



**Universidade do Estado do Rio de Janeiro**

Centro de Tecnologia e Ciências

Instituto Politécnico

Tiago Andrade Fracassio

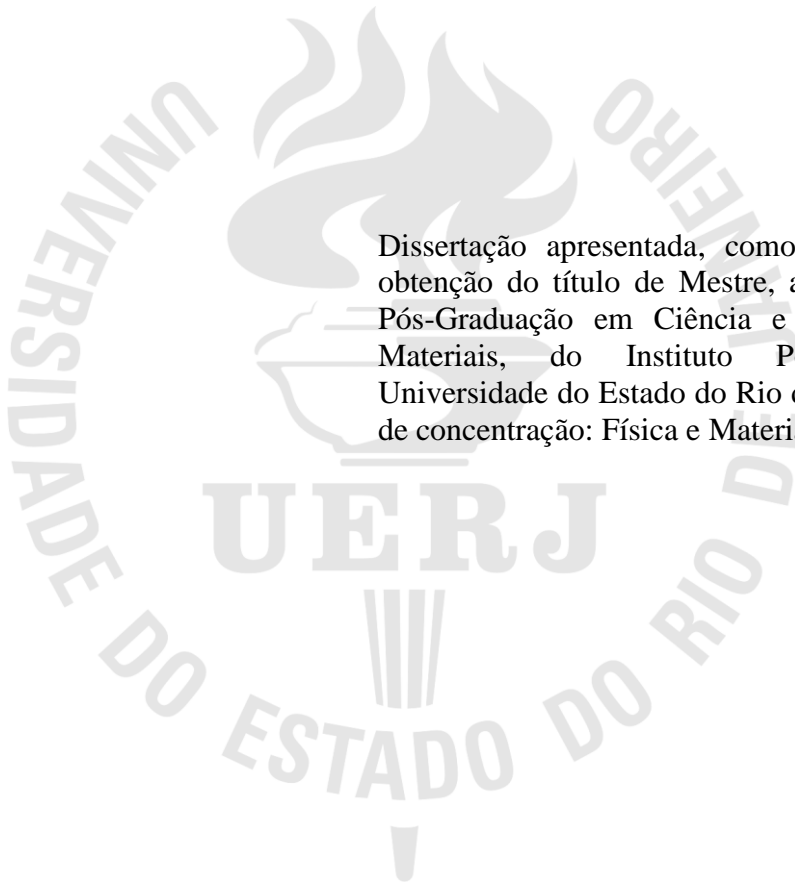
**Caracterização de cromolitografias do Livro de Horas da imperatriz Teresa  
Cristina por técnicas de análise não-destrutivas**

Nova Friburgo

2020

Tiago Andrade Fracassio

**Caracterização de cromolitografias do Livro de Horas da imperatriz Teresa Cristina  
por técnicas de análise não-destrutivas**



Dissertação apresentada, como requisito para obtenção do título de Mestre, ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais, do Instituto Politécnico, da Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Área de concentração: Física e Materiais Metálicos.

Orientador: Prof. Dr. Joaquim Teixeira de Assis

Nova Friburgo

2020

CATALOGAÇÃO NA FONTE  
UERJ/REDE SIRIUS/BIBLIOTECA CTC/E

F797 Fracassio, Tiago Andrade.  
Caracterização de cromolitografias do Livro de Horas da  
imperatriz Teresa Cristina por técnicas de análise não-destrutivas  
/ Tiago Andrade Fracassio. – 2020.  
62 f. : il.

Orientador: Joaquim Teixeira de Assis.  
Dissertação (Mestrado) - Universidade do Estado do Rio de  
Janeiro, Instituto Politécnico.

1. Cromolitografia - Teses. 2. Testes não-destrutivos - Teses. 3.  
Litografias – Teses. 4. Processamento de imagens – Teses. I. Assis,  
Joaquim Teixeira de. II. Universidade do Estado do Rio de Janeiro.  
Instituto Politécnico. III. Título.

CDU 620.179:7.017.4

Bibliotecária Cleide Sancho CRB7/5843

Autorizo, apenas para fins acadêmicos e científicos, a reprodução total ou parcial desta  
dissertação, desde que citada a fonte.



Assinatura

09/02/2021

Data

Tiago Andrade Fracassio

**Caracterização de cromolitografias do Livro de Horas da imperatriz Teresa Cristina  
por técnicas de análise não-destrutivas**

Dissertação apresentada como requisito para obtenção do título de Mestre, ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais, do Instituto Politécnico, da Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Área de concentração: Física e Materiais Metálicos.

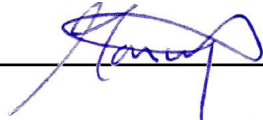
Aprovada em 23 de novembro de 2020.

Banca examinadora:



---

Prof. Dr. Joaquim Teixeira de Assis (Orientador)  
Instituto Politécnico – UERJ



---

Prof. Dr. Marcelino Jose dos Anjos  
Universidade do Estado do Rio de Janeiro – UERJ



---

Prof. Dr. Davi Ferreira de Oliveira  
Universidade Federal do Rio de Janeiro - UFRJ

Nova Friburgo

2020

## **DEDICATÓRIA**

À minha família, pelo aprendizado da humildade e pelo exemplo de amor e fé.

## **AGRADECIMENTOS**

A Deus por minha vida, pela minha família, minha saúde e minhas vitórias.

Aos meus pais, Rozimeri e Wandemberg, e a minha irmã, Tayná, por todo apoio e incentivo que me deram ao longo de minha trajetória, sempre presentes nas horas difíceis e dispostos a me ajudarem.

A minha namorada, Thalita, por todo carinho, paciência e incentivo nos momentos de cansaço, por me ajudar a ter forças e seguir em frente.

Ao meu orientador, professor Joaquim, por todo comprometimento, empenho e ajuda na elaboração deste trabalho, assim como ao professor Marcelino por todo apoio e engajamento durante a realização dos experimentos.

A equipe do Museu Imperial de Petrópolis, especialmente a Cláudia e ao Marcio, que sempre nos receberam com tanta gratidão e disposição para nos ajudarem.

A FAPERJ pelo apoio financeiro.

Saber não é o bastante, precisamos aplicar.  
Querer não é o bastante, precisamos fazer.

*Bruce Lee*

## RESUMO

FRACASSIO, Tiago Andrade. Caracterização de cromolitografias do Livro de Horas da imperatriz Teresa Cristina por técnicas de análise não-destrutivas. 2020. 62 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Materiais) – Instituto Politécnico, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Nova Friburgo, 2020.

Cromolitografias de um Livro de Horas, datado do século XIX e pertencente ao Museu Imperial de Petrópolis (Rio de Janeiro, Brasil), foram estudadas por técnicas de análise não-destrutivas. O objetivo do trabalho foi caracterizar litografias coloridas com o intuito de extrair informações para fins de autenticidade da obra, identificação de intervenções de restauro e auxílio em possíveis futuras restaurações. O livro pertenceu a Imperatriz Teresa Cristina, esposa de Dom Pedro II que reinou no Brasil de 1831 a 1889. As técnicas utilizadas foram análise de pigmentos por macroXRF, análise de regiões espelhadas por processamento de imagem (descritores de textura e diferença entre regiões semelhantes) e investigação de imagens por fotografia multiespectral (luz infravermelha refletida e luz ultravioleta refletida). As medições por macroXRF foram tomadas *in situ*, através de um equipamento portátil de mapeamento elementar, assim como as capturas das imagens cromolitográficas realizadas através de uma camera digital e uma lupa óptica, sob diferentes condições de iluminação. Através do mapeamento elementar por macroXRF foi possível inferir a presença dos pigmentos *bronze dourado*, *vermelhão*, *amarelo cromo* e *azul prussiano*, o que comprova que o Livro de Horas é uma obra do século XIX. Os descritores de textura permitiram obter informações relativas à composição das imagens e, nas três regiões consideradas, as diferenças encontradas foram pequenas com variações de cerca de 15%, exceto nos descritores de contraste, que apresentaram variações na faixa de 18% a 39%. Na comparação quantitativa de pixels observou-se pequenas variações na ordem de 4% a 10% entre as regiões comparadas. Logo, pôde-se concluir que o artista foi capaz de obter o espelhamento entre as regiões aferidas de forma muito semelhante visto a complexidade do processo de criação das cromolitografias. Os resultados da fotografia multiespectral por luz refletida não auxiliaram na identificação de pigmentos, mas permitiram inferir que não houveram intervenções de restauro e nem foram encontradas pinturas escondidas nas regiões investigadas. A análise por incidência de luz infravermelha não mostrou-se eficaz na identificação de nuances, visto que, nessa faixa espectral, houve apenas omissão de informações nas imagens. Na incidência de radiação na faixa do ultravioleta evidenciou-se, nitidamente, detalhes característicos que são pouco observáveis a olho nu pela incidência de luz visível.

Palavras-chave: Caracterização. Cromolitografia. Livro de Horas.



## ABSTRACT

FRACASSIO, Tiago Andrade. Characterization of chromolithographs from the Book of Hours of the Empress Teresa Cristina by non-destructive analysis techniques. 2020. 62 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Materiais) – Instituto Politécnico, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Nova Friburgo, 2020.

Chromolithographs from a Book of Hours, dating from the 19th century and belonging to the Imperial Museum in Petrópolis (Rio de Janeiro, Brazil), were studied by non-destructive analysis techniques. The objective of the work was to characterize colored lithographs in order to extract information for the purpose of authenticity of the work, identification of restoration interventions and assistance in possible future restorations. The book belonged to Empress Teresa Cristina, wife of Dom Pedro II who reigned in Brazil from 1831 to 1889. The techniques used were analysis of pigments by macroXRF, analysis of mirrored regions by image processing (texture descriptors and difference between similar regions) and investigation of images by multispectral photography (reflected infrared light and reflected ultraviolet light). The measurements by macroXRF were taken in situ, through a portable elementary mapping equipment, as well as the captures of the chromolithographic images made through a digital camera and an optical magnifier, under different lighting conditions. Through the elementary mapping by macroXRF it was possible to infer the presence of pigments golden bronze, vermilion, chrome yellow and Prussian blue, which proves that the Book of Hours is a work of the 19th century. The texture descriptors allowed to obtain information regarding the composition of the images and, in the three regions considered, the differences found were small with variations of around 15%, except for the contrast descriptors, which presented variations in the range of 18% to 39%. In the quantitative comparison of pixels, small variations in the order of 4% to 10% were observed between the regions compared. Therefore, it could be concluded that the artist was able to obtain the mirroring between the measured regions in a very similar way, given the complexity of the process of creating the chromolithographs. The results of multispectral photography by reflected light did not help in the identification of pigments, but allowed to infer that there were no restoration interventions and that no hidden paintings were found in the investigated regions. The analysis by incidence of infrared light was not effective in identifying nuances, since, in this spectral range, there was only omission of information in the images. In the incidence of radiation in the ultraviolet range, characteristic details were clearly evident, which are barely observable by the naked eye due to the incidence of visible light.

Keywords: Characterization. Chromolithography. Book of Hours.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Livro de horas do século XV - Biblioteca Nacional da França .....	20
Figura 2 - Processo de impressão litográfica .....	22
Figura 3 - Cromolitografia de uma praça francesa realizada por Godefroy Engelmann .....	24
Figura 4 - Esquema da fluorescência de raios X .....	25
Figura 5 - Representação das principais transições eletrônicas e suas denominações .....	28
Figura 6 - Exemplo do processo de obtenção da imagem de distribuição elementar .....	29
Figura 7 - Ângulos utilizados para o cálculo da matriz de co-ocorrência .....	30
Figura 8 - Imagem de níveis de cinza .....	31
Figura 9 - Matriz para o operador $P135^{\circ,d}$ .....	32
Figura 10 - Matriz de co-ocorrência .....	32
Figura 11 - Livro de Horas que pertenceu a Imperatriz Teresa Cristina .....	36
Figura 12 - Imagem do Anjo Rafael: iluminura (à esquerda) e litografia (à direita) .....	37
Figura 13 - Cromolitografias presentes na obra .....	38
Figura 14 - Posicionamento da amostra no equipamento .....	38
Figura 15 - Equipamento portátil de XRF .....	39
Figura 16 - Livro sob incidência de luz infravermelha e ultravioleta em sala escura .....	40
Figura 17 - Regiões de análise da cromolitografia do Anjo Rafael .....	41
Figura 18 - Resultados do mapeamento por macroXRF da região 1 .....	42
Figura 19 - Resultados do mapeamento por macroXRF da região 2 .....	44
Figura 20 - Resultados do mapeamento por macroXRF da região 3 .....	47
Figura 21 - Cromolitografia da folha de rosto e regiões de interesse .....	50
Figura 22 - Espelhamento das imagens da região A .....	51
Figura 23 - Imagens em níveis de cinza a serem comparadas .....	52
Figura 24 - Imagens resultantes da diferença entre as regiões 1, 2 e 3 .....	55
Figura 25 - Cromolitografia da contracapa do Livro de Horas .....	55
Figura 26 - Cromolitografia do Anjo Rafael sob luz visível, IV e UV .....	56

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Especificações do equipamento portátil de XRF .....	39
Tabela 2 - Principais elementos encontrados em sub-regiões de análise .....	49
Tabela 3 - Descritores de textura das regiões 1A* e 1B .....	53
Tabela 4 - Descritores de textura das regiões 2A* e 2B .....	53
Tabela 5 - Descritores de textura das regiões 3A* e 3B .....	54
Tabela 6 - Comparação quantitativa de pixels .....	54
Tabela 7 - Principais elementos detectados por EDXRF em cromolitografias .....	62
Tabela 8 - Pigmentos encontrados em cromolitografias por espectroscopia Raman .....	62

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

XRF	Fluorescência de raios X
EDXRF	Fluorescência de raios X por dispersão em energia
FTIR	Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier
FORS	Espectroscopia de refletância de fibra óptica
Pb	Chumbo
S	Enxofre
O	Oxigênio
Ti	Titânio
Zn	Zinco
Fe	Ferro
H	Hidrogênio
Hg	Mercúrio
Na	Sódio
Al	Alumínio
Si	Silício
C	Carbono
Mo	Molibdênio
Ca	Cálcio
Cr	Cromo
Ni	Níquel
Cu	Cobre
Ba	Bário
VIS	Visível
IR	Infravermelho
UV	Ultravioleta
NIR	Refletância no infravermelho próximo
W	Watts
$\mu\text{A}$	Microampère
$\mu\text{m}$	Micrometro

## SUMÁRIO

	<b>INTRODUÇÃO</b> .....	13
1	<b>REVISÃO DE LITERATURA</b> .....	16
2	<b>O LIVRO DE HORAS E A CROMOLITOGRAFIA</b> .....	20
2.1	<b>O Livro de Horas</b> .....	20
2.2	<b>Cromolitografia</b> .....	22
3	<b>FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA</b> .....	25
3.1	<b>Fluorescência de raios X</b> .....	25
3.1.1	<u>Macro fluorescência de raios X</u> .....	28
3.2	<b>Descritores de textura</b> .....	30
3.2.1	<u>Comparação quantitativa de pixels entre duas imagens</u> .....	34
3.3	<b>Fotografia sob luz infravermelha e ultravioleta refletida</b> .....	34
4	<b>MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	36
4.1	<b>O Livro de Horas “La Journée du Chretien”</b> .....	36
4.2	<b>Equipamento portátil de macroXRF</b> .....	38
4.3	<b>Aquisição de imagens das cromolitografias</b> .....	40
5	<b>RESULTADOS E DISCUSSÕES</b> .....	41
5.1	<b>Análise de pigmentos por macroXRF</b> .....	41
5.2	<b>Análise de espelhamento de regiões por processamento de imagens</b> .....	50
5.2.1	<u>Descritores de textura</u> .....	52
5.2.2	<u>Diferença entre regiões semelhantes</u> .....	54
5.3	<b>Análise da fotografia por luz IV e luz UV refletida</b> .....	55
	<b>CONCLUSÃO</b> .....	57
	<b>REFERÊNCIAS</b> .....	58
	<b>ANEXO A</b> .....	62

## INTRODUÇÃO

Nas últimas décadas, a análise científica de obras de arte e artefatos históricos dos acervos de museus tem contribuído para a interação de profissionais de diferentes áreas, como arqueólogos, historiadores, engenheiros, físicos e químicos. Essa interdisciplinaridade proporciona, através de uma base científica, o desenvolvimento da arqueologia e da história da arte (NARDES, 2018).

Um Livro de Horas é um livro de orações criado por devotos católicos no final da Idade Média. Geralmente, contém o calendário das festas e dos santos, as Horas da Virgem, da Cruz, do Espírito Santo e dos mortos (Liturgia das Horas), as orações comuns e os salmos penitenciais. O livro é ricamente ilustrado com iluminuras que retratam aspectos do texto em imagens, podendo ser personalizado ou não de acordo com o poder econômico de seu encomendador. No século XIX foram feitas reproduções baseadas nos manuscritos originais. As ricas iluminuras foram então reproduzidas pelo primeiro processo de impressão colorida em escala da época: a cromolitografia (WIECK, 1988).

