

A investigação científica aplicada ao estudo das obras de arte.

Resumo das actividades
do Laboratório Central do Instituto
de José de Figueiredo

Ana M.M. e Carmo ^a, Luísa M.P.A. Alves ^a
Maria Isabel M. Ribeiro ^a

O Instituto de José de Figueiredo, instituição oficial que se dedica ao estudo, conservação e recuperação de obras de arte, conta, a partir de 1969, com um Laboratório de Física e Química que começa a funcionar em instalações provisórias no ano seguinte e em instalações próprias a partir de 1972.

As nossas linhas de orientação de trabalho são de investigação aplicada, investigação analítica, divulgação e ensino. O nosso objectivo fundamental é contribuir para o «prolongamento indefinido» das obras de arte, conhecendo os materiais empregues, as técnicas usadas, o comportamento dos materiais no meio ambiente, os produtos da sua alteração, a fim de propor medidas adequadas de conservação e recuperação. Para tal, utilizamos amostras de dimensões reduzidas, por isso de difícil manuseamento e observação, envelhecidas, contaminadas com materiais de adjução, que exigem métodos e esquemas de análise próprios e até adaptação de equipamento. Presentemente o Laboratório Central está apetrechado com equipamento destinado à realização de documentação fotográfica e radiográfica, bem como à análise instrumental (Espectroscopia Infravermelha, Absorção Atómica e Cromatografia Gasosa), à microscopia e cromatografia de camada fina. O pessoal é constituído por três técnicos superiores, um técnico, dois técnicos de foto-radiografia e três técnicos profissionais, levando a cabo uma actualização permanente quer bibliográfica quer em intercâmbios com organismos similares estrangeiros; temos também divulgado as nossas actividades quer por meio de relatórios, quer por publicações ou seminários, oferecendo também o nosso contributo leccionando em cursos de conservadores de Museus, de Conservadores-Restauradores e de Ciências Documentais.

O estudo de uma obra de arte, seja com o objectivo de conservação-restauro ou de investigação, segue uma via científica iniciando-se com a realização de documentação acerca dela:

Documentação Histórica, Técnica, documentação antes do tratamento e documentação durante e após o tratamento.

Ocupar-nos-emos somente da documentação técnica subdividida em exames de área e exames de ponto.

O exame de área consiste em:

1 — **Observação à vista desarmada** que nos permitirá fazer o inventário das características da obra de arte. Esta observação é efectuada em condições padrão de iluminação de modo a poderem ser feitas comparações, estabelecidas analogias e detectadas diferenças entre áreas da mesma obra ou entre várias obras em estudo.

2 — **Observação à lupa** que permite a percepção de pormenores.

3 — Fotografia sob luz normal.

Por fotografia sob luz normal referimo-nos a toda as que são tiradas com luz cujo comprimento de onda se situa entre 400 e 700 nm, isto é, na parte visível do espectro.

Esta fotografia é uma fotografia de pormenor que serve para revelar as características ínfimas próprias do objecto: a sua estrutura, a sua técnica de execução e o seu estado de conservação.

Há alguns anos a esta parte, os diapositivos a cor de obras de arte tiveram um grande impulso. Eles fornecem uma documentação preciosa, mas prestam-se facilmente à subjectividade, são pouco estáveis e a cor deteriora-se com o tempo.

Até este momento a fotografia a preto e branco é a mais indicada para uma documentação que perdure. É também necessário não esquecer que uma documentação fotográfica é muito distinta da fotografia artística.

4 — Fotografia Técnica.

Este ponto irá ser dividido em seis alíneas, que examinaremos uma a uma.

a) — Fotografia sob luz rasante.

Este tipo de fotografia destina-se a pôr em evidência o aspecto superficial da área fotografada. A área é iluminada tangencialmente por uma fonte de tal modo que todas as asperezas e relevos sejam acentuados pelas sombras projectadas sobre a superfície.

Uma fotografia 1:1 sob luz rasante fornece por vezes um documento fotográfico difícil de localizar na obra; com efeito, este tipo de iluminação faz desaparecer a imagem normal da zona que procuramos examinar, se o aspecto desta for muito rugoso ou fortemente empastado. Nestes casos, convém completar o documento com uma visão geral do quadro.

