



Universidade do Estado do Rio de Janeiro

Centro de Tecnologia e Ciências

Instituto de Física Armando Dias Tavares

Raysa Costa Nardes

**Caracterização dos pigmentos da Berlinda de Aparato do
Imperador D. Pedro II usando técnicas analíticas não destrutivas**

Rio de Janeiro
2022

Raysa Costa Nardes

**Caracterização dos pigmentos da Berlinda de Aparato do
Imperador D. Pedro II usando técnicas analíticas não destrutivas**

Tese apresentada como requisito parcial para
obtenção do título de Doutora, ao Programa de Pós-
Graduação em Física, da Universidade do Estado
do Rio de Janeiro.

Orientador: Prof. Dr. Marcelino José dos Anjos

Coorientador: Prof. Dr. Renato Pereira de Freitas

Rio de Janeiro

2022

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

N223c Nardes, Raysa Costa.
Caracterização dos pigmentos da Berlinda de Aparato do Imperador D. Pedro II usando técnicas analíticas não destrutivas / Raysa Costa Nardes. – 2022.
170 f. : il.

Orientador: Marcelino José dos Anjos.
Coorientador: Renato Pereira de Freitas.
Tese (doutorado) - Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Instituto de Física Armando Dias Tavares.

1. Pigmentos – Testes não-destrutivos – Teses. 2. Radiação ultravioleta – Fluorescência – Teses. 3. Raios X – Fluorescência – Teses. 4. Microscopia eletrônica de varredura – Teses. 5. Espectroscopia de raio X – Teses. 6. Raman, Espectroscopia de – Teses. 7. Patrimônio cultural (Petrópolis, RJ) – Teses. I. Anjos, Marcelino José dos (Orient.). II. Freitas, Renato Pereira de (Coorient.). III. Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Instituto de Física Armando Dias Tavares. IV. Título.

CDU 535.668:620.179

Bibliotecária: Teresa da Silva CRB7/5209

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

Assinatura

Data

Raysa Costa Nardes

**Caracterização dos pigmentos da Berlinda de Aparato do
Imperador D. Pedro II usando técnicas analíticas não destrutivas**

Tese apresentada como requisito parcial para
obtenção do título de Doutora, ao Programa de
Pós-Graduação em Física, da Universidade do
Estado do Rio de Janeiro.

Aprovada em 31 de agosto de 2022.

Orientadores:

Prof. Dr. Marcelino José dos Anjos (Orientador)
Instituto de Física Armando Dias Tavares – UERJ

Prof. Dr. Renato Pereira de Freitas (Coorientador)
Instituto Federal do Rio de Janeiro

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Elicardo Alves de Souza Gonçalves
Instituto Federal do Rio de Janeiro

Prof. Dr. Joaquim Teixeira de Assis
Instituto Politécnico – UERJ

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

Dra. Eliane Marchesini Zanatta
Museu Regional de São João del-Rei

Dra. Roberta Gama Leitão
Instituto de Física Armando Dias Tavares – UERJ

Dr. Ramon Silva dos Santos
Instituto de Física Armando Dias Tavares – UERJ

Rio de Janeiro
2022

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho ao Instituto Brasileiro de Museus (IBRAM), órgão responsável pela preservação do Patrimônio Musealizado. E a toda equipe do Museu Imperial em Petrópolis, que oferece à geração de hoje e de amanhã o acesso a este importante período da nossa história.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a orientação segura e entusiasta do Prof. Marcelino José dos Anjos que, com sua expertise e talento genuíno em conectar pessoas, impulsiona a vida acadêmica de tantos alunos. Sou grata por concluir mais esta importante etapa sob sua orientação.

Também contei com a coorientação do Prof. Renato Freitas, cujo conhecimento e experiência na área da Ciência do Patrimônio foram primordiais para a elaboração desta tese. Obrigada por sua atenção e disponibilidade em atender-me sempre que necessário.

Ao Prof. Joaquim Teixeira, do Instituto Politécnico da UERJ, responsável por estabelecer a ponte entre o nosso laboratório e o Museu Imperial de Petrópolis, possibilitando este e tantos outros trabalhos em colaboração.

A Dra. Eliane Marchesini Zanatta, expressei minha gratidão e admiração por sua diligência ao documentar cada etapa deste complexo trabalho que foi a restauração da berlinda de D. Pedro II, pelas aulas em forma de conversas que possibilitaram tanto aprendizado ao longo do período de aquisição de medidas e por poder contar, mais uma vez, com o seu olhar atento na revisão desta tese.

Agradeço ao Dr. Ramon Silva dos Santos, a quem devo muito do que aprendi. Foi um grande privilégio ter alguém com o seu conhecimento e excelência para me direcionar nesta jornada acadêmica. Posso dizer que você sempre foi meu professor, mesmo sem ter sido “oficialmente” sua aluna. Obrigada por toda ajuda, paciência e por ser um amigo tão querido.

A Profa. Catarine Gondim e a Dra. Roberta Leitão, pela presença constante e por sempre compartilharem o que sabem, enriquecendo sobremaneira nossos trabalhos.

Aos professores Davi Ferreira, do LIN/UFRJ e Elicardo Gonçalves, do IFRJ, por responderem prontamente ao pedido de revisão desta tese e por todas as valiosas contribuições ao longo do mestrado e doutorado.

A Ma. Francis Sanches, minha companheira de pesquisa. É realmente um presente poder trabalhar com alguém como você: otimista, dinâmica e com uma habilidade admirável de descomplicar as coisas. Sou grata pela amizade dedicada e afetuosa, por sempre estar por perto e por tudo que aprendo com você.

Agradeço a museóloga Ana Luisa Camargo, do núcleo de museologia do Museu Imperial de Petrópolis, por permitir a manutenção e avanço deste trabalho desenvolvido em colaboração e por nos receber sempre com tanto carinho.

Agradeço também a profa. Marta Manso - do departamento de Física da Universidade de Lisboa-, que, em novembro de 2019, esteve em nosso laboratório, proporcionando-nos uma rica oportunidade de conversar e compartilhar ideias.

Aos amigos do LIETA, Gabriel, Julien, Hamilton, Celso, Helinho, Hugo, Diogo e Roberta Manon. Conhecer e conviver com vocês foi mais um lindo presente que a vida me deu.

Aos funcionários da secretaria da pós-graduação do Instituto de Física, Ranna e Samir: os melhores!

A todos os funcionários da biblioteca CTC/D.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.

AGRADECIMENTOS ESPECIAIS

Agradeço ao meu marido, Paulo Medeiros, companheiro e melhor amigo há mais de uma década. Obrigada por ser um dos maiores entusiastas desta pesquisa, não sendo apenas um ouvinte paciente, mas por demonstrar genuíno interesse nos detalhes, celebrando comigo cada um dos pequenos avanços. Sou infinitamente grata pelo seu amor, cuidado e por todos os momentos de descontração que me ajudaram a manter o equilíbrio tão necessário entre o trabalho e a casa.

Aos meus queridos pais, Mário e Fátima, que cuidaram de mim e ainda seguem dispostos a cuidar, caso eu precise. Por estarem sempre ao meu lado, por tanto amor e zelo dedicado aos filhos. Talvez eu nunca consiga recompensá-los a altura, mas desejo ser diariamente um motivo de alegria na vida de vocês como forma de retribuir minha eterna gratidão.

Aos meus amados irmãos, Carol e Arthur, que temperam a vida com emoção e alegria. Obrigada por todo apoio e por serem tão importantes em minha vida.

Por fim, agradeço a Deus. Meu refúgio e fortaleza, aquele que me conduz. A Ele pertencem todos os tesouros da sabedoria e do conhecimento e por isso, toda honra é Dele.

Aqueles que passam por nós não vão sós. Deixam um pouco de si, levam um pouco de nós.

Antoine de Saint-Exupéry

RESUMO

NARDES, R. C. *Caracterização dos pigmentos da Berlinda de Aparato do Imperador D. Pedro II usando técnicas analíticas não destrutivas*. 2022. 170 f. Tese (Doutorado em Física) - Instituto de Física Armando Dias Tavares, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2022.

A Berlinda de Aparato do Imperador D. Pedro II é um objeto museológico com implicações históricas muito importante para a cultura brasileira, pois não se relaciona apenas com a imagem do imperador D. Pedro II, mas com todo o Segundo Reinado, constituindo-se um verdadeiro símbolo do poder imperial. A berlinda, também denominada como carruagem de gala de D. Pedro II, foi encomendada especialmente para a cerimônia de coroação de D. Pedro II, em 1841 e pertence ao acervo do Museu Imperial, localizado na cidade de Petrópolis, Rio de Janeiro, Brasil. Neste trabalho foram analisados os pigmentos originais aplicados em todos os painéis decorativos utilizando técnicas analíticas não destrutivas. Ao todo, sete cores (verde, vermelho, amarelo, azul, preto, marrom, branco) e douramento foram caracterizadas por Fluorescência por luz UV, Fluorescência de Raios X (XRF), Micro Fluorescência de Raios X (microXRF), Macro Fluorescência de Raios X (MA-XRF), Microscopia Eletrônica de Varredura associada à Espectroscopia de Raios X por Dispersão em Energia (MEV-EDS) e espectroscopia Raman. As medidas de EDXRF e MA-XRF foram realizadas *in situ* utilizando o equipamento portátil e as demais técnicas foram realizadas sobre as amostras cedidas pela equipe de Restauração e Conservação do Museu Imperial. De acordo com os elementos-chaves detectados, os pigmentos originais sugeridos como a paleta de cores utilizada pelo pintor da berlinda de D. Pedro II são: Verdigris, Terra Verde, Vermilion, Amarelo de Nápoles, Amarelo de cromo, Pigmentos Ocre, Branco de chumbo, Azul de Cobalto e folhas de ouro. Os resultados encontrados estão de acordo com os descritos na literatura.

Palavras-chave: Ciência do Patrimônio. Pigmentos. Análises não destrutivas. Berlinda de aparato. Século XIX.

ABSTRACT

NARDES, R. C. *Characterization of the pigments from Emperor D. Pedro II 's berlin device using non-destructive analytical techniques*. 170 f. Tese (Doutorado em Física) - Instituto de Física Armando Dias Tavares, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2022.

The Imperial Horse-drawn carriage Emperor D. Pedro II is a museological object with very important historical implications for Brazilian culture, as it is not only related to the image of Emperor D. Pedro II, but with the entire Second Reign, constituting a real symbol of imperial power. The berlin device, also known as D. Pedro II Gala Carriage, was specially commissioned for the coronation ceremony of D. Pedro II, in 1841 and belongs to the collection of the Imperial Museum, located in the city of Petrópolis, Rio de Janeiro, Brazil. In this work, the original pigments applied to all the decorative panels were analyzed using non-destructive analytical techniques. Altogether, seven colors (green, red, yellow, blue, black, brown, white) and gilding were characterized by UV light fluorescence, X-Ray Fluorescence (XRF), Micro X-Ray Fluorescence (μ XRF), Macro X-Ray Fluorescence Scanning (MA-XRF), Scanning Electron Microscopy with Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy (SEM-EDS) and Raman spectroscopy. The XRF and MA-XRF measurements were performed in situ using portable equipment and the other techniques were performed on samples provided by the Restoration and Conservation team of the Imperial Museum. According to the key elements detected, the original pigments suggested as the color palette used by the painter of D. Pedro II's berlin are Verdigris, Green Earth, Vermilion, Naples yellow, Chrome Yellow, Ocher pigments, Lead white, Cobalt and gold leaf. The results found are in agreement with those described in the literature.

Keywords: Archeometry. Pigments. Non-destructive techniques. Berlin device. 19th century.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 -	Museu Imperial de Petrópolis	37
Figura 2 -	Dom Pedro II ao lado de Dona Tereza Cristina em 1889 no jardim do Palácio Imperial de Petrópolis	38
Figura 3 -	Inscrição manuscrita na extremidade direita do batente do banco dianteiro, após o desmonte da berlinda	39
Figura 4 -	Fotografia do arquivo do Museu Imperial tirada em maio de 1948	41
Figura 5 -	Fotografia da berlinda antes da restauração de 2011 - 2013	41
Figura 6 -	Berlinda de Aparato do imperador D. Pedro II	42
Figura 7 -	Esquema gráfico da berlinda	44
Figura 8 -	Esquema de corte estratigráfico de uma pintura de carruagem	48
Figura 9 -	Série de imagens produzidas em diferentes comprimentos de onda do espectro eletromagnético	50
Figura 10 -	Ilustração do arranjo experimental utilizado nas fotografias com luz visível	51
Figura 11 -	Ilustração do arranjo experimental utilizado nas fotografias com luz rasante	52
Figura 12 -	Ilustração do arranjo experimental utilizado nas fotografias com luz UV	53
Figura 13 -	Representação esquemática da XRF	54
Figura 14 -	Diagrama de níveis eletrônicos e principais transações de Raios X	57
Figura 15 -	Esquema da área irradiada para análise por microXRF	58
Figura 16 -	Processo para obtenção da imagem por microXRF	59
Figura 17 -	Representação esquemática dos espalhamentos Rayleigh, Stokes e anti-Stokes Raman	62
Figura 18 -	Volume de interação do feixe com a amostra e as regiões a partir das quais podem ser emitidos elétrons retroespalhados e Raios X	63
Figura 19 -	Diagrama esquemático mostrando os principais componentes do MEV	65
Figura 20 -	Caixa da berlinda dividida em seis regiões de análise: A, B, C, D, E e F	66
Figura 21 -	Arranjo experimental para aquisição de fotos por fluorescência UV	67
Figura 22 -	Pinturas decorativas da berlinda de D. Pedro II	68
Figura 23 -	Amostras de pigmentos da berlinda de D. Pedro II	69
Figura 24 -	Sistema portátil de EDXRF desenvolvido no laboratório LIETA	70
Figura 25 -	Espectrômetro M4 Tornado	74
Figura 26 -	Equipamento de MA-XRF desenvolvido no laboratório LIETA	75
Figura 27 -	Área analisada da pintura decorativa da berlinda de D. Pedro II – Região A	76

Figura 28 - Equipamento de microscopia Raman DXR2 - Thermo Scientific	77
Figura 29 - Microscópios ópticos	78
Figura 30 - Equipamento de MEV modelo TM 3000 da Hitachi	79
Figura 31 - Berlinda de Aparato do Imperador D. Pedro II	81
Figura 32 - Serpe dos Braganças da região C	82
Figura 33 - Serpes coroadas dos quatro painéis da berlinda de D. Pedro II	83
Figura 34 - Detalhe dos elementos fitomórficos da região A	84
Figura 35 - Serpe da região F sob luz visível e luz UV, respectivamente	85
Figura 36 - Fluorescência por luz ultravioleta sobre a serpe da região C	86
Figura 37 - Reintegração cromática na região C	87
Figura 38 - Distribuição dos elementos ferro, cromo e mercúrio	88
Figura 39 - Pontos de XRF obtidos nas regiões C e F	89
Figura 40 - Espectro de XRF sobre o amarelo da caixa da berlinda	90
Figura 41 - Pontos de XRF sobre o amarelo da caixa do painel F	91
Figura 42 - Sobreposição dos espectros do amarelo da caixa	92
Figura 43 - Espectro de XRF sobre o pigmento amarelo dos elementos fitomórficos sobre fundo escuro	93
Figura 44 - Espectro de XRF do pigmento amarelo da serpe coroada	95
Figura 45 - Elementos fitomórficos presente nas pinturas decorativas da berlinda	97
Figura 46 - Imagem da pintura decorativa sob o postigo da região F	98
Figura 47 - Imagens de luz UV obtidas na região F	99
Figura 48 - Pontos de XRF sobre o pigmento preto	100
Figura 49 - Espectro de XRF do pigmento preto	101
Figura 50 - Amostra do pigmento preto	102
Figura 51 - MEV-EDS sobre o pigmento preto	103
Figura 52 - Imagem do ponto do pigmento preto analisado por microscopia Raman	104
Figura 53 - Espectro Raman obtido do pigmento preto	105
Figura 54 - Pavilhão nacional da região B	107
Figura 55 - Douramento nos elementos fitomórficos e nas coroas	108
Figura 56 - Douramento nos elementos fitomórficos – Regiões B e E	109
Figura 57 - Pavilhão nacional da região B	110

Figura 58 - Distribuição de (a) Ouro e Cromo, (b) Ouro, (c) Cromo	111
Figura 59 - Pontos de XRF obtidos sobre o douramento do pavilhão nacional e das coroas	112
Figura 60 - Pontos de XRF obtidos sobre o douramento dos elementos fitomórficos	112
Figura 61 - XRF sobre a folha de ouro do pavilhão nacional da região B	113
Figura 62 - Sobreposição dos espectros de XRF do amarelo da caixa e folha de ouro	115
Figura 63 - Seção transversal da folha de ouro do trabalho de Eveno (2014)	116
Figura 64 - Espectro de XRF das folhas de ouro da berlinda aplicadas na coroa da serpe	117
Figura 65 - Elementos pintados com a cor verde na berlinda	119
Figura 66 - Serpe coroada da região C	120
Figura 67 - Local de retirada de uma amostra no pavilhão nacional da região B	121
Figura 68 - Pontos de XRF obtidos nas regiões C e no fragmento obtido da região B	122
Figura 69 - Espectro de microXRF sobre o pigmento verde	123
Figura 70 - Ramo do tabaco do pavilhão nacional da região B	124
Figura 71 - Pontos de XRF obtidos sobre pigmento marrom do ramo de café	125
Figura 72 - Espectro de XRF do pigmento utilizado nos ramos de tabaco e café	126
Figura 73 - Espectro de XRF do pigmento verde do corpo da serpe (Gr87)	127
Figura 74 - Espectro de XRF do pigmento verde claro	128
Figura 75 - Regiões das cores vermelho e marrom	130
Figura 76 - Serpe coroada da região A	131
Figura 77 - Cruz vermelha da região B	132
Figura 78 - Pontos de XRF obtidos sobre o pigmento vermelho	133
Figura 79 - Pontos de XRF obtidos sobre as cores marrom avermelhado e marrom	133
Figura 80 - Espectro de XRF sobre o pigmento vermelho	134
Figura 81 - Espectro de XRF sobre o pigmento marrom avermelhado	136
Figura 82 - Espectro de XRF sobre o pigmento marrom	137
Figura 83 - Círculo azul do pavilhão nacional dianteiro	138
Figura 84 - Pavilhão nacional da região B sob luz UV	139
Figura 85 - Pontos de XRF obtidos sobre o pigmento azul do painel B	140
Figura 86 - Espectro de XRF do pigmento azul	141
Figura 87 - Gráfico em barra da atenuação do cobre	142

Figura 88 - Serpe coroada da região F	143
Figura 89 - Serpe coroada da região A	144
Figura 90 - Pontos de XRF obtidos sobre o pigmento branco	145
Figura 91 - Espectro de XRF do pigmento branco da pelagem do arminho	146
Figura 92 - Espectro de XRF do pigmento branco das estrelas do pavilhão nacional	147
Figura 93 - Técnica pictórica com branco de chumbo na asa da serpe (painel C)	148
Figura 94 - Gráfico em barra das intensidades das linhas Pb-M nos pigmentos da berlinda	150

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 -	Definição dos termos coche, berlinda e carruagem	25
Tabela 2 -	Principais características da berlinda de aparato de D. Pedro II	26
Tabela 3 -	Pigmentos mencionados nos tratados de 1871 e 1881	49
Tabela 4 -	340 pontos de XRF distribuídos sobre as 8 cores dos painéis decorativos da Berlinda de Aparato do Imperador D. Pedro II	69
Tabela 5 -	Principais características do sistema portátil de EDXRF	71
Tabela 6 -	Principais características do detector	71
Tabela 7 -	Principais características do tubo de Raios X	72
Tabela 8 -	Condições experimentais	72
Tabela 9 -	Pontos analisados e suas respectivas configurações experimentais	73
Tabela 10 -	Configuração experimental para a análise de XRF da amostra pigmento verde.	75
Tabela 11 -	Análise dos elementos fitomórficos sobre fundo preto (mapeamento bidimensional)	77
Tabela 12 -	Contagens totais coletadas por XRF sobre os pigmentos amarelos	165
Tabela 13 -	Técnicas aplicadas e resultados obtidos sobre o pigmento preto	106
Tabela 14 -	Contagens totais coletadas por XRF sobre o pigmento preto	166
Tabela 15 -	Contagens totais coletadas por XRF sobre o douramento	167
Tabela 16 -	Contagens totais coletadas por XRF sobre os pigmentos verdes	168
Tabela 17 -	Contagens totais coletadas por XRF sobre os pigmentos vermelho, marrom e marrom avermelhado	169
Tabela 18 -	Contagens totais coletadas por XRF sobre o pigmento azul	170
Tabela 19 -	Contagens totais coletadas por XRF sobre o pigmento branco	170
Tabela 20 -	Pigmentos sugeridos	151

SUMÁRIO

	INTRODUÇÃO	18
1	REVISÃO DA LITERATURA	22
1.1	Carruagens imperiais como símbolo de poder	22
1.2	Aplicação de técnicas analíticas em objetos do Patrimônio Cultural	26
2.	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	32
2.1.	Definições conceituais de termos do campo museal	32
2.1.1	<u>Museu</u>	33
2.1.2	<u>Patrimônio Cultural</u>	34
2.1.3	<u>Preservação dos bens culturais – ações de conservação e restauração</u>	35
2.2.	Museu Imperial	37
2.2.1	<u>Contextualização histórica da Berlinda de Aparato do Imperador D. Pedro II</u>	39
2.2.2	<u>Esquema gráfico da Berlinda de Aparato do Imperador D. Pedro II</u>	43
2.3	Estrutura física da policromia em carruagens	45
2.4	Técnica de Imageamento	50
2.4.1	<u>Luz visível</u>	51
2.4.2	<u>Luz ultravioleta</u>	52
2.5	Fluorescência de Raios X (XRF)	53
2.5.1	<u>Emissão de Raios X característicos</u>	55
2.5.2	<u>Microfluorescência de Raios X (microXRF)</u>	58
2.5.3	<u>Macro fluorescência de Raios X (MA-XRF)</u>	59
2.6	Espectroscopia Raman	60
2.7	Microscopia Eletrônica de Varredura associada à espectroscopia de Raios X por dispersão em energia (MEV-EDS)	63
3	MATERIAIS E MÉTODOS	66
3.1	Regiões de análise	66
3.2	Imagem por fluorescência com luz UV	66
3.3	Pontos analisados	68
3.4	Sistema portátil de EDXRF	70
3.4.1	<u>Detector</u>	71

3.4.2	<u> Tubo de Raios X</u>	71
3.4.3	<u> Condições experimentais</u>	72
3.5	Sistema de micro Fluorescência de Raios X	73
3.6	Sistema de macro Fluorescência de Raios X (MA-XRF)	75
3.7	Sistema de espectroscopia Raman	77
3.8	Microscópios ópticos	78
3.9	MEV-EDS	78
4	APRESENTAÇÃO DE RESULTADOS E DISCUSSÕES	80
4.1	Pigmentos amarelos	80
4.1.1	<u> Análise preliminar por observação visual</u>	81
4.1.2	<u> Imageamento</u>	84
4.1.2.1	Amarelo da caixa	84
4.1.2.2	Amarelo da serpe	85
4.1.2.3	Amarelo da faixa com pintura sobre fundo escuro	86
4.1.3	<u> MA-XRF</u>	87
4.1.4	<u> EDXRF</u>	89
4.1.4.1	EDXRF da Caixa	90
4.1.4.2	EDXRF da faixa com pintura	93
4.1.4.3	EDXRF do amarelo da serpe	94
4.2	Pigmento preto	96
4.2.2	<u> Imageamento</u>	97
4.2.3	<u> EDXRF</u>	99
4.2.4	<u> MEV-EDS</u>	102
4.2.5	<u> Espectroscopia Raman</u>	104
4.3	Douramento	107
4.3.1	<u> Análise preliminar por observação visual</u>	107
4.3.2	<u> Imageamento</u>	109
4.3.3	<u> MA-XRF</u>	110
4.3.4	<u> EDXRF</u>	112
4.4	Pigmentos verdes	119

4.4.1	<u>Análise preliminar por observação visual</u>	119
4.4.2	<u>Imageamento</u>	120
4.4.3	<u>EDXRF</u>	121
4.4.3.1	Análises de XRF do pigmento verde do manto imperial e plano de fundo do globo armilar	122
4.4.3.2	EDXRF do corpo da serpe	126
4.4.3.3	EDXRF dos elementos fitomórficos	128
4.5	Vermelho e Marrom	130
4.5.1	<u>Análise preliminar por observação visual</u>	130
4.5.2	<u>Imageamento</u>	131
4.5.2.1	Serpe coroada	131
4.5.2.2	Cruz vermelha do pavilhão nacional	132
4.5.3	<u>EDXRF</u>	132
4.5.3.1	Pigmento vermelho	133
4.5.3.2	Pigmento marrom avermelhado	135
4.5.3.3	Pigmento marrom	137
4.6	Pigmento Azul	138
4.6.1	<u>Análise preliminar por observação visual</u>	138
4.6.2	<u>Imageamento</u>	139
4.6.3	<u>EDXRF</u>	139
4.7	Pigmento Branco	143
4.7.1	<u>Análise por observação visual</u>	143
4.7.2	<u>Imageamento</u>	144
4.7.3	<u>EDXRF</u>	145
	CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS FUTURAS	152
	REFERÊNCIAS	154
	APÊNDICE – Tabelas das contagens totais dos elementos-chave detectados nos pigmentos analisados da berlinda de D. Pedro II	165

INTRODUÇÃO

A Ciência do Patrimônio é um campo formal de estudo desenvolvido por profissionais de diversas áreas, como restauradores, conservadores, arqueólogos, físicos, químicos, biólogos, entre outras especialidades, que empregam técnicas e abordagens científicas para coletar, analisar, sintetizar e interpretar dados relacionados ao registro material inorgânico e orgânico da história humana (WELLS, 2014).