O interesse na composição e estrutura de materiais presentes em antiguidades elevou-se significativamente nas últimas décadas. A caracterização utiliza-se de técnicas de análise que visam a compreensão de aspectos relacionados à composição e estrutura. Tais aspectos estão diretamente relacionados às propriedades físicas e químicas dos materiais (GOMES, 2015). O uso de técnicas de análise não-destrutivas em artefatos de alto valor histórico-cultural é fundamental para sua preservação, visto que não há nenhum tipo de dano ou perda de material da amostra. A caracterização de uma obra permite identificar suas particularidades, revelando assim sua identidade. Portanto, a identificação dos materiais e métodos utilizados contribuem para sua autenticação, datação, localização geográfica, conservação e restauro (ARAÚJO, 2012).

O uso combinado de técnicas não-destrutivas pode ajudar a revelar características únicas de imagens presentes em manuscritos antigos, como a identificação de pigmentos, intervenções de restauro, informações sobre sua origem e até mesmo a identidade do artista. A técnica de fluorescência de raios X (XRF) tem sido amplamente utilizada na identificação de pigmentos em manuscritos e pinturas, visto que é possível analisar a composição elementar de um dado material. Por ser uma técnica não destrutiva, instrumental e de possível aplicação *in*

*situ*, permite uma análise rápida e de baixo custo, além de fornecer informações qualitativas e quantitativas dos elementos que compõem a amostra (NASCIMENTO FILHO, 1999).

A caracterização de manuscritos e pinturas, com o objetivo de extrair informações de modo não-destrutivo, também pode ser realizada através do processamento de imagens por descritores de textura. Os descritores de podem ser utilizados para identificar padrões em imagens, permitindo interpretar informações visuais como a textura. Os padrões de textura encontrados em imagens possuem informações sobre a distribuição espacial, luminosidade e arranjo estrutural da superfície em relação às regiões vizinhas (OLIVEIRA, 2014a).

A fotografia multiespectral é uma outra técnica que tem sido utilizada na busca por informações ocultas em artefatos de antiguidade. O método consiste em obter um conjunto de imagens capturadas sob diferentes faixas espectrais, como luz visível, luz infravermelha e luz ultravioleta. Desta forma, é possível identificar desenhos ocultos em pinturas, possíveis retoques e repinturas existentes, além de auxiliar na autenticação e datação de obras. Com o aperfeiçoamento de equipamentos de instrumentação, o uso da fotografia multiespectral vem se tornando cada vez mais relevante na aquisição de ricas informações no estudo do patrimônio cultural, podendo revelar dados ocultos que não são observáveis a olho nu (TONAZZINI et al., 2019).

Nesta dissertação serão analisadas por técnicas não destrutivas cromolitografias de um Livro de Horas que pertence ao Museu Imperial de Petrópolis (Rio de Janeiro, Brasil) e faz parte da coleção da Imperatriz Teresa Cristina, esposa do Imperador D. Pedro II que reinou no Brasil de 1831 a 1889. O livro é ricamente ilustrado com cromolitografias que retratam aspectos do texto em imagens.

## **Objetivo do Trabalho**

A presente dissertação de mestrado tem como objetivo caracterizar cromolitografias presentes no Livro de Horas que pertenceu a Imperatriz Teresa Cristina, por meio do uso combinado de técnicas de análise não destrutivas, a partir das seguintes abordagens:

- i) identificação de pigmentos através da técnica de macroXRF;
- ii) análise de regiões espelhadas por processamento de imagem (descritores de textura e comparação quantitativa de pixels);

iii) investigação de imagens por fotografia multiespectral (luz infravermelha e luz ultravioleta refletida).

## **Organização do Trabalho**

O trabalho é estruturado em seis capítulos. No primeiro capítulo é apresentada a revisão de literatura sobre os temas de estudo. No segundo capítulo são abordados os tópicos sobre o Livro de Horas e a cromolitografia. O terceiro capítulo trata da fundamentação teórica relacionada às técnicas de fluorescência de raios X, descritores de textura e fotografia multiespectral. No quarto capítulo foram expostos os materiais utilizados e os métodos de análise do trabalho. No quinto capítulo foram apresentados os resultados com discussões e observações. O sexto capítulo relata as conclusões deste trabalho e por último são apresentadas as referências bibliográficas e anexos.



## 1 REVISÃO DE LITERATURA

Araújo (2012) caracterizou pigmentos de três manuscritos datados do século XV, pertencentes ao Palácio Nacional de Mafra, através das técnicas  $\mu$ -EDXRF,  $\mu$ -Raman,  $\mu$ -FTIR, FORS e colorimetria. Os pigmentos foram também analisados por microscopia óptica para a compreensão da construção final das cores (camadas e misturas). Na análise por  $\mu$ -EDXRF, foi utilizado um espectrômetro ArtTAX Pro24 equipado com um feixe de raios X de molibdénio (Mo) com diâmetro 70  $\mu$ m e um detector de silício XFlash. A  $\mu$ -Raman empregou um espectrômetro *Horiba Jobin Yvon*, modelo LabRaman 300. Os espectros da  $\mu$ -FTIR foram adquiridos por um espectrômetro de infravermelho *Nicolet Nexus* acoplado a um microscópio *Continuum* com um detector arrefecido por azoto líquido. As análises FORS foram realizadas por meio de um espectro analisador *ZEISS27*. As medições colorimétricas foram realizadas por um colorímetro *DataColor*. A observação das camadas de tintas foi realizada numa lupa binocular *Olympus SZH*. Os resultados revelaram a paleta de cores utilizada nos manuscritos, sendo compatível com a datação das obras. As cores analisadas não sofreram qualquer intervenção de restauro, sendo assim classificadas como originais. O autor realizou uma proposta de intervenção no manuscrito 24 centrada na encadernação e limpeza, e também propôs um plano de conservação preventiva baseado nos materiais encontrados.

Cardeira, Longelin e Costa (2013) analisaram um conjunto de dezanove pinturas de José Veloso Salgado. Foram utilizados exames de área (fotografias sob luz normal, rasante, ultravioleta e reflectografia de infravermelho) consistindo, essencialmente, no registo de imagens com informações específicas, relativamente aos materiais, execução e intervenções a que obra foi sujeita no decurso da sua existência; e exames de ponto (microscopia óptica, espectroscopia de fluorescência de raios-X e de Raman) permitindo fazer a identificação e caracterização dos materiais constituintes. Foi também utilizada a reflectografia de infravermelhos para determinar o método utilizado na prática artística. O conjunto destas técnicas de investigação permitiu identificar os pigmentos utilizados pelo artista: branco de chumbo ( $\text{PbSO}_4 \cdot \text{PbO}$ ), branco de titânio ( $\text{TiO}_2$ ), branco de zinco ( $\text{ZnO}$ ), amarelo-ocre ( $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ), vermelhão ( $\text{HgS}$ ), azul ultramarino ( $\text{Na}_{6-10}\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}\text{S}_{2-4}$ ) e negro de fumo (C). Também foi possível caracterizar a técnica de produção da obra, determinar se as obras em estudo sofreram intervenções anteriores e estudar o comportamento dos materiais aplicados na intervenção de conservação e restauro.

Cosentino (2014) apresentou um método de fluxograma para a identificação de pigmentos históricos aplicados com goma arábica, com base em imagens multiespectrais (comprimento de onda variando de 360 a 1700 nm). As imagens foram capturadas por uma câmera digital simples modificada (360–1100 nm) para fotografia infravermelha, visível e ultravioleta, e uma câmera InGaAs (900-1700 nm). Para as fotografias VIS e IR foram utilizadas lâmpadas halógenas e para fotografia UV foram consideradas lâmpadas de LED. O estudo mostrou que as técnicas permitiram uma identificação bastante confiável de certos pigmentos. O autor ressaltou que este tipo de fluxograma deve ser visto como um complemento aos métodos analíticos de espectroscopia elementares, como a fluorescência de raios X.

Fernandes (2012) utilizou descritores de textura na caracterização de imagens geradas por um microtomógrafo computadorizado *SkyScan1174*. A caracterização foi baseada no processamento de imagens. Foram aplicadas técnicas de realce nas imagens originais e em seguida ambos os conjuntos (imagens originais e processadas) foram quantificados utilizando os seguintes descritores de textura: probabilidade máxima, momento de diferença, momento inverso de diferença, entropia e uniformidade. Os resultados da análise de textura mostraram melhorias nas imagens microtomográficas processadas quando comparadas às originais.

Kogou et al. (2015) utilizaram métodos não invasivos na investigação de materiais (pigmentos, materiais de desenho e papel) presentes em pinturas aquarela chinesas do século dezenove, pertencentes ao *Victoria and Albert Museum* e ao *Royal Horticultural Society*. As técnicas utilizadas foram fluorescência de raios X,  $\mu$ -Raman, refletância VIS-NIR, imagem multiespectral e OCT. A análise de pigmentos nas aquarelas revelou os materiais utilizados pelos artistas, que incluem azurita, azul Prussiano, malaquita, chumbo branco, chumbo vermelho, vermilion, amarelo ocre, prata e ouro. A espectroscopia micro-Raman identificou os materiais de desenho utilizados pelo artista, que foram o grafite (lápiz) e carbono (tinta chinesa). Também foi possível identificar desenhos preparatórios e regiões pintadas com substâncias líquidas ou sólidas, através das imagens por OCT e multiespectrais.

Mosca et al. (2015) utilizaram as técnicas de mapeamento por fluorescência de raios X (MA-XRF), espectroscopia Raman e refletância no infravermelho próximo (NIR) para uma abordagem não invasiva no estudo de um brasão de armas contido em um precioso manuscrito iluminado pertencente à coleção biblioteca Trivulziana. O equipamento de XRF baseia-se em um espectrômetro comercial portátil *XGLAB*, acoplado a uma base de movimentação XYZ. Os espectros Raman foram coletados na região espectral de 150 a 3000  $\text{cm}^{-1}$  com uma resolução espectral de 20  $\text{cm}^{-1}$  e 10  $\text{cm}^{-1}$ . Na refletância (NIR) foram utilizadas

duas lâmpadas halógenas de 500 W e uma câmera Si de baixo ruído *Retiga 2000R*. O objetivo do estudo foi identificar pigmentos empregados nas camadas superficiais e ocultas da pintura. Os principais pigmentos encontrados foram: azurita, azul ultramarinho, vermelho chumbo e cinabre. A refletância (NIR) foi capaz de revelar uma imagem (presente em uma camada interna) que representa a figura de um leão.

Oliveira et al. (2014a) classificaram padrões em imagens utilizando descritores de textura. As características das imagens foram extraídas através de seis descritores de textura: segundo momento angular, entropia, contraste, variância, correlação e homogeneidade. Foram criados dois conjuntos de imagens, sendo o primeiro um padrão geométrico e o segundo uma simbolização de uma área de desmatamento. Os resultados mostraram que determinando qual a área de interesse é possível classificar texturas semelhantes. Além disso, foi possível determinar o comportamento de imagens que simbolizariam áreas mais degradadas.

Ravaud et al. (2016) utilizaram um scanner portátil MA-XRF no estudo da pintura *Belle Ferronnière* de Leonardo da Vinci pertencente a coleção do Louvre. O equipamento permitiu o escaneamento de uma área de 30 x 30 cm<sup>2</sup> com tempo de permanência de 0,1 s/pixel a uma velocidade de translação de 5 mm/s em um total de 10 horas. Um tubo de raios X de 30 W com anodo de Mo, um colimador de 0,65 mm e um detector SD de 25 mm<sup>2</sup> foram utilizados. Os resultados permitiram excluir a presença de uma composição adicional (coberta pelo fundo escuro) e avaliar o grau de dano em uma área desgastada da pintura.

Ricciardi, Pallipurathb e Rosea (2013) investigaram o uso de pigmentos verdes em 31 manuscritos encadernados e 23 recortes de manuscritos ou fólios únicos nas coleções do Museu Fitzwilliam em Cambridge, Reino Unido. As análises foram realizadas em áreas de cor verde por espectroscopia de refletância de fibra óptica visível e infravermelho próximo (FORS), suplementadas por fluorescência de raios X. Os espectros FORS foram adquiridos na faixa de 350 a 2500 nm usando um espectralímetro de fibra óptica FieldSpec4. Os espectros de XRF foram adquiridos usando um equipamento portátil Tracer IV-SD (Bruker) a 40 kV / 16 mA ou 15 kV / 55 mA. Os espectros foram coletados usando o software S1-PXRF da Bruker e processados usando o Origin Pro 8.6. O instrumento foi montado em um tripé e o raio X direcionado horizontalmente na página a ser analisada, a uma distância de 2 a 4 mm. Foram identificados os pigmentos verdigris e malaquita, juntamente com compostos orgânicos e misturas de azurita. Os resultados mostraram uma tendência no uso do pigmento verdigris até o ano de 1400, seguido pela preferência de malaquita nos séculos posteriores.

Saverwyns, Currie e Lamas Delgado (2017) investigaram a autenticidade de duas pinturas utilizando as técnicas de  $\mu$ -XRF (pontual) e MA-XRF (escaneamento),

complementadas por  $\mu$ -Raman, radiografia, IRR e fotografia sob luz UV. Na primeira pintura, atribuída a Francisco de Zurbarán (1598-1664), foram detectadas grandes quantidades de branco de zinco (ZnO) e branco de titânio (TiO<sub>2</sub>), assim como o elemento bário, sendo estes pigmentos criados no século XIX, o que resultou na afirmação de que não se trata de uma pintura criada no século XVII. Além disso, a identificação de quatro pigmentos brancos revelou uma pintura escondida. A composição do mapa de distribuição de chumbo mostrou a representação da Virgem e de uma criança. A análise da segunda pintura (o retrato de Jan Brant) mostrou que a pintura é uma cópia da pintura original (criada em 1836), pois foi identificado a presença de uma estampa escondida do fabricante da tela. Também foi detectado a presença de zinco, o que reforça o fato da pintura ter sido criada entre os anos 1871 e 1902.

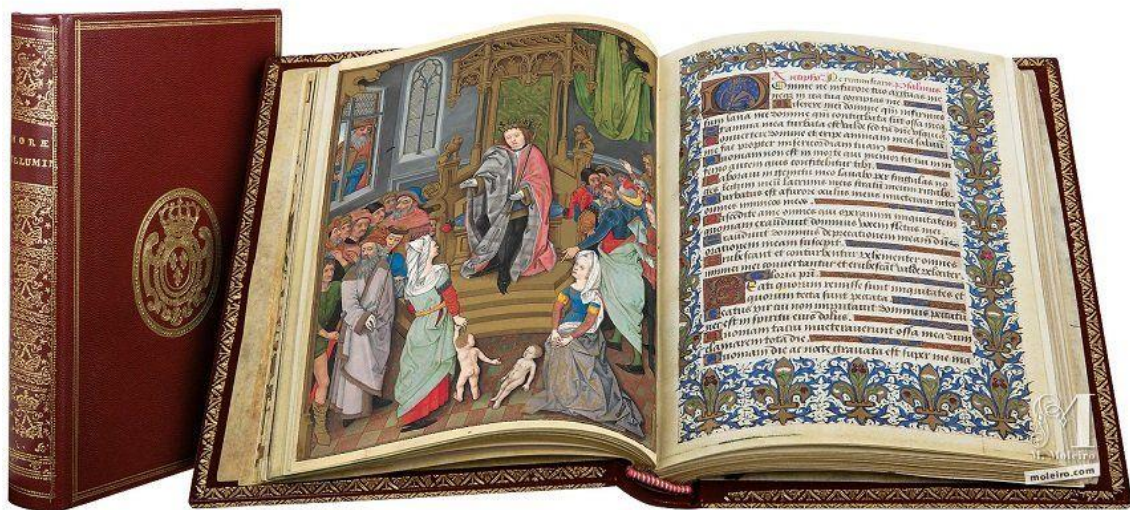
Trentelman et al. (2010) usaram o espectrômetro ARTAX800 XRF, comercializado pela empresa Bruker, na análise de manuscritos iluminados do século XV produzidos pelo artista Jean Bourdichon. Foram realizadas varreduras de linha e área a fim de determinar a ordem em que alguns pigmentos foram aplicados.

## 2 O LIVRO DE HORAS E A CROMOLITOGRAFIA

### 2.1 O Livro de Horas

Um Livro de Horas, ilustrado na Figura 1, são pequenos livros de orações católicas criado por devotos no final da Idade Média e sua denominação é derivada de sua seção principal, as *Horas da Virgem* (WIECK, 1988). Destinados aos leigos, são compostos por um conjunto de textos devocionais que possuem origem no Breviário (livro litúrgico utilizado pelos monges), distinguindo-se deste pela independência do ciclo litúrgico. Foram produzidos do século XIII até inícios do XVI, principalmente na França, nas regiões de Flandres e Borgonha, e em outras regiões da Europa (DE HAMEL, 1986). Seu ápice ocorreu entre finais do século XIV e XV, uma época marcada pelo surgimento de uma nova forma de pensar da sociedade medieval, chamada *Devotio Moderna*, o que possibilitou ao homem comum estabelecer uma relação direta com Deus na intimidade do próprio lar (LE MOS, 2012). Esta experiência religiosa promoveu o aumento do número de imagens piedosas, tornando o livro um veículo privilegiado da expressão artística (DE HAMEL, 1986).