Aplicações:

— Põe em evidência o aspecto superficial da matéria;

— Evidencia a técnica de execução e as estruturas ou pormenores feitos por incisão;

— Realça as alterações e o estado de degradação.

Em certos casos, este tipo de fotografia pode servir de instrumento de medida da deformação do suporte.

b) — Macrofotografia

A macrofotografia implica ampliação directa do objecto no momento em que é fotografado, conseguindo-se negativos na qual a ampliação é várias vezes maior que as dimensões reais do objecto, Fig. 1. Não se deve confundir uma macro com uma ampliação a partir dum negativo.

^a Laboratório Central do Instituto de José de Figueiredo (IPPC).



Fig. 1

Macrofotografia representando pormenor de uma iluminura sobre pergaminho, 5x.

Aplicações:

- Põe em evidência o estado da superfície;
- Estuda pormenores ou textos pouco legíveis, apagados ou gastos tais como assinaturas, monogramas, etc.;
- Estuda a alteração e a degradação; e controla os resultados conseguidos durante um tratamento.

A macrofotografia serve ainda para completar o exame preliminar do quadro, feito com o microscópio binocular, e também para fazer o estudo comparativo da técnica de pintura com vista à identificação do auto ou à detecção de falsos.

c) — Fotografia no Infravermelho

A radiação infravermelha, invisível para nós, começa no limite do espectro visível e estende-se na escala dos comprimentos de onda até às ondas hertzianas, de 750 até 10^5 nm.

É habitual dividir o espectro infravermelho em três regiões: a do infravermelho próximo, médio e longínquo. Somente o infravermelho próximo, isto é os comprimentos de onda entre 750 e 1000 nm, pode ser registado por via fotográfica. Empregam-se para isso emulsões sensibilizadas para o infra-vermelho e um filtro transparente a esta radiação que tem a função de seleccionar a banda espectral correspondente à sensibilidade da emulsão. Para a iluminação utilizam-se lâmpadas de incandescência.

A fotografia infravermelha fornece da zona fotografada uma imagem selectiva, revela certos pormenores

invisíveis a olho nu, mas na qual as tonalidades registadas podem ser muito diferentes dos valores cromáticos visíveis.

As suas aplicações são:

- Evidenciar pormenores principalmente em zonas escuras ou engorduradas;
- Detectar materiais estranhos à matéria original;
- Detectar o primeiro traço que o artista apagou e o desenho subjacente;
- Realçar pormenores apagados, gastos ou dissimulados e teoricamente identificar pigmentos.

d) — Reflectografia Infravermelho

Em fotografia infravermelha só se consegue detectar o desenho subjacente sob áreas avermelhadas, esbranquiçadas ou acastanhadas. As áreas azuis e verdes não são praticamente atravessadas pela radiação infravermelha de comprimento de onda usada em fotografia e por isso aparecem escuras.

As tintas usadas, principalmente nos séculos XV e XVI, são mais transparentes a radiações infravermelhas de comprimento de onda de aproximadamente 2000 nm. É portanto útil usar radiação com este comprimento de onda.

Como, mesmo filmes especiais, só são sensíveis até 900 nm, tem de se adoptar outro método — a Reflectografia infravermelha.

Em reflectografia infravermelha a pintura é iluminada como na fotografia I.V., mas a radiação reflectida irá ser detectada por um sistema sensível a radiação deste comprimento de onda. Este sistema detector transforma a radiação infravermelha em imagem visível, ponto por ponto, por varrimento da área observada. Esta imagem pode ser vista num écran monitor se se usarem tubos especiais infravermelhos chamados «vidicons» num sistema de televisão, podendo esta imagem televisiva ser também fotografada, Fig. 2.

a) — Fotografia Ultravioleta e Fluorescência

A radiação ultravioleta é uma radiação invisível cujo comprimento de onda é imediatamente inferior à zona visível do espectro, isto é, com comprimento de onda entre 10 e 400 nm.

