste elemento foi verificada pela fluorescência de raios X, para os mesmos pigmentos estudados.

Figura 7 – Sobreposição dos espectros Raman dos pigmentos de tonalidade dourada, presentes na peça 08.87 (Bispo), com pigmentos puros de Amarelo de Cromo e Óxido de Zinco.



Fonte: este trabalho.

Figura 8 – Sobreposição dos espectros Raman dos pigmentos de tonalidades amarela e vermelha (púrpura), presentes na peça 26.08 (Menino II) mais os espectros amarelo e vermelho das amostras de referências.



Fonte: este trabalho.

O mesmo não ocorreu com os pigmentos amarelos (Figura 8) onde não houve a sobreposição dos espectros Raman, indicando que o pigmento amarelo não era proveniente do pó xadrez e isso ficou comprovado pela fluorescência de raios X, onde o elemento chave foi a presença de chumbo (Tabelas 4 e 5).

Os resultados também convergem quanto ao uso do pigmento Amarelo de Cromo ($PbCrO_4$), presente na pigmentação dourada da peça 08.87 (Bispo), onde foi possível verificar a presença de Pb e Cr pela fluorescência de raio X.

Conclusões

O emprego complementar das técnicas de fluorescência de raios X e espectroscopia Raman permitiu a caracterização dos pigmentos inorgânicos utilizados nas obras de Cascaes, bem como a verificação experimental da origem dos mesmos a partir do emprego de Pó Xadrez⁷ (óxidos de ferro hidratado), do cromato de chumbo ($PbCrO_4$) e pigmentos a base de cálcio.

O cálcio está presente em todas as amostras da policromia, sendo provável que entre como carga da composição das tintas como carbonato de cálcio ($CaCO_3$).

A presença do chumbo na análise de Fluorescência de raios X, presente em todas as peças analisadas, pode estar associada a uma base de preparação que o artista possa ter aplicado sobre a argila das esculturas utilizando o branco de chumbo ou alvaiade, $Pb_3(CO_3)_2(OH)_2$, antes da camada de apresentação estética, ou mesmo acrescentado à outros pigmentos para tornar o tom da cor mais claro. A sua utilização torna-se útil para fazer massas de barrar, em conjunto com o óleo de linhaça, o gesso crê e a aguarrás pura (MAYER, 1985, p. 42).

Por outro lado, a presença do chumbo também permitiu a identificação do pigmento amarelo de cromo ($PbCrO_4$), comprovado pela análise Raman, tanto nas regiões de pigmentação dourada (peça 08.87), como nas regiões de pigmentação amarelada (peças 05.08 e 33.12).

A presença da camada escura presente em algumas obras é provável que seja de uma base preparatória aplicada para receber a pintura, à base de óxido de ferro (Fe_2O_3). O artista desejava deixar as peças com aspecto de bronze, velho ou novo, e, talvez para conseguir esse efeito, tenha utilizado pigmentos como o vermelho e o amarelo, constituídos de óxido de ferro e hidróxido de ferro, obtendo assim a cor avermelhada do bronze. Fazendo ainda considerações sobre a fala do artista, Cascaes diz também que sua pintura é uma pátina. Talvez para obter

esse aspecto de nuances mais claros de cor, acrescentasse algum tipo de branco à base de chumbo.

Provavelmente o artista utilizou misturas de poucos pigmentos em diferentes proporções na composição das tintas utilizadas para elaboração da policromia de suas esculturas. Sendo que os pigmentos mencionados acima são de baixo custo, permitindo uma grande variedade de uso.

Dessa forma, a metodologia apresentada com o emprego das duas técnicas espectroscópicas, utilizando sistemas portáteis, mostrou-se viável no estudo *in situ*, para dar suporte técnico na análise de pigmentos de um subconjunto da obra de Franklin Joaquim Cascaes.