Figura 1 - Livro de horas do século XV - Biblioteca Nacional da França.



Fonte: M .MOLEIRO, 2019.

O conteúdo do Livro de Horas, geralmente, é formado pelo calendário das festas e dos santos, pelas Horas da Virgem (parte principal do manuscrito), da Cruz, do Espírito Santo e dos mortos (Liturgia das Horas), pelas orações comuns e pelos salmos penitenciais (WIECK, 1988). O manuscrito é ricamente ilustrado, retratando aspectos do texto em imagens, podendo conter, ou não, iluminuras (imagens “iluminadas”) ou cromolitografias. Os textos, essenciais e secundários, personalizam o livro, expressando costumes locais e devoções do encomendador (DE HAMEL, 1986). Os livros eram produzidos por um grupo de artistas em ateliês (ou oficinas) localizados nos centros urbanos.

Com exceção da bíblia, o Livro de Horas foi o manuscrito mais reproduzido durante a Idade Média, sendo considerado um *best-seller*. Houve uma grande procura por parte da nobreza e da alta burguesia, tornando-se um item indispensável em lares de pessoas ricas (WIECK, 1988). A obra era um reflexo da devoção privada de seu encomendador, baseada em seu status social e econômico. Costumava ser guardado em um cofre envolto em um tecido brocado, sendo utilizado cuidadosamente por seu proprietário e conservado na família durante gerações (LEROQUAIS, 1927).

Um dos principais componentes do Livro de Horas são as imagens. Estas não possuíam apenas função decorativa. Eram empregadas para marcar as seções da obra e articular suas diferentes partes (WIECK, 1988). A qualidade dos materiais e a quantidade de iluminuras ou cromolitografias eram definidas de acordo com as posses econômicas e status social do encomendador. Os livros mais luxuosos podiam conter pigmentos muito caros, tais como o lápis-lazúli e folhas de ouro (ou prata). O encomendador podia adquirir iluminuras e orações compostas especialmente para si, além de poder adicionar brasões e marcas de propriedade, o que demonstra o fato de um Livro de Horas ser executado especificamente para um indivíduo (LE MOS, 2012).

## 2.2 Cromolitografia

A litografia (do grego antigo, lithos, que significa “pedra”, e, graphein, que significa “escrever”) é um processo de impressão originalmente baseado na imiscibilidade de óleo e água, podendo ser usada para imprimir texto ou arte em papel (WEAVER, 1964). A técnica foi inventada pelo autor e ator alemão Alois Senefelder no Reino da Baviera em 1796. No contexto da história da impressão, a litografia foi uma das descobertas mais significativas que ainda moldam o mundo da impressão atualmente (MEGGS, 1998). O processo de impressão usa uma placa plana de pedra (ou metal) na qual as áreas da imagem são trabalhadas usando uma substância oleosa, de modo que a tinta seja aderida, enquanto as áreas que não são da imagem são repelentes de tinta (BROOKS, 1911), conforme ilustrado na Figura 2.

Figura 2 – Processo de impressão litográfica.



Fonte: SIMPLEMENTE ARTES, 2019.

A imagem é aplicada a uma superfície granulada usando um meio oleoso, como: uma tinta oleosa especial chamada de tusche, giz de cera, lápis, laca ou materiais sintéticos. Uma solução de goma arábica e ácido nítrico é então aplicada sobre a superfície, produzindo áreas não imprimíveis receptivas à água e áreas de imagem receptivas ao óleo. A superfície de impressão é mantida úmida, de modo que um rolo carregado com tinta à base de óleo possa ser rolado sobre a mesma, e a tinta então irá aderir apenas à área da imagem receptora de óleo. O papel é então colocado contra a superfície e a placa é passada por uma prensa (PENNEL, 1915).

A partir de 1837, a impressão litográfica em cores (ou cromolitografia) surge como inovação no âmbito da técnica litográfica (TWYMAN, 2013). Responsável pela popularização de imagens coloridas ao longo do século XIX, a cromolitografia alterou significativamente os padrões culturais, a circulação da informação e o consumo da época (MEGGS, 1998). O litógrafo francês Godefroy Engelmann, de Mulhouse, em julho de 1837, recebeu uma patente para um processo de cromolitografia que fornecia resultados consistentemente de alta qualidade, sendo considerado um dos pioneiros desta técnica na França (TWYMAN, 2013). A Figura 3 ilustra uma de suas obras de litografia em cores.

O termo cromolitografia é definido como

Uma impressão litográfica colorida onde a imagem é composta por ao menos três cores, cada uma aplicada no impresso por uma pedra diferente. Ao contrário da litografia entintada, onde a segunda e a terceira cor distribuem matizes sobre a primeira impressão, as cores de uma cromolitografia constituem a figura em si. A cromolitografia é, portanto, uma técnica muito complexa que requer registro perfeito e um sofisticado entendimento da cor (MARZIO, 1979, p. 146).

Uma das principais características da cromolitografia é o complexo processo de seleção manual da cor, onde um profissional altamente especializado (chamado de cromista) encarregava-se da concepção das múltiplas matrizes de litografia. Cada cor da imagem precisava ser desenhada separadamente em uma nova matriz de pedra. As diferentes matrizes conjugavam-se numa única imagem colorida, impressas no papel uma de cada vez, em camadas sucessivas de cor sobreimpressas e em registro, alcançando um efeito realista (TWYMAN, 2013).



Figura 3 – Cromolitografia de uma praça francesa realizada por Godefroy Engelmann.



Fonte: INVALUABLE, 2020.

A fim de reproduzir com precisão a imagem original, o cromista determinava, de acordo com o orçamento e o tempo de trabalho correspondente, quantas e quais cores deveria usar, tanto em áreas chapadas quanto em áreas de mistura ótica, através de um método de pontilhamento da imagem que permitia a aplicação de cores de forma mais sutil, com gradientes delicados (LIMA, 1998). Essa seleção manual de cores podia chegar a mais de vinte cores. Quanto mais cores, mais complicada, complexa, cara e metódica precisava ser a composição. Em um segundo momento, com o avanço da cromolitografia e o objetivo de reduzir o trabalho e o tempo dispendidos, as técnicas de pontilhado foram substituídas por processos de transferência de padronagens de pontos, conhecidas como tintas mecânicas ou mídias de sombreamento, as quais eram manualmente aplicadas, com uma grande variedade de efeitos gráficos (TWYMAN, 2013). Nesta perspectiva, o impresso em cromolitografia pode ser considerado como uma elaboração técnico-artística, mesmo que se trate da interpretação e reprodução de um original preexistente (MARZIO, 1979).

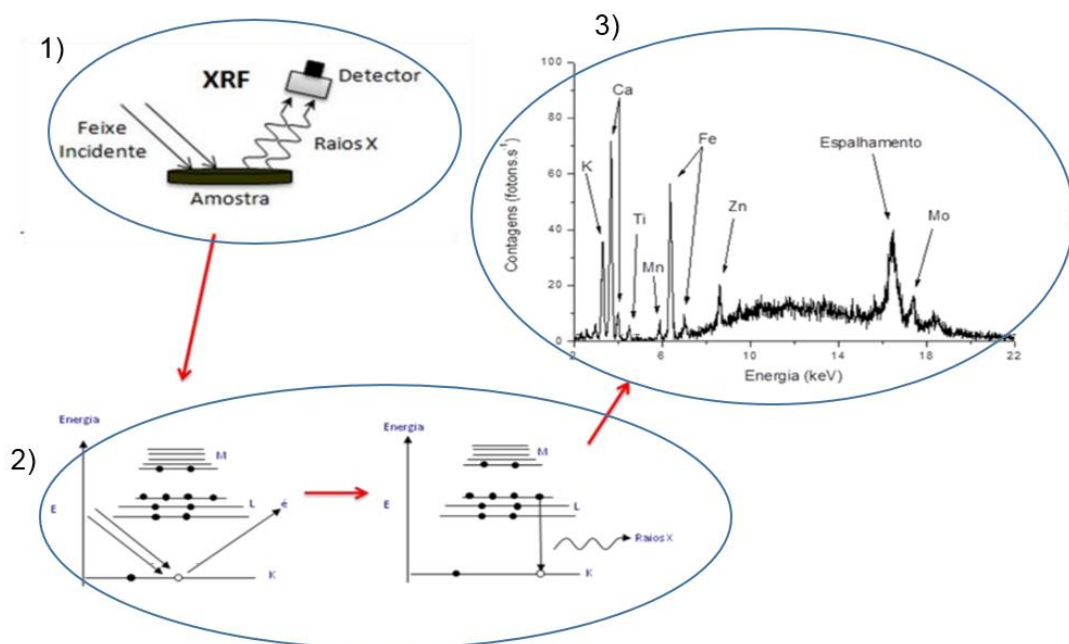
### 3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

Neste capítulo serão abordadas as fundamentações teóricas associadas à técnica de fluorescência de raios X, aos descritores de textura e à fotografia multiespectral.

#### 3.1 Fluorescência de raios X

A fluorescência de raios X (XRF) é uma técnica amplamente utilizada em diversas áreas da ciência e tecnologia, como arqueometria, ciência dos materiais, química e biomédica. Trata-se de um método de análise quali-quantitativo, onde são medidas as intensidades dos raios X característicos emitidos pelos elementos que constituem a amostra. É uma técnica não destrutiva, de alta velocidade analítica, onde não há necessidade de pré-tratamento da amostra (FILHO, 1999). A Figura 4 apresenta uma representação esquemática da análise por XRF, que consiste de três etapas: a excitação dos elementos que constituem a amostra, a dispersão dos raios X característicos emitidos e a detecção desses raios X.

Figura 4 – Esquema da fluorescência de raios X: (1) excitação da amostra, (2) emissão de raios X característicos e (3) espectro gerado pela detecção dos elementos.



Fonte: SANTOS, 2014.

A excitação é responsável pela emissão dos raios X característicos dos elementos da amostra. Esta pode ser feita de algumas maneiras, como a excitação por partículas carregadas desaceleradas (elétrons, prótons ou íons) ou por excitação por radiação eletromagnética (raios X e gama). O processo mais utilizado é o de excitação por raios X gerados em tubos (NASCIMENTO FILHO, 1999).

A produção de raios X característicos se dá quando elétrons localizados nas camadas mais internas dos átomos, por exemplo, camada K, são ejetados. Isto requer uma quantidade mínima de energia, que deve ser superior à energia de ligação do elétron nessa camada (energia de ligação eletrônica ou corte de absorção). Através da teoria atômica de Bohr para o hidrogênio e considerações sobre as experiências de Moseley, a energia de ligação eletrônica pode ser calculada de modo aproximado (CALZA, 2010). O cálculo dessa energia para elétrons das camadas K e L é dado por:

$$E = \frac{me^4 (Z - b)^2}{8\varepsilon_0^2 h^2 n^2} \quad (1)$$

onde:

E = energia de ligação eletrônica (J)

m = massa de repouso do elétron =  $9,11 \cdot 10^{-31}$  Kg

e = carga elétrica do elétron =  $1,6 \cdot 10^{-19}$  C

Z = número atômico do elemento emissor dos raios X;

b = constante de Moseley, sendo b = 1 para camada K e b = 7,4 para camada L

$\varepsilon_0$  = permissividade elétrica no vácuo =  $8,8534 \cdot 10^{-12}$  C/N.m<sup>2</sup>

h = constante de Planck =  $6,625 \cdot 10^{-34}$  J.S

n = número quântico principal do nível eletrônico (n = 1 para camada K, n = 2 para camada L, etc.)

Após ocorrer a ionização, um elétron mais externo tende a ocupar a vacância e então há emissão de raios X com energia característica. O valor dessa energia depende da diferença de energia do elétron nos dois níveis quânticos, ou seja:

$$E_x = E_{ni} - E_{nf} \quad (2)$$

onde:

$E_x$  = energia do raio X característico emitido

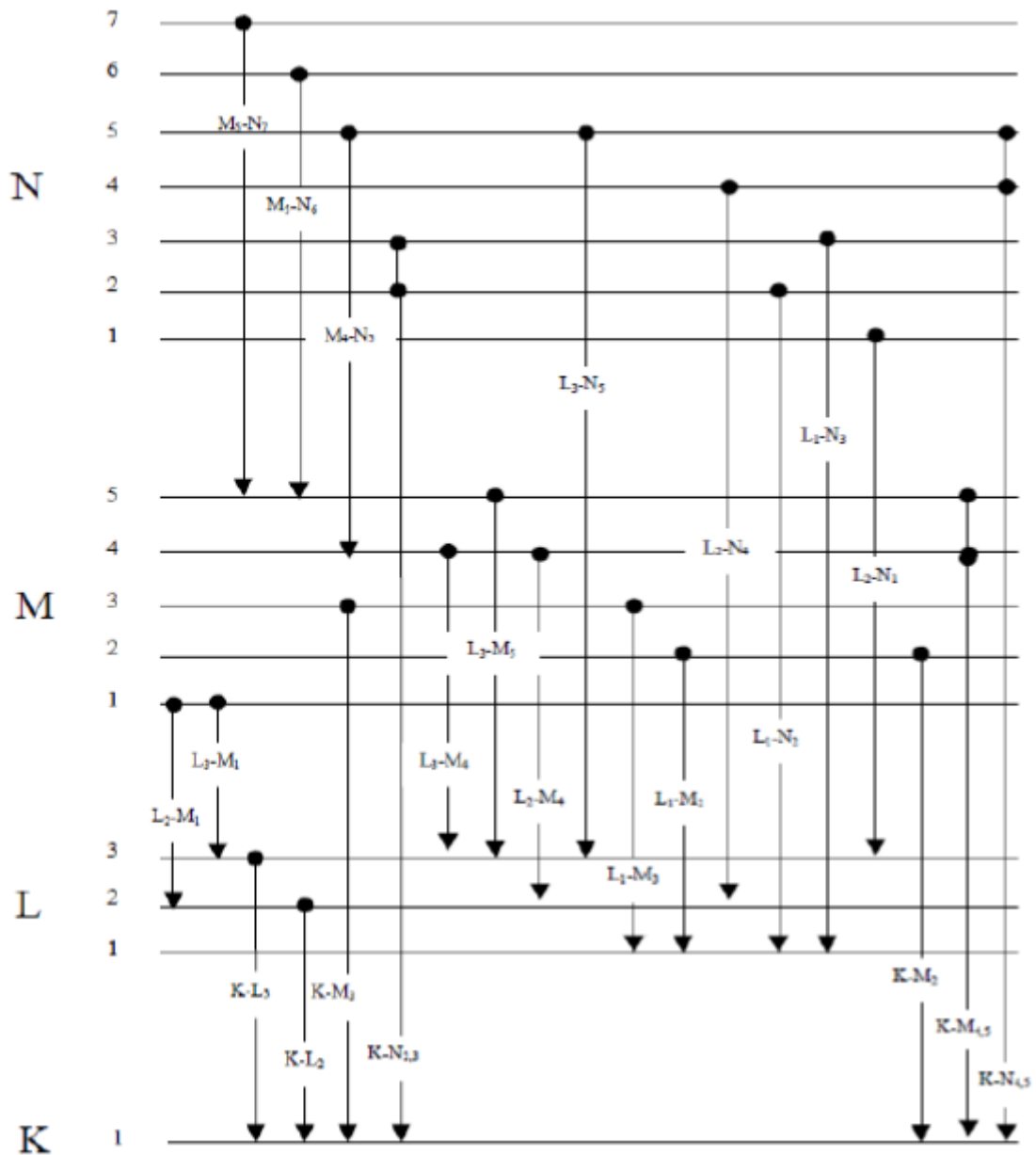
$E_{ni}$  = energia do elétron no nível inicial

$E_{nf}$  = energia do elétron no nível final

Os raios X característicos representam a assinatura do elemento químico na amostra estudada. As transições que ocorrem entre as camadas internas do átomo, conforme mostrado na Figura 5, possuem, tradicionalmente, certas denominações. A transição L→K é chamada  $K\alpha$ , a transição M→K é chamada  $K\beta$ , uma transição M→L é denominada  $L\alpha$ , e assim por diante (OLIVEIRA, 2011).

A técnica de XRF tem sido frequentemente utilizada na análise de obras de arte e artefatos arqueológicos por ser uma técnica não destrutiva, de análise rápida e direta, sem a necessidade de retirada de amostras. O desenvolvimento de equipamentos portáteis ocorrido na última década, devido ao avanço da tecnologia, permitiu sua aplicação *in situ*, fornecendo resultados qualitativos e quantitativos sobre a composição elementar com boa precisão e acurácia. Sua principal utilização tem sido na identificação de pigmentos em manuscritos e pinturas (NARDES, 2018).

Figura 5 – Representação das principais transições eletrônicas e suas denominações.