Certos constituintes das obras de arte, têm, sob o efeito desta luz, a propriedade de absorver energia emitindo luz de maior comprimento de onda que a incidente e que já se encontra na região do visível. A este fenómeno dá-se o nome de fluorescência.

A reflexão da radiação ultravioleta só pode ser registada por fotografia. O seu inconveniente de ordem



Fig. 2

Reflectograma, visível desenho subjacente à carnação rosa e ao cabelo castanho.

prática é que o tempo de pose tem de ser muito longo. Assim, a fotografia ultravioleta é frequentemente substituída pela fluorescência ultravioleta.

Aplicações:

- Detecção de materiais estranhos aos originais;
- Exame do estado das camadas de verniz;
- Controle da limpeza e da remoção de vernizes;
- Detecção de vestígios dum tratamento anterior;
- Detecção de manchas invisíveis sob luz normal;
- Realce ou leitura de pormenores gastos ou apagados, etc.;
- Evidenciar uma interrupção na superfície;
- Detecção de microorganismos invisíveis sob luz normal;

e identificação de alguns pigmentos e aglutinantes devido à sua fluorescência.

f) — Radiografia

Os raios-X têm um comprimento de onda inferior ao da radiação ultravioleta. Os raios-X têm, entre outras, a propriedade de atravessarem objectos opacos para a luz visível, propriedade que é a base da radiografia.

As aplicações da radiografia são:

- Estudo técnico das camadas de policromia como forma de identificar a técnica de execução;
- Revelar a estrutura interna do objecto, como por exemplos encaixes da madeira, a presença de nós, etc.;
- Informação acerca do estado de conservação como a descoberta de galerias de insectos e localização de lacunas em zonas de certa densidade;
- Descoberta de pormenores dissimulados;
- Identificação de certos materiais: sobretudo de pigmentos à base de Pb;
- Estudo dos efeitos de tratamentos anteriores, tais como retoques, colagens e preenchimentos;
- Controle técnico do tratamento efectuado e
- Detecção de falsos.

A radiografia permite ainda, de certa forma, assistir à génese da obra contribuindo para uma melhor compreensão do estilo da pintura.

Para o Laboratório, o objectivo destes exames de área é a definição da técnica, em grandes linhas, e a orientação na amostragem para o exame de ponto.

O **exame de ponto** consiste em:

— Exame Prévio. Microscopia

O exame macro ou microscópico dos objectos de arte, permite detectar pormenores por vezes invisíveis a olho nú, tanto à superfície das pinturas como sobre objectos arqueológicos, esculturas, etc.

São utilizados diferentes aparelhos consoante a ampliação desejada. A microscopia óptica permite ampliações até 3000×, enquanto que na microscopia electrónica se atingem ampliações de 1 000 000×.

A lupa binocular cujo poder de ampliação atinge as 100× está equipada de dois sistemas ópticos independentes que dão uma visão estereoscópica, preservando a sensação de relevo do objecto. Esta propriedade é útil, por exemplo, no estudo da decoração de objectos e dos «craquelés» das pinturas.

O microscópio óptico, empregue para o exame de superfícies polidas, está equipado com iluminação por reflexão para cortes expostos e por transmissão para lâminas delgadas transparentes.

O microscópio metalográfico possui uma óptica que permite examinar por reflexão objectos volumosos. A observação sob luz polarizada de um corte metalográfico, previamente polido e submetido a ataque químico

ou electrolítico, revela o tipo de cristalização do metal cujos grãos tomam cor diferente conforme a sua orientação.

Cortes espessos.

Vamos considerar em primeiro lugar os cortes de pintura, escultura, etc., e em segundo lugar os metalográficos.

O exame microscópico de pequenas colheitas de amostras efectuadas em objectos de arte exige a preparação das mesmas em cortes finos ou espessos. Esta amostragem deve cobrir, quando possível, todas as cores, e em cada uma as circunstâncias de sombra e luz.

As amostras, com aproximadamente 1 mm² de área, são extraídas da superfície do objecto a estudar com o auxílio da lâmina de um bisturi e de agulhas. A amostra é então envolvida numa resina poliéster que auto-endurece à temperatura ambiente. Obtem-se assim um bloco duro transparente que envolve a amostra e que vai ser polido de tal forma que seja visível a amostra seccionada transversalmente.