Notas

1. Análises que foram utilizadas no seguinte trabalho: GHIZONI, V. R. Conservação de acervos museológicos: estudo sobre as esculturas em argila policromada de Franklin Joaquim Cascaes. 2011. 209f. Dissertação (Mestrado em Arquitetura e Urbanismo) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2011
2. A umidade relativa do ar é uma taxa (expressa em percentual) da quantidade de vapor de água contida num volume especificado de ar (1m³), comparado com a quantidade que esse mesmo volume de ar pode conter sob a mesma temperatura e a mesma pressão atmosférica. Já que a umidade relativa do ar depende da temperatura, esses dois fatores precisam ser considerados em conjunto. (BECK, I. Manual de preservação de documentos. Rio de Janeiro: Arquivo Nacional e ACAN, 1991, p. 75).

Referências

APPOLONI, C. R. *et al.* In situ pigments study of rock art at Jaguariáiva 1 archaeological site (Paraná, Brazil) by portable energy dispersive X-ray fluorescence. **FUMDHAMentos**, v. 09, p. 555-562, 2010

_____. Rock art paintings of Chapadinha shelters, Paraná state, Brazil – an in situ Raman study. **Proceedings of the X International Symposium on RockArt - V Meeting The Brazilian Association of RockArt (ABAR)**, Teresina, p. 18, 2014.

BRADLEY, D.; DUDLEY, C.. Art, **Archaeology and Cultural Heritage**. Elsevier, 1. ed., 2006.

BECK, I. **Manual de preservação de documentos**. Rio de Janeiro: Arquivo Nacional e ACAN, 1991.

CASCAES, F. J. Entrevista concedida a Gelci José Coelho. In: LUZ, J. L. dos S. **Relatório de estágio**. Relatório apresentado

à disciplina Prática do Ensino de História, Departamento de Metodologia de Ensino – Centro de Ciências de Educação, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 1996.

CESAREO, R. *et al.* Evolution of pre-Columbian metallurgy from North of Peru studied with a portable non-invasive equipment using energy-dispersive X-Ray fluorescence. **Journal of Materials Science and Engineering B 1**, Pittsburgh, p. 48-81, 2011.

CESAREO, R. *et al.* Multilayered artifacts in the pre Columbian metallurgy from the North of Peru. **Applied Physics A – Materials Science & Processing**, Berlin, v. 113, p. 889-893, 2013.

COELHO, G. J. **Entrevista**. Enseada do Brito, (Entrevista A008). Entrevista concedida a Vanilde Rohling Ghizoni e Aline Carmes Krüger, 23 Mar., 2011

FERRARO, J. R.; NAKAMOTO, K.; BROWN, C. W. **Introductory Raman Spectroscopy**. 2. ed. Elsevier, 2003.

GHIZONI, V. R. **Conservação de acervos museológicos: estudo sobre as esculturas em argila policromada de Franklin Joaquim Cascaes**. 209f. Dissertação (Mestrado em Arquitetura e Urbanismo) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2011.

LOPES, F. **Medidas da composição elementar e espessura de multicamadas de metais e pigmentos em objetos do patrimônio cultural por fluorescência de raios x portátil (PXRF)**. Tese (Doutorado em Física) – Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2014.

MAYER, R. **Materiales y técnicas del arte**. Madrid: Hermann Blume Ediciones, 1985.

CILIBERTO, E.; SPOTO, G. **Modern Analytical Methods in Art and Archaeology**. New York: Wiley-Interscience, John Wiley & Sons, Inc., 2000

PARREIRA, P. S. *et al.* Precious metals determination in ancient coins by portable ED-XRF spectroscopy with a 238 Pu source. **ArcheoScience**, revue d'archéométrie. Paris, v.33, p.313-318, 2009.

POTS, P. J.; WEST, M. **Portable X-ray Fluorescence Spectrometry Capabilities for In Situ Analysis**. Cambridge, UK: RSCPublishing, 2008.

INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. **WinQxas Software**. 1999. Disponível em: <http://www.iaea.or.at/programmes/ripc/physics/faznic/winqxas.htm>. Acesso em: 25 agosto, 2008.

VAN GRIEKEN, R. E.; MARKOWICZ, A. A. **Handbook of X-Ray Spectrometry**. New York: Marcel Dekker Inc., 2002.