Fonte: NASCIMENTO FILHO, 1999.

### 3.1.1 Macro fluorescência de raios X

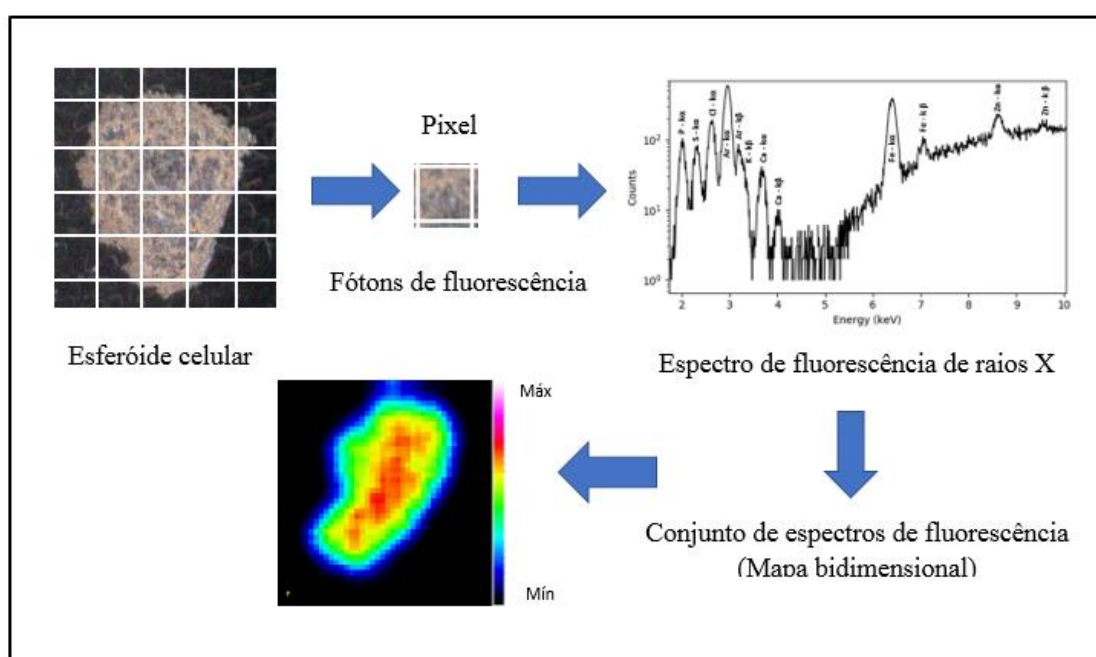
A macro fluorescência de raios X é uma variante da XRF que permite a visualização da distribuição de elementos em uma amostra macroscópica de maneira não destrutiva. A técnica consiste em varrer a superfície da amostra com um feixe de raios X focado ou colimado e analisar a radiação de fluorescência emitida. Em virtude da natureza penetrante dos raios X, os elementos presentes na superfície e abaixo dela contribuem para as imagens de distribuição elementar obtidas (ALFELD et al., 2013).

O método é altamente valioso na investigação de obras de arte e pinturas históricas. As imagens de distribuição elementar podem revelar os pigmentos utilizados pelo artista, camadas ocultas da subsuperfície e possíveis intervenções de restauro. Dessa forma, a técnica pode oferecer uma visão única do processo criativo do artista e da história de conservação da pintura.

O mapeamento elementar consiste na divisão da superfície a ser analisada em pixels (áreas), cujas dimensões são determinadas pelo tamanho do feixe incidente. Cada pixel medido gera um espectro de fluorescência de raios X. A análise consiste na varredura da amostra através de medidas em linhas e colunas equidistantes, permitindo assim obter uma imagem de distribuição dos elementos na superfície da amostra (PRINS, 1984).

O procedimento de obtenção de uma imagem elementar por MA-XRF baseia-se na divisão da amostra em uma matriz composta por pixels, conforme exemplificado na Figura 6. O tamanho da matriz é definido pelo número total de linhas e colunas. Cada pixel medido fornece um espectro de XRF que contém os elementos identificados naquele ponto. A análise de todos os pixels da matriz permite montar uma imagem para cada elemento presente na amostra, representando sua distribuição em toda superfície (PRINS, 1984).

Figura 6 – Exemplo do processo de obtenção da imagem de distribuição elementar.



Fonte: FERREIRA, 2019.

### 3.2 Descritores de textura

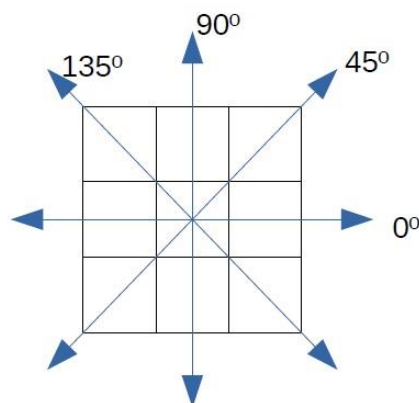
Uma imagem pode ser representada através de características que a descrevam, como fronteiras, concavidades, cor e textura. O descritor de textura fornece medidas de propriedades como suavidade, regularidade e rugosidade, sendo uma das abordagens mais adequadas para descrever regiões de uma imagem (PEDRINI & SCHWARTZ, 2008).

Existem, atualmente, três abordagens de classificação de imagens para obtenção de características de textura: a estatística, a estrutural e a espectral. A abordagem mais indicada para análise de textura pela intensidade da cor de cada pixel e de sua respectiva posição é a estatística. Desta forma, o conceito de textura torna-se bidimensional. A primeira dimensão trata do tom de cada pixel enquanto a segunda aborda a organização espacial entre os pixels (FERNANDES, 2012).

Para a obtenção de informações como a posição relativa de pixels uns aos outros e a transição de seus níveis de cinza, é necessário construir uma matriz de co-ocorrência (FERNANDES, 2012). Cada elemento que constitui a matriz representa a frequência com que um pixel de nível de cinza X e outro de nível de cinza Y ocorrem na imagem, separados por uma distância dx de linhas e dy de colunas (OLIVEIRA, 2014b).

Essa abordagem baseia-se na suposição de que a informação sobre a textura da imagem está contida na relação de distribuição espacial média ou global dos níveis de cinza na imagem. Leva-se em conta, também, que a descrição de uma textura é baseada na ocorrência repetida de um nível de cinza na textura. Essa informação pode ser especificada usando matrizes de dependência espacial dos níveis de cinza computadas em vários ângulos ( $0^\circ$ ,  $45^\circ$ ,  $90^\circ$  e  $135^\circ$ ) e distâncias (OLIVEIRA, 2014b), conforme ilustrado na Figura 7.

Figura 7 – Ângulos utilizados para o cálculo da matriz de co-ocorrência.



Fonte: OLIVEIRA, 2014b.

Para descrever as ocorrências dos níveis de cinza, temos um operador de posição  $P_{\phi,d}$  ( $a,b$ ) e uma matriz  $(M \times N)^2$ . O operador  $P$  descreve com qual frequência dois níveis de cinza  $a$  e  $b$  ocorrem na distância  $d$  na direção de  $\phi$ . A matriz gerada é simétrica, quadrada e seus valores são as intensidades dos níveis de cinza (FERNANDES, 2012). Estas matrizes são descritas nas equações (1), (2), (3) e (4), onde  $|\{\dots\}|$  refere-se à cardinalidade e  $D = (M \times N) \times (M \times N)$ .

$$P_{0^\circ,d}(a,b) = |\{(k,l),(m,n) \in D : k-m=0, |l-n|=d, f(k,l)=a, f(m,n)=b\}| \quad (1)$$

$$P_{45^\circ,d}(a,b) = |\{(k,l),(m,n) \in D : (k-m=d, l-n=-d) \text{ ou } (k-m=-d, l-n=d), f(k,l)=a, f(m,n)=b\}| \quad (2)$$

$$P_{90^\circ,d}(a,b) = |\{(k,l),(m,n) \in D : |k-m|=d, |l-n|=0, f(k,l)=a, f(m,n)=b\}| \quad (3)$$

$$P_{135^\circ,d}(a,b) = |\{(k,l),(m,n) \in D : (k-m=d, l-n=-d) \text{ ou } (k-m=-d, l-n=d), f(k,l)=a, f(m,n)=b\}| \quad (4)$$

A criação da matriz, pelo operador de posição, pode ser exemplificada utilizando-se uma imagem de dimensões 4x4 que possui quatro níveis de cinza (considerando  $d=1$ ), conforme a Figura 8.

Figura 8 – Imagem de níveis de cinza.

0	0	1	1
0	0	1	1
0	2	2	2
2	2	3	3

Fonte: SONKA, HLAVAC & BOYLE, 1998.

Para a direção  $135^\circ$ , por exemplo, a utilização do operador  $P_{135^\circ,d}$  gera a matriz mostrada na Figura 9.



Figura 9 – Matriz para o operador  $P_{135^\circ,d}$ .

	2	1	3	0
	1	2	1	0
$P_{135^\circ,1}$	3	1	0	2
	0	0	2	0

Fonte: SONKA, HLAVAC & BOYLE, 1998.

A matriz de co-ocorrência (matriz de probabilidades) deve ser obtida, dado as matrizes das Figuras 8 e 9, pela extração do valor de  $n$ , onde  $n$  é o número de pares de pontos que satisfazem o operador  $P$  (FERNANDES, 2012). Para o exemplo acima  $n=18$ . Realizando a divisão de cada valor da matriz (para o operador  $P_{135^\circ,d}$ ) por  $n$ , obtém-se a matriz de co-ocorrência, conforme exposto na Figura 10.

Figura 10 – Matriz de co-ocorrência.

	0.11	0.06	0.17	0
	0.06	0.11	0.06	0
Co-ocorrência	0.17	0.06	0	0.11
	0	0	0.11	0

Fonte: SONKA, HLAVAC & BOYLE, 1998.

Através da matriz de co-ocorrência é possível extrair características, através de cálculos estatísticos, para análise e classificação de imagens (HARALICK, R. M.; SHANMUGAM, K. & DINSTEN, 1973). A uniformidade da textura é expressa pelo segundo momento angular (ou energia), de acordo com a equação (5).

$$\sum_{i=0}^{H_g} \sum_{j=0}^{H_g} p^2_{i,j} \quad (5)$$

A entropia, que mede a desordem contida na textura, é mostrada na equação (6).

$$-\sum_{i=0}^{H_g} \sum_{j=0}^{H_g} p_{i,j} \log(p_{i,j}) \quad (6)$$

O contraste, equação (7), verifica a diferença entre os tons de cinza.

$$\sum_{i=0}^{H_g} \sum_{j=0}^{H_g} (i-j)^2 p_{i,j} \quad (7)$$

A variância mede a heterogeneidade. Valores altos mostram níveis de cinza desviando da média. A variância em X é expressa na equação (8) e a variância em Y na equação (9).

$$\sum_{i=0}^{H_g} \sum_{j=0}^{H_g} (i-\mu_i)^2 p_{i,j} \quad (8)$$

$$\sum_{i=0}^{H_g} \sum_{j=0}^{H_g} (j-\mu_j)^2 p_{i,j} \quad (9)$$

A correlação, definida na equação (10), mede a dependência linear entre os tons de cinza.

$$\frac{1}{\sigma_i \sigma_j} \sum_{i=0}^{H_g} \sum_{j=0}^{H_g} (i-\mu_i)(j-\mu_j) p_{i,j} \quad (10)$$

A equação (11) apresenta a homogeneidade, que apresenta altos valores devido a pequenas variações nos tons de cinza.

$$\sum_{i=0}^{H_g} \sum_{j=0}^{H_g} \frac{1}{1+(i-j)^2} p_{i,j} \quad (11)$$

Nas equações,  $H_g$  representa o nível de cinza máximo da imagem analisada,  $\mu_i$  e  $\mu_j$  indicam os valores médios das distribuições,  $\sigma_i$  e  $\sigma_j$  representam o desvio padrão das distribuições (OLIVEIRA, 2014b).

### 3.2.1 Comparação quantitativa de pixels entre duas imagens

A comparação entre duas imagens pode ser obtida de modo quantitativo através da aquisição da soma de valores relativos aos pixels de cada imagem. Estas informações podem ser extraídas através de uma rotina no *software Matlab*. Primeiramente, é necessário que ambas imagens coloridas sejam transformadas em escala de cinza e que estas possuam o mesmo tamanho em pixels, ou seja, mesmo tamanho na horizontal e na vertical. A cada pixel é atribuído um valor de 0 a 255, sendo valores mais próximos de 0 de cor escura e valores mais próximos de 255 de cor clara (FARIA, 2010). Os valores atribuídos aos pixels de cada imagem são somados e normalizados (divisão pelo número total de pixels), e por fim é obtida a diferença entre as duas.

Também é possível obter o negativo de uma imagem através da transformação de valores próximos de 0 em valores próximos de 255, e vice-versa. A imagem negativa de uma diferença entre duas imagens pode evidenciar regiões distintas para fins de comparação, por exemplo (FARIA, 2010).

### 3.3 **Fotografia multiespectral**

A fotografia multiespectral é uma das técnicas mais populares para o estudo do patrimônio cultural e achados arqueológicos. Sua principal vantagem é o fato de ser uma técnica não invasiva e, portanto, pode ser aplicada a qualquer obra de arte, apesar de sua possível fragilidade (TONAZZINI et al., 2019). Originalmente, o método foi desenvolvido para aplicações de sensoriamento remoto. No início dos anos 90 começou a ser aplicada extensivamente na conservação e na história da arte, podendo revelar informações em uma obra de arte que não podem ser vistas pelo olho humano (BARONTI et al., 1998).

Uma imagem multiespectral pode ser descrita como um conjunto de imagens da mesma cena capturadas em diferentes faixas espectrais, ou seja, em diferentes comprimentos de onda no espectro eletromagnético, incluindo luz fora da faixa visível, como luz infravermelha (IR) e luz ultravioleta (UV). Imagens de refletância e fluorescência podem ser adquiridas independentemente, mas são, normalmente, tratadas simultaneamente. Do ponto de vista experimental, uma imagem multiespectral pode ser isolada por filtros específicos ou usando sistemas de iluminação de banda estreita apropriados (TONAZZINI et al., 2019).

A luz infravermelha é normalmente utilizada na busca por desenhos e pinturas que se encontram abaixo da camada de tinta visível de uma obra e também pode servir de auxiliar não invasivo na identificação de pigmentos (CARDEIRA, LONGELIN, & COSTA, 2013). A melhoria da legibilidade dos manuscritos degradados na imagem infravermelha foi demonstrada, por exemplo, na recuperação dos pergaminhos queimados de Herculano (CHABRIES, BOORAS & BEARMAN, 2003) e na revelação de vários caracteres ocultos obscurecidos pela exposição à umidade nos Pergaminhos do Mar Morto (KNOX, JOHNSTON & EASTON, 1997).

A luz ultravioleta, por sua vez, é bastante eficiente na análise de vernizes e retoques ou repinturas. Outra aplicabilidade da radiação ultravioleta é a identificação, de modo mais preciso, de intervenções mal executadas. Em alguns casos, por exemplo, como em pinturas de paredes arqueológicas, a geração de imagens nessa faixa espectral geralmente consegue fornecer informações adicionais não observáveis a olho nu. Além de destacar padrões ocultos, também podem fornecer informações sobre os materiais utilizados para a realização de uma pintura, sobre as condições de iluminação e auxiliar identificação de pigmentos (ADINOLFI et al., 2018).

Imagens por fotografia multiespectral, juntamente com técnicas para o processamento digital das imagens adquiridas, tem sido o foco de vários projetos nacionais e internacionais dedicados ao estudo de obras preciosas de grande valor histórico. Na maioria dos casos, equipamentos de imagem dedicados foram criados e implementados. O estudo de manuscritos antigos é um dos campos em que a imagem multiespectral demonstrou promover excelentes resultados (TONAZZINI et al., 2019).

Esses métodos são particularmente adequados para a análise de textos, manuscritos e pinturas, mas também podem ser aplicados, por exemplo, ao estudo de materiais geológicos, cerâmica e argamassas. Independentemente da técnica experimental usada, se um conjunto representativo de imagens puder ser obtido, métodos de processamento podem ser aplicados para tratar essas imagens e extrair informações significativas. Com o progresso da instrumentação, como câmeras CCD aprimoradas, iluminadores, mapas elementares por micro ou macroXRF, imagem molecular Raman, entre outros, o uso da fotografia multiespectral se tornará cada vez mais relevante na aquisição de ricas informações no estudo do patrimônio cultural, podendo revelar dados ocultos que não são observáveis por imagens de canais individuais (TONAZZINI et al., 2019).