Para Martini, Milazzo e Piacentini (2004), trata-se do ramo científico no qual o papel das ciências exatas em relação ao Patrimônio Cultural fornece a contribuição fundamental para a resolução dos problemas associados à conservação e restauro, bem como ao próprio estudo do material cultural.

Esta colaboração de diferentes campos do saber na análise de objetos desempenha um papel importante e único: o de prover uma base científica para o desenvolvimento da história da arte, da arqueologia, biblioteconomia, geologia, engenharia de materiais, museologia, entre outros, pois a abordagem de soluções e critérios passíveis de uma restauração adequada, bem como a escolha das melhores condições de conservação devem ser estabelecidos com base em dados científicos (IKEOKA, 2012; KAJIYA, 2014).

A pesquisa científica e o desenvolvimento tecnológico na área da Ciência do Patrimônio podem ocorrer em ambientes de campo, laboratórios, museus, e incluem uma ampla gama de tópicos, como datação, proveniência, técnica de manufatura, além de outros. Estas investigações envolvem abordagens instrumentais, não instrumentais e pesquisa de materiais-alvo (por exemplo, propriedades de substâncias e seus constituintes) (WELLS, 2014).

Com relação às abordagens instrumentais, é importante que as ferramentas tecnológicas escolhidas para o estudo de objetos de arte e do patrimônio cultural tenham intrinsecamente a característica não destrutiva; de forma a não produzirem quaisquer danos a amostra; preservando-a integralmente, pois, além do caráter único, são peças que possuem um grande valor histórico e cultural.

No entanto, nem sempre a utilização de uma única técnica não destrutiva é suficiente para caracterizar um artefato histórico. Sendo assim, devem-se usar técnicas complementares, as quais podem requerer a retirada de pequena quantidade de material. Neste caso, recorre-se a técnicas minimamente invasivas, mas que fornecerão uma maior quantidade de informações acerca do objeto analisado (SANDU, 2011).

Entre as técnicas analíticas mais utilizadas no estudo da caracterização de objetos de arte, arqueológicos e do patrimônio cultural, estão a Fluorescência de Raios X (XRF) (APPOLONI, 2010), Emissão de Raios X Induzida por Partículas Carregadas (PIXE)(HUISMA-KURSULA, 2000), Microscopia Eletrônica de Varredura associada à Espectroscopia de Raios X por Dispersão em Energia (MEV-EDS)(BAYAZIT, 2017), Difração de Raios X (XRD) (VELRAJ, 2015), Espectroscopia Raman (SCHOTSMANS, 2014), Radiografia Digital (CALZA, 2015), Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) (FREITAS, 2014), Microtomografia Computadorizada (MACHADO, 2017) e Técnicas de Imageamento Hiperespectral (COSENTINO, 2014).

As técnicas citadas têm sido amplamente aplicadas em diferentes situações para caracterização de artefatos históricos. No caso específico de uma pintura, o uso de técnicas físicas e químicas é justificado pela importância para a conservação e restauro, por sua possibilidade de diagnosticar a natureza dos materiais utilizados pelo artista, bem como a causa de processos de degradação (MONICO, 2014)

Para Leonardi (2005), na maioria dos casos, uma obra de arte, e em particular uma pintura, guarda em si a história de sua criação, sua evolução e sua conservação. Ler essa história é um problema fundamental de estudiosos que atuam no vasto campo do patrimônio cultural. A história é, em parte, legível na superfície da obra de arte. No entanto, uma grande parte desta história está escondida, encontrando-se abaixo da superfície: nos átomos e moléculas constituintes dos materiais utilizados na produção artística.

Neste sentido, a identificação do pigmento é fundamental para a compreensão da história de um objeto do patrimônio cultural ou arqueológico, fornecendo informações úteis, como o conhecimento técnico de uma cultura, rotas comerciais, solução de problemas relacionados à conservação, restauração, datação e atribuição do artista (LLUVERAS-TENORIO, 2019).

No entanto, caracterizar o pigmento nem sempre é fácil, pois a maioria das tintas são constituídas por pigmentos inorgânicos e orgânicos, puros ou mistos, espalhados nas superfícies por meio de diferentes agentes ligantes. O conhecimento dos diferentes constituintes da tinta, a técnica de mistura dos pigmentos artísticos com o aglutinante utilizado, bem como o procedimento pictóricos, é fundamental para a elaboração de um programa adequado de conservação de obras policromadas (FONTANA, 2014).

Nesta tese, o artefato de valor histórico e cultural analisado é a Berlinda de Aparato do imperador D. Pedro II. Trata-se de uma viatura puxada a cavalo do séc. XIX, pertencente ao acervo do Museu Imperial em Petrópolis, Rio de Janeiro - Brasil.

A berlinda de D. Pedro II é um bem cultural de grande relevância para a cultura do Brasil, pois foi a viatura oficial mais importante de todo o Império Brasileiro (1822 – 1889), fortemente vinculada à imagem do Imperador D. Pedro II e a episódios históricos marcantes do Segundo Reinado (1840 – 1889). A berlinda foi encomendada especialmente para a cerimônia de coroação de D. Pedro II, que aconteceu em 1841. E foi confeccionada em talha dourada, ornatos reluzentes de prata, pinturas contrastantes com as cores nacionais verde e amarelo, oito painéis das Armas Imperiais decorando a caixa da berlinda e jaezes¹ para oito cavalos (ZANATTA, 2013).

Durante o último trabalho de conservação e restauração da berlinda, que aconteceu entre 2011 e 2013, a Dra. Eliane M. Zanatta, coordenadora deste projeto, documentou todas as etapas dos tratamentos executados, bem como uma pesquisa detalhada sobre a história da berlinda. Todas as informações podem ser encontradas no Caderno Técnico produzido por Zanatta (2013) e colaboradores.

O foco deste projeto consiste na caracterização dos pigmentos originais utilizados nas pinturas decorativas da berlinda do monarca D. Pedro II. Ao todo, são oito painéis, sendo quatro do Pavilhão Nacional e outros quatro das Serpes² Coroadas. Além dos painéis das Armas, no flanco superior da berlinda, também constam elementos fitomórficos estilizados e dourados sobre fundo preto e fundo amarelo claro.

Para entender os materiais e as técnicas utilizadas, foram realizados, primeiramente, registros fotográficos com luz visível e ultravioleta em todos os painéis da berlinda. Em seguida, foram realizadas medidas de EDXRF e MA-XRF *in situ*, e sobre amostras cedidas pela equipe de restauração e conservação do Museu Imperial, foram realizadas análises com as técnicas de microXRF, MEV-EDS e Espectroscopia Raman.

A decisão de estudar os pigmentos da berlinda de D. Pedro II deveu-se ao fato de ainda ser desconhecida a paleta de cores utilizada nas pinturas decorativas da berlinda. Com isso, foram aplicadas várias técnicas analíticas não destrutivas com intuito de caracterizar os pigmentos originais da peça.

¹ Conjunto das peças com que se adornam animais de carga, de tração ou de montaria.

² Trata-se da representação de um réptil alado semelhante a um dragão, com a cauda terminada em forma de flecha.

Outro fator motivacional foi a presente lacuna de estudos similares a este na literatura. Apesar de haver um vasto banco de dados no que diz respeito à caracterização de pigmentos em artefatos do patrimônio cultural, com relação aos materiais e técnicas de pintura em carruagens, poucas pesquisas científicas foram feitas.

Com isso, este trabalho busca, além de fornecer informações para auxiliar na preservação da berlinda de D. Pedro II, patrimônio cultural brasileiro, também deseja-se contribuir com outros estudos, permitindo uma comparação entre os achados científicos.

Objetivo:

O objetivo principal deste estudo foi caracterizar os pigmentos que foram originalmente utilizados na confecção das pinturas decorativas da berlinda de aparato de D. Pedro II, visando fornecer dados acerca dos materiais utilizados na arte policromia a fim de que possam auxiliar na preservação de nosso bem cultural.

Objetivos secundários:

- a) Obter um registro fotográfico dos detalhes das pinturas;
- b) Avaliar as áreas de repintura usando luz UV;
- c) Utilizar as técnicas de XRF, microXRF, MA-XRF, MEV-EDS, Espectroscopia Raman para a caracterização dos pigmentos;
- d) Fornecer informações importantes à equipe de Conservação e Restauração do Museu Imperial com relação aos materiais utilizados na berlinda de D. Pedro II;
- e) Fornecer informações acerca de pinturas em carruagens à comunidade científica.

O desenvolvimento deste trabalho foi dividido em capítulos com os seguintes tópicos:

- a) Capítulo 1: Revisão da Literatura sobre o tema de estudo;
- b) Capítulo 2: Fundamentos teóricos acerca das técnicas analíticas utilizadas;
- c) Capítulo 3: Materiais utilizados e a metodologia desenvolvida do trabalho;
- d) Capítulo 4: Apresentação dos resultados obtidos, análise e discussão dos mesmos;
- e) Conclusões, sugestões e considerações finais;
- f) Apêndice: Valores expressos em contagens totais dos elementos detectados por XRF.

1 REVISÃO DE LITERATURA

Neste capítulo será apresentado uma breve revisão sobre o poder simbólico das carruagens imperiais na função de consolidar e fortalecer ainda mais a figura do imperador e do regime monárquico; em seguida, uma seleção de trabalhos desenvolvidos nos últimos anos em objetos do Patrimônio Cultural, onde diferentes técnicas e métodos das ciências exatas são aplicados.

1.1 Carruagens imperiais como símbolo de poder

As carruagens imperiais, além de viaturas luxuosas de transporte, eram um símbolo importante de poder, um instrumento de autoridade e soberania usada como ponto de honra e, na maioria das vezes, fortemente vinculada à imagem do monarca³.

Atualmente, museus espalhados pelos mais diversos países expõem ao público coleções dessas viaturas culturais, tanto as usadas por monarcas, quanto as que eram usadas por outros nobres, inclusive uns sem titularidade. São eles: o Museu Nacional dos Coches, em Portugal, A Coleção de Carruagens em Versalhes, na França, Marstallmuseum, em Munique, Alemanha, o Museu Histórico Nacional, do Rio de Janeiro, Brasil, entre outros, onde cada carruagem conta um pedaço da história da humanidade.

Döberl (2013) descreve o poder simbólico⁴ que os veículos utilizados por autoridades políticas desempenham sobre o imaginário popular. Em uma situação em que o povo raramente punha os olhos em seus líderes, e quando o faziam, estes geralmente andavam pelas ruas de suas capitais principescas em carruagens. Ainda segundo o autor, a consequência disso foi que as carruagens se tornaram intimamente vinculadas à figura destes líderes. Ao ponto que, quando um imperador⁵ recém-nomeado fazia sua entrada, uma carruagem vazia poderia representar a pessoa de um monarca ausente.

Wackernagel, Wackernagel e Hopkinson (1995) no artigo sobre a importância das carruagens na afirmação, manutenção e exibição do poder do Príncipe de Gales, apresentam alguns dos líderes do comércio de carrocerias em Londres, nas

³ Define-se “monarca” como a pessoa que tem o poder máximo ou que governa, de forma hereditária e geralmente vitalícia, uma nação ou um estado monárquico (PRIBERAM, 2022).

⁴ Pode ser entendido como o poder invisível acatado tanto pelas classes dominante e dominada, que legitimam a dominação e a ordem social (COSTA, 2017).

⁵ Soberano de um império.

décadas de 1780 e 1790, e consideram, em particular, o *State Coach*, projetado para o Príncipe de Gales em 1780-81 e as principais alterações feitas nele durante 1790-91.

O interessante deste estudo é que por mais caro que fosse e por mais que levasse o Príncipe a endividar-se por conta disso, os belos cavalos, as carruagens, e as luxuosas habitações para eles eram considerados essenciais para a manutenção do devido respeito pela Monarquia.

Delalex (2016), sobre a coleção de carruagens de gala em Versalhes, relata que as carruagens foram concebidas para impressionar, e são verdadeiras obras de arte. Ostensivamente luxuosas e adornadas. Além da qualidade artística, o esplendor do cortejo também impressionava.

Delalex (2016) conta que a Carruagem do Rei, destinada a exibir o soberano, era acompanhada por uma comitiva com cerca de 40 carruagens, de tamanho impressionante, cobertas de ouro e exibindo a beleza de centenas de cavalos emplumados, e deslocavam-se a passo de caminhada (cerca de 3 km/h) no meio de multidões jubilosas.

Vassallo e Silva (2015), diretor-geral do Museu Nacional dos Coches em Lisboa, Portugal, afirma que os coches e as outras viaturas de aparato conquistaram facilmente a sua valorização do ponto de vista patrimonial porque estas peças fundem perfeitamente a tecnologia com a estética: o engenho dos sistemas de suspensão com o engenho dos mestres entalhadores, mestres vidreiros, correeiros, pintores, douradores, ourives e da arte da marroquinaria.

Além disso, essas viaturas utilizadas nas Cortes Europeias são testemunhas de casamentos, coroações, embaixadas e outras cerimônias de Estado, e, portanto, de valor inestimável no que diz respeito a questões históricas, culturais, estéticas e de evolução da materialidade.

Portanto, pode-se afirmar que as carruagens desempenharam um papel que não pode ser subestimado em termos de formação da imagem de um imperador. E nesse contexto de viaturas oficiais revestidas de uma carga simbólica incontestável, vale ressaltar que, para o estudo específico desta tese, a terminologia técnica correta para a viatura de aparato utilizada por D. Pedro II, durante o Segundo Reinado, é BERLINDA.

Frequentemente os termos carruagem, coche e berlinda são utilizados como sinônimos, quando, na verdade, estas viaturas possuem características que as diferenciam uma das outras.

Isto pode ser atribuído, em partes, ao fato do termo “carruagem” possuir uma definição mais genérica, como: “viaturas de caixas fechadas, quatro rodas, puxadas por

cavalos e cujo uso associa-se às noções de conforto e nobreza”, conforme descrito por Zanatta (2013, pág. 22), englobando, assim, boa parte dos diferentes tipos de veículos de tração animal, usados para passeios ou viagens.

Stratton (1878) descreve o que seria talvez a primeira aparição de um coche (cabine fechada sobre rodas, puxada por tração animal, conduzida por um cocheiro) utilizado como meio de transporte para as classes mais abastadas: Foi em 1474, séc XV, quando o imperador romano Frederico III teria se deslocado em uma viatura fechada que o protegeu efetivamente da chuva.

Desde então, as viaturas foram ganharam notoriedade, de forma progressiva, especialmente entre a aristocracia⁶ e as classes mais abastadas. Com o passar dos anos, a tecnologia possibilitou a modernização dos utilitários, e no séc. XVII, as carruagens já eram verdadeiros carros de luxo, mais rápidos, confortáveis e variados.

De acordo com Straus (1912), a primeira berlinda foi fabricada em 1660, no século XVII, e recebeu este nome por analogia ao local onde foi fabricada, em Berlim, Prússia⁷ (atual Alemanha), assim como a viatura Landau, fabricada na cidade de Landau, Alemanha, no século XVIII.

A característica mais marcante de uma berlinda está associada a invenção de um sistema de suspensão bastante complexo, e até mesmo revolucionário, que neutralizava os balanços provocados pela movimentação das rodas. Este sistema de amortecimento foi inicialmente implementado com um conjunto de quatro molas de ferro em C.

Mais tarde, no séc. XIX, foi aperfeiçoado com a adição de mais quatro molas elípticas, montadas sobre o eixo das rodas, tornando assim, o deslocamento mais agradável, sem os efeitos dos solavancos (ZANATTA, 2013).

Lopes, Bobone, Bártolo (2015), do Museu Nacional dos Coches, em Lisboa, Portugal, apresentam as diferentes características das viaturas coche, berlinda e carruagem. Na tabela 1 é possível verificar a classificação técnica destes veículos, como o país de origem de cada utilitário, período de fabricação e de utilização, bem como suas principais características.

⁶ Forma de governo em que uma minoria nobre ou de classes privilegiadas detém o poder, geralmente por herança (INFOPEDIA, 2022).

⁷ O Reino da Prússia foi um reino alemão de 1701 a 1918. Somente em 1871, o ministro-presidente prussiano liderou a unificação dos estados de origem germânica para criar o novo país, o império Alemão.


Tabela 1: **Definição dos termos coche, berlinda e carruagem**

Veículo	Características
<p data-bbox="384 353 485 387">COCHE</p> 	<p data-bbox="655 342 930 376">País de origem: Hungria</p> <p data-bbox="655 389 986 423">Período: Séculos XV - XVIII.</p> <p data-bbox="655 436 1394 741">Principais características: A caixa é suspensa, através de correntes ou correias de couro. Em meados do século XVII, introduz-se a ligação do eixo do rodado à viga através de dois arcos de ferro em forma de pescoço de cisne, as molas de suspensão e o jogo dianteiro apresentam, sob o banco do cocheiro, a denominada quinta roda, mecanismo formado por duas peças circulares sobrepostas que facilita a capacidade de manobra do coche.</p>
<p data-bbox="363 880 505 913">BERLINDA</p> 	<p data-bbox="655 853 954 887">País de origem: Alemanha</p> <p data-bbox="655 900 906 934">Período: Século XVII.</p> <p data-bbox="655 947 1394 1205">Principais características: A caixa é suspensa por duas fortes correias de couro esticadas longitudinalmente entre os rodados através de um cric, mecanismo enrolador, com travão de cremalheira instalado no jogo traseiro. Este tipo de viatura é mais rápido e seguro do que o coche. Em Portugal, foi utilizada pela Casa Real no início do Séc. XVIII.</p>
<p data-bbox="344 1339 525 1373">CARRUAGEM</p> 	<p data-bbox="655 1328 948 1361">País de origem: Inglaterra</p> <p data-bbox="655 1375 911 1408">Período: Século XVIII</p> <p data-bbox="655 1422 1394 1637">Principais características: Na carruagem, a segurança da condução é facilitada pela elevação do banco do cocheiro e a introdução de lanternas para maior visibilidade e o conforto melhora com a nova suspensão da caixa por correias curtas e molas de aço em forma de C.</p>

Fonte: LOPES; BOBONE; BÁRTOLO, 2015, p. 100, 102-103.

Com relação à berlinda de aparato de D. Pedro II, objeto de estudo desta tese, Zanatta (2013) descreve em seu caderno técnico as principais características da viatura oficial, de uso exclusivo, do imperador D. Pedro II, como pode ser visto na tabela 2.

Tabela 2: **Principais características da berlinda de aparato de D. Pedro II**

Veículo	Características
<p data-bbox="320 394 671 421" style="text-align: center;">BERLINDA DE D. PEDRO II</p> 	<p data-bbox="775 349 1062 383">País de origem: Inglaterra</p> <p data-bbox="775 398 1007 432">Período: Século XIX</p> <p data-bbox="775 445 1391 887">Principais características: Carruagem fechada, quatro rodas, portinholas simétricas nas laterais, postigos envidraçados e bancos internos com assentos paralelos, vis-à-vis, para quatro pessoas. Na dianteira, boleia alta para cocheiro e o trintanário, ajudante que abre as portinholas; para-lama e roda da direção para permitir a curva das rodas dianteiras e timão para 4, 6 ou 8 cavalos. O sistema de suspensão é constituído por flecha simples e oito molas, quatro superiores em C e as demais inferiores, de forma elíptica.</p>

Fonte: ZANATTA, 2013, p. 22.

Com isso, todas as definições levaram a identificar a viatura de aparato encomendada para a cerimônia de coroação de D. Pedro II, pertencente ao acervo do Museu Imperial, como um legítimo exemplar de berlinda de aparato fabricada especialmente para realeza europeia (ZANATTA, 2013).

1.2 Aplicação de técnicas analíticas em objetos do Patrimônio Cultural

Nos últimos anos, o crescente aumento da aplicabilidade das análises técnicas-científicas sobre o patrimônio cultural tem possibilitado aos conservadores e restauradores e pesquisadores de áreas afins, um melhor entendimento sobre os objetos de arte no que diz respeito a composição dos materiais empregados, técnicas, proveniência / origem, degradação, bem como possíveis intervenções e/ou falsificações (LLUVERAS-TENORIO *et al.*, 2019).

Uma abordagem combinada com a ampla gama de técnicas, baseadas em imagem e espectroscopia, disponíveis para análise de objetos do patrimônio cultural vem se mostrando satisfatória quanto a proporcionar respostas para diversos problemas na preservação dos acervos – seja qual for a natureza deste objeto (papel, metal, madeira, pigmentos, tecidos, etc.) – e este trabalho, geralmente desenvolvido em colaboração com

profissionais de diferentes áreas (físicos, químicos, biólogos, museólogos, historiadores, entre outros), mudou o modo de avaliar e observar os acervos

A presente revisão (quadro 1) tem por objetivo apontar os estudos relatados na literatura sobre a caracterização de objetos do patrimônio cultural e assuntos correlatos, nos quais análises químicas foram realizadas com o intuito de entender não apenas a composição e estrutura física das camadas pictóricas, mas também a origem, datação, técnica artística, degradação, entre outros.

Dentre as muitas técnicas existentes, nos trabalhos selecionados foram utilizadas: Fluorescência por Ultravioleta (UV), Microscopia Óptica (OM), Imageamento Hiperespectral (HSI), Reflectografia de Infravermelho (IR), Espectroscopia de Refletância de Fibra Óptica (FORS), Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR), Espectroscopia Raman (Raman), Fluorescência de Raios X (XRF), Macro Fluorescência de Raios X (MA-XRF), Difração de Raios X (DRX), Microtomografia Computadorizada (Micro-CT), Microscopia Eletrônica de Varredura associada à Espectroscopia de Raios X por Dispersão em Energia (MEV-EDS), Técnicas de Espectrometria de Massa Proteômica (MALDI-TOF-MS, LC-MS/MS, LC-DAD-MS) e Cromatografia Líquida De Alta Eficiência (HPLC).

Quadro 1: Dados publicados sobre o uso de técnicas analíticas em obras de arte contendo camadas de policromia dos últimos anos (continua).

Objeto investigado, período, proveniência	Característica avaliada	Técnicas analíticas utilizadas	Resultados obtidos	Referência
Retábulos policromados e dourados dos sécs. XVII e XVIII. Portugal.	Estudo comparativo entre materiais e técnicas	OM, Raman, XRD, XRF, micro-CT, MEV-EDS, MALDI-TOF-MS e LC-MS /MS	O estudo revelou congruência entre a qualidade artística publicada nas condições do contrato do retábulo-mor (de ter sido feito por artistas da Escola de Valladolid) e as técnicas e materiais de decoração dos retábulos. Também foi feito o registo das diferentes formas de degradação e deterioração das pinturas.	Sandu <i>et al.</i> , 2013
Conjunto de pinturas da arte colonial argentina dos sécs. XVIII e XIX	Proveniência; Materiais da camada pictórica	μ -Raman, MEV-EDS, HPLC	Os resultados sugeriram que as pinturas do séc. XVIII são de origem espanhola e as pinturas do séc. XIX de origem argentina.	Marte <i>et al.</i> , 2014
Dois retratos-miniaturas em suporte de cobre do séc. XVII, Coleção do Museu de Évora, Portugal	Douramento; Materiais da camada pictórica	Esteromicroscopia, μ -Raman, MEV-EDS, XRF, μ -FTIR, LC-DAD-MS	Utilização de folhas de ouro e ouro em pó; Pigmentos compatíveis com os mencionados nos tratados de pintura da época.	Veiga <i>et al.</i> , 2015
Pigmentos de pinturas murais romanas de Sevilha, Espanha, datadas dos sécs. I e II d.C.	Caracterização de pigmentos	UV-Vis, Colorimetria, FORS, XRF, XRD, FTIR	Para o pigmento verde, a associação do FORS, FTIR e colorimetria possibilitaram a distinção entre glauconita e celadonita. A associação de FORS, XRF e XRD permitiram a caracterização dos pigmentos e das misturas de pigmentos utilizadas na pintura mural.	Garofano, <i>et al.</i> , 2016

Fonte: A autora, 2022.

Quadro 1: Dados publicados sobre o uso de técnicas analíticas em obras de arte contendo camadas de policromia dos últimos anos (continuação).

Objeto investigado, período, proveniência	Característica avaliada	Técnicas analíticas utilizadas	Resultados obtidos	Referência
Aquarela do ilustrador botânico do século XVIII, Ferdinand Bauer	Pigmentos em papel	Raman, XRF, HSI, FORS	Desenvolveram um método de análise <i>in-situ</i> para artefatos de natureza delicada como aquarela em papel. Os autores projetaram um espectrômetro Raman, associado às técnicas FORS e XRF portáteis para analisar pigmentos de trabalhos em papel. Os dados obtidos combinados à imagem hiperespectral retornaram com bons resultados.	Mulholland <i>et al.</i> , 2017
Pintura <i>Virgin with the Child</i> , pintado por Antonello de Saliba em 1497	Materiais da camada pictórica	MA-XRF	As análises realizadas <i>in situ</i> permitiram a caracterização dos pigmentos da pintura e a elucidar a técnica e a paleta utilizada pelo artista. A presença de restaurações também foi evidenciada e correlacionada a diferentes intervenções ocorridas ao longo do tempo.	Santos <i>et al.</i> , 2018
Pintura <i>Ecce Homo</i> do séc. XVII, pertencente ao Museu de Arte Cristã de Velha Goa (Índia).	Proveniência; Materiais da camada pictórica	μ -Raman, OM, MEV-EDS, XRF, FTIR, IR	Os resultados permitiram a identificação dos materiais, técnica e origem das pinturas em estudo, consideradas como uma característica goesa pela história da arte, trazendo também novos dados para a tomada de decisão de conservação da pintura.	Antunes <i>et al.</i> , 2019

Fonte: A autora, 2022.