A amostra assim preparada é observada ao microscópio sob luz reflectida com ampliações entre 110 e 220× e pode ser registada em diapositivos permitindo-nos observar a estratigrafia da amostra, Fig. 3.

Cortes metalográficos

Sendo os metais opacos, o estudo da sua estrutura granular é efectuado com um microscópio metalográfico, que permite observar por reflexão a superfície da amostra preparada.

Uma amostra metalográfica é cuidadosamente extraída da peça sendo envolvida em resina para facilitar a sua manipulação. Em seguida faz-se o polimento numa superfície perfeitamente plana para que possa reflectir a luz no microscópio. O exame efectuado após polimento, permite distinguir os elementos que possuem uma cor ou poder reflector diferentes: constituintes coloridos, inclusões, maclas, poros, etc. Após o polimento, faz-se uma ataque químico na superfície polida da amostra com o reagente específico, para contrastar os pormenores da estrutura por coloração dos grãos, dissolução selectiva ou despolimento ligeiro de algumas fases.

Os cortes finos dividem-se em cortes de fibras têxteis, de madeira, de líquenes e de peles.

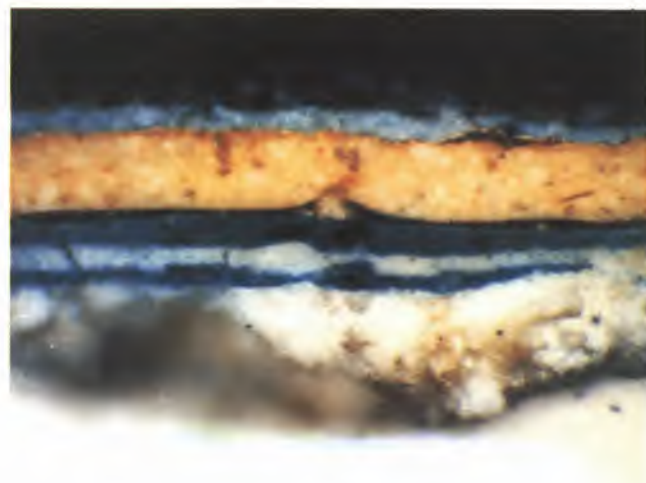


Fig. 3

Microfotografia correspondente à estratigrafia na policromia duma escultura em mármore.

Cortes de fibras têxteis

Devido à pequena quantidade de amostras disponíveis quando se trabalha com objectos de arte, os cortes finos de têxteis são efectuados colocando um fio de dimensão reduzida, no máximo 0,5 cm, no interior de um pequeno cilindro de cortiça. O bloco constituído pela cortiça e pelo fio é seccionado transversalmente com o micrótomo de forma a obter cortes com uma espessura de aproximadamente 25 μm , os quais são observados por transmissão no microscópio para permitir a sua identificação.

Cortes da Madeira

Os métodos científicos utilizados para determinar a espécie de uma madeira são a macroscopia e a microscopia. A primeira só é possível por observação directa, com fraca ampliação duma superfície aparada com uma lâmina. A segunda necessita de uma colheita de amostras que serão amolecidas e cortadas ao micrótomo segundo três direcções — transversal, tangencial e radial — que põem em evidência as características próprias das fibras, dos vasos, dos raios e das pontuações.

Cortes de Líquenes

Os líquenes colonizam os substratos naturais, troncos de árvores e arbustos, folhas e rochas bem como materiais artificiais tais como o cimento, barro, vidro, etc. Os líquenes são plantas que têm um crescimento extremamente lento e capazes de viver muitos anos, para cima de 4500. São muito resistentes à exposição, variações de temperaturas, secagem de ambiente, mas estão entre os organismos mais sensíveis à poluição essencialmente devida ao SO_2 atmosférico.

A sua identificação é feita ao microscópio, Fig. 4, sob cortes finos obtidos com o micrótomo equipado com platina de congelação.