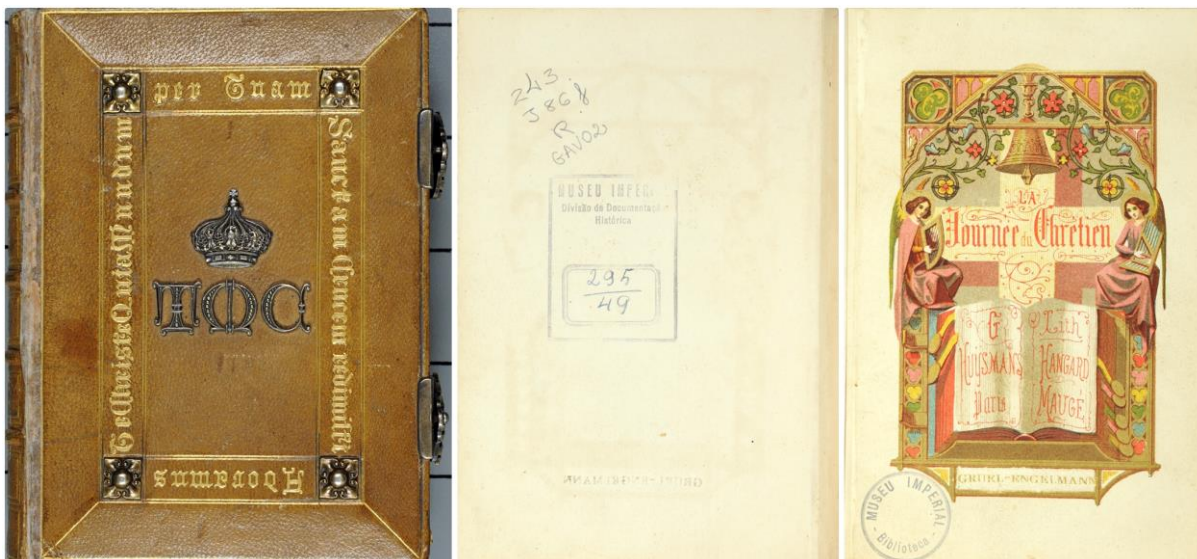
## 4 MATERIAIS E MÉTODOS

A análise do Livro de Horas foi realizada diretamente *in situ* na Biblioteca do Museu Imperial. Por tratar-se de uma obra rara, a manipulação do livro foi realizada de forma cautelosa, com a utilização de luvas de procedimento, a fim de preservar sua integridade.

### 4.1 O Livro de Horas “La Journée du Chretien”

O livro analisado faz parte da coleção da Imperatriz Teresa Cristina e atualmente pertence ao Museu Imperial de Petrópolis – Rio de Janeiro. A obra, apresentada na Figura 11, foi impressa pela editora Gruel & Engelmann e elaborada pelos litógrafos franceses Godfried Huysmans e Etienne Isidore Hangard-Maugé. O livro é composto de 216 páginas, mede cerca de 14 cm x 11 cm, possui encadernação em couro com detalhes metálicos e está registrado na biblioteca do Museu Imperial sob o número T29549.

Figura 11 – Livro de Horas que pertenceu a Imperatriz Teresa Cristina.



Fonte: O AUTOR, 2020.

O exemplar da Biblioteca do Museu Imperial é uma reprodução em litografias coloridas (cromolitografias) das iluminuras originais contidas no livro de horas de Ana da

Bretanha (1503 - 1508). A Figura 12 mostra a imagem do Anjo Rafael em uma iluminura (original) e sua posterior reprodução em cromolitografia.

Figura 12 – Imagem do Anjo Rafael: iluminura (à esquerda) e litografia (à direita).



Fonte: ARCHIVES, 2019.

A obra estudada foi escrita em francês e sua publicação é estimada em meados do século XIX. Não existem registros de encomenda ou compra desta edição, sendo apenas possível propor uma data de fabricação, com base nos autores e editora da época. Em cada margem da página escrita, encontra-se uma representação dourada de plantas, flores e uma grande variedade de insetos e pequenos animais de fazenda, conforme ilustrado na Figura 13.

Figura 13 – Cromolitografias presentes na obra.



Fonte: O AUTOR, 2020.

#### 4.2 Equipamento portátil de macroXRF

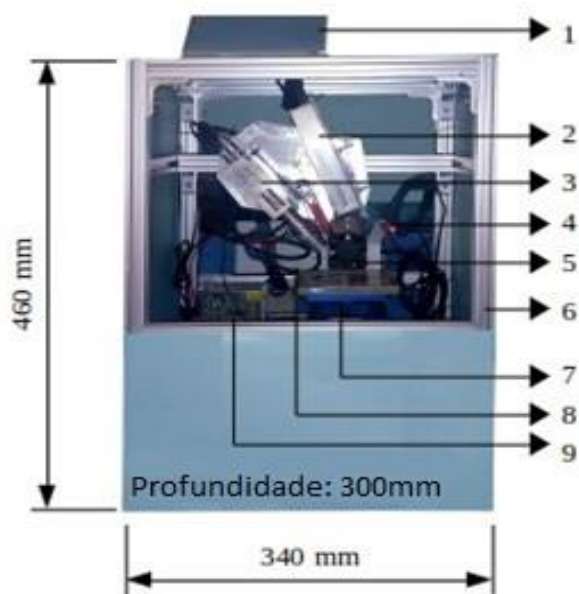
Os pigmentos foram analisados pela técnica de macroXRF através do equipamento portátil UIRAPURU X. O livro foi fixado sobre uma base plana, conforme ilustrado na Figura 14. A Figura 15 apresenta o equipamento e a Tabela 1 detalha suas especificações.

Figura 14 – Posicionamento da amostra no equipamento.



Fonte: O AUTOR, 2020.

Figura 15 – Equipamento portátil de XRF.



Fonte: O AUTOR, 2020.

Tabela 1 – Especificações do equipamento portátil de XRF.

Nº	Descrição
1	Tela auxiliar para configuração local. A linha de comando do sistema é mostrada quando ligado.
2	Tubo de raios X de baixa potência de 40 kV/200 $\mu$ A. Conectado a um microcomputador via USB.
3	Detector de fótons do tipo SDD com ADC 16-bit embutido. Conectado a um microcomputador via USB.
4	Câmera de monitoramento de 7.0 MP. Transmissão de vídeo em tempo real ao sistema de interface web.
5	Cooler do tubo de raios X. Acionado automaticamente pelo sistema quando certa temperatura crítica é alcançada.
6	Estrutura de alumínio. Leve e resistente.
7	Motor de passo XYZ. Realiza alinhamento e movimento da amostra. Pode alcançar um passo mínimo de 50 $\mu$ m.
8	Compartimento do microcomputador Raspberry Pi <sup>®</sup> e circuito de controle.
9	Fonte de alimentação. Entrada: 127-220 V 50-60 Hz AC. Saída: 12 VDC e 5 VDC.

Fonte: O AUTOR, 2020.

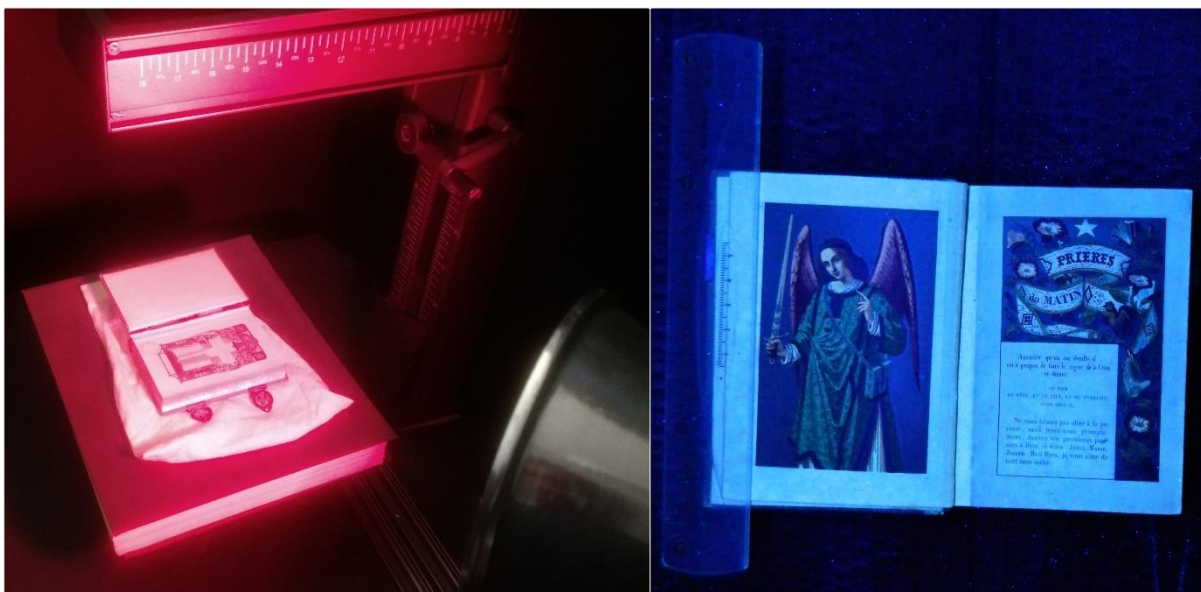


O equipamento permite realizar medições pontuais e mapeamento. As condições experimentais para o mapeamento elementar 2D foram: tubo de raios X com anodo de prata, tensão de 35 kV, corrente de 100  $\mu$ A, colimador de 400  $\mu$ m e tempo de medição de 5 s/pixel. Todos os espectros de XRF e a obtenção das imagens elementares foram obtidas com o software PyMCA.

### 4.3 Aquisição de imagens por fotografia multiespectral

Foram capturadas imagens das cromolitografias do Livro de Horas sob luz visível, IV e UV. As imagens sob luz visível, submetidas a análise por processamento de imagens, foram capturadas através de uma lupa óptica digital modelo DM-1000X. Por outro lado, as imagens analisadas por reflexão de luz IV e UV foram obtidas por uma câmera digital modelo Nikon Coolpix L120, em uma sala escura, com mínima interferência de luz branca, conforme ilustrado na Figura 16.

Figura 16 – Livro sob incidência de luz infravermelha e ultravioleta em sala escura.



Fonte: O AUTOR, 2020.

As lâmpadas utilizadas na iluminação das cromolitografias foram:

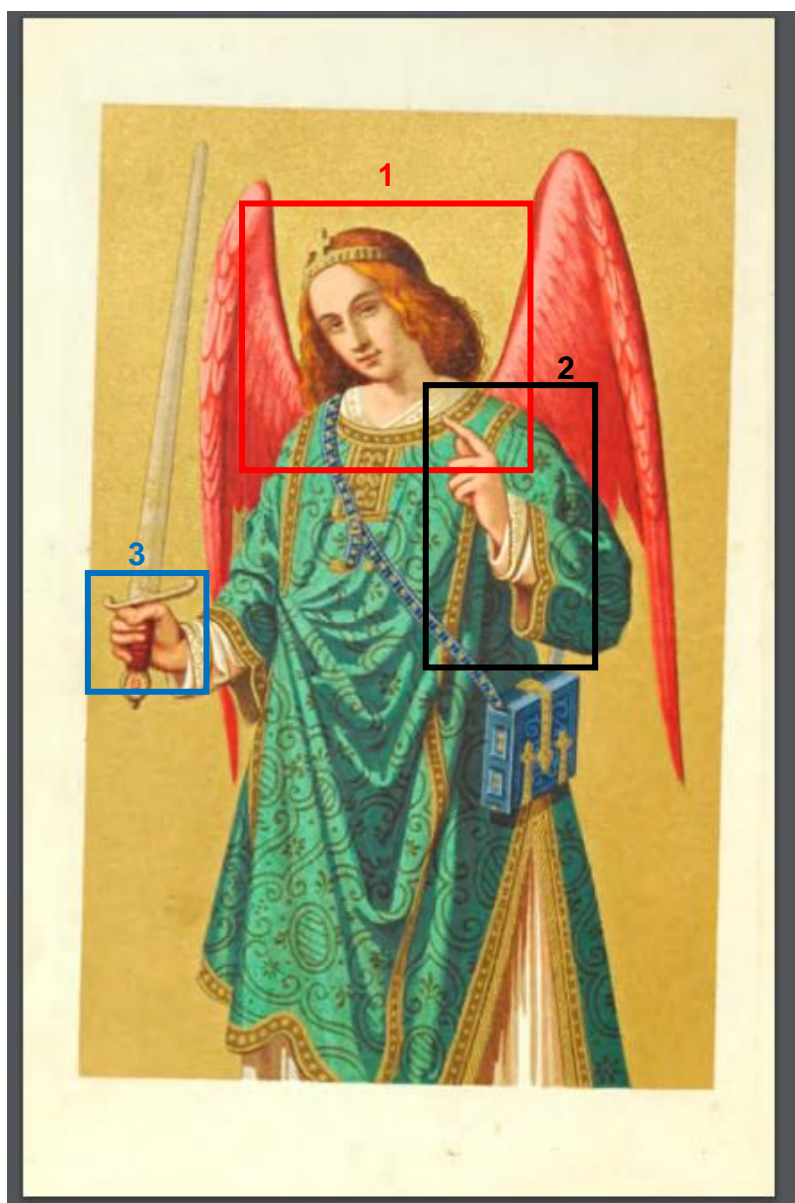
- i) Infravermelha: lâmpada incandescente refletora da marca *Tovalight* com 250 watts de potência e 240 volts de tensão;
- ii) Ultravioleta: lâmpada compacta fluorescente da marca *Kian* com 26 watts de potência e 220 volts de tensão.

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 5.1 Análise de pigmentos por macroXRF

A Figura 17 mostra as áreas analisadas da cromolitografia selecionada. Os elementos detectados foram: Ca, Cr, Fe, Ni, Cu, Zn, Ba, Hg e Pb. A escala ao lado de cada imagem mostra o número de contagens dos elementos.

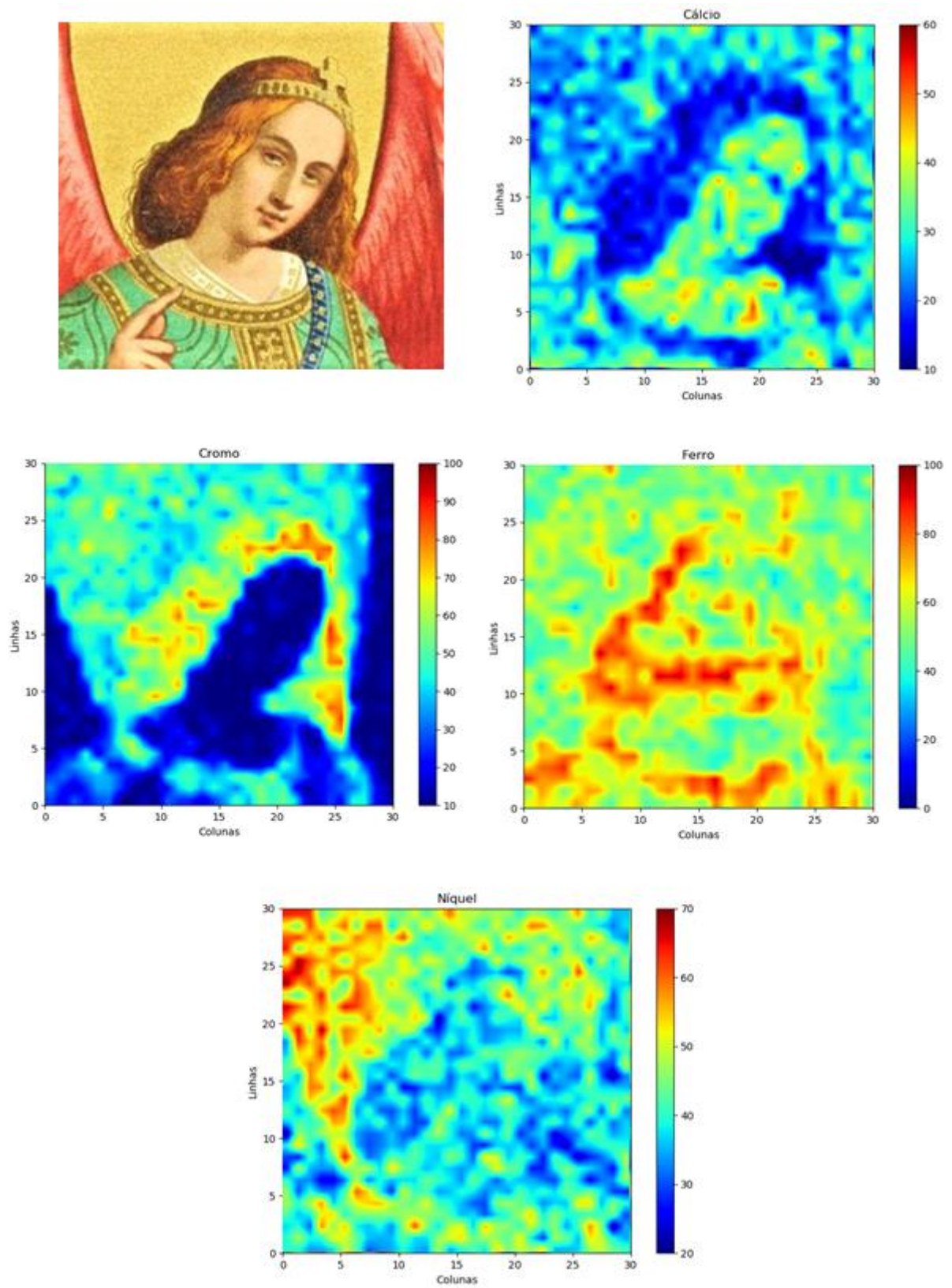
Figura 17 – Regiões de análise da cromolitografia do Anjo Rafael.