Quadro 1: Dados publicados sobre o uso de técnicas analíticas em obras de arte contendo camadas de policromia dos últimos anos (conclusão).

Objeto investigado, período, proveniência	Característica avaliada	Técnicas analíticas utilizadas	Resultados obtidos	Referência
Pinturas murais góticas tardias preservadas no interior da capela de Santo Estêvão em Montani (Val Venosta, Bozen, Itália),	Causa de escurecimento das pinturas	μ -Raman, XRF, XRD	Foi possível elucidar a paleta cromática utilizada pelos artistas que inclui pigmentos caros, como lápis-lazúli e cinnabar, indicando o alto poder aquisitivo do cliente. Espectros Raman mostraram a presença <i>plattnerite</i> (β -PbO ₂) e <i>scrutinyte</i> (α -PbO ₂), como produtos de degradação de pigmentos à base de chumbo.	Costantini <i>et al.</i> , 2020
Quadros, cerâmicas, Madeira policromadas, Pintura em carruagem	Caracterização de pigmentos	MA-XRF	Neste trabalho foi desenvolvido um equipamento de MA-XRF, portátil, automatizado, de baixo custo e que utiliza aprendizado de máquina para identificar as cores e permitir que o pesquisador faça a medida de XRF em posições específicas de forma automatizada.	Gama- Filho, 2020
Pintura devocional do séc. XVIII, Itália	Técnica de manufatura; datação; materiais da camada pictórica	HSI, XRF, OM	O modus operandi do autor da pintura é compatível com os pintores da escola Napolitana de Pintura; Compatibilidade dos materiais analisados com as hipóteses datadas da segunda metade do século XVIII	Privitera <i>et al.</i> , 2021
100 amostras com tonalidade verde, preparadas a partir de pigmentos verdes, ou de uma mistura de pigmentos que resultam em verde.	Caracterizar pigmentos presentes em misturas de forma automatizada	Reflectância visível, XRF, FTIR	Os modelos foram desenvolvidos para classificar o óxido de cromo, amarelo cromo, azul cerúleo e amarelo Ocre. Os modelos desenvolvidos com os dados das três técnicas possibilitaram classificar os pigmentos de interesse nas amostras com até 100% de eficácia.	Baddini, <i>et al.</i> , 2022

Fonte: A autora, 2022.

Em pesquisa na base de dados das plataformas Google Scholar (2022), Banco de teses da Capes (2022) e Portal Periódicos da Capes (2022) com as palavras chave *coach* (coche), *carriage* (carruagem), *horse-drawn vehicles* (veículos puxados por cavalos), *painting* (pintura), *non-invasive techniques* (técnicas não invasivas) ficou claro que, apesar do vasto corpus literário acerca da aplicação de multitécnicas em objetos de arte e do patrimônio cultural, poucas pesquisas científicas em pinturas de carruagens foram realizadas, o que dificulta o estudo comparativo entre os achados científicos.

No entanto, foi localizado o trabalho de Hinckley (2017), que em seu projeto de mestrado, estudou uma pintura a óleo no painel superior traseiro do Coche do Infante D. António, séc. XVIII, pertencente ao acervo do Museu dos Coches de Lisboa.

A pintura é uma representação simbólica da Monarquia Portuguesa. Embora o coche possua um total de 11 painéis decorativos, o trabalho concentrou-se no painel superior do dorso, pois estava significativamente comprometido. Análises do painel foram realizadas com EDXRF, FTIR, Raman e MEV-EDS.

Os pigmentos identificados nas camadas pictóricas da pintura foram: Branco de Chumbo, Vermilion, Ocre (Hematita e Goetita), Terra Verde e Amarelo de Nápoles, bem como sulfato e carbonato de cálcio associados às cargas utilizadas. Após as análises, foi realizado o tratamento estético sobre a pintura.

Os demais trabalhos sobre carruagens pesquisados concentram-se, majoritariamente, na abordagem histórica da peça.

Com isso, a presente tese busca contribuir para a investigação nesta área realizando a caracterização dos pigmentos utilizados nos painéis decorativos da berlinda de Aparato de D. Pedro II através de técnicas espectroscópicas não destrutivas.

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

Por ser um trabalho interdisciplinar, esta fundamentação abrange áreas correlatas com intuito de enriquecer e facilitar a leitura. Assim, este capítulo expõe, num primeiro momento, algumas definições de termos do campo museal que são abordados nesta tese. Em seguida, é apresentado o Museu Imperial em Petrópolis, local onde foram realizadas as aquisições de medidas, bem como a contextualização histórica da berlinda de aparato do imperador D. Pedro II.

Inserir-se também neste capítulo a revisão dos tratados de Arlot (1871) e Burgees (1881), importantes pintores de carruagens do século XIX, que foram levados em conta para responder a questionamentos ligados ao objetivo desta tese. Por fim, são apresentados os princípios físicos envolvidos em cada uma das técnicas analíticas não destrutivas utilizadas no estudo dos pigmentos da berlinda de aparato de D. Pedro II.

2.1 Definições conceituais de termos do campo museal

A organização internacional que representa os museus e seus profissionais em escala mundial denomina-se ICOM - Conselho Internacional de Museus, criado em 1946, que tem por objetivo desenvolver padrões internacionais e melhorar a qualidade da reflexão e dos serviços que o mundo museal oferece à sociedade. O ICOM é uma organização não-governamental, de grande importância, com mais de 40 mil membros, provenientes de 141 países, representando diferentes culturas e sensibilidades.

Em escala nacional, o órgão responsável pela Política Nacional de Museus (PNM), gestão, normatização e regulação do setor, difusão e acesso, fomento, entre outras atribuições, é o Instituto Brasileiro de Museus – IBRAM, criado em 2009, com a assinatura da Lei nº 11.906/2009 (BRASIL, 2009). O Instituto é uma autarquia federal vinculada ao Ministério da Cultura e atua como o principal interlocutor na busca por melhorias dos serviços do setor museológico brasileiro.

O Comitê Brasileiro do ICOM (ICOM Brasil), fundado em 1948, em parceria com o ICOM Portugal, criado em 1975, traduziram algumas das importantes edições do ICOM e de seus comitês internacionais para português. Com apoio da Secretaria da Cultura do Estado de São Paulo, publicou em 2013, Conceitos-chave do campo museal, sob coordenação de André Desvallées, que tem por objetivo oferecer ao público lusófono, um registro de termos museológicos que constitua um material de referência para

profissionais e estudiosos da área (COMITÊ BRASILEIRO DO ICOM, 2013).

Para o ICOM, museologia pode ser entendido como “...uma disciplina científica e acadêmica destinada ao desenvolvimento dos museus e da profissão museológica, por meio da investigação, do estudo e da difusão das principais correntes museológicas” (COMITÊ BRASILEIRO DO ICOM, 2013, p. 14).

Para esta tese, foram selecionadas algumas definições, obtidas a partir do entendimento do ICOM, de profissionais renomados na área de Conservação e Restauro e também definições determinadas na Constituição Federal Brasileira, de termos como: museu, patrimônio e preservação (ações de conservação e restauração), com o intuito de possibilitar ao leitor, de uma forma sucinta, compreender os diferentes conceitos a que cada termo se refere.

2.1.1. Museu

Em 2009, com a criação do Instituto Brasileiro de Museus (IBRAM) e a aprovação do Estatuto Brasileiro de Museus (Lei nº 11.904/2009), que consolida uma legislação própria para a área, o Estatuto contribui para uma definição do conceito de museus, que define o termo como:

Consideram-se museus, para os efeitos desta lei, as instituições sem fins lucrativos que conservam, investigam, comunicam, interpretam e expõem, para fins de preservação, estudo, pesquisa, educação, contemplação e turismo, conjuntos e coleções de valor histórico, artístico, científico, técnico ou de qualquer outra natureza cultural, abertas ao público, a serviço da sociedade e de seu desenvolvimento. (BRASIL, 2009).

Em agosto de 2022, na 26ª Conferência Geral do ICOM, realizada em Praga, capital da República Checa, foi aprovada uma nova definição para museu. Antes, em 2007, a definição profissional de museu definida pelo ICOM, traduzido para a língua portuguesa em 2013, publicada em o Conceitos-chave de Museologia, considerava museu como:

[...] uma instituição permanente, sem fins lucrativos, a serviço da sociedade e do seu desenvolvimento, aberta ao público, que adquire, conserva, estuda, expõe e transmite o patrimônio material e imaterial da humanidade e do seu

meio, com fins de estudo, educação e deleite (COMITÊ BRASILEIRO DO ICOM, 2013, p. 64).

Esta definição foi expandida em 2022 e passou a incluir temas como sustentabilidade, diversidade, comunidade e inclusão. Na tradução preliminar para o português, a nova definição pode ser entendida da seguinte forma:

Um museu é uma instituição permanente, sem fins lucrativos, ao serviço da sociedade, que pesquisa, coleciona, conserva, interpreta e expõe o patrimônio material e imaterial. Os museus, abertos ao público, acessíveis e inclusivos, fomentam a diversidade e a sustentabilidade. Os museus funcionam e comunicam ética, profissionalmente e, com a participação das comunidades, proporcionam experiências diversas para educação, fruição, reflexão e partilha de conhecimento (COMITÊ BRASILEIRO DO ICOM, 2022).

Assim, a nova definição estabelecida em 2022 trouxe mudanças positivas com relação à de 2007, tornando-se mais ampla ao incorporar termos e conceitos relacionados a desafios contemporâneos.

2.1.2 Patrimônio Cultural

A Constituição Federal de 1988, em seu Artigo 216, enuncia Patrimônio Cultural Brasileiro como sendo “bens de natureza material⁸ e imaterial⁹, tomados individualmente ou em conjunto, portadores de referência à identidade, à ação, à memória dos diferentes grupos formadores da sociedade brasileira” (BRASIL, 2000).

Nessa definição promovida pela Constituição de 1988, estão as formas de expressão; os modos de criar, fazer e viver; as criações científicas, artísticas e tecnológicas; as obras, objetos, documentos, edificações e demais espaços destinados às manifestações artístico-culturais; os conjuntos urbanos e sítios de valor histórico, paisagístico, artístico, arqueológico, paleontológico, ecológico e científico.

⁸ “Os bens tombados de natureza **material** podem ser **imóveis** como as cidades históricas, sítios arqueológicos e paisagísticos e bens individuais; ou **móveis**, como coleções arqueológicas, acervos museológicos, documentais, bibliográficos, arquivísticos, videográficos, fotográficos e cinematográficos” (INSTITUTO DO PATRIMÔNIO HISTÓRICO E ARTÍSTICO NACIONAL, 2014a).

⁹ “Os bens culturais de natureza **imaterial** dizem respeito àquelas práticas e domínios da vida social que se manifestam em saberes, ofícios e modos de fazer; celebrações; formas de expressão cênicas, plásticas, musicais ou lúdicas; e nos lugares (como mercados, feiras e santuários que abrigam práticas culturais coletivas)” (INSTITUTO DO PATRIMÔNIO HISTÓRICO E ARTÍSTICO NACIONAL, 2014b).

Para Rizzo (2015), docente do curso de graduação em Conservação e Restauro da UFRJ, patrimônio cultural pode ser entendido como “o conjunto de todas as manifestações de expressões tangíveis e intangíveis do ser humano” (RIZZO, 2015, p. 47).

Com relação às manifestações tangíveis, que significa a matéria intencionalmente trabalhada pelo homem, têm-se o subconjunto denominado “patrimônio cultural material” (RIZZO; APPOLONI; PARRERIA, 2007; RIZZO, 2015).

Para Zanatta (2011), doutora em Museologia e Patrimônio pela Universidade do Estado do Rio de Janeiro – UNIRIO, patrimônio cultural pode ser definido como “o conjunto de objetos ou bens de valor simbólico, com significado e importância para um grupo de pessoas”.

2.1.3. Preservação dos bens culturais – ações de conservação e restauração

Preservar um patrimônio cultural engloba todas as ações que beneficiam a manutenção do bem cultural. Para Zanatta (2011), conservação pode ser entendido como “um conjunto de técnicas e procedimentos, destinados a proteger um objeto contra diversos fatores de diferentes naturezas [...] que possam agir sobre ele, sozinhos ou conjuntamente, ameaçando e até destruindo a sua integridade”.

As ações de conservação têm por objetivo preservar o bem do desgaste natural, aquele que faz parte do objeto, e dos fatores externos de degradação, como umidade, luz, temperatura, fatores biológicos (fungos, pragas, insetos, etc), intervenções ou manipulações incorretas, entre outros, de modo a prolongar sua durabilidade.

Na 15ª conferência trienal realizada em Nova Delhi em setembro de 2008, o ICOM-CC¹⁰ adotou uma resolução sobre a terminologia para a conservação do patrimônio cultural que segue vigente até os dias atuais. O ICOM-CC adotou os seguintes termos: conservação preventiva, conservação curativa e restauração com intuito de facilitar a comunicação entre seus membros e de outros profissionais que atuam na área de conservação. Assim, no âmbito da conservação do patrimônio cultural móvel tem-se:

¹⁰ Conselho Internacional de Museus - Comitê para Conservação - ICOM-CC é o maior dos comitês do ICOM, contando com mais de 2600 associados em todo o mundo (ICOM COMMITTEE FOR CONSERVATION, 2022).

Conservação preventiva - todas aquelas medidas ou ações que tenham como objetivo ou minimizar futuras deteriorações ou perdas. Elas são realizadas no contexto ou na área circundante ao bem, ou mais frequentemente em um grupo de bens, seja qual for sua época ou condições. Estas medidas e ações são indiretas – não interferem nos materiais e nas estruturas dos bens. Não modificam sua aparência.

Conservação curativa – Todas aquelas ações aplicadas de maneira direta sobre um bem ou um grupo de bens culturais que tenham como objetivo deter os processos danosos presentes ou reforçar a sua estrutura. Estas ações somente se realizam quando os bens se encontram em um estado de fragilidade adiantada ou estão se deteriorando a um ritmo elevado, de tal forma que poderiam perder-se em um tempo relativamente curto. Estas ações às vezes modificam o aspecto dos bens. (ICOM COMMITTEE FOR CONSERVATION, 2008).

Mas quando um objeto se encontra em processo ativo de deterioração, isto é, quando somente as ações de conservação já não são suficientes, faz-se necessário uma intervenção restauradora. Para Zanatta (2017), nesta etapa deve-se realizar um exame minucioso da estrutura e dos materiais constituintes, assim como, do grau de degradação, para uma correta avaliação do estado físico do objeto e da possibilidade de uma intervenção restauradora. E, novamente recorrendo às definições do ICOM-CC, a restauração inclui:

O conjunto de ações diretamente empregadas sobre um bem cultural, singular e em estado estável, tendo como objetivo o de melhorar a apreciação, a compreensão e o uso. Essas intervenções só são colocadas em prática quando o bem tiver **perdido uma parte de sua significação ou função devido a deteriorações ou a alterações passadas**. Elas se baseiam no respeito pelos materiais originais. Comumente tais ações modificam a aparência do bem (ICOM COMMITTEE FOR CONSERVATION, 2008).

Alguns exemplos de restauração incluem o retoque de uma pintura, reconstituição de uma escultura quebrada, a remodelação de uma cesta, a reintegração de perdas em um vaso de vidro, etc.

A preservação e restauração de objetos do patrimônio cultural material é uma atividade interdisciplinar, que engloba profissionais de diferentes áreas científicas, a fim de se obter o máximo de informações para preservá-lo (RIZZO, 2015).

2.2 Museu Imperial

Localizado na Cidade de Petrópolis, no Estado do Rio de Janeiro - Brasil, o Museu Imperial (Figura 1), fundado em 1940, tem por objetivo resguardar a memória da monarquia brasileira. Possui o principal acervo do país relativo ao império brasileiro, em especial o chamado Segundo Reinado, período governado por D. Pedro II¹¹.

O acervo deste museu conta com cerca de 300 mil itens importantes para a história do Brasil, subdividido em três categorias: museológicos, arquivísticos e bibliográficos (MUSEU IMPERIAL, 2018a).

Figura 1: Museu Imperial em Petrópolis



Fonte: MUSEU IMPERIAL, 2018b

O Palácio arquitetônico localizado na cidade de Petrópolis, onde hoje funciona o Museu Imperial, foi idealizado por D. Pedro I (1798-1834), primeiro imperador do Brasil, que em 1822, viajando em direção a Minas Gerais, se encanta com o clima agradável da região serrana e decide adquirir a então Fazenda do Córrego Seco com intuito de construir um palácio de veraneio para passar dias mais tranquilos com a família (HAACK, 2013).

No entanto, devido às dificuldades econômicas e à falta de apoio político, em 1831, D. Pedro I abdica do trono em favor de seu filho Pedro e retorna para Europa. A construção do Palácio foi iniciada em 1843, já sob regência de D. Pedro II, e concluída em 1856 (MUSEU IMPERIAL, 2018a).

¹¹ Dom Pedro II nasceu em 2 de dezembro de 1825, no Rio de Janeiro, Brasil, morreu em 5 de dezembro de 1891, Paris, França. Foi o segundo e último imperador do Império do Brasil, reinante por mais de 48 anos e membro do ramo brasileiro da Casa de Bragança.

A Figura 2 apresenta uma foto de D. Pedro II com a Imperatriz D. Teresa Cristina¹², no jardim do Palácio de Verão em Petrópolis.

Figura 2: Dom Pedro II ao lado de Dona Tereza Cristina em 1889 no jardim do Palácio Imperial de Petrópolis



Fonte: ZANATTA, 2017, p. 154.

Em maio de 1938 foi criado o Instituto Histórico de Petrópolis, no Palácio de Cristal, local onde, na época Imperial, a Princesa Isabel¹³ realizava suas exposições hortícolas. O objetivo deste Instituto era reverenciar a memória dos fundadores da Cidade, com especial destaque para o Imperador D. Pedro II, publicar documentos e estudos históricos relacionados à biografia de D. Pedro II e estimular o estudo da história brasileira (ZANATTA, 2017).

Em 1940, o então Presidente da República, Getúlio Vargas, faz uma visita ao pequeno Museu Histórico e apoia a criação de um museu do Império na Cidade de Petrópolis. O imóvel escolhido foi a antiga residência de verão do Imperador, pois retrata bem a história da vida brasileira no período monárquico. Sendo assim, toda a coleção do pequeno Museu Histórico foi transferida para o Museu Imperial que, atualmente, é a

¹² Dona Teresa Cristina nasceu em 14 de março de 1822, em Nápoles, Itália, morreu em 28 de dezembro de 1889, Porto, Portugal. Os restos mortais do casal imperial foram trazidos ao Brasil em 1922 e conduzidos ao mausoléu na Catedral de Petrópolis.

¹³ Filha do imperador D. Pedro II com a imperatriz D. Teresa Cristina. Nasceu em 29 de julho de 1846 e morreu em 14 de novembro de 1921. Foi Regente do Império em três ocasiões diferentes, numa delas assinou a Lei Áurea, que promoveu a abolição da escravidão.

atração mais visitada na cidade de Petrópolis, registrando um aumento expressivo de visitantes anualmente (MUSEU IMPERIAL, 2018b).

2.2.1 Contextualização histórica da Berlinda de Aparato do Imperador D. Pedro II

Segundo Zanatta (2013), em 1834, com a morte de D. Pedro I, em Portugal, algumas carruagens reais voltam ao Brasil em forma de herança à D. Pedro II e suas irmãs, no entanto, havia o interesse de afirmação de um novo império, e a carruagens herdadas eram antigas e provavelmente insuficientes para cumprir com a função de transmitir uma imagem moderna e atual.

Então, em 1837, a Assembleia Legislativa aprova uma solicitação de verba adicional para a aquisição de uma nova carruagem. Contudo, durante os trabalhos de análise do estado de conservação da berlinda, descobriu-se uma inscrição manuscrita na extremidade do banco dianteiro: *JULY 11 1835* (Figura 3). Este registo deve ter sido feito para datar o término do arcabouço. Essa informação leva a crer que a encomenda da berlinda, na verdade, deve ter sido feita em 1834.

Figura 3: Inscrição manuscrita na extremidade direita do batente do banco dianteiro, após o desmonte da berlinda



Fonte: ZANATTA, 2017, p. 248.

A berlinda de D. Pedro II foi encomendada à firma inglesa Pearce & Countz, fornecedora da casa real inglesa, e chega ao Rio de Janeiro em 1837. Sua estreia aconteceu

neste mesmo ano, no décimo segundo aniversário de D. Pedro II (ZANATTA, 2013). A sua segunda “aparição” foi em 23 de julho de 1840, no cortejo de proclamação da maioria do imperador, no entanto, o cortejo de sagração e coroação do imperador menino foi, segundo Zanatta (2013), o momento de maior destaque da berlinda em toda a sua “carreira” como viatura-mor.

Repleta de símbolos alusivos ao império, a berlinda enaltecia a imagem do imperador e, assim, causava a impressão de deslumbramento sobre o imaginário popular. Com o contraste das cores nacionais verde e amarelo com a talha dourada, diversos ornatos reluzentes de prata por toda extensão da caixa, decorando até mesmo os jaezes dos oito cavalos usados como tração, além das serpes douradas, representando o poder real e imperial da casa de Orléans-Bragança (ZANATTA, 2013).

A berlinda “participou” de todas as principais cerimônias públicas ao longo de todo o segundo reinado, ou seja, cinquenta e dois anos de serviços prestados à monarquia brasileira. Isso fez com que se estabelecesse uma relação muito estreita com o poder imperial, sobretudo com a imagem de D. Pedro II, o que a transformou em um verdadeiro símbolo do Estado Monárquico Brasileiro. (ZANATTA, 2013).

A peça foi incorporada ao acervo do Museu Imperial em 1948 e, de acordo com o levantamento realizado por Zanatta (2013) junto ao Arquivo Administrativo e depoimentos de ex-funcionários do Museu Imperial, foi constatado que a berlinda passou por algumas intervenções ao longo dos anos.

A primeira foi logo após o processo de musealização da peça, em 1948, onde foi realizada limpeza geral e há registro de reintegração cromática realizada pelo Sr. Eugênio Pajeken (figura 4), cujo relatório das atividades não foi localizado.

Em 1975 a berlinda foi submetida ao tratamento de conservação e limpeza, desta vez realizados pelo Sr. Angel Toledano e, mais uma vez, o relatório técnico das atividades não foram localizados. Em 1976 houve uma ação de desinfestação e manutenção permanente do prédio e acervo do Museu Imperial, onde foi utilizado um produto por nome PHOSTOXIN para desinfestação de todo material infestado (ZANATTA, 2013).

Por ser um gás, o Phostoxin necessita de tendas de polietileno construídas no local para criar uma atmosfera favorável à desinfestação. E, segundo Zanatta (2013), o procedimento adotado para a desinfestação, após o período de 24h, danificou principalmente a parte têxtil da berlinda. A figura 5 mostra a berlinda antes da última restauração de 2013. É possível notar um escurecimento geral da peça.

Figura 4: Fotografia do arquivo do Museu Imperial tirada em maio de 1948



Fonte: ZANATTA, 2013, p. 50.

Figura 5: Fotografia da berlinda antes da restauração de 2011 - 2013



Fonte: G1 REGIÃO SERRANA, 2012.

A intervenção mais recente ocorreu no período 2011-2013 e foi realizada pelo Laboratório de Conservação e Restauração do Museu Imperial, sob supervisão de Eliane

Marchesini Zanatta, com o apoio da GE Celma por meio da Lei de Incentivo à Cultura (PRONAC). Neste projeto foi elaborado um caderno técnico com todas as etapas dos tratamentos realizados na berlinda de D. Pedro II, onde é possível atestar a complexidade deste trabalho porque:

A berlinda de D. Pedro II implica uma grande disparidade de materiais e técnicas, bem como graus diferentes de resistência, havendo, inclusive, materiais com certas incompatibilidades em relação às condições ambientais adequadas. Apesar desta diversidade, houve intencionalmente uma preocupação em selecionar os melhores materiais: madeiramento em pinho-de-riga, aço e ferro de excelente tempera, couros adequadamente tratados, etc., sem contar os materiais nobres, como a prata e o ouro [...] (ZANATTA, 2013, p. 80).

Todos os materiais que compõem a berlinda (madeira, couro, metais, metais nobres, parte têxtil, etc.) receberam tratamentos de conservação / restauração adequados (ZANATTA, 2013). A figura 6 mostra a berlinda depois de restaurada.

Figura 6: **Berlinda de Aparato do imperador D. Pedro II**



Fonte: A autora, 2022.

2.2.2 Esquema gráfico da Berlinda de Aparato do Imperador D. Pedro II

Zanatta (2013) documentou todas as diversas etapas do tratamento realizado sobre a berlinda de D. Pedro II. Neste tópico busca-se apresentar algumas informações catalográficas fornecidas no Caderno Técnico elaborado por Zanatta (2013) com intuito de ajudar o leitor a localizar as regiões da berlinda de acordo com a terminologia técnica, bem como as dimensões gerais da peça.