Cortes de peles (análise histológica)

Os fragmentos de couro ou pergaminho com alguns milímetros quadrados de superfície, são mergulhados num líquido amaciador que serve também de fixador. Esta operação, que deve ser levada a cabo cuidadosamente, pode demorar um ou alguns dias até à obtenção dum tecido suficientemente macio. Depois de desidratadas e aclaradas, as amostras são incluída em blocos de parafina, de ponto de fusão de 54-56°C, para serem depois cortadas com o micrótomo em cortes de 5 e 10 microns e coradas sobre lâminas antes da montagem.

A identificação é possível graças à disposição dos folículos pilosos que formam o desenho do grão e que é característico da espécie; Cortes efectuados paralelamente à superfície da pele permitem a observação do agrupamento folicular. Secções perpendiculares dão informação sobre a implantação dos pelos até à profundidade da derme.

A identificação de Materiais Inorgânicos é elaborada segundo três métodos: Colorimetria, Espectrometria de Absorção no Infravermelho e Espectrometria de Absorção Atómica.

Colorimetria

A colorimetria é uma técnica de análise que permite medir a concentração duma substância corada a partir da sua intensidade de coloração.

Esta técnica aplica-se à análise de iões (átomos ou agrupamentos de átomos carregados electricamente) e de moléculas.



Fig. 4

Microfotografia dum corte transversal de líquenes saxícolas (*Lecanora muralis* e *Caloplaca aurantia*). Visível o substrato — pedra, além dos dois líquenes.

Na prática, faz-se passar um feixe luminoso através dum tubo padrão que contém a solução corada. Parte deste feixe luminoso vai ser absorvido, reflectido ou ainda transmitido. A intensidade da fracção do feixe transmitido é então detectada por meio de fotocolorímetros. A solução desconhecida é então comparada com soluções padrão de várias concentrações e que foram preparadas de forma idêntica.

Trata-se de um método rápido que permite dosear vestígios, mas que necessita de preparação de bastantes amostras.

Espectrometria de Absorção no Infravermelho

A espectrometria de absorção no infravermelho é uma técnica de análise que permite identificar compostos químicos a partir da energia de ligação dos seus átomos.

Uma molécula é um conjunto não rígido de átomos ligados por forças de intensidade variável, as ligações químicas. Os movimentos a que uma molécula está sujeita são de dois tipos: as vibrações ditas de valência e que têm origem no eixo que liga os átomos, e as deformações por rotação com orientações variadas. Estas energias de vibração e de rotação são quantificadas. Quando a molécula recebe radiação infravermelha, absorve energia e a amplitude das vibrações atómicas aumenta. Quando regressa ao estado fundamental, liberta energia sob a forma de calor. Como todos os átomos de uma molécula estão sujeitos a estes movimentos, os espectros emitidos no infravermelho podem

apresentar numerosas bandas de absorção representando cada uma um grupo de vibração.

Na prática, o aparelho consiste numa fonte de radiação infravermelho, num sistema óptico dispersivo e num detector. A fonte é uma lâmpada de infravermelho tipo Nernst, sendo a radiação em parte absorvida pela amostra que se encontra misturada com brometo de potássio para formar uma pastilha. A radiação transmitida é dispersa por um monocromador de prisma ou de rede em radiações monocromáticas que são detectadas por uma célula fotoelétrica ou por um termopar que transmite a informação a um registador para se obter um espectro de absorção infravermelho.

As bandas de absorção que aparecem no espectro são características da estrutura das moléculas. Atlas de espectros de referência permitem, por comparação com o espectro obtido, identificar o composto químico analisado.

Espectrometria de Absorção Atômica

A espectrometria de absorção atômica permite analisar os elementos químicos de um material quer em solução quer directamente no estado sólido. Os compostos químicos podem ser dissociados em átomos através de dois tipos de fontes de atomização:

— Seja na chama obtida por combustão duma mistura de gases (ex.: ar-acetileno) muito energética na qual a amostra líquida é nebulizada;

— seja num forno de grafite de alta temperatura no qual a amostra é introduzida no estado sólido ou líquido.

Todo o elemento químico no estado atômico tem a propriedade de absorver selectivamente as radiações que, dirigidas através da chama ou do forno, serão tanto mais absorvidas quanto maior for o número de átomos absorventes provenientes da amostra.