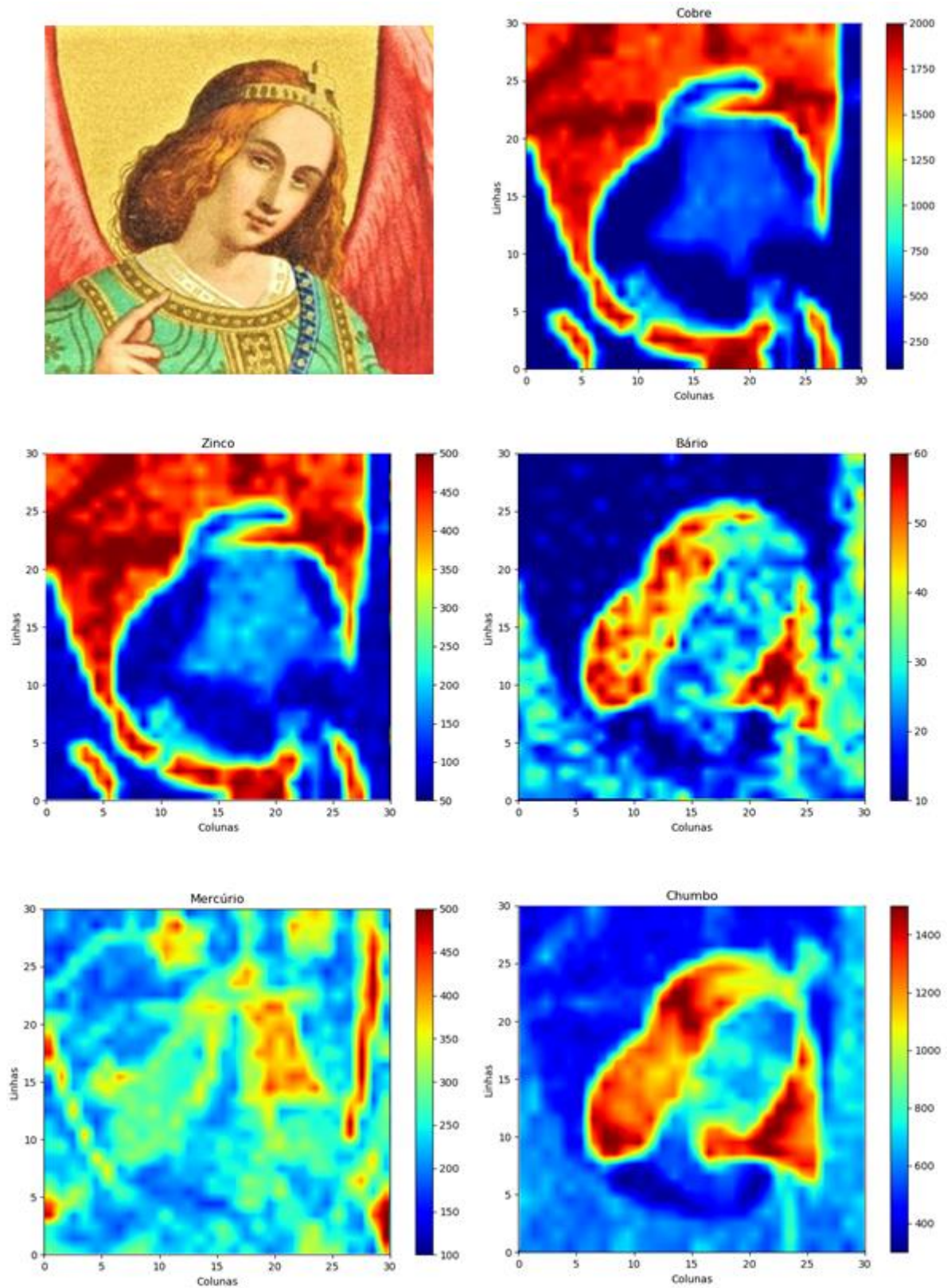


Fonte: O AUTOR, 2020.

Os resultados do mapeamento da região 1 são expostos na Figura 18. A área analisada possui tamanho 30 x 30mm e o passo utilizado foi de 1mm.

Figura 18 – Resultados do mapeamento por macroXRF da região 1.

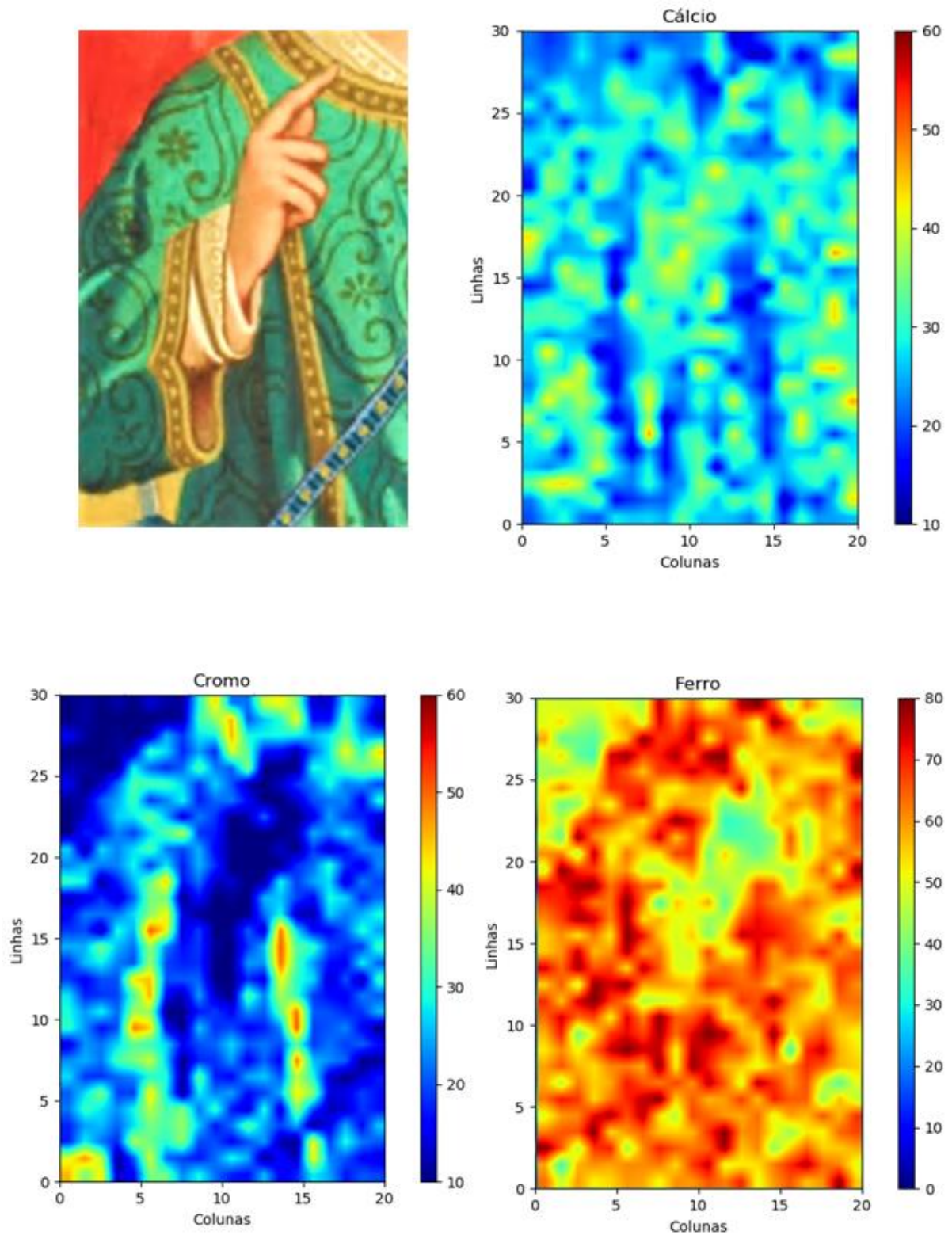


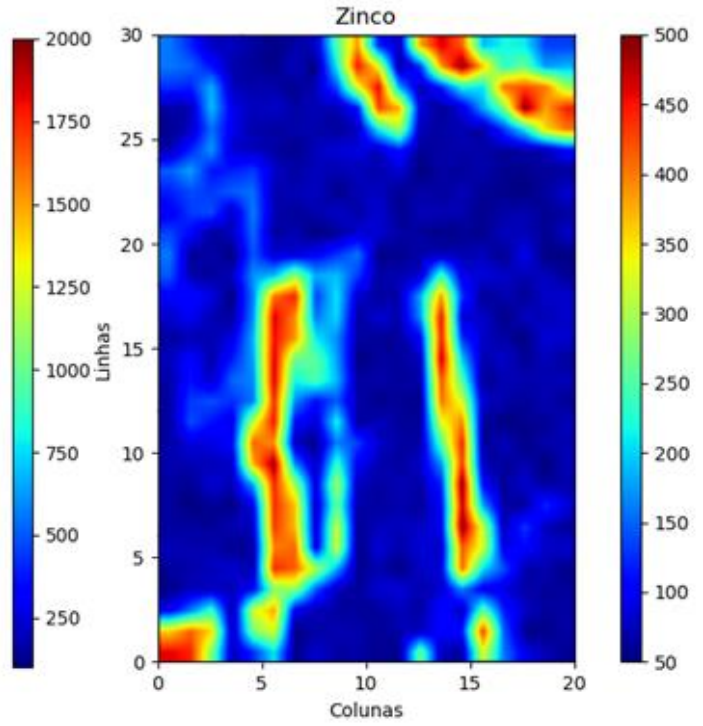
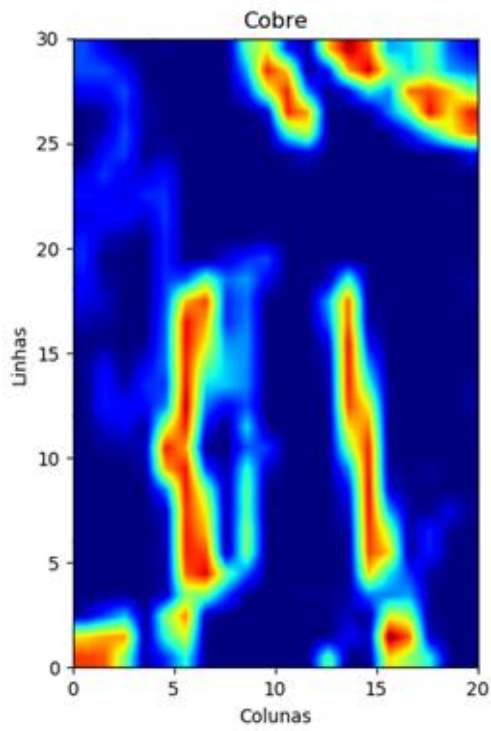
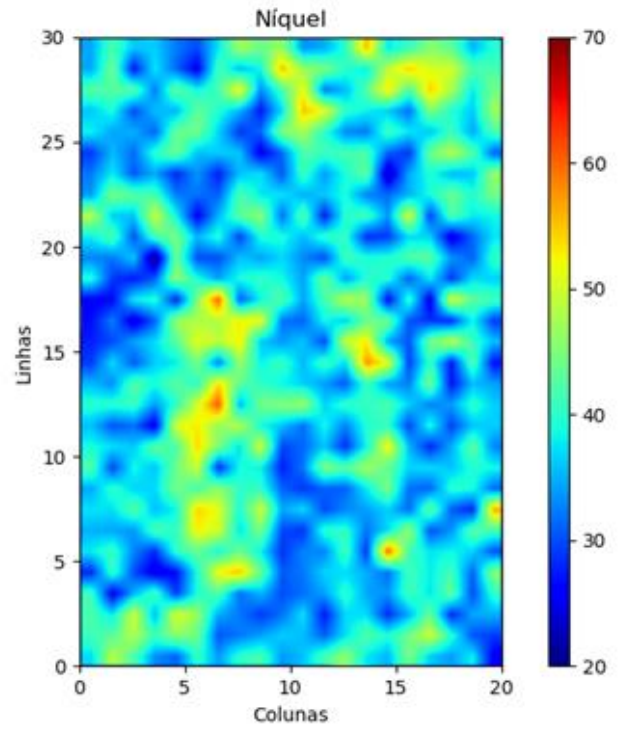


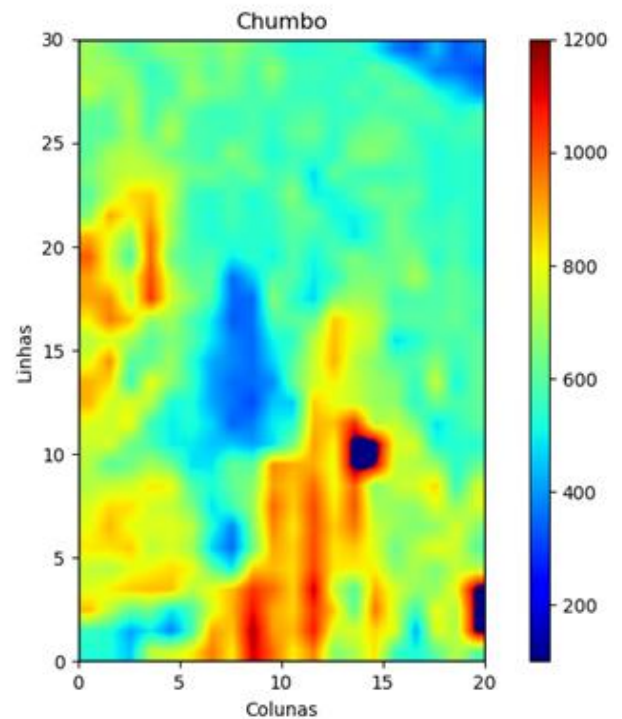
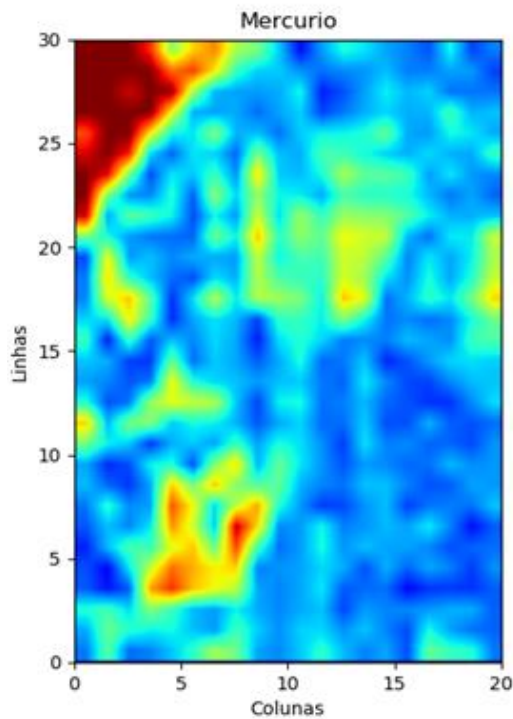
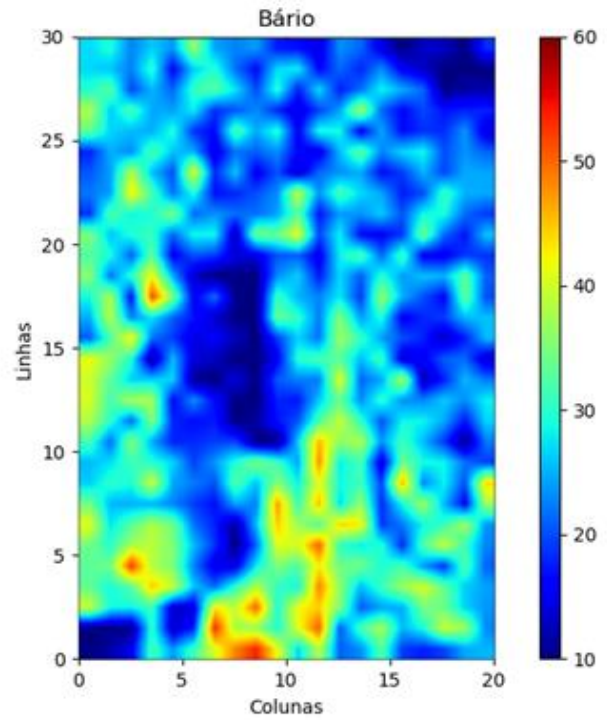
Fonte: O AUTOR, 2020.

Os resultados do mapeamento da região 2 são apresentados na Figura 19. A área analisada possui tamanho 30 x 20mm e o passo utilizado foi de 1mm.

Figura 19 – Resultados do mapeamento por macroXRF da região 2.