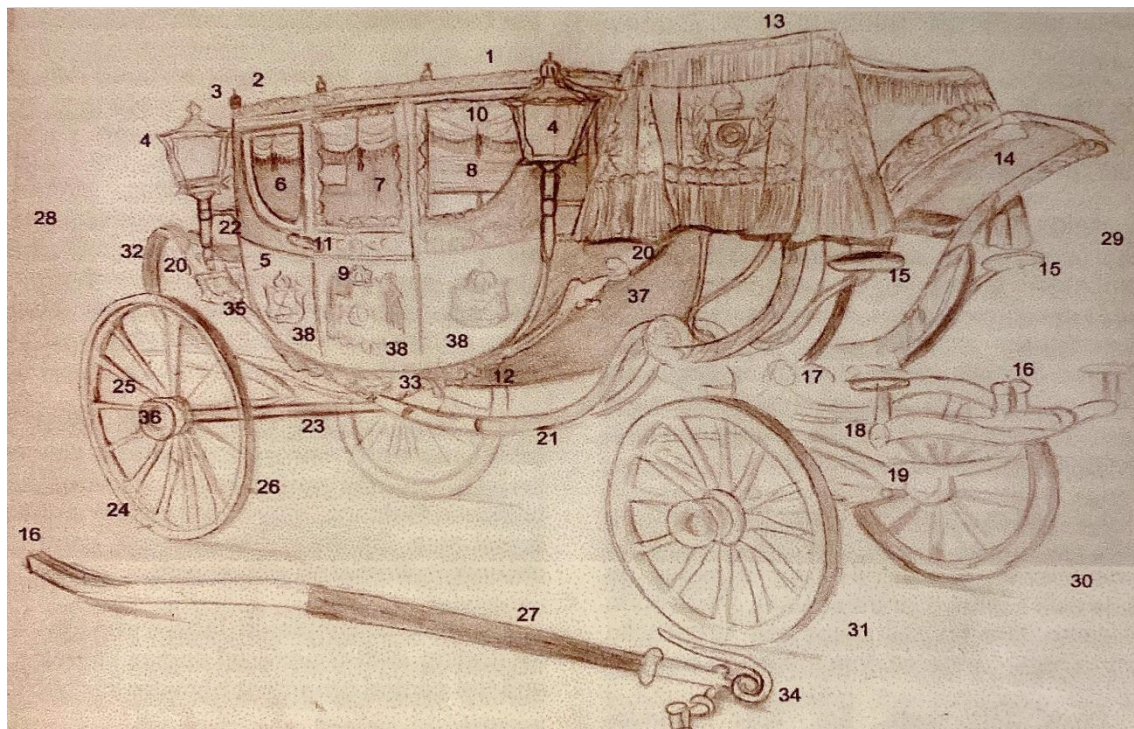
A berlinda possui 5,10 m de comprimento (sem timão), altura da caixa (a partir do chão) de 2,45 m e 1,92 m de largura.

A caixa exterior, onde foram pintados os painéis das Armas Imperiais possui 2,04 m de comprimento, 1,53 m de altura e 1,42 m de largura. A figura 7 apresenta o esquema gráfico da berlinda.

A caixa possui geometria retangular, com os cantos inferiores abaulados. Faixa com pintura de elementos fitomórficos estilizados e dourados estão sob os postigos: o central (da portinhola) foi pintado sobre fundo amarelo claro, idêntico ao da caixa; e os laterais, na curvatura dos postigos, a mesma faixa com pintura aparece sobre fundo escuro.

Nos painéis inferiores, em destaque está o central (da portinhola), com a pintura do Pavilhão Nacional, medindo 45 cm de altura por 55 cm de largura. Nos painéis laterais, pinturas simétricas da Serpe dos Bragança, medindo 40 cm de altura por 32 cm de largura.

Figura 7: Esquema gráfico da berlinda



- | | | |
|-------------------------|---------------------|------------------------------------|
| 1. Tejadilho | 14. Para-lama | 28. Traseira |
| 2. Pináculos | 15. Estribos | 29. Dianteira |
| 3. Varanda | 16. Engate | 30. Esquerda |
| 4. Lanterna | 17. Roda de direção | 31. Direita |
| 5. Caixa | 18. Suspensão | 32. Mola em C |
| 6. Postigo encaixilhado | 19. Mola elíptica | 33. Varal |
| 7. Postiguinho | 20. Correias | 34. Ponteira |
| 8. Estore | 21. Flecha | 35. Fivela |
| 9. Portinhola | 22. Tábua de pisar | 36. Calota |
| 10. Sanefa | 23. Eixo | 37. Guarda |
| 11. Maçaneta | 24. Pina | 38. Painéis com as Armas Imperiais |
| 12. Persevão | 25. Raio | |
| 13. Boleia | 26. Camba | |
| | 27. Timão | |

2.3 Estrutura física da policromia em carruagens

Diferentemente das pinturas que ficam condicionadas em lugares protegidos de umidade, luz excessiva, manipulações, etc (como quadros, painéis, retábulos, iluminuras, entre outros), as pinturas de carruagens destinam-se a um objeto funcional, sujeitos às intempéries climáticas, vibrações e esforços estruturais inerentes ao veículo de tração animal, os quais poderiam comprometer a pintura decorativa da carruagem.

Neste sentido, para que essas pinturas mantenham uma certa durabilidade, as condições impostas exigem que haja um cuidado especial na seleção tanto da materialidade quanto das técnicas empregadas durante a construção, não necessariamente encontrados em outros tipos de pinturas.

Na avaliação do estado de conservação da berlinda, antes da execução dos tratamentos relativos a última restauração, Zanatta (2013) relata:

A qualidade destes materiais [utilizados na berlinda] aliada à maestria da fabricação contribuíram para o razoável estado de conservação em que a peça se encontra, atualmente, mesmo após todas as vicissitudes pelas quais passou. (ZANATTA, 2013, p. 80).

A fim de entender melhor o *modus operandi* das pinturas de carruagens, foram consultados dois tratados sobre pinturas de carruagens, do século XIX, encontrados online em The Internet Archive¹⁴. Os tratados são cópias digitais de livros presentes em bibliotecas espalhadas pelos mais variados países.

O primeiro tratado é um guia para pintores de carruagens, produzido por M. Arlot, pintor de carruagens francês. O manuscrito original foi escrito em francês em 1860. Posteriormente, em 1871, foi traduzido para o inglês por A. A. Fesquet. O segundo tratado foi elaborado por James W. Burgess, publicado em 1881, e é original da Inglaterra¹⁵.

Stols-Witlox (2014) define “camada de preparação” todas as camadas que juntas formam a base sobre a qual a pintura é feita. Tanto Arlot (1871) quanto Burgess (1881) descrevem esta etapa minuciosamente em seus tratados para que nem a exposição à

¹⁴ Biblioteca digital que oferece acesso gratuito ao público em geral.

¹⁵ 1835 é a data de manufatura da viatura de D. Pedro II, enquanto os tratados utilizados como material de referência neste estudo são de 1860 e de 1881. Apesar de não serem contemporâneos a berlinda de D. Pedro II, este material elucidou o conjunto de materiais e técnicas utilizadas em pinturas em carruagens no século XIX.

umidade, nem as mudanças atmosféricas, nem as vibrações às quais o veículo estaria sujeito compromettesse a pintura da carruagem.

Apesar dos autores usarem nomenclaturas diferentes em seus tratados, ambos descreveram esta etapa de preparação respeitando três diferentes estágios. No entanto, nesta tese será adotado um termo geral para cada um dos estágios.

O primeiro estágio consistia no preenchimento dos poros da madeira feito como branco de chumbo e óleo de linhaça. A nomenclatura adotada para este estágio foi o termo *primer*.

Segundo Burgess (1881), essa primeira camada de primer deveria ser aplicada generosamente na parte inferior, superior e interna da marcenaria. O autor usou o termo *slushing*, fazendo referência a textura fluida e consistente desta mistura (em português, seria algo semelhante a lamar, pôr lama sobre o objeto).

A parte interna da caixa também deveria ser bem revestida, pois isso aumentava a proteção para os painéis, bem como a parte interior e exterior do tampo da carruagem a fim de preservar a madeira da umidade. Após esta etapa, o autor recomendava esperar pelo menos 1 semana para secagem completa do material aplicado para, então, realizar o polimento.

Arlot (1871) adicionou terebintina¹⁶ à sua receita de primer e este primeiro estágio contava com duas demãos da mistura. Segundo o pintor francês, duas demãos nesta primeira fase implicariam em melhores resultados no final do processo. E quando este primeiro revestimento estivesse completamente seco, deveria ser lixado cuidadosamente para, então, avançar para o segundo estágio.

No segundo estágio, Burgess (1881) orientava a aplicação de três camadas de branco de chumbo, que consistia numa mistura de branco de chumbo, óleo de linhaça e um agente secante. A segunda camada deveria ter menos óleo de linhaça e na terceira camada nenhum óleo deveria ser adicionado, a não ser o que já estava presente no branco de chumbo. Então aguardava-se mais três dias para secagem.

Para Arlot (1871) seriam necessárias 6 camadas nesta etapa. No entanto, o artista usava uma mistura de branco de chumbo, amarelo Ocre, óleo de linhaça e essência de terebintina, também variando a proporção destes elementos.

¹⁶ A essência de terebintina, segundo Arlot (1871), era o único óleo essencial em uso na pintura de carruagens. O produto também era conhecido como aguarrás vegetal de New York.

Quando as camadas secavam totalmente, elas eram polidas com pedra-pomes. Este polimento acontecia entre uma camada e outra e também ao final. A nomenclatura adotada para este segundo estágio foi “camadas de branco de chumbo”.

Para Arlot (1871), o terceiro estágio da camada de preparação consistia na aplicação de verniz com branco de chumbo (ou branco de zinco) para preencher buracos e amassados. Esta mistura era aplicada em toda a superfície da carruagem e a cada duas camadas, uma camada guia (camada fina de cor vermelha) era adicionada para garantir que o polimento da superfície estava sendo feito adequadamente. À medida que a camada colorida desaparecia no polimento, a superfície estaria devidamente lisa e pronta para receber a pintura.

Para Burgess (1881), 5 camadas eram necessárias nesta etapa. A mistura consistia em branco de chumbo, terebintina, *Japan gold size* e verniz de fricção. Segundo o autor, *Japan gold size* era feito misturando *Asphaltum*, *Litharge* (vermelho de chumbo) com 1L de óleo de linhaça em fogo brando até que se dissolvesse, a espuma parasse de subir e o líquido engrossasse ao esfriar. As proporções dos elementos iam variando de acordo com as camadas.

Burgess (1881) orientava ainda que a primeira demão deveria ser mais fina que as outras, pois a aderência seria mais firme à camada de chumbo sobre a qual era colocada. E, entre as camadas também era utilizado uma camada guia (feita de branco de chumbo e pigmento preto à base de carbono).

A medida que o polimento era feito com o auxílio de uma pedra-pomes e a cor ia desaparecendo, era um indicativo de que a superfície estava devidamente nivelada, pronta para receber a policromia. A nomenclatura adotada para este terceiro estágio foi “camadas de preenchimento”.

Em seus tratados, os autores também mencionaram os pigmentos que utilizavam em suas pinturas ornamentais. A tabela 3 mostra a relação destes pigmentos.

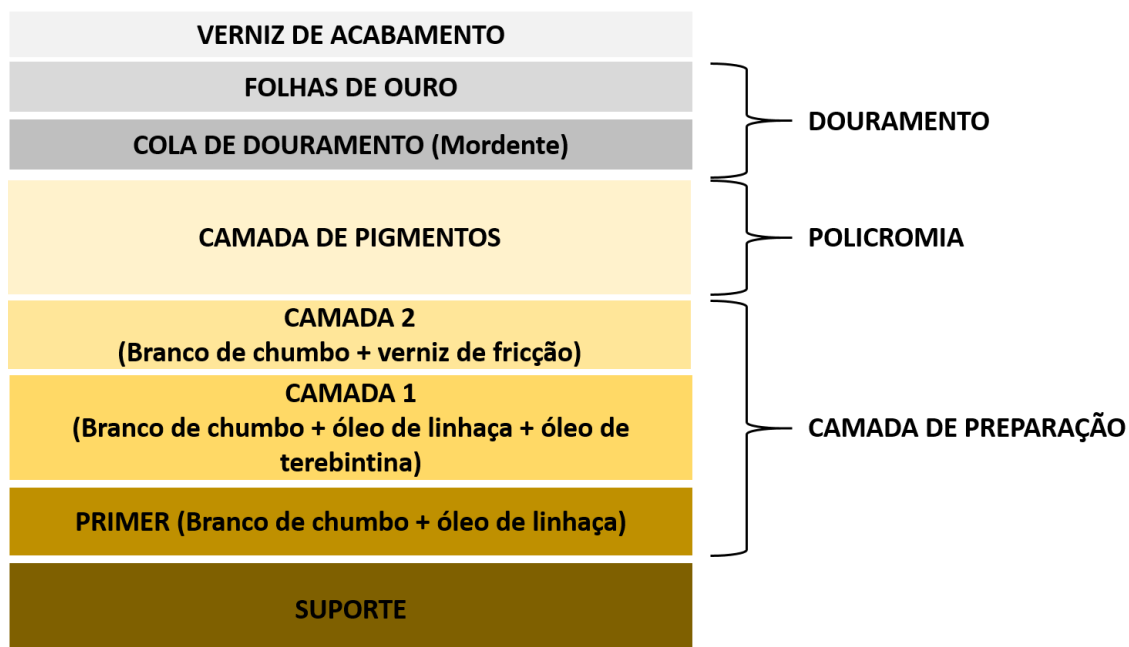
Com relação ao douramento, Arlot (1871) descreveu em seu tratado que o douramento feito na superfície do painel era obtido aplicando folhas de ouro sobre uma mistura denominada *house gilders* (douramento da casa), que consistia na adição de branco de chumbo e amarelo de cromo finamente moído com óleo de linhaça. E, se fosse boa, as folhas de ouro poderiam ser fixadas após 12 horas da aplicação desta mistura.

Por fim, a superfície recebia a última camada: o verniz de acabamento. O verniz de acabamento era diferente do verniz de fricção mencionado na camada de preparação.

Tanto Burgess (1881) quanto Arlot (1871) citaram a necessidade de polimento com pedra-pomes a cada camada aplicada contendo verniz de fricção. Para Arlot (1871) os vernizes de acabamento deveriam ser sempre o da melhor qualidade possível, espesso e brilhante, e que eram mais fáceis de aplicar do que os de fricção.

Burgess (1881) ainda mencionou um outro verniz, aplicado após o verniz de fricção que, segundo ele, servia para nivelar a superfície, preparando-a para o verniz de acabamento. A figura 8 mostra a representação de uma análise estratigráfica de uma pintura feita em carruagens no século XIX de acordo com os tratados estudados (Entre os anos 1860 até 1871).

Figura 8: **Esquema de corte estratigráfico de uma pintura de carruagem do final do séc. XIX**



Fonte: A autora, 2022.

Tabela 3: Pigmentos mencionados nos tratados de 1871 e 1881

Cor	Pigmentos	Fórmula química	Tratados	
			1871	1881
Preto	Asfalto	C_nH_{2n-4}	✓*	✓
	Lampblack	C	✓	✓
	Marrom Van Dyke	$Fe_2O_3 \cdot (H_2O) + MnO_2 \cdot (n H_2O)$	✓	✓
	Negro Osso	$Ca_3(PO_4)_2 + CaCO_3 + C$	✓	
Azul	Azul da Prússia	$Fe[Fe^{3+}Fe^{2+}(CN)_6]_3$	✓	✓
	Azul ultramarino	$Na_{8-10}Al_6Si_6O_{24}S_{2-4}$		✓
Marrom	Sienna queimado	$SiO_2 + Al_2O_3 + Fe_2O_3$	✓	✓
	Umber	$Fe_2O_3 \cdot (H_2O) + MnO_2 \cdot (n H_2O) + Al_2O_3$	✓	✓
Verde	Verdete	$Cu(OH)_2 \cdot (CH_3COO)_2 \cdot 5 H_2O$		✓
	Verde Esmeralda	$Cu(CH_3COO)_2 \cdot 3 Cu(AsO_2)_2$	✓	
Laranja	Laranja de cromo	$PbCrO_4 \cdot Pb(OH)_2$		✓
Vermelho	Carmim	$C_{22}H_{20}O_{13}$	✓	✓
	Carmesim	$C_{14}H_8O_4, C_{14}H_8O_5$		✓
	Vermelho Indiano	$Fe_2O_3 + SiO_2 + Al_2O_3 + CaO + MgO$		✓
	Vermelho de chumbo	Pb_3O_4		✓
	Vermilion	HgS	✓	✓
	Lake	**		✓
Branco	Branco de chumbo	$2 PbCO_3 \cdot Pb(OH)_2$	✓	✓
	Calcita	$CaCO_3$		✓
	Branco de zinco	ZnO	✓	
Amarelo	Amarelo de cromo	$PbCrO_4$	✓	✓
	Amarelo limão	$BaCrO_4$		✓
	Amarelo de Nápoles	$Pb(SbO_3)_2$		✓
	Amarelo Ocre	$FeO(OH)$	✓	✓

Legenda: *: Pigmento mencionado no tratado;

** : Pigmento obtido pela combinação de matéria corante (que pode ser de origem animal, vegetal ou a partir de algum processo de combustão) com um óxido metálico. A precipitação do corante com o sal metálico produz o pigmento Lake (EASTAUGH, 2008).

Fonte: A autora, 2022.

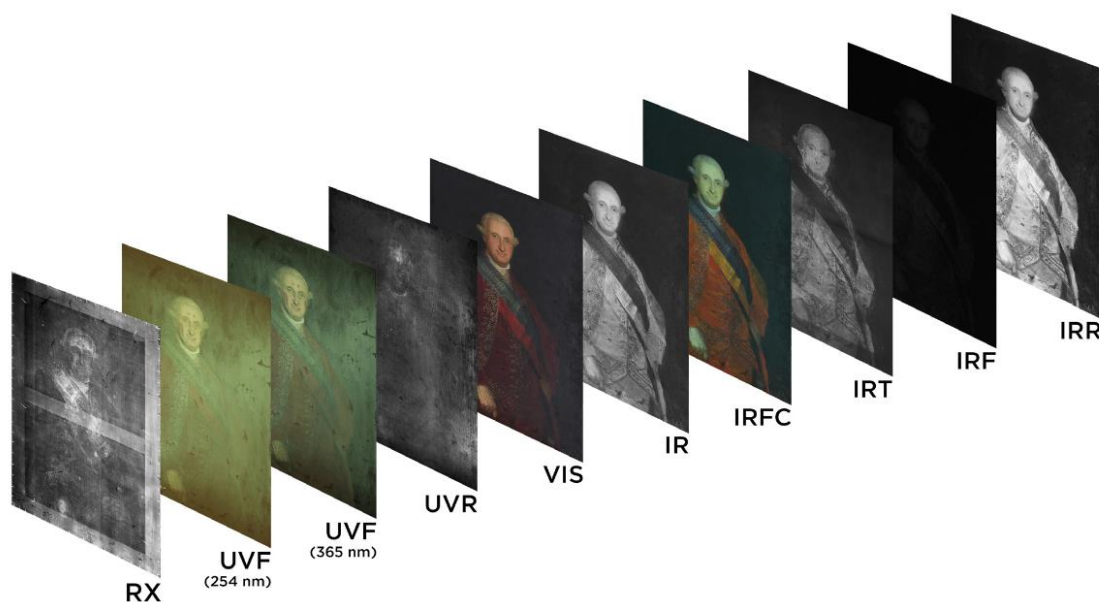
2.4 Técnica de Imageamento

A Técnica de Imageamento para diagnóstico de objetos do Patrimônio Histórico e de obras de arte corresponde à coleção de imagens em diferentes frequências do espectro eletromagnético adquiridas com uma câmera digital de espectro total.

Atualmente existem diversos métodos de produção de imagens utilizando diferentes bandas espectrais. Por exemplo: No visível (VIS), infravermelho (IR) (LEGRAND, 2014), ultravioleta (UV) (COMELLI, 2008), UV refletido (UVR) (LIZUN, 2021), falsa cor no infravermelho (IRFC) (HAYEM-GHEZ 2015), fluorescência no infravermelho (IRF) (HERRERO-CORTELL, 2018) e reflectografia de infravermelho (IRR) (GARGANO; LUDWIG; POLDI, 2007).

Nesta tese será apresentado dois desses métodos que são as imagens obtidas com luz visível e luz UV. No entanto, a figura 9 mostra o resultado obtido por Herrero-Cortell (2018) e colaboradores quando imagens são produzidas em diferentes comprimentos de onda do espectro eletromagnético, fornecendo muito mais dados acerca da obra analisada.

Figura 9: **Série de imagens produzidas em diferentes comprimentos de onda do espectro eletromagnético**



Legenda: Análise multiespectral realizada sobre o retrato de Carlos IV de Francisco de Goya (1789).

Fonte: HERRERO-CORTELL, 2018, p. 7.

A produção dessas imagens pode fornecer informações espectrais preliminares sobre a identificação de materiais com base em sua resposta característica nas diferentes

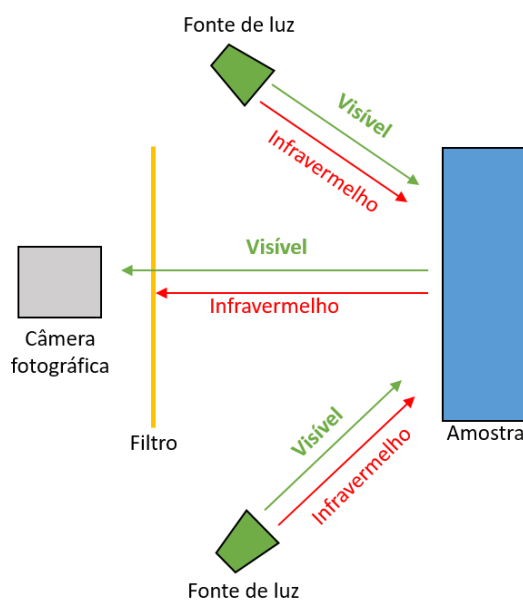
faixas de ondas de radiação. Esta metodologia vem desempenhando um papel importante no campo da conservação de arte por ser simples e relativamente acessível, tornando-se um primeiro passo ideal para a identificação de pigmentos, antes que outras técnicas sejam executadas (COSENTINO, 2015).

2.4.1 Luz visível

A radiação visível está na região de 400 - 780 nm de comprimento de onda. A figura 10 mostra a ilustração do arranjo experimental utilizado na aquisição das imagens.

O registro fotográfico obtido com essa luz fornece as primeiras informações sobre o estado de conservação da obra, assim como a paleta de cores utilizada pelo artista. Além disso, é um potente aliado ao estudo de bens do Patrimônio Cultural e obras de arte, pois a documentação fotográfica fica disponível para ser consultada a todo instante, evitando assim uma série de manuseios sobre o objeto analisado.

Figura 10: **Ilustração do arranjo experimental utilizado nas fotografias com luz visível**



Fonte: CAMPOS, 2015, p. 64. Adaptado pela autora.

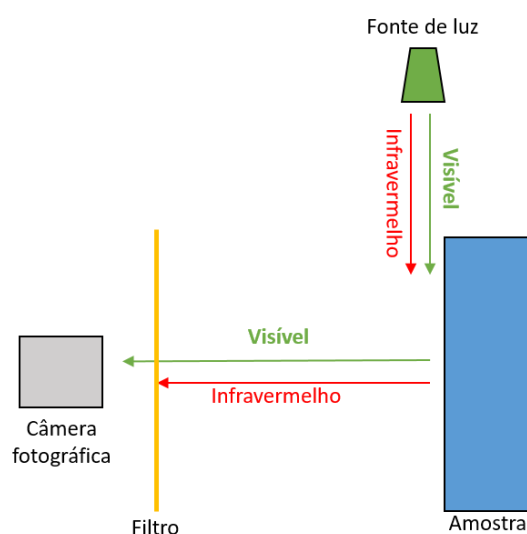
Outra vantagem é que, com os recursos tecnológicos presentes nas câmeras digitais atuais, é possível produzir imagens com alta resolução, evidenciando detalhes da

obra que muitas vezes passam despercebidos na avaliação organoléptica¹⁷.

Por fim, estes registros também são importantes para serem usados como referência / comparação quando outras técnicas de imagem são realizadas (CAMPOS, 2015).

A técnica com luz rasante consiste na variação do arranjo experimental da técnica com luz visível. Neste método, a luz visível incide tangencialmente à superfície da obra, como pode ser visto na figura 11.

Figura 11: **Ilustração do arranjo experimental utilizado nas fotografias com luz rasante**



Fonte: CAMPOS, 2015, p. 65. Adaptado pela autora.

De acordo com Campos (2015), com esta técnica é possível realçar as irregularidades da superfície, deformações do suporte, relevos, rugosidades, volumes, craquelamento na camada pictórica, fissuras, entre outras.