Uma célula fotoelétrica detecta a radiação transmitida pela chama e mede a diferença de intensidade existente entre o feixe absorvido e o feixe incidente. Esta diferença de intensidade está relacionada com a concentração de átomos absorventes presentes na solução analisada.

Este método é destrutivo. Ele necessita de alguns milímetros de solução. A sensibilidade experimental é ainda mais elevada quando se trabalha com o forno de grafite, que necessita somente de algumas dezenas de microlitros de amostra.

Exemplos de Identificação de Materiais

— Metais

Após uma primeira identificação dos catiões metálicos existentes na liga por análise micro clássica é feita a sua análise quantitativa por espectrometria de absorção atômica.

— Mordentes

Os metais do mordente (sais metálicos adicionados ao banho do tingimento para facilitar a fixação do corante à fibra) são identificados e quantificados por espectrometria de absorção atômica.

— Pigmentos

Para observação em luz transmitida polarizada, são feitas lâminas finas, ou são utilizados grãos isolados, que nos permitem, conjugando a cor, tamanho, forma e propriedade ópticas, fazer atribuições de composição para as partículas dos pigmentos empregues em cada camada.

Testes de análise química, conduzidos ao microscópio e espectros de absorção atômica, Fig. 5, sobre grãos de pigmentos, permite-nos identificar os aniões e catiões presentes.

Da junção dos dados obtidos por estas duas vias e usando a terminologia de Gettens e Stout, é atribuída uma composição provável ao pigmento.

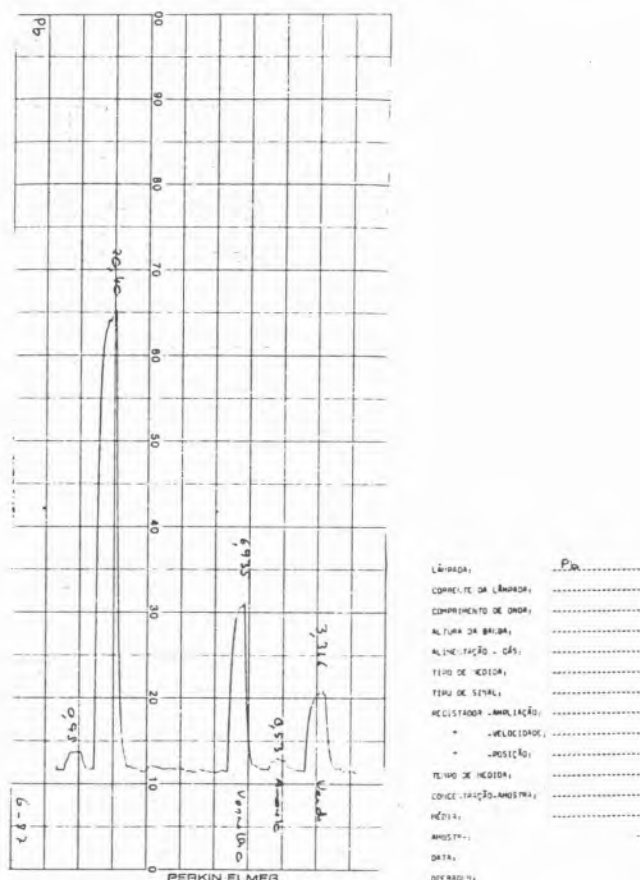


Fig. 5

Espectro de absorção atômica, chumbo, conduzido sobre amostras de pigmentos vermelho, amarelo e verde. Colhidos de uma pintura do século XVII-XVIII.

— Pedras (e seus produtos de alteração)

As análises químicas das alterações das pedras a partir dos métodos clássicos ou por espectrometria I.V., Fig. 6, põem em evidência os sais nocivos: sulfatos, nitratos, cloretos. A sua origem pode ser devida à poluição atmosférica ou bacteriana: as análises microbiológicas dão uma estimativa da actividade bacteriana na responsável pela produção do ácido nítrico e do ácido sulfúrico.

A flora (algas, líquenes, musgos) que se instala nas pedras é também estudada com vista a conhecer o tipo de alteração que provoca.