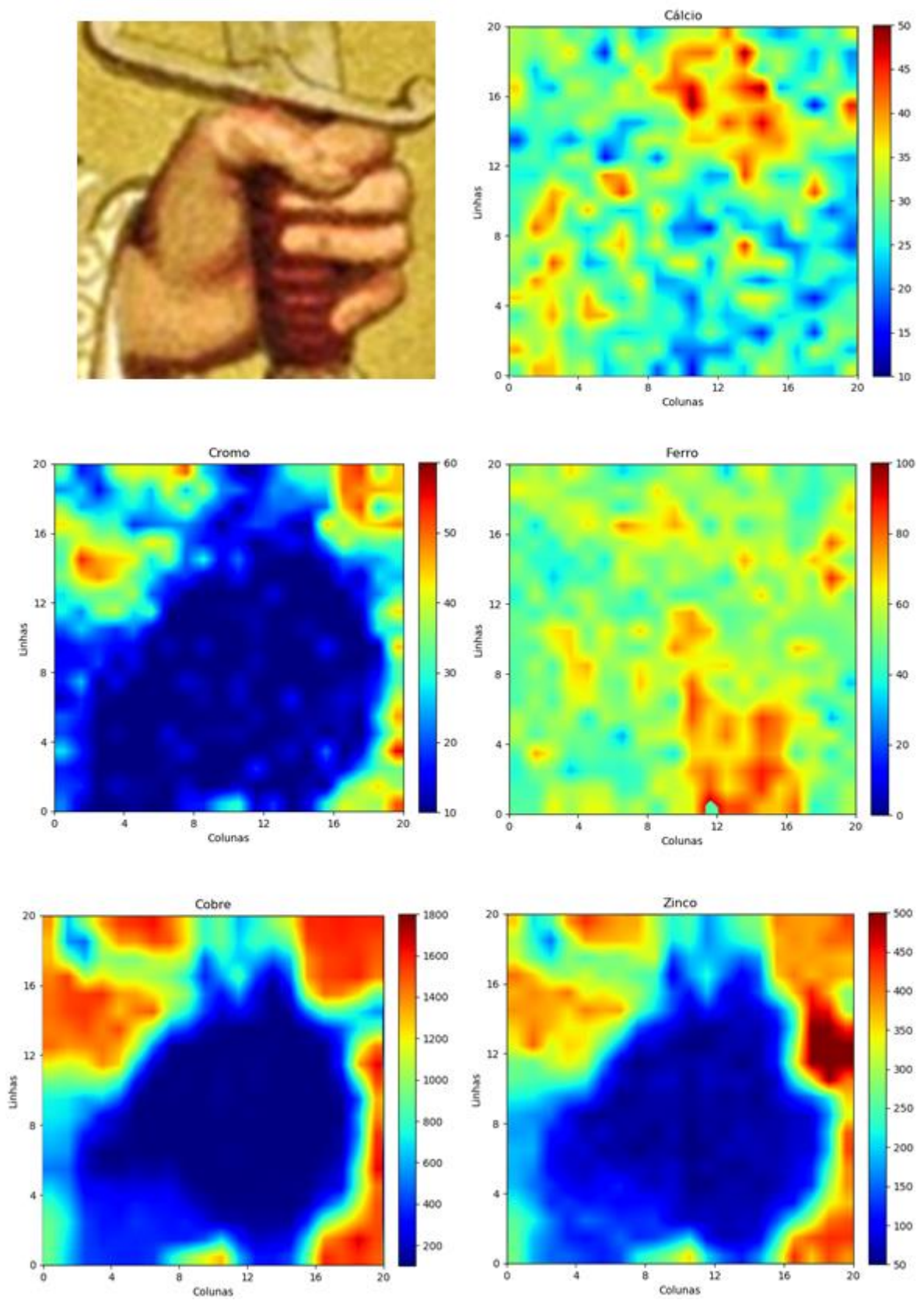




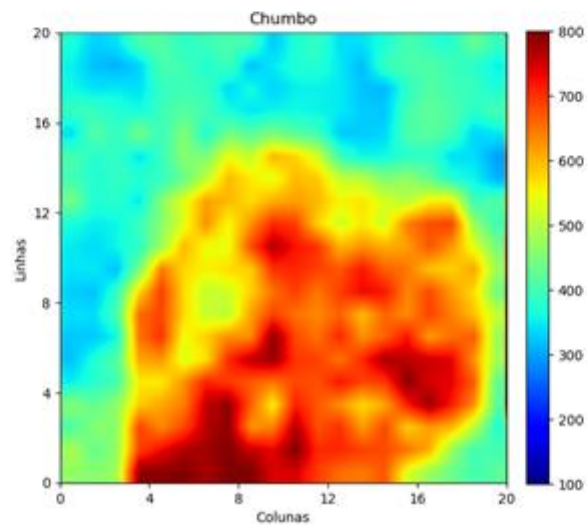
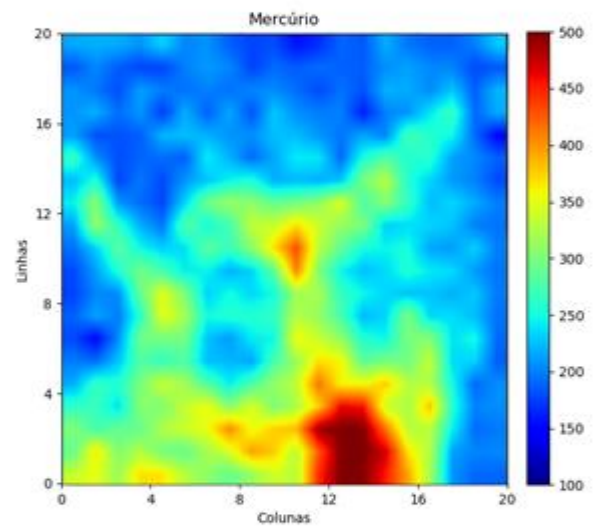
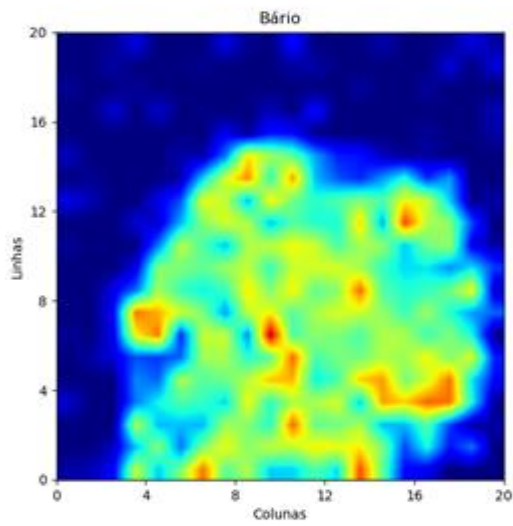
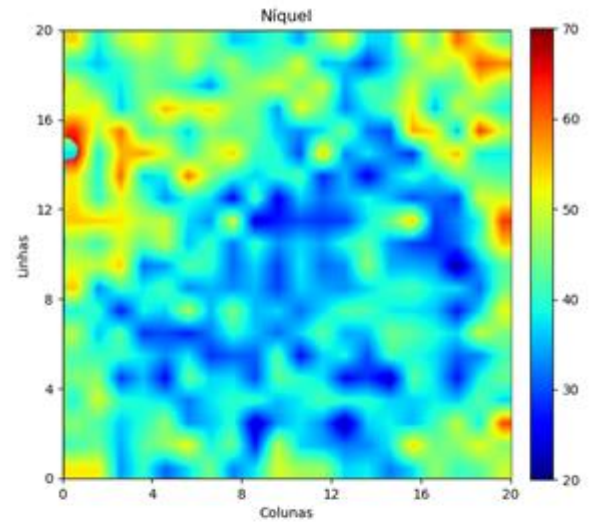
Fonte: O AUTOR, 2020.

Os resultados do mapeamento da região 3 são mostrados na Figura 20. A área analisada possui tamanho 20 x 20mm e o passo utilizado foi de 500µm.

Figura 20 – Resultados do mapeamento por XRF da região 3.







Fonte: O AUTOR, 2020.

A Tabela 2 apresenta os principais elementos detectados pelos mapas elementares das regiões 1, 2 e 3, em ordem decrescente de contagens, em suas respectivas sub-regiões.

Tabela 2 – Principais elementos encontrados em sub-regiões de análise.

<b>Sub-regiões</b>	<b>Principais elementos detectados</b>
Fundo dourado	Cu, Zn, Pb
Fundo vermelho	Hg, Pb
Manto verde	Pb, Fe
Cabelo	Pb, Hg, Fe, Cr, Ba
Cabo da espada	Pb, Hg, Fe
Pele	Pb, Ca, Fe

Fonte: O AUTOR, 2020.

A partir do estudo realizado por Pitarch et al. (2011) na identificação de pigmentos em cromolitografias do século dezanove, e baseado nas Tabelas 7 e 8 (ANEXO A), foram levantadas as seguintes considerações:

- i) A coloração dourada mostrou uma correlação entre os elementos cobre e zinco, revelando o uso do pigmento "*bronze dourado*" (pó de liga Cu+Zn).
- ii) O vermelho pode ser observado nas regiões 1 e 2, em diferentes tonalidades, e a análise revelou a presença de mercúrio que pode estar relacionado ao pigmento "*vermelhão*" (HgS).
- iii) A cor laranja aparece em diferentes tonalidades na região 1 e a análise de XRF revelou a presença de chumbo, mercúrio e cromo, indicando uma possível mistura de dois pigmentos. A correlação dos elementos chumbo e cromo indicam a presença do pigmento "*amarelo cromo*" (PbCrO<sub>4</sub>), assim como o elemento mercúrio indica a presença do pigmento "*vermelhão*" (HgS).
- iv) Os tons de verde revelaram a presença de chumbo e ferro. A detecção do ferro sugere a presença do pigmento *azul prussiano* (Fe<sub>4</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>]<sub>3</sub>.14-16H<sub>2</sub>O), que pode ter sido utilizado juntamente a um pigmento amarelo para criar o verde.
- v) Sugere-se que o pigmento de cor marrom seja um composto de vários pigmentos, porém não foi possível identificá-los. Também não foi possível identificar os pigmentos relacionados as cores azul e branco devido à falta de nitidez (resolução) em suas localizações.

A presença do chumbo em todas as regiões pode estar associada a um secador a base de óxido de chumbo, chamado litargírio. O elemento bário, provavelmente, foi utilizado como aditivo em um extensor usado em litografias (uma mistura de sulfato de bário e sulfeto de zinco), não estando relacionado a pigmentos.

## 5.2 Análise de espelhamento de regiões por processamento de imagens

Os descritores de textura e a comparação entre duas imagens foram utilizados para avaliar a tentativa do artista em espelhar desenhos contidos na cromolitografia da folha de rosto do livro. No total, seis regiões foram selecionadas para análise sendo denominadas regiões 1A, 1B, 2A, 2B, 3A e 3B, conforme ilustrado na Figura 21.







Figura 21 – Cromolitografia da folha de rosto e regiões de interesse.



Fonte: O AUTOR, 2020.

Primeiramente, as imagens de uma mesma região (1, 2 ou 3) foram recortadas com o mesmo tamanho em número de pixels (mesma altura e largura). O recorte foi realizado com acuidade visual, de modo a selecionar com máxima precisão as regiões semelhantes para comparações. O próximo passo consistiu no espelhamento das imagens da região A, através do programa *Matlab*, conforme mostrado na Figura 22.

Figura 22 – Espelhamento das imagens da região A.



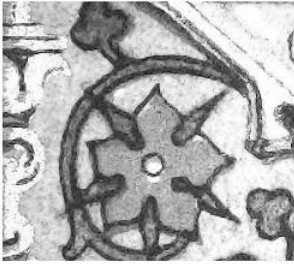



Região A		
	Originais	Espelhadas
1A		
2A		
3A		

Fonte: O AUTOR, 2020.

Posteriormente, todas as imagens coloridas foram transformadas em escala de cinza, para que fossem extraídos os descritores de textura e obtidas as diferenças quantitativas de

pixels. As regiões comparadas foram as imagens espelhadas (renomeadas de região A\*) e as imagens originais da região B, conforme mostrado na Figura 23.

Figura 23 – Imagens em níveis de cinza a serem comparadas.

	Região A* (espelhada)	Região B (original)
1		
2		
3		

Fonte: O AUTOR, 2020.

### 5.2.1 Descritores de textura

A Tabela 3 apresenta os resultados encontrados dos descritores de texturas das regiões 1A\* e 1B, destacadas na Figura 23.

Tabela 3 – Descritores de textura das regiões 1A\* e 1B.

<b>Descritores de textura</b>	Região 1A*	Região 1B	Diferença  1A*-1B	Diferença (%)
Segundo Momento Angular	0,02	0,02	0,00	0,00
Entropia	2,01	2,03	0,02	0,99
Contraste	2,62	3,50	0,88	25,14
Variância X	309,37	347,87	38,50	11,07
Variância Y	310,05	348,38	38,33	11,00
Correlação	-308,49	-346,52	38,03	10,97
Homogeneidade	0,62	0,55	0,07	11,29

Fonte: O AUTOR, 2020.

Os descritores de segundo momento angular e entropia não sofreram variações maiores que 1%. No entanto, o contraste apresentou maiores alterações, com uma diferença na ordem de 25%, indicando maior diferença entre tons de cinza. Os descritores de variância (X e Y), correlação e homogeneidade mostraram pequenas diferenças na ordem de 11%.

A Tabela 4 apresenta os resultados encontrados dos descritores de texturas das regiões 2A\* e 2B, destacadas na Figura 23.

Tabela 4 – Descritores de textura das regiões 2A\* e 2B.

<b>Descritores de textura</b>	Região 2A*	Região 2B	Diferença  2A*-2B	Diferença (%)
Segundo Momento Angular	0,03	0,02	0,01	33,33
Entropia	2,08	2,07	0,01	0,48
Contraste	4,84	2,96	1,88	38,84
Variância X	360,02	303,91	56,11	15,59
Variância Y	359,84	304,25	55,59	15,45
Correlação	-357,78	-302,63	55,15	15,41
Homogeneidade	0,54	0,61	0,07	11,48

Fonte: O AUTOR, 2020.

Nota-se que os descritores de segundo momento angular apresentaram uma diferença mais elevada de aproximadamente 33%, o que indica uniformidades de textura menos semelhantes. Por outro lado, os valores de entropia não sofreram variações significativas. Os descritores de contraste, assim como na Tabela 2, revelaram uma diferença mais elevada de cerca de 39%. Os descritores de variância (X e Y) e correlação apresentaram diferenças pequenas, ambos na ordem de 15%, assim como o descritor de homogeneidade com variação em torno de 11%.

A Tabela 5 apresenta os resultados encontrados na análise de texturas da região 3A\* e da região 3B, destacadas na Figura 23.

Tabela 5 – Descritores de textura das regiões 3A\* e 3B.

<b>Descritores de textura</b>	<b>Região 3A*</b>	<b>Região 3B</b>	<b>Diferença  3A*-3B </b>	<b>Diferença (%)</b>
Segundo Momento Angular	0,02	0,02	0,00	0,00
Entropia	1,94	1,97	0,03	1,52
Contraste	2,20	2,69	0,49	18,22
Variância X	344,44	365,46	21,02	5,75
Variância Y	343,52	365,26	21,74	5,95
Correlação	-342,95	-364,18	21,23	5,83
Homogeneidade	0,67	0,62	0,05	7,46

Fonte: O AUTOR, 2020.

Constata-se que os descritores de segundo momento angular e entropia não apresentaram diferenças significativas. Os descritores de contraste revelaram menores diferenças entre si, cerca de 18%, quando comparados às regiões 1 e 2, indicando menor variação entre os tons de cinza. Os descritores de variância (X e Y), correlação e homogeneidade apresentaram pequenas diferenças pequenas entre as regiões, com valores na ordem de 7%.

### 5.2.2 Diferença entre regiões semelhantes

Na Tabela 6 são expressas as contagens normalizadas dos valores dos pixels (em escala de cinza) e a diferença percentual entre cada região. A Figura 24 mostra as imagens resultantes da diferença entre cada região.

Tabela 6 – Comparação quantitativa de pixels.

<b>Região</b>	<b>Soma normalizada dos valores dos pixels</b>	<b>Diferença (%)</b>
1A*	157,59	8,44
1B	172,12	
2A*	155,00	10,04
2B	172,29	
3A*	172,35	4,23
3B	165,06	

Fonte: O AUTOR, 2020.

Figura 24 – Imagens resultantes da diferença entre as regiões 1, 2 e 3.