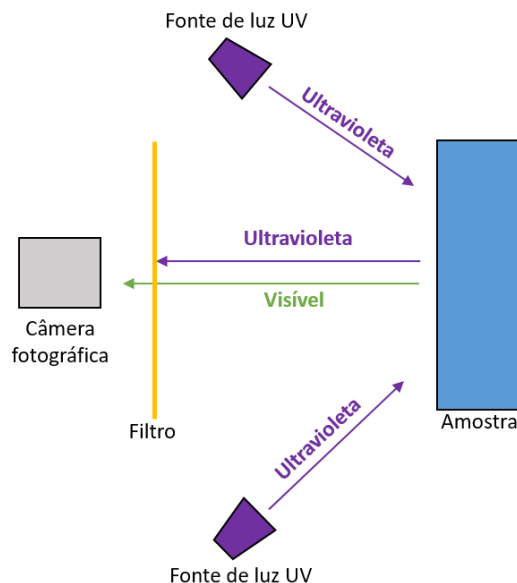
2.4.2 Luz ultravioleta

A radiação ultravioleta está na região de 360 - 400 nm de comprimento de onda. A figura 12 mostra a ilustração do arranjo experimental utilizado na aquisição das imagens com luz UV.

¹⁷ Características dos materiais que podem ser percebidas pelos sentidos: olfato, visão, paladar e tato.

A imagem por fluorescência com luz UV também é conhecida como fluorescência visível induzida por UV. Ambos os termos são descritivos do fenômeno.

Figura 12: Ilustração do arranjo experimental utilizado nas fotografias com luz UV



Fonte: CAMPOS, 2015, p. 87. Adaptado pela autora.

De acordo com Cosentino (2014), desde que a dosagem de UV seja mantida dentro de um limite razoável, esse método pode ser considerado seguro, não destrutivo e pode ser usado para caracterizar materiais de pintura; avaliar o estado atual de conservação e histórico de tratamento prévio de uma obra de arte; e identificar retoques na arte policroma.

Nesta análise da superfície da obra de arte é possível devido à diferença de fluorescência dos materiais, pois cada material (ligantes, vernizes, pigmentos, etc.) emite uma coloração característica quando submetido à luz UV (CAMPOS, 2015).

2.5 Fluorescência de Raios X (XRF)

A técnica de fluorescência de Raios X é uma técnica versátil que combina uma análise não destrutiva e bem estabelecida, com alta sensibilidade analítica que permite a análise simultânea de vários elementos, com baixo custo e instrumentação simples. Assim, pode ser considerada uma técnica bastante adequada para estudos em objetos de arte e arqueológicos.

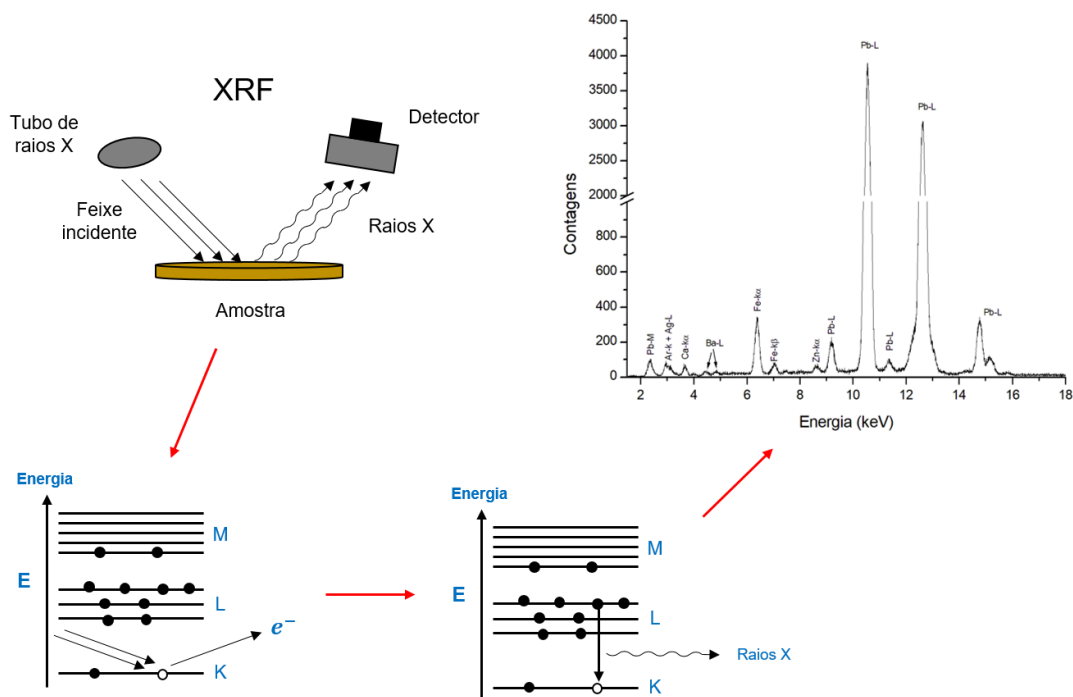
A técnica consiste na excitação dos átomos de uma amostra a partir de um feixe incidente, que pode ser de partículas carregadas ou de radiação eletromagnética, ocasionando uma probabilidade de ejeção de elétrons dos orbitais mais internos.

Assim, essa ejeção resulta em uma vacância, e elétrons de orbitais mais energéticos tendem a realizar um salto quântico a fim de preencher essa vacância (KLOCKENKAMPER, 1996).

Como esse elétron sai de um nível mais energético para um menos energético, há a liberação de um fóton com energia que representa a diferença de energia entre dois níveis (transição entre os dois estados de energia). Essa radiação eletromagnética emitida na transição é denominada raio X característico, ou fluorescência de Raios X.

Cada elemento químico que compõe a amostra emite Raios X característicos com energias bem definidas, que são uma assinatura do elemento. Através dos Raios X característicos é possível identificar o elemento químico (Figura 13) (KLOCKENKAMPER, 1996).

Figura 13: Representação esquemática da XRF



Fonte: SANTOS, 2014, p.47. Adaptado pela autora.

Pode-se considerar que o processo de excitação da amostra está dividido em três etapas:

- 1) Incidência de Raios X sobre a amostra e excitação dos elementos químicos

presentes;

- 2) Produção de Raios X característicos emitidos pelos elementos químicos;
- 3) Detecção dos Raios X característicos e obtenção dos espectros de XRF.

2.5.1 Emissão de Raios X característicos

Para o cálculo da energia emitida em forma de radiação eletromagnética (raio X característico) é necessário introduzir o conceito do modelo atômico mais aceito atualmente, o modelo quântico.

Nesse modelo, o elétron é representado por meio de uma função de onda (ψ). A função de onda (ψ) pode fornecer informações como a densidade de probabilidade de encontrar o elétron em uma região do espaço, bem como a probabilidade de transição eletrônica entre níveis (KLOCKENKAMPER, 1996).

Pela teoria atômica de Bohr para o átomo de hidrogênio pode-se calcular o valor esperado da energia de ligação para elétrons dos níveis K e L.

Assim, o valor aproximado da energia, E , para os níveis K e L de determinado átomo pode ser obtida como:

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

Onde:

E = energia de ligação;

m = massa de repouso do elétron;

e = carga elementar do elétron;

Z = número atômico do elemento emissor de Raios X;

b = constante de Moseley, com valor iguais a 1 e 7,4 para as camadas K e L, respectivamente;

ε_0 = permissividade elétrica no vácuo;

h = constante de Planck;

n = número quântico principal do nível eletrônico.

A equação anterior também pode ser expressa em elétron volts (eV) a partir da substituição das constantes físicas descritas acima:

$$E = 13,65 \frac{(Z-b)^2}{n^2} \quad (2)$$

A energia mínima necessária para que um elétron seja ejetado é conhecida como função trabalho (W), e está relacionada à energia de excitação da radiação incidente na amostra. A explicação do efeito feita por Einstein foi baseada nas ideias de Planck para a energia dos osciladores na cavidade de corpo negro e no efeito fotoelétrico.

Logo, a radiação incidente na amostra deve possuir energia maior ou igual a energia de ligação do átomo para aquele nível E_a . Se a energia da radiação incidente for superior a energia de ligação para o nível K (E_K), então há a probabilidade de o elétron ser ejetado do átomo e produzir Raios X característicos.

O mesmo acontece para as outras energias de ligação dos níveis L, podendo produzir espectros de emissão E_{L1} , E_{L2} e E_{L3} . A energia dos fótons emitidos será igual a diferença entre os dois estados quânticos envolvidos. Por exemplo: a transição entre um elétron do subnível L3 para o nível K, resulta na emissão de fótons chamado K-L3. A energia deste fóton é expressa como (KLOCKENKAMPER, 1996; FERREIRA, 2019):

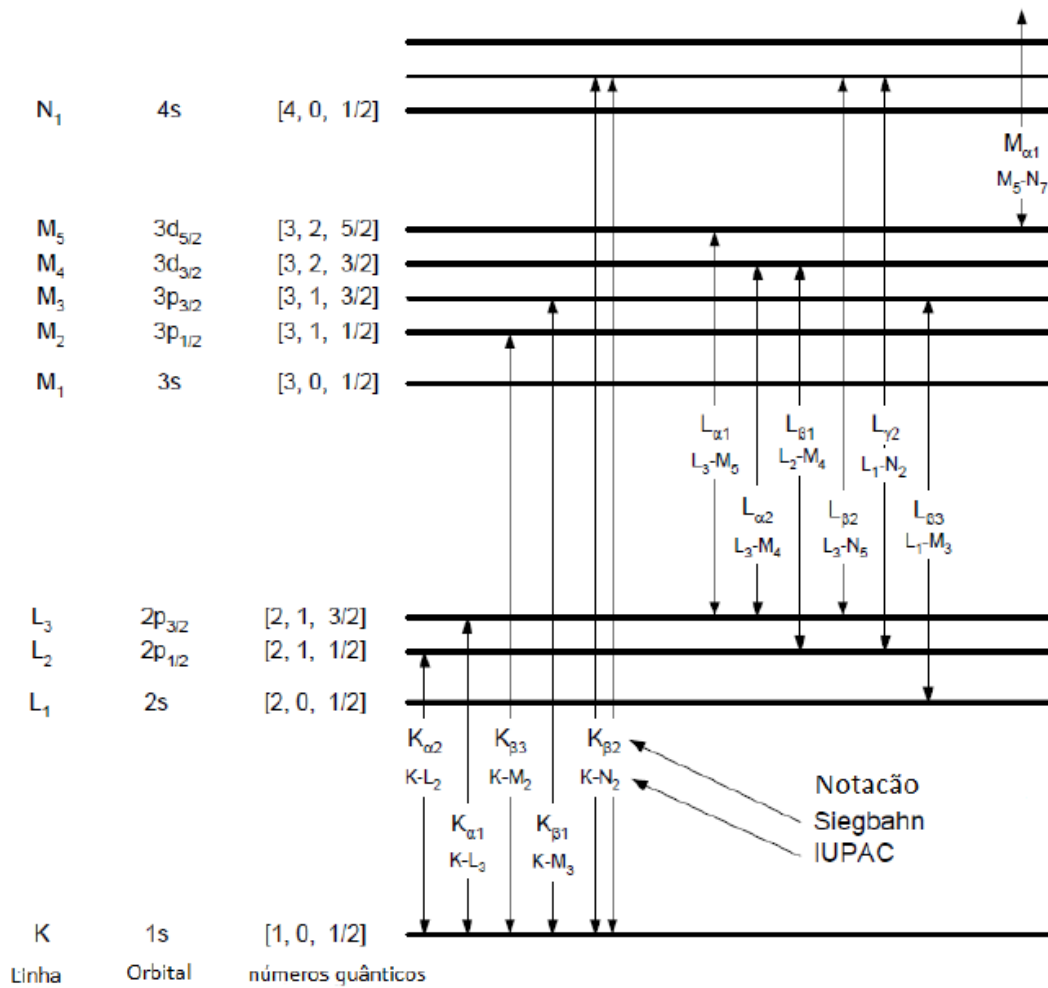
$$E_{K-L3} = E_K - E_{L3} \quad (3)$$

Imagine que a energia incidente seja suficiente para ejetar um elétron do nível de energia K, assim produzindo uma vacância nesse nível. Supondo que um elétron do nível de energia L realize uma transição para o nível K, esse perderá energia na forma de Raios X, que será denominado $K\alpha$.

Esse processo resultará em uma vacância no nível L, que será preenchida por um elétron de outro nível mais energético, por exemplo de um nível M ($L\alpha$), e assim sucessivamente até que a vacância atinja a banda de valência, que seja preenchida por um elétron livre do material e o átomo estará eletricamente neutro novamente (KLOCKENKAMPER, 1996).

A figura 14 mostra um diagrama com os níveis de energia, onde é possível ver as transições entre os níveis eletrônicos.

Figura 14: Diagrama de níveis eletrônicos e principais transações de Raios X



Fonte: VAN GRIEKEN; MARKOWICZ, 2002, p. 20.

As transições entre os níveis de energia devem seguir as regras de seleção, e a fração da radiação incidente que leva a emissão de uma determinada linha de Raios X característico é dada pela probabilidade de excitação (LACHANCE; CLAISSE, 1995)

$$P_{Ei} = P_{nível} \times P_{linha} \times P_{fluorescência} \quad (4)$$

Onde:

P_{Ei} é a probabilidade de que a radiação incidente retire elétrons de um dado nível quântico;

P_{linha} é a probabilidade que uma determinada linha seja emitida dentro de sua série. Para um elétron retirado do nível K pode-se ter as seguintes transições do nível L: K-L2 e K-L3;

$P_{fluorescência}$ é a probabilidade de ocorrer emissão de fluorescência de Raios X a partir de uma transição entre dois estados quânticos ao invés de emissão de elétron Auger.

2.5.2 Microfluorescência de Raios X (microXRF)

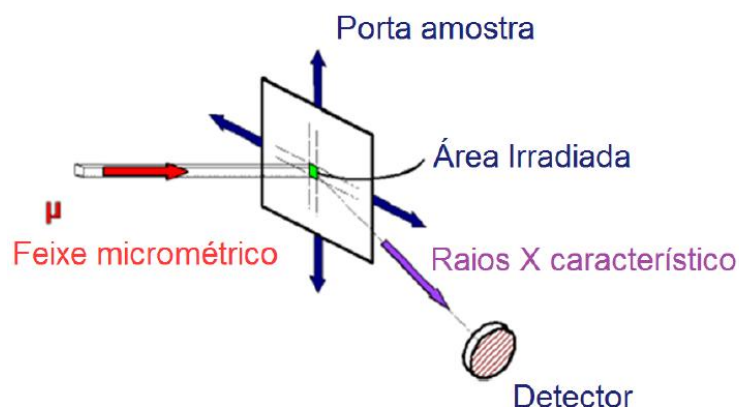
A micro fluorescência de Raios X (microXRF) é uma variação da técnica de Fluorescência de Raios X por Dispersão em Energia (EDXRF) convencional, onde uma das principais diferenças está relacionada às dimensões do feixe incidente, que é colimado para que possua dimensão da ordem de micrômetros.

Uma aplicação interessante é na análise espacial, onde divide-se a superfície em pixels (pequenas áreas), dados pela dimensão do feixe incidente, que é da ordem de micrômetros.

A análise de distribuição bidimensional pode ser realizada por repetidas medidas em linhas e colunas, mapeamento, fazendo uma varredura por toda a amostra. A figura 15 mostra um esquema experimental da área irradiada para uma análise por microXRF.

É possível realizar a coleta da intensidade dos elementos pré-selecionados e exibir suas distribuições de intensidade ou salvar o espectro completo para cada pixel, permitindo um pós-processamento de dados muito mais abrangente.

Figura 15: **Esquema da área irradiada para análise por microXRF**



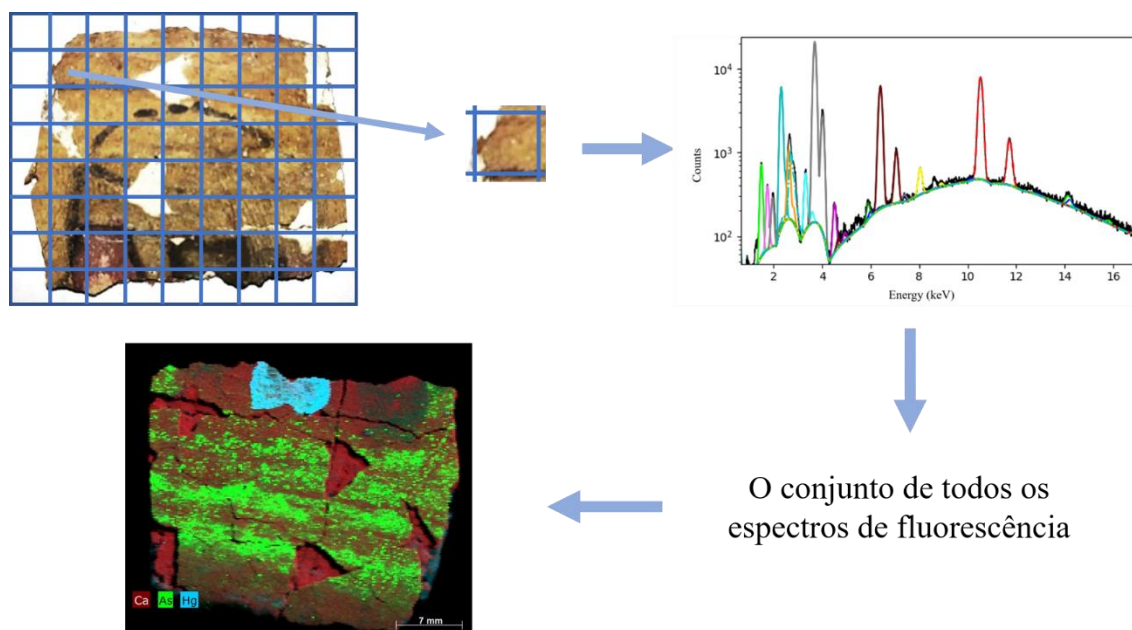
Fonte: LEITÃO, 2013, p. 25.

A aplicação da técnica de microXRF pode fornecer três tipos de informações: pontuais, permitindo a análise elementar de pontos específicos da amostra, perfil, que consiste em uma análise sequencial de vários pixels, e assim vários espectros alinhados

verticalmente ou horizontalmente na amostra fornecendo informação sobre a homogeneidade, e por também é possível fornecer mapas elementares, através de uma varredura da amostra como uma matriz em 2D (LEITÃO, 2013).

A figura 16 mostra uma representação esquemática do procedimento para a obtenção de uma imagem elemental por microXRF.

Figura 16: **Processo para obtenção da imagem por microXRF**



Fonte: SANCHES, 2020, p. 41.

A amostra é dividida em uma matriz com vários pixels. O número de linhas e colunas define o tamanho da matriz a ser analisada. Para cada pixel é obtido um espectro de XRF que mostra todos os elementos detectados naquele pixel.

Analisando-se todos os pixels da matriz pode-se montar uma imagem para cada elemento presente na amostra analisada. Essa imagem representa a distribuição do elemento em toda a superfície da amostra.

2.5.3 Macro fluorescência de Raios X (MA-XRF)

A análise por macro Fluorescência de Raios X (MA-XRF) é uma técnica de mapeamento bidimensional, não invasiva e cujos resultados podem ser plotados como mapas de distribuição elemental.

Como as imagens obtidas por MA-XRF abrange uma ampla área de superfície da amostra, são mais representativos da amostra como um todo (SAVERWYNS, 2018).

Esta técnica é bastante similar a microXRF, tendo como principais diferenças o tamanho da abertura do colimador e a área analisada. O colimador no caso de MA-XRF tem diâmetro de abertura da ordem de milímetros, enquanto que na microXRF o diâmetro de abertura é da ordem de micrômetros.

Com relação a área analisada, geralmente a microXRF não varre áreas maiores que poucos centímetros, enquanto que a MA-XRF chega a mapear áreas de quase 1 metro quadrado por vez. Devido a sua área de varredura, utiliza-se de forma considerável a técnica de MA-XRF para análise em pinturas em telas, dentre outros, para se obter um mapa bidimensional elementar (SCIUTTO *et al.* 2018).

O procedimento para realizar o mapeamento elementar em uma determinada amostra é idêntico ao mapeamento elementar bidimensional da microXRF. Define-se uma região de interesse para realizar a análise, mede-se o tamanho desta região, escolhe-se a resolução espacial (tamanho do pixel), determina-se a tensão e a corrente de operação do tubo de Raios X e por fim, para realizar-se a medida de forma automatizada.

Esta técnica também permite realizar medida pontual, a qual, assemelha-se a uma medida de XRF convencional com uso de colimador

2.5 Espectroscopia Raman

Toda luz é classificada como radiação eletromagnética, consistindo em campos elétricos e magnéticos alternados e é descrita classicamente por uma onda senoidal contínua, como o movimento dos campos elétrico e magnético. Normalmente, para espectroscopia de Infravermelho e Raman, é considerado apenas o campo elétrico (LARKIN, 2011).

Se uma onda eletromagnética atinge a superfície de um meio, uma fração da luz é refletida e o restante é transmitido para dentro do material. Da parcela da radiação transmitida através da superfície, uma fração desta é absorvida na forma de calor e outra é retransmitida na forma de luz espalhada.

As moléculas que interagem com os fótons são levadas a um estado virtual de energia, altamente instável, de modo que acabam decaindo instantaneamente para o estado fundamental, emitindo fótons espalhados. A luz emergente apresenta uma pequena

parcela composta de frequências diferentes daquela incidente; o processo que origina esse fenômeno é denominado espalhamento Raman. (RODRIGUES, 2012; FREITAS, 2014).

Uma parte das moléculas sofre espalhamento elástico (Rayleigh), no qual há a emissão de um fóton com mesma energia, permitindo que a molécula volte ao seu estado fundamental, por isso o espalhamento Rayleigh não fornece informação sobre os níveis de energia vibracionais dos átomos da amostra (FREITAS, 2014).

Já o espalhamento inelástico pode ser classificado de duas maneiras: se a frequência da radiação espalhada for menor que a frequência da radiação incidente, o processo de espalhamento absorveu energia, e esse espalhamento é denominado Stokes. Por outro lado, se a radiação espalhada tiver frequência maior que a da radiação incidente, o processo de espalhamento cedeu energia, e esse espalhamento recebe o nome de anti-Stokes (RODRIGUES, 2012).

As diferenças de energia ($h\nu_i$) dos fótons em relação à energia de excitação são características dos níveis de energia vibracional dos átomos que compõem a molécula.

Em um experimento típico de Raman, um laser é usado para irradiar a amostra com radiação monocromática. As fontes de laser estão disponíveis para excitação na região espectral UV, visível e infravermelho próximo.

Assim, se a excitação usada for na faixa visível, o espalhamento Raman também estará na região visível. Os processos Rayleigh e Raman estão representados na figura 17.

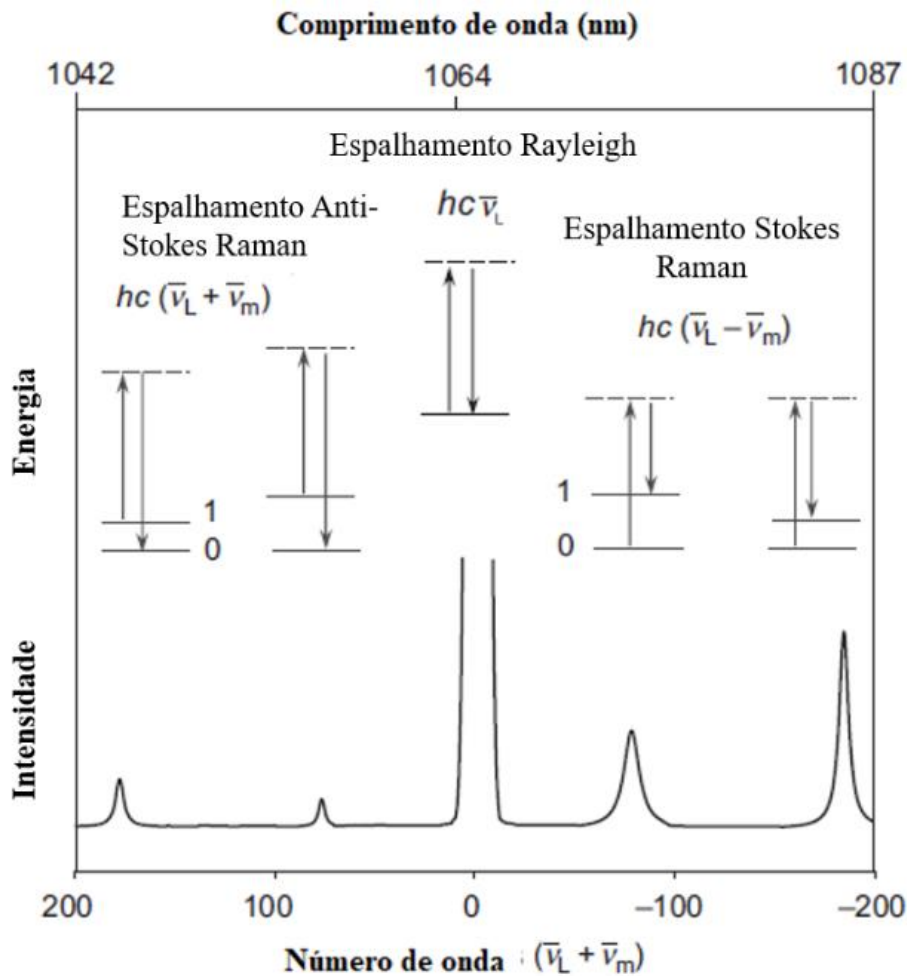
Nenhuma energia é perdida para o espalhamento Rayleigh, enquanto os fótons do espalhamento Raman perdem energia relativa à energia de excitação para as coordenadas vibracionais específicas da amostra. Para que as bandas Raman sejam observadas, a vibração molecular deve causar uma alteração na polarizabilidade (LARKIN, 2011).