As alterações sofridas pelas pedras podem ser quantificadas por espectrometria de absorção atômica e por análise clássica.

A **identificação dos Materiais Orgânicos** pode ser feita por Cromatografia ou por Espectrometria de Absorção no Infravermelho.

Cromatografia

A cromatografia de camada fina é uma técnica de cromatografia em fase líquida na qual a fase estacionária é um pó depositado em camada fina sobre uma placa

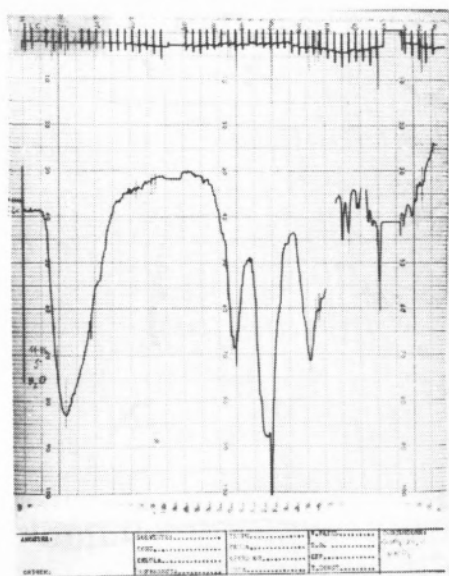


Fig. 6

Espectro I.V. do extracto aquoso de uma crosta negra do portal axial do Mosteiro dos Jerónimos.

(de vidro, plástico ou metal). A mistura a analisar encontra-se depositada numa extremidade da placa e é em seguida arrastada por um eluente que migra no pó por capilaridade. Uma vez efectuada a separação, os diferentes constituintes são localizados e a sua identificação é feita por comparação, fazendo migrar nas mesmas condições os produtos de referência.

Na cromatografia em fase gasosa, a fase estacionária encontra-se numa coluna atravessada por uma corrente gasosa. A amostra a analisar é vaporizada e seguidamente introduzida na coluna onde os constituintes da mistura atingem sucessivamente a outra extremidade da coluna com atrasos directamente relacionados com a natureza de cada constituinte. Eles passam através dum detector sendo em seguida registados num registador ou integrador (cromatogramas) no qual cada constituinte corresponde a um pico cuja superfície é função da concentração de cada constituinte na mistura inicial.

Esta técnica permite efectuar análises qualitativas e quantitativas.

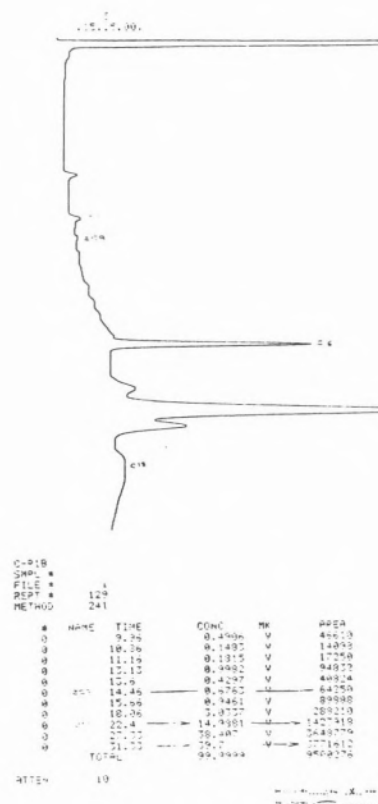


Fig. 7

Cromatograma do óleo de linho usado como aglutinante em pintura.

Exemplos de Identificação de Materiais Orgânicos.

— Aglutinantes, Vernizes e Consolidantes.

Na identificação de aglutinantes, Fig. 7, vernizes e consolidantes, a primeira aproximação é feita com a determinação de pontos de fusão em platina de aquecimento, testes de coloração e solubilidade sobre a estrutura. Após este ensaio prévio o resultado obtido é completado com a espectrometria e a cromatografia gasosa.

No âmbito da actualização do Laboratório, foi adquirida uma Unidade de Controle e Registo de resultados analíticos que nos permite um tratamento dos dados colhidos. A utilização de métodos não destrutivos de análise é a etapa que estamos a iniciar actualmente.