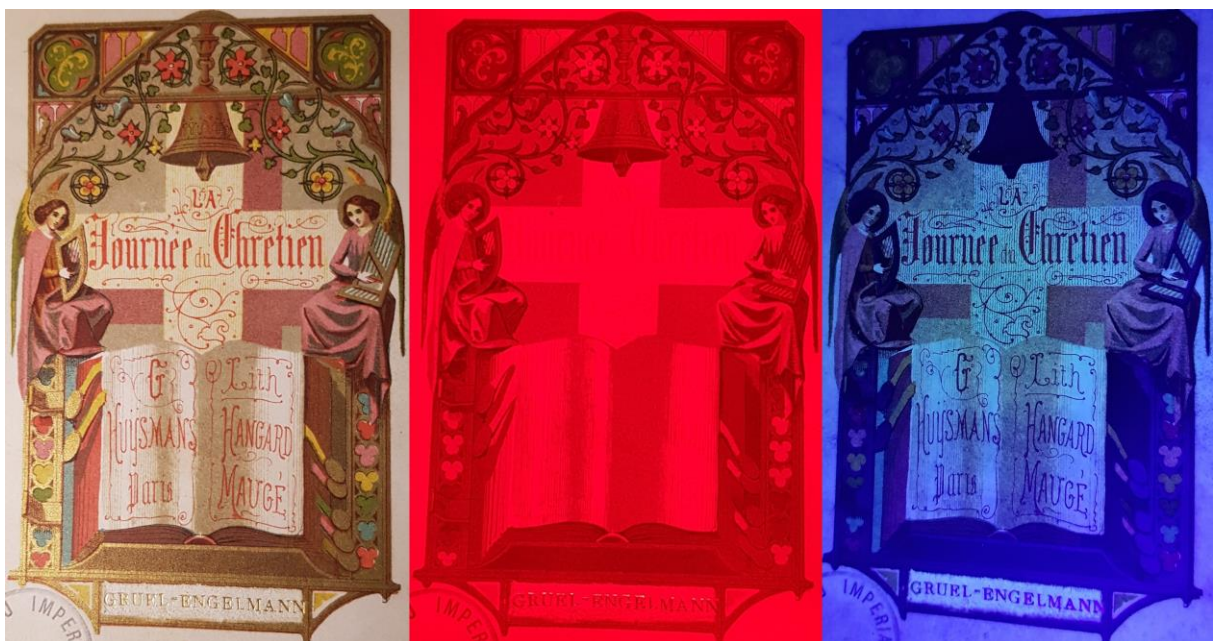
Fonte: O AUTOR, 2020.

Os resultados mostram que a diferença entre todas as regiões se manteve pequena, com valores inferiores a 10%.

### 5.3 Análise da fotografia por luz IV e luz UV refletida

Na Figura 25, estão dispostas lado a lado as fotografias da cromolitografia da contracapa do Livro de Horas sob incidência de luz visível, luz infravermelha e luz ultravioleta, respectivamente.

Figura 25 – Cromolitografia da contracapa do Livro de Horas.



Fonte: O AUTOR, 2020.



A iluminação por luz infravermelha não revelou nenhum detalhe adicional quando comparada a luz visível, apenas ocultando os textos situados na região abaixo do sino e nas páginas do livro desenhado. Através da iluminação por luz ultravioleta observa-se somente uma faixa horizontal de tom mais claro que abrange a região que vai da parte inferior do sino até a parte que contém os escritos “G” e “Lith”.

A Figura 26 apresenta as fotografias obtidas da cromolitografia que representa o Anjo Rafael.

Figura 26 – Cromolitografia do Anjo Rafael sob luz visível, IV e UV.



Fonte: O AUTOR, 2020.

A análise por infravermelho não revelou nenhum detalhe que não pudesse ser observado pela luz visível. Algumas regiões, como a das asas, cujos pigmentos refletem essa faixa do espectro foram ocultadas. A luz ultravioleta evidenciou, claramente, os detalhes dos desenhos contidos na espada, na gola e nas mangas da vestimenta situada por baixo do manto verde, destacando os ricos detalhes contidos na imagem.

Em ambas cromolitografias não foram identificadas intervenções de restauro ou avarias sofridas pelo tempo. As imagens encontram-se em perfeito estado de conservação, revelando dessa forma a originalidade e integridade da obra.

## CONCLUSÃO

A técnica de macroXRF proporcionou a identificação dos elementos contidos nos pigmentos da cromolitografia estudada. Conseqüentemente, foi possível inferir a presença de alguns pigmentos, como *bronze dourado*, *vermelhão*, *amarelo cromo* e *azul prussiano*, o que comprova o fato deste Livro de Horas tratar-se de uma obra do século XIX. Porém, torna-se necessário o uso de técnicas suplementares a macroXRF, como espectroscopia Raman e FTIR, para confirmar com maior eficácia a presença dos pigmentos encontrados.

Os descritores de textura permitiram obter informações relativas à composição das imagens. Nas três regiões consideradas as diferenças encontradas entre os descritores foram pequenas com valores máximos de cerca de 15%, exceto nos descritores de contraste. Nestes, foram encontradas maiores variações na faixa de 18% a 39%, o que pode ser atribuído a uma possível alteração de iluminação na obtenção das imagens pela câmera digital. De forma semelhante, na comparação quantitativa de pixels observa-se pequenas variações na ordem de 4% a 10% entre as regiões comparadas. Logo, conclui-se que o artista conseguiu a obter o espelhamento entre as regiões de forma muito semelhante visto a complexidade do processo de criação em litografias a cores.

A técnica de fotografia multiespectral por luz refletida não auxiliou na identificação de pigmentos, porém mostrou-se eficaz na avaliação de possíveis intervenções ocorridas. Nada pôde ser observado através incidência de luz infravermelha, visto que, nessa faixa espectral, houve apenas a omissão de algumas informações nas imagens. A radiação na faixa do ultravioleta evidenciou, nitidamente, detalhes característicos que são pouco observáveis pela incidência de luz visível. Além disso, não foram identificadas intervenções de restauro e nem pinturas escondidas em camadas internas, certificando assim sua originalidade.

Os resultados obtidos neste estudo forneceram informações e características únicas das cromolitografias consideradas, podendo ser utilizados para futuras restaurações. A caracterização por técnicas de análise não-destrutivas permite confirmar a autenticidade de obras de antiguidade, resultando em agregação de valor patrimonial, além de fornecer informações importantes para futuras restaurações.

## REFERÊNCIAS

ADINOLFI, G. et al. Recovery of a lost wall painting at the Etruscan Tomb of the Blue Demons in Tarquinia (Viterbo, Italy) by multispectral reflectometry and UV fluorescence imaging. *Archaeometry* 2018. <http://doi.wiley.com/10.1111/arcm.12423>.

ALFELD, M. et al. A mobile instrument for in situ scanning macro-XRF investigation of historical paintings. *J. Anal. At. Spectrom.*, 28, p. 760-767, mar. 2013.

ARAÚJO, A. R. *Os Livros de Horas (séc. XV) na coleção do Palácio Nacional de Mafra: estudo e conservação*. 2012. 87 f. Dissertação (Mestrado em Conservação e Restauro) Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade Nova de Lisboa, Lisboa, 2012.

ARCHIVES ET MANUSCRITS. Disponível em:  
<https://archivesetmanuscripts.bnf.fr/ark:/12148/cc774972>. Acesso em 27 nov. 2019.

BARONTI, S. et al. Multispectral imaging system for the mapping of pigments in works of art by use of principal-component analysis. *Appl Opt* 1998;37(8):1299.

BATISTA, R. T. *Caracterização de um sistema de fluorescência de raios X por dispersão em energia para análise quantitativa de ligas metálicas*. 2012. 71 f. Dissertação (Mestrado em Física) Instituto de Física Armando Dias Tavares, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2012.

BROOKS, F. V. *Lithography*. Em Chisholm, Hugh (ed.). *Encyclopædia Britannica*. 16 (11<sup>a</sup> ed.). Cambridge University Press. pp. 785–789, 1911.

CALZA, C. *Fluorescência de Raios X Aplicada à Análise de Bens Culturais*. Boletim Eletrônico da Associação Brasileira de Conservadores-Restauradores de Bens Culturais (ABRACOR), p. 20-26, 2010.

CARDEIRA, A.; LONGELIN, S. & COSTA, S. Caracterização Material e Técnica da Pintura de Veloso Salgado. Contributo Museológico. *Revista Vox Musei arte e património*. ISSN 2182-9489. Vol. 1 (1): pp. 64-72, 2013.

CHABRIES, D.; BOORAS, S. & BEARMAN, G. Imaging the past: recent applications of multispectral imaging technology to deciphering manuscripts. *Antiquity* 2003;77(296):359–72, 2003.

COSENTINO, A. *Identification of pigments by multispectral imaging: a flowchart method*. *Heritage Science*, <http://dx.doi.org/10.1186/2050-7445-2-8>, 2014.

DE HAMEL, C. *A History of Illuminated Manuscripts*. Oxford: Phaidon Press Limited, 1986.

FARIA, D. *Trabalhos Práticos: Análise e processamento de imagens*. 2010. s.n., pp. 1-44. Universidade do Porto, Porto, 2010.

FERNANDES, S. R. *Caracterização de imagens de microtomografia de raios X baseada em descritores de textura*. 2012. 102 f. Tese (Doutorado em modelagem computacional). IPRJ-UERJ, Nova Friburgo, RJ, 2012.

FERREIRA, G. C. *Análise multielementar usando microfluorescência de raios X em culturas 3D de células de neuroblastoma humano*. 2019. 81 f. Dissertação (Mestrado em Física) – Instituto de Física Armando Dias Tavares, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2019.

NASCIMENTO FILHO, V. F. *Técnicas analíticas nucleares de fluorescência de raios X por dispersão de energia (ED-XRF) e por reflexão total (TXRF)*. Lab. de Instrumentação Nuclear/CENA. p.1-63, jul.1999.

GOMES, P. B. *Caracterização de materiais: uma abordagem das possibilidades de algumas técnicas instrumentais*. 2015. 30p. Monografia de Trabalho de Conclusão de Curso – Coordenadoria do Curso de Química, Universidade Federal de São João del-Rei, São João del-Rei, 2015.

HARALICK, R. M.; SHANMUGAM, K. & DINSTEN, I. Textural Features for Image Classification. In IEEE Transactions on Systems, Man and Cybernetics, v. 3, n. 6, 1973. Anais... p. 610-621.

INVALUABLE, 1986-2021. Disponível em: <https://www.invaluable.com/auction-lot/g-engelmann-french-city-plaza-color-lithograph-240-c-688447fba7>. Acesso em 17 fev. 2020.

KNOX, K.; JOHNSTON, R. & EASTON, R. Imaging the dead sea scrolls. *Opt Photonics News* 1997;8(8):30.

KOGOU, S. et al. A holistic multimodal approach to the non-invasive analysis of watercolour paintings. *Appl. Phys. A*, <http://dx.doi.org/10.1007/s00339-015-9425-4>, 2015.

LEMOS, A. *Os livros de horas iluminados do Palácio Nacional de Maфра*. Instituto de Estudos Medievais/Faculdade de Ciências Sociais e Humanas - Universidade Nova de Lisboa, Lisboa, 2012.

LEROQUAIS, A. V. *Les Livres d'Heures Manuscrits de la Bibliothèque Nationale*, Paris: Tomo I e II, 1927.

LIMA, E. C. *Cinco Décadas de Litografia Comercial no Recife: Por uma história das marcas de cigarros registradas em Pernambuco, 1875-1924*. Dissertação de Mestrado. Rio de Janeiro: PUC-RIO, 1998.

MARZIO, P. C. *The Democratic Art: Chromolithography 1840-1900, pictures for a 19th-century America*. Boston: David R. Godine Publisher, 1979.

MEGGS, P. B. *A History of Graphic Design*. John Wiley & Sons, Inc. p 146, 1998.

M .MOLEIRO Editor S.A. Disponível em: <https://www.moleiro.com/pt/livros-de-horas/livro-de-horas-de-carlos-de-angulema.html>. Acesso em: 04 dez. 2019.

MOSCA, S. et al. Identification of pigments in different layers of illuminated manuscripts by X-ray Fluorescence mapping and Raman spectroscopy, *Microchemical Journal*, 2015.

NARDES, R. C. *Avaliação de espessuras de folhas de ouro no revestimento da Berlinda de Aparato do Imperador Pedro II usando os efeitos de absorção de linhas  $L\alpha$  e  $L\beta$  do chumbo*. 2018. 78 f. Dissertação (Mestrado em Física) Instituto de Física Armando Dias Tavares, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2018.

OLIVEIRA, E. A. *Confiabilidade metrológica na determinação de espécies químicas em materiais siderúrgicos por espectrometria de fluorescência de raios-X*. 2011. 115p. Dissertação (Mestrado em Metrologia) – Programa de Pós-Graduação em Metrologia, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2011.

OLIVEIRA, W. E. B. et al. *Classificação de padrões utilizando descritores de textura*. In: Encontro Mineiro de Modelagem Computacional, 2. 2014a, Juiz de Fora. Anais... Disponível em <http://www.ufjf.br/simmec-emmcomp-2014/artigos>. Acesso em 03/02/2020.

OLIVEIRA, W. E. B. *Classificação de imagens utilizando descritores de textura*. 2014. 45 f. Monografia (Graduação em Sistemas de Informação). Instituto Federal do Sudeste de Minas Gerais, Juiz de Fora, 2014b.

PEDRINI, H. & SCHWARTZ, W. R. *Análise de imagens Digitais: princípios, algoritmos e aplicações*. São Paulo: Cengage Learning, 2008.

PENNEL, J. *Lithography and Lithographers*. 1.ed. London: T. Fisher Unwin Publisher, 1915.

PITARCH, A. et al. Raman analysis assessed by Fourier Transformed Infrared and X-Ray Fluorescence spectroscopies: a multianalytical approach of ancient chromolithographs from the nineteenth century. *Journal of Raman Spectroscopy*. doi: 10.1002/jrs.3055, 2011.

PRINS, M., 1984, "Trace elements analysis and element mapping by scanning X-Ray fluorescence at Daresbury SRS", *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research*, v. 222, pp 324-328.

RAVAUD, E. et al. Development of a versatile XRF scanner for the elemental imaging of paintworks. *Appl. Phys. A* 122, <http://dx.doi.org/10.1007/s00339-015-9522-4>, 2016.

RICCIARDI, P.; PALLIPURATHB, A.; ROSEA, K. 'It's not easy being green': a spectroscopic study of green pigments used in illuminated manuscripts, *Anal. Methods*, 2013.

SANTOS, R. S. *Análise multielementar em folhas de Nerium oleander L. usando fluorescência de raios X por dispersão em energia*. 2014. 139 f. Dissertação (Mestrado em Física) Instituto de Física Armando Dias Tavares, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2014.

SAVERWYNS, S.; CURRIE, C.; LAMAS DELGADO, E. Macro X-ray fluorescence scanning (MA-XRF) as tool in the authentication of paintings. *Microchemical Journal*, ISSN: 0026-265X, v. 137, p. 139-147, 2017.

SIMPLESMENTE ARTES. Técnicas de Pintura. Litografia. Disponível em: <http://simplesmenteartes.com.br/2018/09/18/litografia>. Acesso em 05 nov. 2019.

SONKA, M.; HLAVAC, V. & BOYLE, R. *Image Processing, Analysis and Machine Vision*. 2nd ed. Pacific Grove: Brooks/Cole, 1998.

TRENTELMAN, K. et al. The examination of works of art using in situ XRF line and area scans. *X-Ray Spectrom.* 39, p. 159–166, 2010.

TWYMAN, M. *A History of Chromolithography: printed colour for all*. London: British Library, 2013.

WEAVER, P. *A técnica da litografia*. Londres: BT Batsford, 1964.

WIECK, R. S. *Time Sanctified: The Book of Hours in Medieval Art and Life*. New York; Baltimore: George Brazillier; The Walters Art Museum, 1988.

## ANEXO A

Pitarch et al. (2011) caracterizaram treze cromolitografias do século XIX por uma abordagem multianalítica. Foram utilizadas as técnicas de EDXRF, espectroscopia Raman e FTIR na identificação de pigmentos. A Tabela 7 e a Tabela 8 fornecem os resultados encontrados na pesquisa, servindo como base de dados na investigação de obras desse período histórico.

Tabela 7 – Principais elementos detectados por EDXRF em cromolitografias.

<b>Cor do ponto analisado</b>	<b>Principais elementos detectados</b>
Branco	Ca, Fe, Zn, Rb, Sr
Amarelo	Cr, Pb
Laranja	Pb
Rosa	Pb, Fe
Vermelho	Pb, Fe
Roxo	Fe
Marrom	Cr, Fe, Hg, Pb
Azul	Fe
Verde	Cr, Fe, Pb
Dourado	Fe, Au, Cu

Fonte: PITARCH et al., 2011.

Tabela 8 – Pigmentos encontrados em cromolitografias por espectroscopia Raman.

<b>Pigmentos</b>	<b>Fórmula</b>
Preto carbono	C (carbono amorfo)
Amarelo cromo	PbCrO
Azul índigo	C <sub>16</sub> H <sub>10</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
Azul prussiano	Fe <sub>4</sub> [Fe(CN) <sub>6</sub> ] <sub>3</sub> .14-16H <sub>2</sub> O
Vermelho ocre	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + argila + sílica
Vermelho chumbo	Pb <sub>3</sub> O <sub>4</sub>
Vermelhão	HgS

Fonte: PITARCH et al., 2011.