Existem dois tipos de espalhamento Raman: Stokes e anti-Stokes. As moléculas inicialmente no estado fundamental dão origem ao espalhamento Stokes Raman $hc(\nu_l - \nu_m)$, enquanto as moléculas inicialmente no estado excitado por vibração dão origem ao espalhamento anti-Stokes Raman, $hc(\nu_l + \nu_m)$.

A razão das intensidades relativas as bandas dos espalhamentos Stokes e anti-Stokes Raman é governada pela temperatura absoluta da amostra e pela diferença de energia entre os estados vibracionais fundamentais e excitados.

No equilíbrio térmico, a lei de Boltzmann descreve a proporção de Stokes em relação às linhas anti-Stokes Raman. As linhas Stokes Raman são muito mais intensas que as anti-Stokes, já que, à temperatura ambiente, a maioria das moléculas é encontrada no estado fundamental (LARKIN, 2011).

Figura 17: Representação dos espalhamentos Rayleigh, Stokes e anti-Stokes Raman



Fonte: LARKIN, 2011, p. 16.

A intensidade da radiação do espalhamento Raman, I_R , é dada por:

$$I_R \propto \nu^4 I_0 N \left(\frac{\partial \alpha}{\partial Q} \right)^2 \quad (8)$$

Onde I_0 é a intensidade do laser incidente, N é o número de espalhamentos moleculares em um dado estado, ν é a frequência de excitação do laser, α é a polarizabilidade das moléculas e Q é a amplitude vibracional

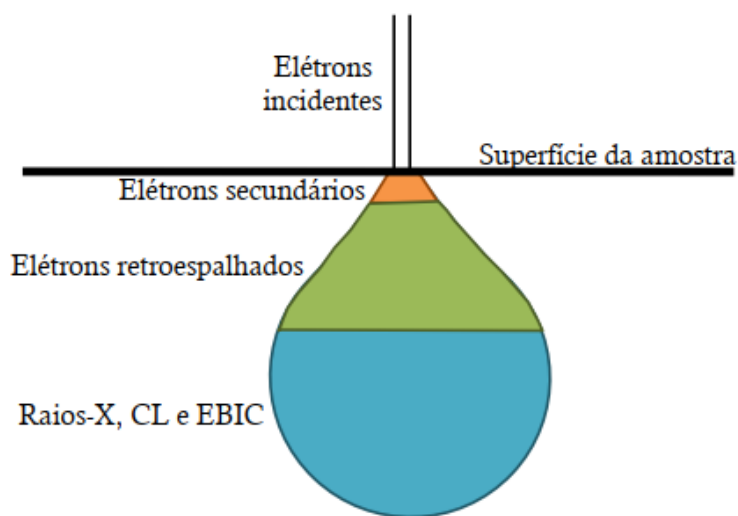
A expressão acima indica que o sinal Raman possui vários parâmetros importantes para a espectroscopia Raman. Primeiro, como o sinal depende da concentração, é possível quantificar. Em segundo lugar, o uso de menor excitação no comprimento de onda ou o aumento da densidade de potência do fluxo do laser pode aumentar a intensidade do Raman.

Por fim, apenas as vibrações moleculares que causam uma mudança na polarizabilidade são ativas no Raman. Aqui, a mudança na polarizabilidade em relação a uma alteração no amplificador vibracional, Q , é maior que zero (LARKIN, 2011).

2.7 Microscopia Eletrônica de Varredura associada à espectroscopia de Raios X por dispersão em energia (MEV-EDS)

A Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) consiste na utilização de um feixe fino de elétrons para explorar a superfície de uma amostra. Como resultado da interação do feixe de elétrons com a amostra, uma série de radiações são emitidas, tais como: elétrons secundários, elétrons retroespalhados, Raios X característicos, elétrons Auger, fótons, etc. (Figura 18) (DEDAVID; GOMES; MACHADO, 2007; MALISKA [200-?]).

Figura 18: Volume de interação do feixe com a amostra e as regiões a partir das quais podem ser emitidos elétrons retroespalhados e Raios X



Fonte: AGUERO, 2017, p. 53 (apud VERNON-PARRY, 2000, p. 42)

Na microscopia eletrônica de varredura os sinais de maior interesse para a formação da imagem são os elétrons secundários e os retroespalhados. À medida que o feixe de elétrons primários vai interagindo com a amostra, estes sinais vão sofrendo modificações de acordo com as variações da superfície.

Os elétrons retroespalhados (BSE) e secundários (SE) são os principais sinais usados para formar imagens na microscopia eletrônica de varredura. Eles são gerados dentro do volume de interação e são sinais capazes de transportar informações sobre a composição da amostra, forma (topografia), textura da superfície local em escala fina, espessura e inclinação local para o feixe incidente (GOLDSTEIN, 2003).

O sinal de BSE é resultante das interações ocorridas mais para o interior da amostra, proveniente de uma região do volume de interação abrangendo uma área maior do que o diâmetro do feixe primário. Geralmente, esses elétrons sofrem vários eventos de espalhamento elástico para acumular desvio suficiente do caminho do feixe incidente para retornar à superfície (GOLDSTEIN, 2003).

A imagem gerada pelos elétrons retroespalhados fornecem diferentes informações em relação ao contraste que apresentam: além de uma imagem topográfica (contraste em função do relevo) também se obtém uma imagem de composição (contraste em função do número atômico dos elementos presentes na amostra) (DEDAVID; GOMES; MACHADO, 2007).

Os elétrons secundários (SE) são elétrons da camada externa fracamente ligados aos átomos da amostra que recebem energia cinética suficiente durante a dispersão inelástica dos elétrons do feixe para serem ejetados do átomo e colocados em movimento.

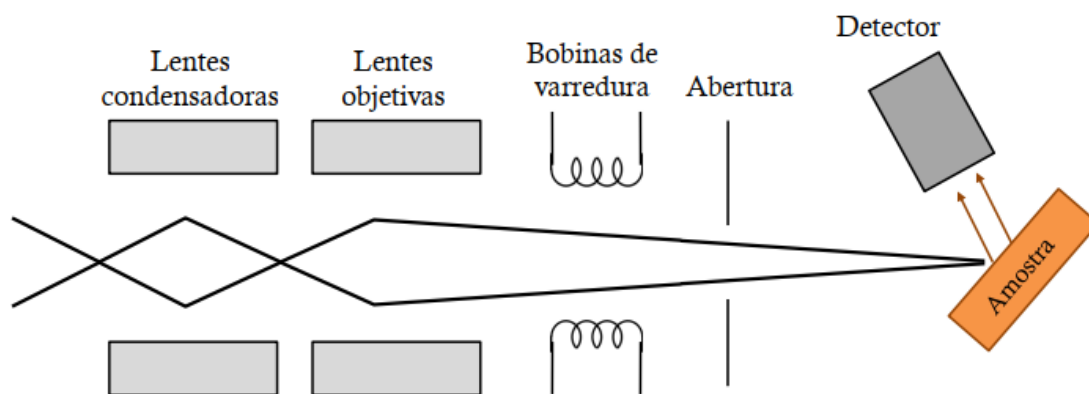
Os SE se propagaram através da amostra, e alguns cruzarão a superfície e escaparão. Os elétrons secundários são definidos puramente com base em sua energia cinética; ou seja, todos os elétrons emitidos da amostra são de baixa energia < 50 eV (GOLDSTEIN, 2003).

No geral, os elétrons secundários fornecem imagem de topografia da superfície da amostra e são os responsáveis pela obtenção das imagens de alta resolução, já os retroespalhados fornecem imagem característica de variação de composição (MALISKA, [200-?]). A figura 19 representa o esquema de funcionamento do MEV.

Em termos de instrumentação, o MEV funciona da seguinte maneira: Os elétrons incidentes, provenientes de um canhão de elétrons é colimado por um conjunto de lentes condensadoras eletromagnéticas que transformam o feixe de elétrons em uma sonda fina.

Os elétrons são gerados a partir de um filamento de tungstênio, por aplicação de corrente, e são acelerados por uma diferença de potencial entre o catodo e anodo de 0,5 keV a 15 keV. Logo acima da lente objetiva, existem dois estágios de bobinas eletromagnéticas que são responsáveis pela varredura do feixe sobre a amostra. (VERNON-PARRY, 2000).

Figura 19: Diagrama esquemático mostrando os principais componentes do MEV



Fonte: AGUERO, 2017, p. 53 (apud VERNON-PARRY, 2000, p. 41)

A espectroscopia de Raios X por dispersão de energia (EDS ou EDX) é uma funcionalidade comum presente na microscopia óptica de varredura, pois Raios X característicos são emitidos a todo tempo, à medida que o feixe de elétrons interage com a amostra. Isto possibilita a obtenção de um mapa elementar da região analisada (MALISKA [200-?]).

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo serão apresentadas as metodologias utilizadas para a caracterização dos pigmentos da Berlinda de Aparato do Imperador D. Pedro II.

3.1 Regiões de análise

A caixa da berlinda de D. Pedro II tem um total de oito painéis decorativos: seis nos flancos laterais e dois, em escalas maiores, nos flancos frontal e traseiro. Por conta da estrutura física da berlinda e do aparato experimental do sistema de EDXRF usado na aquisição de medidas, não foi possível realizar medidas nos painéis frontal e traseiro.

No entanto, as análises foram conduzidas nos seis painéis presentes nos flancos esquerdo e direito da caixa. A caixa foi dividida em seis regiões, onde cada região representa um dos painéis das armas. A figura 20 mostra como esta divisão foi feita.

Figura 20: Caixa da berlinda dividida em seis regiões de análise: A, B, C, D, E e F



Legenda: (1) Lado esquerdo e (2) lado direito.

Fonte: A autora, 2022.

3.2 Imagem por fluorescência com luz UV

Para uma correta identificação dos pigmentos, a presença de restaurações ou retoques na superfície pictórica foram preliminarmente reveladas e localizadas por imagens de fluorescência UV. Esta abordagem integrada permitiu realizar as análises químicas apenas nas camadas originais, garantindo a significância dos resultados de XRF.

Esta técnica consiste em irradiar a amostra com luz UV e fotografá-la na faixa do visível. A informação obtida permite identificar os diferentes materiais empregados na

camada pictórica, pois cada material irá emitir uma coloração inerente à sua natureza química.

A figura 21 mostra os equipamentos utilizados nesta etapa do estudo. Para realização das fotografias por fluorescência UV foram utilizadas duas lâmpadas UV e dois refletores com tripé. Não foi possível realizar as medidas na ausência de luz visível.

Figura 21: Arranjo experimental para aquisição de fotos por fluorescência UV



Fonte: A autora, 2022.

A lâmpada utilizada foi a *Eletronic Fluorescence nt Lamp*, modelo Q8YATPARTY, com 40W de potência, posicionadas nas laterais da berlinda, com distâncias equivalentes, em ângulo de aproximadamente 45° dos painéis decorativos, para maior uniformidade da distribuição da radiação.

A câmera fotográfica digital utilizada foi do tipo CMOS BSI, com 25MP de resolução e abertura f/1.7 e sensor Sony IMX576 Exmor RS.

3.3 Pontos analisados

A decoração da berlinda consiste em painéis dos Pavilhões Nacionais e Serpes coroadas sobre fundo amarelo claro e elementos fitomórficos estilizados e dourados sobre fundo preto no flanco superior da caixa. A figura 22 mostra essas pinturas.

Figura 22: Pinturas decorativas da berlinda de D. Pedro II



Legenda: (1) Pavilhões nacionais; (2) Serpes coroadas e (3) Pigmento preto nos flancos superiores

Fonte: A autora, 2022.

Na análise organoléptica foram observadas diferentes cores usadas nas pinturas decorativas da berlinda. São elas: Amarelo, Azul, Branco, Marrom, Preto, Verde, Vermelho e também Douramento com folhas de ouro.

Para facilitar a identificação dos pontos selecionados para medidas de EDXRF, as cores foram associadas a códigos. Por exemplo: o ponto que inicia com a letra Y indica que aquela medida foi realizada sobre a cor amarela; GL antes do ponto indica uma medida de XRF sobre as folhas de ouro e assim sucessivamente, conforme a tabela 4.

No total, a aquisição de medidas de XRF foi realizada em 340 (trezentos e quarenta) pontos sobre as cores e douramento. A tabela 4 mostra como esses pontos estão distribuídos sobre as cores.

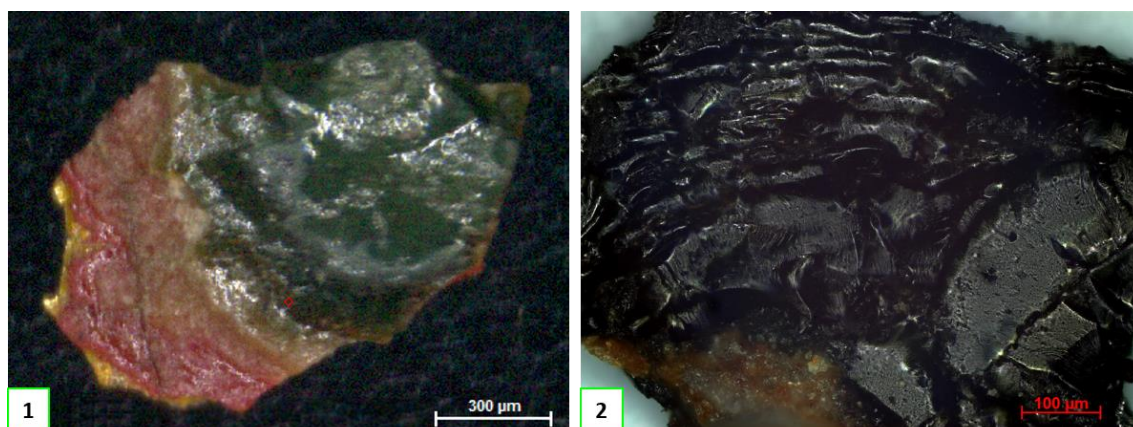
Tabela 4: **340 pontos de XRF distribuídos sobre as cores dos painéis decorativos da Berlinda de Aparato do Imperador D. Pedro II**

Cores	Código	Número de pontos de XRF
Amarelo	Y	41
Azul	B	10
Branco	W	30
Douramento	GL	62
Marrom	Br	50
Preto	Bk	22
Verde	Gr	86
Vermelho	R	39
Total		340

Fonte: A autora, 2022.

Além das medidas *in situ* com o equipamento portátil de XRF, amostras¹⁸ do pigmento preto e verde foram cedidas pela equipe de restauração e conservação do Museu Imperial. A figura 23 mostra a amostra do pigmento preto e do pigmento verde.

Figura 23: **Amostras de pigmentos da berlinda de D. Pedro II**



Legenda: (1) Amostra do pigmento verde da região B e (2) Amostra do pigmento preto da região F

Fonte: A autora, 2022.

¹⁸ As amostras obtidas são da ordem de microns ($100 \mu\text{m} = 0,1 \text{ mm} = 10^{-4} \text{ m}$). Em termos de comparação com o tamanho de outras estruturas, o fio de cabelo humano pode variar entre 50 a 100 μm (LATORRE, BHUSHAN, 2005).

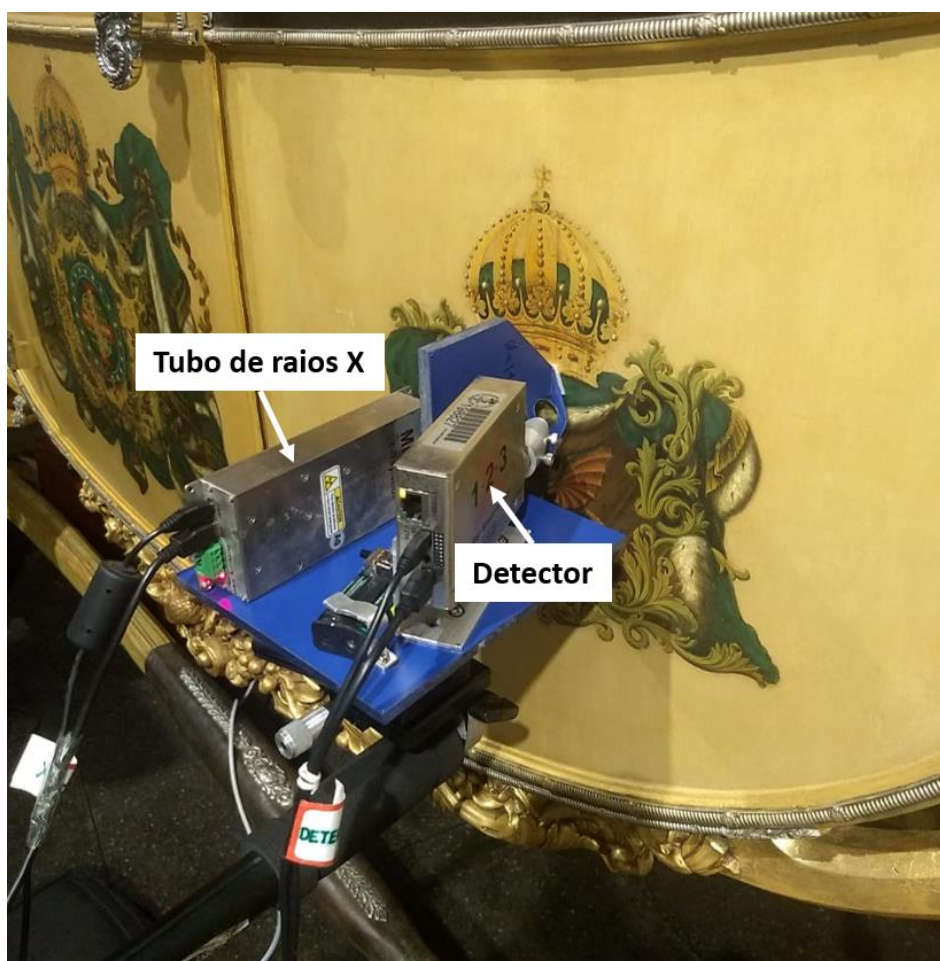
3.4 Sistema portátil de EDXRF

Para este estudo foi utilizado um sistema portátil de EDXRF (*Energy Dispersive X-ray Fluorescence* – Fluorescência de Raios X por Dispersão em Energia) desenvolvido no LIETA (Laboratório de Instrumentação Eletrônica e Técnicas Analíticas) em colaboração com o Instituto Politécnico de Nova Friburgo (IP/UERJ).

O sistema portátil de EDXRF possui um tubo de Raios X de baixa potência (Amptek) e um detector SDD (Amptek). Além disso, o sistema possui um alinhamento através de lasers, quando os dois lasers se cruzam indica que o sistema portátil está posicionado na distância correta com relação à amostra.

O laser também funciona de guia para mostrar o local onde está sendo realizada a medida. A figura 24 mostra o sistema experimental portátil de EDXRF desenvolvido. A tabela 5 mostra as principais características do sistema fonte-detector.

Figura 24: Sistema portátil de EDXRF desenvolvido no laboratório LIETA



Fonte: A autora, 2022.

Tabela 5: Principais características do sistema portátil de EDXRF

ELEMENTO	CARACTERÍSTICA
Detector	Silicon Drift Detector (SDD)
Tubo de Raios X	Mini-X de baixa potência (8 W)
Ângulo incidente (θ_1)	22° em relação a superfície da amostra
Ângulo emergente (θ_2)	22° em relação a superfície da amostra
Distância amostra-Detector	3,0 (0,1) cm
Distância amostra-Tubo de Raios X	1,8 (0,1) cm

Fonte: A autora, 2022.

3.4.1 Detector

O sistema portátil utiliza um detector modelo X-123SDD (Silicon Drift Detector) fabricado pela Amptek e resfriado termoeletricamente usando o efeito Peltier. Acoplado ao detector existe uma eletrônica associada representada no módulo DP5 (fabricado pela Amptek) que é responsável pela alimentação do detector, amplificação do sinal proveniente do detector e formatação (processador digital de pulsos). Além disso, o módulo DP5 possui internamente uma interface com a função de funcionar como um multicanal. A tabela 6 apresenta as principais características do detector.

Tabela 6: Principais características do detector

ELEMENTO	CARACTERÍSTICA
Fabricante	Amptek
Modelo	X-123SDD
Tipo do detector	Si-Drift
Janela de Berílio	12,5 μm
Espessura do cristal de Si	450 μm
Resolução em energia	125 eV para energia de 5,9 keV

Fonte: A autora, 2022.

3.4.2. Tubo de Raios X

O sistema portátil também possui um tubo de Raios X compacto, modelo MINI-

X da Amptek e pode ser controlado por uma interface de computador. A tabela 7 apresenta as características do tubo de Raios X.

Tabela 7: Principais características do tubo de Raios X

ELEMENTO	CARACTERÍSTICA
Fabricante	Amptek
Modelo	MINI-X
Série	MX15422
Alvo	Prata (Ag)
Espessura do alvo	0,75 μm ($\pm 0,1 \mu\text{m}$)
Tensão do tubo	10 – 40 kV
Corrente do tubo	5 – 200 μA
Potência máxima	8 W
Janela	Berílio (Be)
Espessura da janela	127 μm
Foco	$\approx 2 \text{ mm}$

Fonte: A autora, 2022.

3.4.3 Condições experimentais

A tabela 8 apresenta as condições experimentais utilizadas para as análises dos pigmentos da Berlinda de Aparato do Imperador D. Pedro II. Inicialmente as aquisições de medidas de XRF foram realizadas com a configuração experimental de 35 kV, 50 μA e 180 s (configuração 1).

Posteriormente, a configuração experimental foi alterada para 40 kV, 50 μA e 180 s (configuração 2), com o intuito de melhorar a estatística para o antimônio (Sb) (Linhas $k\alpha$) encontrado no pigmento amarelo dos painéis das serpes coroadas.

Tabela 8: Condições experimentais

Configurações experimentais	1	2
Tensão (kV)	35	40
Corrente (μA)	50	50
Tempo (s)	180	180

Fonte: A autora, 2022.

A tabela 9 apresenta as cores identificadas, o código associado a cada cor, as configurações experimentais e quantidade de pontos medidos por XRF.

Tabela 9: **Pontos analisados e suas respectivas configurações experimentais**

Cores	Código	Configuração experimental 50 μ A		Número de pontos medidos
		35 kV	40 kV	
Verde	Gr	25	61	86
Vermelho	R	8	31	39
Amarelo	Y	20	21	41
Douramento	GL	20	42	62
Azul	B	-	10	10
Preto	Bk	11	11	22
Marrom	Br	7	43	50
Branco	W	6	24	30
Total				340

Legenda: -: Não medido com esta configuração.

Fonte: A autora, 2022.

Os espectros de XRF foram avaliados através do *software* PyMCA versão 5.6.5 distribuído pela *European Synchrotron Radiation Facility* (ESRF), específico para processamento de dados de fluorescência de Raios X (SOLÉ *et al.*, 2007).

As análises estatísticas foram realizadas utilizando as funções estatísticas disponíveis no Excel do Microsoft Office 2013 Home and Student.

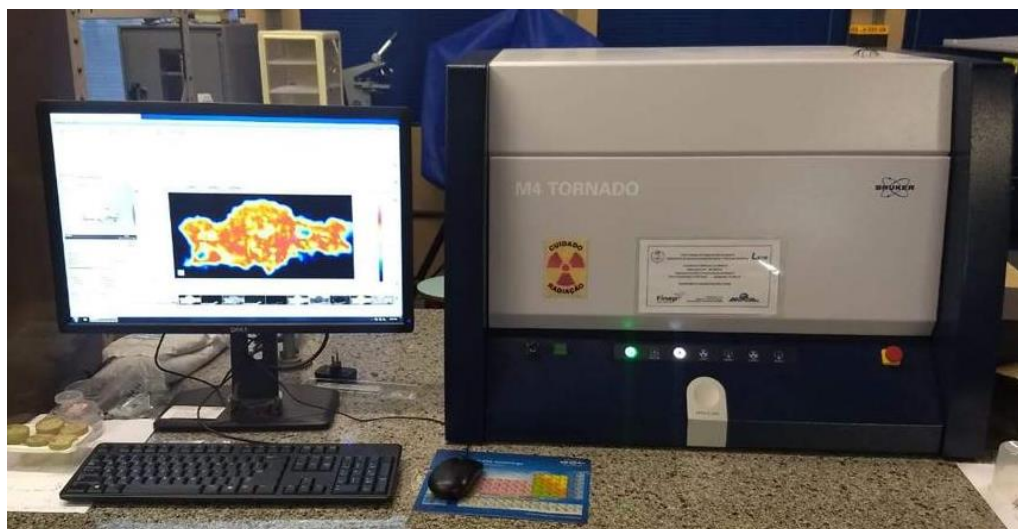
3.5 Sistema de micro Fluorescência de Raios X

Sobre a amostra do pigmento verde, foi realizada a análise utilizando a técnica de micro fluorescência de Raios X com o intuito de obter informações sobre os elementos chave deste pigmento. As análises foram realizadas utilizando o Espectrômetro M4 Tornado (Bruker Nano GmbH).

A amostra foi posicionada em um suporte que se movimenta com geometria tri axial através de motores de passo (X, Y, Z). Não houve necessidade de preparação da amostra. O sistema possui uma geometria fixa entre o tubo de Raios X e o detector, formando um ângulo de 30° entre o feixe incidente e o detector.

O tubo de Raios X é composto por um anodo com alvo de ródio (Rh), com potência máxima de 30 W (50 kV e 600 μ A) e a focalização do feixe de Raios X sobre a amostra foi realizada com um policapilar com ponto focal de aproximadamente 25 μ m. A figura 25 mostra o equipamento de micro fluorescência de Raios X.

Figura 25: Espectrômetro M4 Tornado



Fonte: A autora, 2022.

O sistema é composto de um detector semicondutor *silicon drift detector* (SDD), com área efetiva de 30 mm². Possui uma resolução em energia < 145 eV com 250.000 cps para a linha K α do Manganês (Mn). A tabela 10 mostra a configuração experimental para a aquisição de dados de XRF.

Tabela 10: Configuração experimental para a análise de XRF da amostra pigmento verde.

Configuração experimental	
Tensão	40 kV
Corrente	50 μ A
Tempo	180 s
Filtro	Não
Tamanho do pixel	25 μ m
Vácuo	Não

Fonte: A autora, 2022.

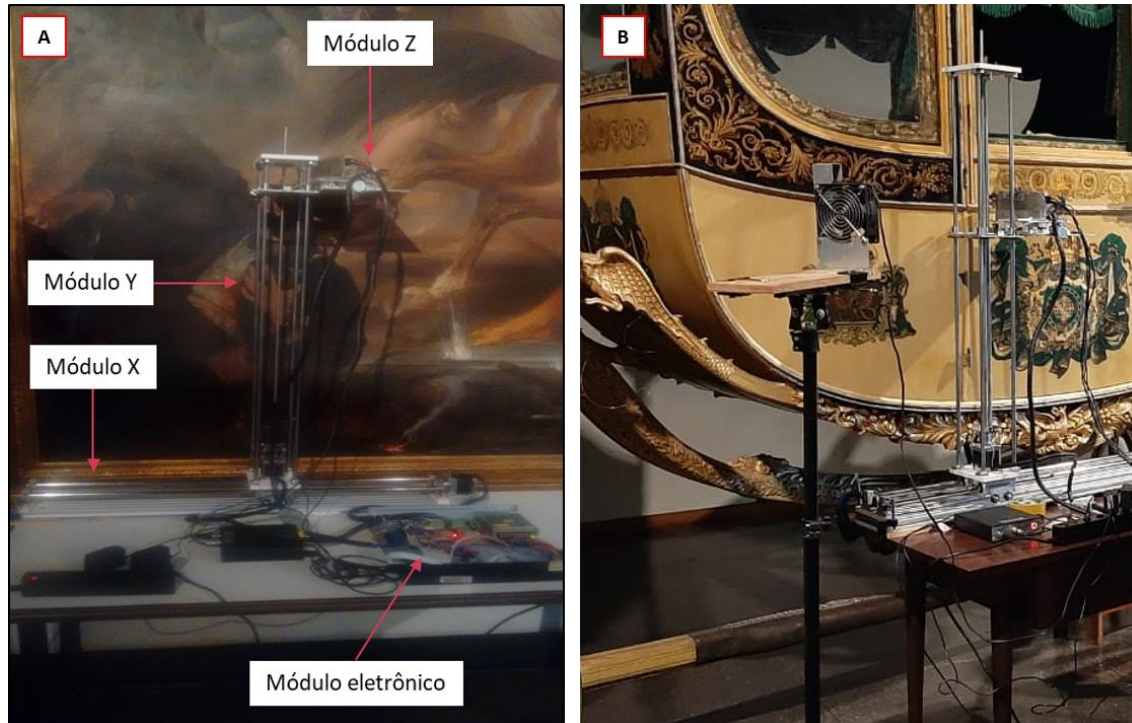
O sistema disponibiliza cinco modelos de filtros com diferentes espessuras: Alumínio (12,5 μm), Alumínio (100 μm), Alumínio (630 μm), Alumínio (100 μm) / Titânio (25 μm) e Alumínio (100 μm) / Titânio (50 μm) / Cobre (25 μm).

A amostra foi colocada sobre um suporte com uma base feita de um filme fino de ultralene (4,0 μm), de modo a não interferir nas medidas. Não foi utilizado vácuo para realização das medidas.

3.6 Sistema de macro Fluorescência de Raios X (MA-XRF)

A figura 26(a) mostra o equipamento em operação na coleta de dados do quadro “A Batalha de Campo Grande”, de 1871, pertencente ao acervo do Museu Imperial. Nesta imagem é possível observar os principais componentes do sistema de MA-XRF desenvolvido no LIETA, durante a formação doutoral de Gama Filho (2020a). A figura 26(b) mostra o mesmo equipamento na coleta de dados na berlinda de D. Pedro II.

Figura 26: Equipamento de MA-XRF desenvolvido no laboratório LIETA



Legenda: a) Equipamento de MA-XRF; b) Equipamento de MA-XRF em operação na berlinda.

Fonte: GAMA FILHO, 2020b.

O equipamento de MA-XRF utilizado neste trabalho foi desenvolvido no Laboratório de Instrumentação Eletrônica e Técnicas Analíticas (LIETA). Trata-se de um equipamento portátil, automatizado, de baixo custo e que utiliza aprendizado de máquina para identificar cores na amostra e as correlacionar com suas respectivas posições. E a medida de XRF pode ser realizada de forma automatizada em posições específicas.

O equipamento é composto com um tubo de Raios X de baixa potência, com alvo de Ag, operando com tensão de 35 kV e corrente de 100 μ A. Possui um detector do tipo SDD com processador de pulso digital PX5, acoplados a um estágio Z de ajuste focal em relação à amostra, um estágio de movimentação horizontal (eixo X), um estágio de movimentação vertical (eixo Y) e a central de controle é gerenciada por um microcomputador Raspberry Pi. Uma descrição mais detalhada do equipamento pode ser encontrada na tese de doutorado de Gama Filho (2020a).

A análise por MA-XRF na berlinda de D. Pedro II foi realizada em uma matriz de 10 por 10 cm na região de elementos fitomórficos sobre fundo escuro, como mostra a figura 27. A tabela 11 mostra a configuração experimental utilizada para aquisição de medidas com o equipamento portátil de MA-XRF.

Figura 27: Área analisada da pintura decorativa da berlinda de D. Pedro II – Região A



Fonte: A autora, 2022.

Tabela 11: **Análise dos elementos fitomórficos sobre fundo preto (mapeamento bidimensional)**

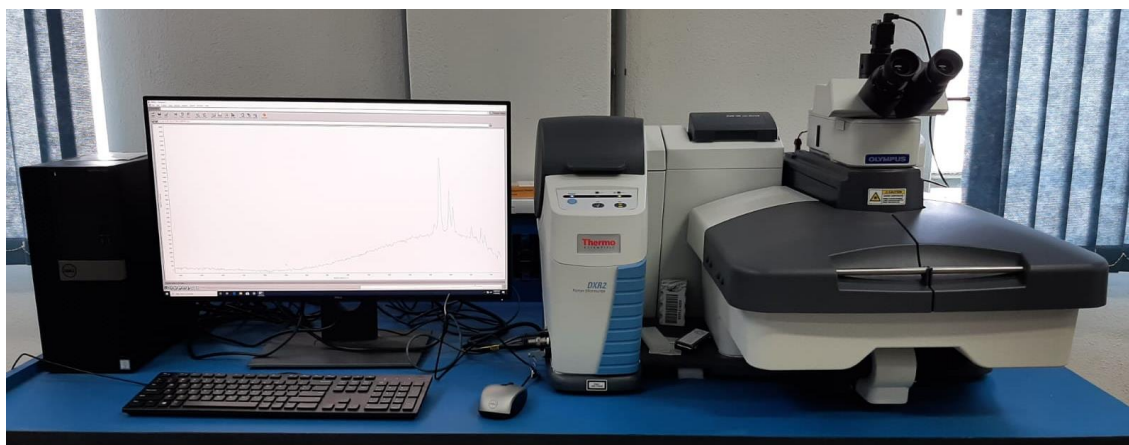
Parâmetros para mapeamento 2D	
Tensão	35 kV
Corrente	100 μ A
Tempo de medida por pixel	1 s
Diâmetro do colimador	1 mm
Dimensão da matriz	100 mm x 100 mm
Passo da matriz	2 mm

Fonte: A autora, 2022.

3.7 Sistema de espectroscopia Raman

O estudo por meio da técnica de espectroscopia Raman foi realizado na amostra do pigmento preto utilizando equipamento de microscopia Raman DXR2 - Thermo Scientific (Thermo Fisher Scientific) (Figura 28).

Figura 28: **Equipamento de microscopia Raman DXR2 - Thermo Scientific**



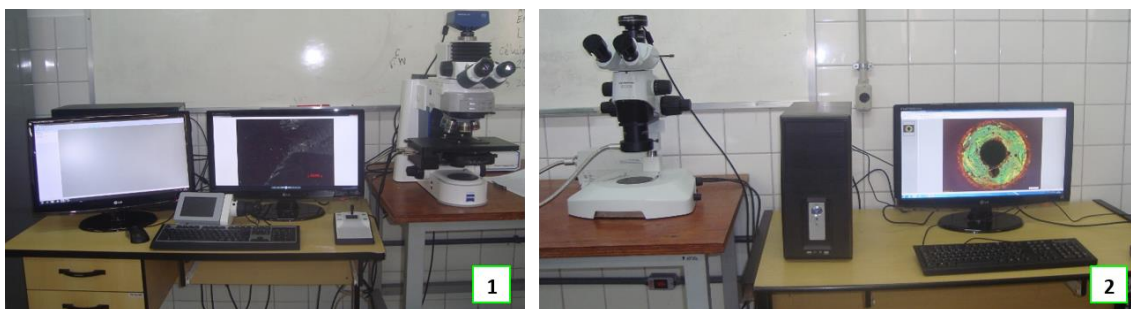
Fonte: A autora, 2022.

As amostras foram excitadas por uma fonte de laser de 785 nm, ajustada a uma potência de 1,5 mW, focada por uma objetiva de 50x. Os espectros foram coletados em um alcance de 100-2000 cm^{-1} . O tempo de exposição da amostra foi de 4 segundos e 10 acumulações. A janela de abertura escolhida foi de 25 μm slit.

3.8 Microscópios ópticos

A microestrutura da amostra do pigmento preto foi investigada utilizando-se um microscópio estéreo modelo SZX16 Zoom da Olympus, que possibilita uma ampliação de até 100 X, e um microscópio óptico de alta resolução automatizado, modelo Axio Imager M2m da Carl Zeiss, que permite obter imagens com ampliação máxima de 1.000 X. A figura 29 apresenta os microscópios utilizados nas análises.

Figura 29: **Microscópios ópticos**



Legenda: (1) Microscópio óptico Carl Zeiss; (2) microscópio estéreo Olympus.

Fonte: FREITAS, 2014, p. 62. Adaptado pela autora.

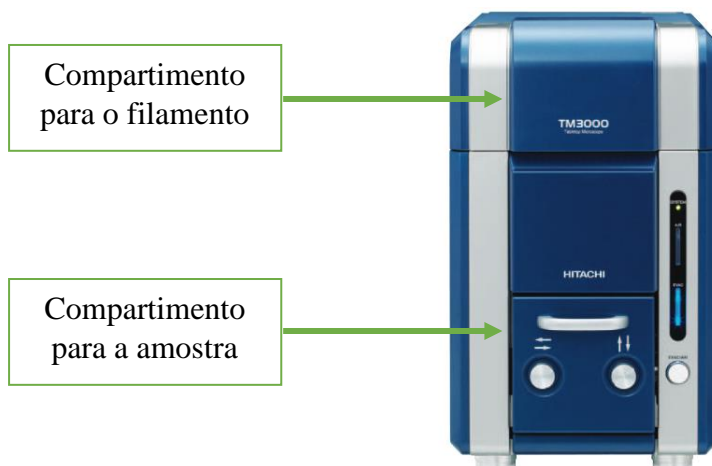
3.9 MEV-EDS

O sistema de MEV utilizado na caracterização do pigmento preto foi o modelo TM 3000 da Hitachi, mostrado na figura 30, que permite obter imagens cuja magnificação varia de 50 a 30.000 X. O sistema está acoplado a uma bomba de baixo vácuo, que deixa o compartimento de amostra com pressão entre 1 a 270 Pa, que não necessita de recobrimento metálico, mesmo em amostras não condutivas.

Os elétrons produzidos pelo filamento de W podem ser acelerados até a amostra com tensão de 5 kV ou 15 kV. As amostras são posicionadas dentro do compartimento por meio de um porta-amostra de alumínio e são fixadas a ele, por fitas adesivas dupla face de carbono.

Por essa fita é possível analisar materiais na forma de pó e amostras sólidas com dimensões de 70 mm de diâmetro e 50 mm de altura. A superfície analisada deve ser posicionada a 1 mm abaixo do orifício da coluna de saída dos elétrons.

Figura 30: Equipamento de MEV modelo TM 3000 da Hitachi



Fonte: HITACHI, 2022, p. 4.

Para detectar os elétrons retroespalhados responsáveis pela formação da imagem, o sistema possui um detector de estado sólido. Além deste, existe um outro detector SDD, modelo XFlash 4010 da Bruker, responsável pela detecção dos Raios X característicos.

Ambos os detectores possuem resfriamento termoelétrico (Peltier), área ativa de 30 mm² e resolução, a 5,9 keV, de 137 eV. O detector XFlash 4010, responsável pela análise multielementar das amostras é conectado ao analisador multicanal MIN SVE da Bruker e este, por sua vez, conecta-se ao computador por meio de uma entrada USB, enquanto o detector SWIFT conecta-se diretamente ao computador por meio de uma entrada USB.

4 APRESENTAÇÃO DE RESULTADOS E DISCUSSÕES

O capítulo 4 apresenta a análise e a discussão dos resultados obtidos a partir da aplicação das técnicas espectroscópicas não destrutivas e/ou minimamente invasivas sobre os painéis decorativos da berlinda de D. Pedro II. Essas análises têm por objetivo identificar a paleta original de pigmentos utilizada pelo(s) artista(s) no período de manufatura da berlinda.

Com relação as imagens que serão apresentadas, a influência da iluminação no Pavilhão das Viaturas, salão onde a berlinda é exposta ao público, interferiu diretamente nesta etapa do estudo. O Salão possui fonte de iluminação natural e iluminação artificial incidindo de forma desigual sobre a peça.

Apesar das inúmeras tentativas e esforços coletivos, não foi possível controlar a incidência de luz natural para a realização das fotos, a fim de que todos os painéis fossem fotografados sob mesmas condições experimentais.

Além disso, no período de aquisição dessas medidas, a face DEF da berlinda (figura 20) encontrava-se voltada para a parede. E, entre a parede e a berlinda, o espaço era consideravelmente menor, quando comparado com a face ABC, para o posicionamento dos equipamentos de iluminação e fotográficos.

Os valores expressos como contagens totais relativos às composições elementares de cada pigmento, obtidos por EDXRF, podem ser consultados no apêndice desta tese.

4.1 Pigmentos amarelos

O amarelo é uma das cores predominantes na berlinda, cor tradicional da Casa de Habsburgo-Lorena, à qual pertencia a Imperatriz D. Leopoldina¹⁹ (VALLE, 2022). Todos os oito painéis imperiais foram pintados sobre o fundo amarelo canário.

A cor amarela foi localizada em três regiões: na caixa da berlinda (como plano de fundo), no corpo das serpes coroadas (desenho das escamas) e nos elementos fitomórficos sobre fundo escuro, localizados na curvatura dos postigos, nos flancos superiores dianteiro e traseiro da berlinda de D. Pedro II.

¹⁹ Carolina Josefa Leopoldina Francisca Fernanda, arquiduquesa de Habsburgo-Lorena. Nasceu em 22 de janeiro de 1797, em Viena. Filha do Imperador da Áustria, Francisco I, foi a primeira esposa de D. Pedro I e mãe de D. Pedro II. Faleceu jovem, aos 29 anos, deixando seis filhos (FRANÇA; FELIZARDO, 2022).

Para a caracterização dos pigmentos amarelos foram aplicadas técnicas de imageamento com luz visível e luz ultravioleta (luz UV). Essas fotos auxiliaram na escolha dos pontos para a aquisição de medidas de Fluorescência de raio X (XRF).

4.1.1 Análise preliminar por observação visual

A caixa da berlinda possui como plano de fundo para os painéis imperiais a coloração amarela. Esse mesmo tom de amarelo é encontrado sob a janela central, das portinholas, tanto do lado direito, quanto esquerdo. Alguns desses detalhes podem ser vistos na figura 31.

Figura 31: Berlinda de Aparato do Imperador D. Pedro II

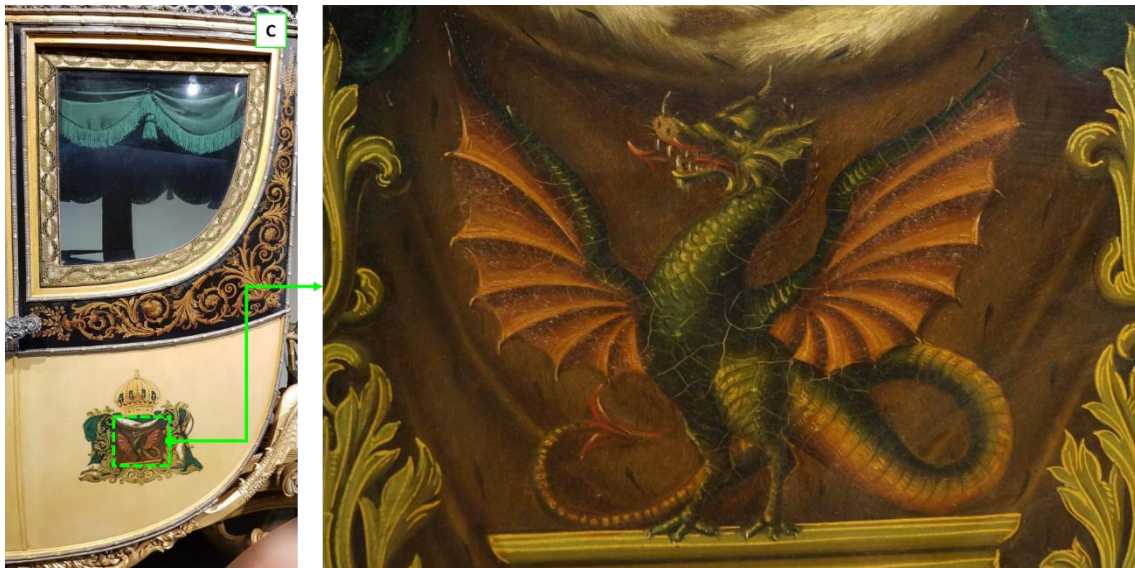


Fonte: MUSEU IMPERIAL, 2022.

Apesar das diferentes tonalidades, o amarelo também foi utilizado no corpo das serpes coroadas e na faixa com pinturas sobre fundo escuro nos flancos superiores da berlinda.

A figura 32 mostra os detalhes da serpe coroada da lateral esquerda, região C. Na pintura da serpe dos Bragança foi possível identificar as cores verde, amarelo, vermelho e marrom.

Figura 32: Serpe dos Braganças da região C



Fonte: A autora, 2022.

No corpo da serpe, predominantemente verde, o emprego da técnica luz e sombra conferem o efeito tridimensional, responsável por trazer um aspecto mais real ao dragão alado de duas patas. Nas escamas e barba foram utilizados o pigmento amarelo para atribuir luz a estas regiões.

Ao todo, a berlinda possui quatro serpes coroadas. Todas pintadas a mão e, portanto, pequenas variações são encontradas entre elas. A figura 33 mostra as quatro serpes.

Os painéis D, E e F, no período de aquisição de medidas, encontram-se voltados para uma das paredes no Pavilhão das Viaturas e, portanto, a incidência de luz era menor.

Como isso, o uso de iluminação artificial para aquisição das fotos destes painéis alterou, em termos de contraste e brilho, as imagens obtidas dos painéis D, E e F quando comparadas às imagens dos painéis A, B e C.

No entanto, essa diferença não atrapalhou na análise visual das cores e técnicas utilizadas nas pinturas da berlinda.

Figura 33: Serpes coroadas dos quatro painéis da berlinda de D. Pedro II



Legenda: As letras no canto inferior esquerdo de cada uma das imagens correspondem a localização das serpes nos painéis das Armas, de acordo com a figura 20.

Fonte: A autora, 2022.

Na observação visual preliminar, notou-se que a serpe da região D não possui as escamas em cor amarela como as outras três serpes. A análise feita com luz UV sugere que nesta serpe houve repintura, pois, os materiais utilizados na região do corpo e da cabeça emitiram comprimentos de onda diferentes quando submetidos à luz UV.

A figura 34 mostra os detalhes do outro tom de amarelo identificado na berlinda. Faixa com pintura de elementos fitomórficos estilizados e dourados estão sob as seis janelas com postigos de encaixar: o central, sobre fundo amarelo claro e os laterais, sobre fundo escuro.

Nesta pintura, foi possível identificar as cores amarelo, marrom avermelhado e o douramento que, juntos, atribuem volume à arte.

Nesta pintura (figura 34) o amarelo é a cor predominante, o marrom avermelhado foi utilizado para conferir profundidade e o douramento, para destacar e realçar estes elementos.

Figura 34: Detalhe dos elementos fitomórficos da região A



Fonte: A autora, 2022.

4.1.2 Imageamento

4.1.2.1 Amarelo da caixa

No plano de fundo amarelo claro, fotos com luz UV evidenciaram materiais distintos adicionado à sua superfície da caixa. Na figura 35, a foto do lado esquerdo foi obtida iluminando o painel F com luz visível e a foto do lado direito foi obtida do mesmo painel com luz UV.

Zanatta (2013) documentou que toda superfície da caixa recebeu velatura à base de Paraloid B72 e pigmentos naturais em tons amarelados e terrosos. Após secagem, foi realizado nova velatura com cera e pigmentos de cores terrosas visando devolver o amarelo canário da caixa.

Figura 35: Serpe da região F sob luz visível e luz UV, respectivamente



Fonte: A autora, 2022.

Sob luz UV foi possível observar a maneira como os pigmentos foram distribuídos sobre a superfície da caixa. Por exemplo, a área circulada logo abaixo da serpe, do lado direito da figura 35, não emitiu o mesmo tom de roxo escuro que o restante da caixa.

A forma distinta como os materiais refletiram sob luz UV indica que, entre os elementos fitomórficos, não foi aplicado o mesmo material que contorna a pintura da serpe coroada.

Em todos os quatro painéis das serpes coroadas, apenas entre os elementos fitomórficos não foi identificado a aplicação do mesmo material que pôde ser visualizado no restante da caixa. Com isso, os pontos escolhidos para análises de XRF concentraram-se nesta região, conforme destacado na figura 35.

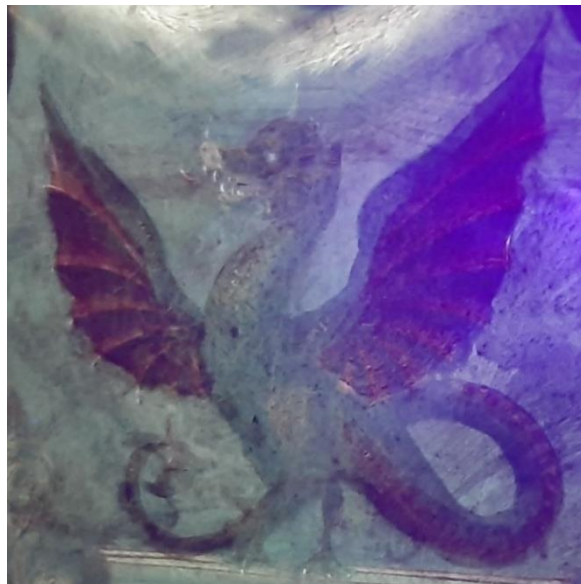
4.1.2.2 Amarelo da serpe

Os painéis decorativos reproduzindo a serpe dos Bragança ficam nos cantos inferiores da caixa da berlinda, que possui formato abaulado. Essa geometria dificultou o estudo com luz rasante, pois não foi possível posicionar o equipamento de forma que a luz tangenciasse toda a pintura.

A análise por fotografia com luz UV foram obtidas sobre todas as quatro serpes coroadas. Os pontos de XRF obtidos para a caracterização do pigmento amarelo foram escolhidos com base nessas imagens.

Como pode ser visto na figura 36, a fotografia com luz UV na serpe da região C permitiu identificar os diferentes materiais empregados à pintura, devido a diferença de fluorescência dos mesmos.

Figura 36: **Fluorescência por luz ultravioleta sobre a serpe da região C**



Fonte: A autora, 2022.

Na última restauração, Zanatta (2013) descreveu que as pinturas da parte externa da caixa, referentes aos pavilhões nacionais e às serpes coroadas, foram reintegradas com pigmentos naturais e Paraloid B-72 com a técnica de velatura. E a proteção final foi feita com cera Renaissance.

Na imagem obtida por luz UV (figura 36) é possível perceber homogeneidade na fluorescência por luz UV na região do peito da serpe, onde foi aplicado o pigmento amarelo. Esta análise sugere que não houve repintura sobre o desenho das escamas.

4.1.2.3 Amarelo da faixa com pintura sobre fundo escuro

Na faixa com pintura nos flancos superiores sobre fundo escuro, a aplicação da técnica com luz rasante também foi prejudicada pelos frisos de prata cinzelada que guarnecem todos os ângulos dos postigos e portinholas. Esses arremates impediram o posicionamento correto da luz, que deve incidir de forma tangencial a pintura

No entanto, fotos com alta resolução foram obtidas com o intuito de analisar minuciosamente toda a região a fim de identificar detalhes como relevos, rugosidades, volume e craquelamento. A figura 37 mostra uma parte da pintura da região C. É possível identificar uma pequena área de perda que recebeu reintegração cromática.

Figura 37: **Reintegração cromática na região C**



Fonte: A autora, 2022.

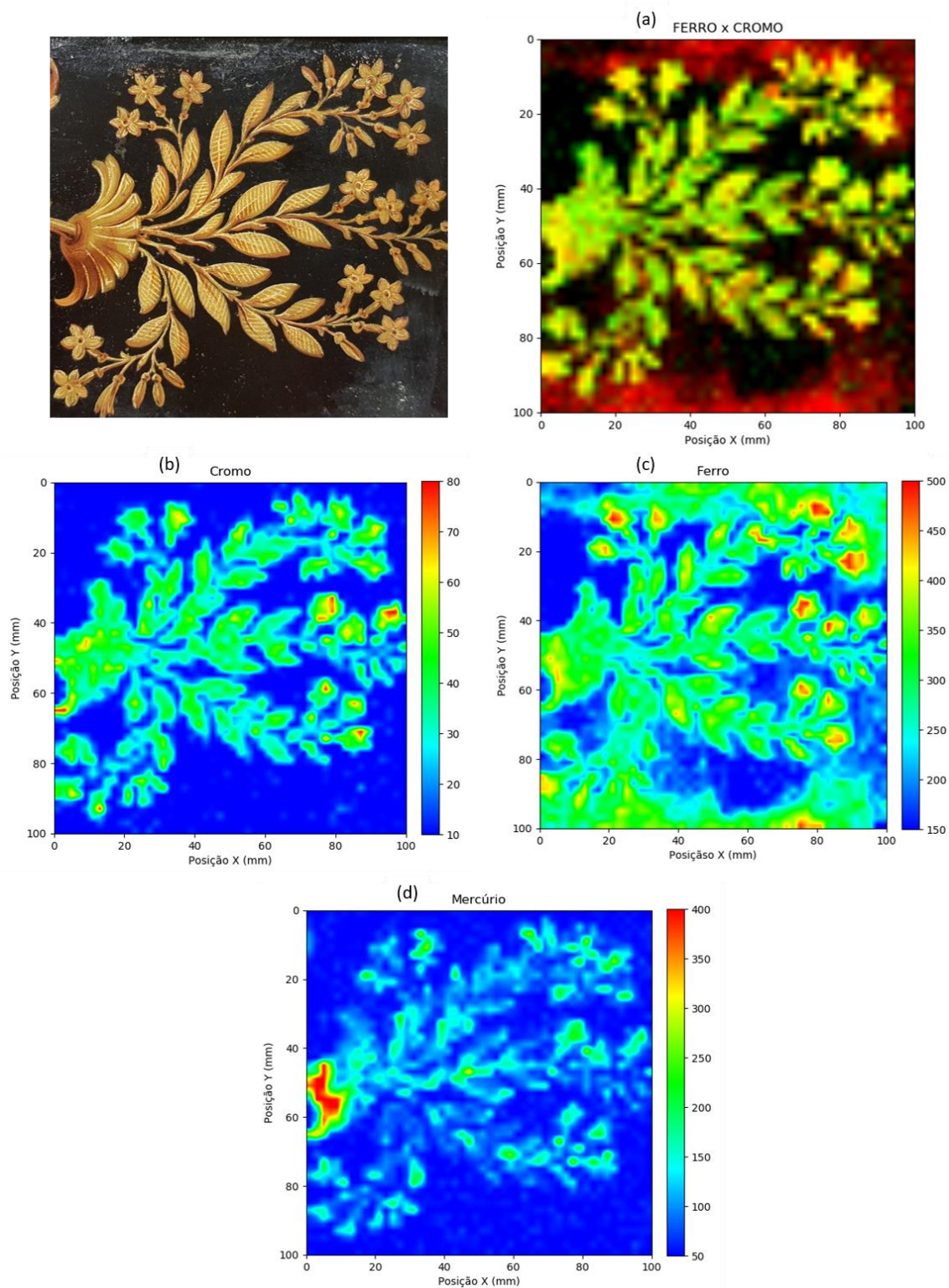
Na cor amarela presente na pintura superior da caixa da berlinda, poucas intervenções foram percebidas. No geral, o pigmento permanece preservado em boa parte de sua extensão. Essas fotos, juntamente com as fotos obtidas por fluorescência de ultravioleta garantiram que os pontos de XRF obtidos nesta região fossem, exclusivamente, em pontos sem indícios de restauro.

4.1.3 MA-XRF

A primeira análise por XRF foi feita utilizando o sistema de MA-XRF, apresentado na seção 3.6, em uma matriz 10 por 10 cm na faixa com pintura sobre fundo escuro da região A. A figura 38 mostra a distribuição dos elementos ferro (Fe), cromo (Cr) e mercúrio (Hg).

A figura 38(a) mostra a distribuição simultânea dos elementos Fe e Cr. O verde representa o Cr, o vermelho representa o Fe e o amarelo representa a sobreposição de Fe e Cr, indicando contagens próximas entre esses elementos.

Figura 38: Distribuição dos elementos ferro, cromo e mercúrio



Legenda: (a) Mapa da superposição de Fe e Cr. Onde o verde representa o Cr, o vermelho representa o Fe e o amarelo a sobreposição dos elementos; (b) Distribuição do Cr; (c) Distribuição do Fe; (d) Distribuição do Hg.

Fonte: A autora, 2022.

As figuras 38 (b), (c) e (d) mostram as distribuições do Cr, Fe e Hg, respectivamente.

O Fe e o Cr possuem uma distribuição uniforme na pintura dos elementos fitomórficos. Esta informação sugere que o Cr e o Fe são os elementos chave do pigmento amarelo utilizado pelo artista na decoração da faixa com pintura presente no flanco superior da berlinda.

Altas intensidades de Fe também são observadas nas bordas da pintura (região próxima aos frisos de prata cinzelada), indicando a reintegração cromática realizada nesta região de borda, conforme documentado por Zanatta (2013).

O Hg indica que pigmento utilizado para conferir profundidade à pintura (áreas mais escuras, denominadas como regiões de sombra) foi feito utilizando Vermilion (HgS). A figura 38(c) evidencia as áreas onde o pigmento foi aplicado.

4.1.4 EDXRF

A figura 39 mostra os 9 pontos selecionados para aquisição das medidas de XRF sobre as regiões onde cor amarela foi identificada nas pinturas da berlinda.

Figura 39: Pontos de XRF obtidos nas regiões C e F



Legenda: (1) Amarelo da caixa, região C; (2) Amarelo dos elementos fitomórficos, região F e (3) Amarelo das escamas e barba da serpe, região C.

Fonte, A autora, 2022.

As medidas com o sistema portátil de EDXRF foram realizadas nas regiões onde a cor amarela é encontrada: na caixa, nas escamas da serpe e na faixa com pintura sobre fundo escuro.

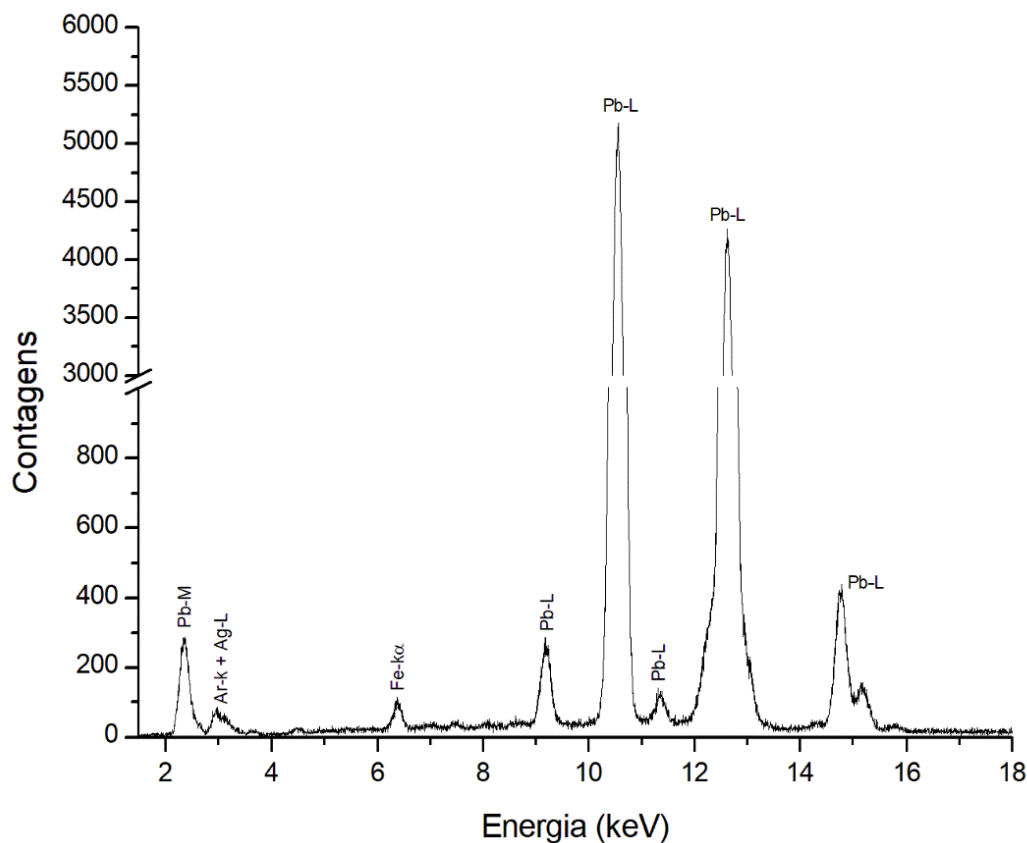
4.1.4.1 EDXRF da Caixa

No pigmento amarelo utilizado na caixa da berlinda (Figura 39(1)) foram detectados os elementos ferro (Fe) e chumbo (Pb). A figura 40 mostra o espectro de XRF.

A caixa da berlinda possui a tonalidade amarelo canário (ou amarelo claro) completamente homogênea e apenas com o auxílio da luz UV foi possível detectar as melhores regiões para aquisição de medidas de XRF.

A reintegração cromática da caixa, realizada na última restauração (2011 - 2013), documentada por Zanatta (2013), revela o uso de pigmentos naturais, de cores terrosas, Paraloid B72, aplicados com a técnica de velatura, e a proteção final feita com cera Renaissance em toda parte externa da caixa (inclusive por cima dos painéis das Armas).

Figura 40: Espectro de XRF sobre o amarelo da caixa da berlinda



Fonte, A autora, 2022.

O Fe é elemento chave de pigmento Ocre. Os amarelos Ocre são pigmentos de terra naturais, utilizados desde a antiguidade, onde a goetita ($\text{FeO}(\text{OH})$) é a matéria prima responsável por atribuir cor ao pigmento.

A goetita é o óxido de ferro mais comum nos solos. No entanto, os depósitos são raramente puros e normalmente podem estar associados a uma ampla gama de outros minerais do grupo argila e feldspato²⁰, carbonatos (calcita e dolomita) e muitas outras fases dependendo da ocorrência geológica do material (EASTAUGH, 1998)

No espectro de XRF do amarelo da caixa, nenhum dos contaminantes foram detectados. A ausência desses elementos sugere que o Fe pode ser a assinatura velatura e/ou da cera Renaissance misturada com pigmentos naturais utilizada como proteção final de toda a decoração da berlinda.

A figura 41 mostra a localização dos pontos de XRF obtidos no painel F sobre o amarelo da caixa que refletiram de forma diferente sob luz UV.

Figura 41: **Pontos de XRF sobre o amarelo da caixa do painel F**



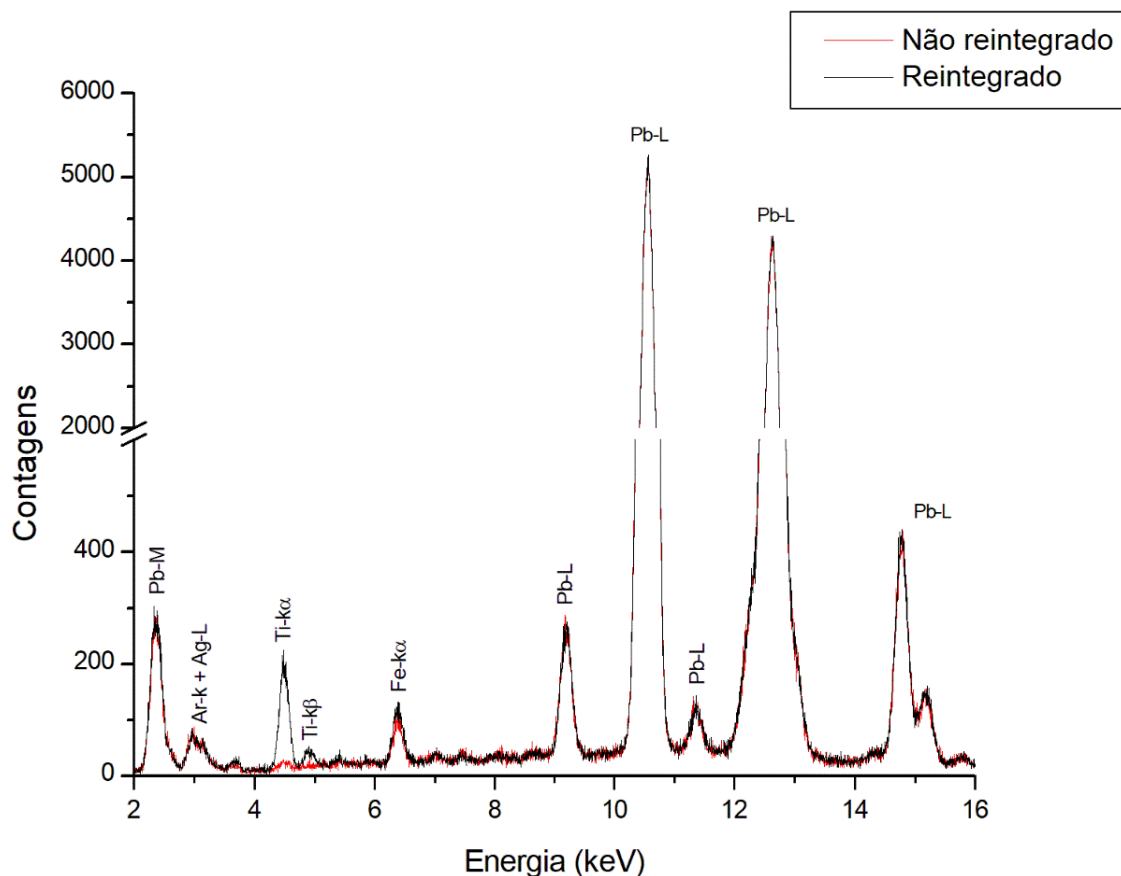
Fonte: A autora, 2022.

²⁰ Feldspato é o nome dado a um grupo de minerais que se distinguem pela presença de óxido de alumínio (Al_2O_3) e sílica (SiO_2) em sua química, com uma fórmula geral de $\text{XAl}(\text{Si},\text{Al})\text{Si}_2\text{O}_8$, onde X é usualmente potássio, sódio ou cálcio ($\text{KAlSi}_3\text{O}_8 - \text{NaAlSi}_3\text{O}_8 - \text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$). É o grupo mineral mais abundante na Terra (HARRISON, 2016).

Para fazer a distinção entre esses dois grupos de medidas, os pontos de XRF que refletiram um tom de roxo escuro serão considerados regiões reintegradas. Os pontos de XRF que, sob luz UV, refletiram um tom mais claro, serão considerados regiões não-reintegradas.

A figura 42 mostra a sobreposição dos espectros obtidos nestas regiões, respectivamente. O elemento químico que difere os dois grupos de medidas é o titânio (Ti). Ainda que sob luz VIS as cores apresentem propriedades ópticas semelhantes, as medidas de EDXRF revelaram uma composição química diferente, justificando as imagens obtidas sob luz UV que, pela maneira como refletiram a luz, evidenciaram a presença de materiais distintos.

Figura 42: Sobreposição dos espectros do amarelo da caixa



Fonte, A autora, 2022.

Além disso, é possível observar que a intensidade de Fe é muito próxima entre as duas regiões. Foi realizado o teste t para duas amostras em par para médias. O valor P bicaudal foi igual a 0,42. Pelos critérios convencionais, considera-se que esta diferença não é estatisticamente significativa em um intervalo de confiança de 95% desta diferença.

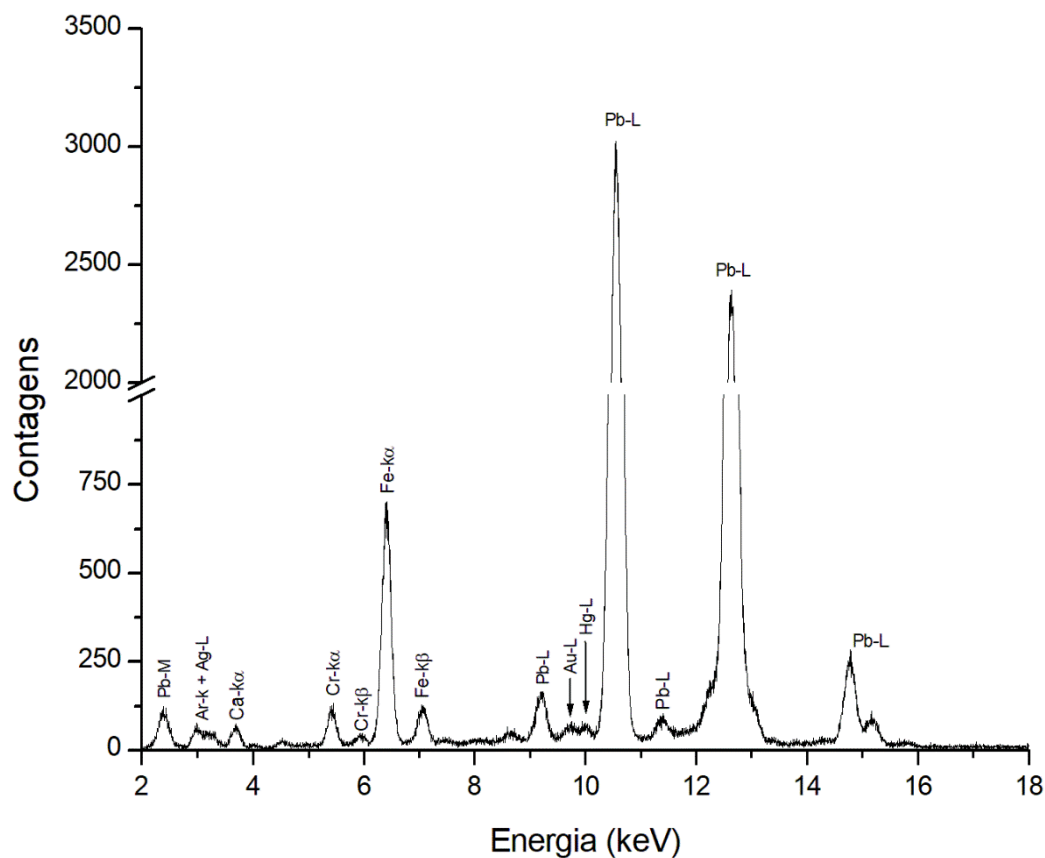
Com isso, não é possível afirmar que a presença de Fe no espectro de XRF esteja relacionada ao pigmento amarelo Ocre. É provável que o amarelo da caixa seja uma mistura de pigmentos produzidos a partir de componentes naturais.

As medidas foram conduzidas nesta região de forma não invasiva e somente com auxílio de outras técnicas espectroscópicas seria possível identificar o pigmento utilizado originalmente na berlinda.

4.1.4.2 EDXRF da faixa com pintura

No pigmento amarelo usado na pintura dos elementos fitomórficos sobre fundo preto (Figura 39(2)) foram detectados os elementos cálcio (Ca), cromo (Cr), ferro (Fe), ouro (Au), mercúrio (Hg) e chumbo (Pb). A figura 43 mostra o espectro de XRF obtido nesta região.

Figura 43: **Espectro de XRF sobre o pigmento amarelo dos elementos fitomórficos sobre fundo escuro**



Fonte, A autora, 2022.

Conforme exposto na seção 4.1.3, na análise por MA-XRF, a presença de Hg está relacionada ao pigmento vermelho Vermilion (HgS) utilizado nas áreas mais escuras, conferindo o efeito sombra à pintura.

A presença de Au é devido ao douramento realizado por cima da camada pictórica, realçando e destacando os elementos fitomórficos.

A presença de Fe e Cr podem indicar o uso do pigmento amarelo Ocre ($\text{FeO}(\text{OH})$) e amarelo de cromo (PbCrO_4) para atingir a tonalidade do amarelo utilizado na decoração dos elementos fitomórficos da faixa com pintura. A presença de Ca também pode estar associada ao amarelo Ocre, frequentemente encontrado em baixas concentrações neste pigmento (LARSEN; COLUZZI; COSENTINO, 2016).

Nos tratados sobre pinturas em carruagens de Burgess (1881) e Arlot (1871), ambos os autores relataram o uso de misturas de pigmentos, bem como suas proporções, para que se atingisse uma determinada tonalidade de cor. A figura 38 mostra a distribuição uniforme dos elementos Fe e Cr, indicando a possível mistura dos pigmentos amarelo Ocre e amarelo de cromo.

As informações obtidas a partir da literatura em conjunto com o mapeamento bidimensional dos elementos Cr e Fe, corroboram com a hipótese destes dois pigmentos terem sido utilizados juntos nesta região da berlinda.

4.1.4.3 EDXRF do amarelo da serpe

Como pode ser observado na figura 33, tanto as escamas quanto os pelos da barba da serpe são detalhes pequenos feitos com a cor amarela. Este pigmento também é a camada pictórica mais superficial do desenho.

Neste caso, é comum que no espectro de XRF apareçam elementos químicos que são característicos dos pigmentos adjacentes e de camadas mais internas.

Nos espectros de XRF sobre as escamas e barba da serpe coroada (Figura 39(3)) foram detectados os elementos cromo (Cr), ferro (Fe), chumbo (Pb) e antimônio (Sb), como mostra a figura 44.

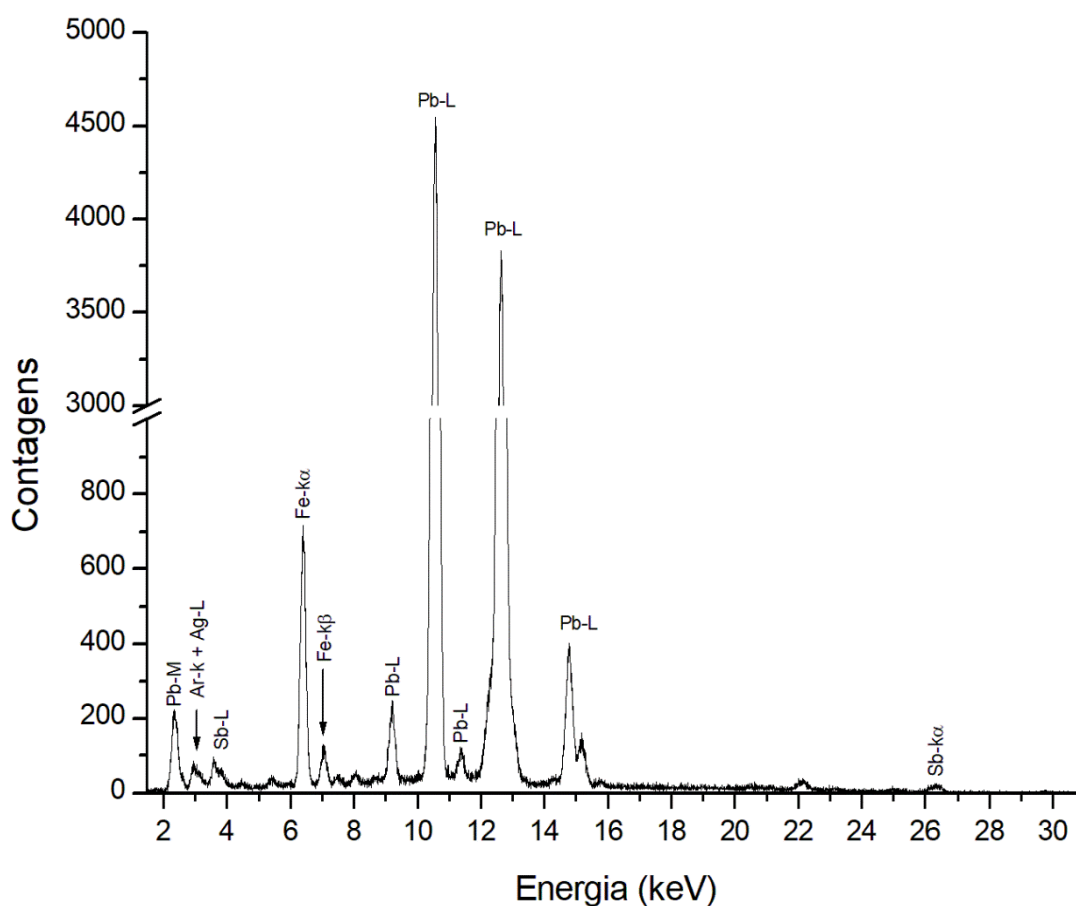
Em correspondência a cor amarela, a presença de Sb (elemento chave) sugere o pigmento Amarelo de Nápoles ($\text{Pb}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$).

De acordo com a literatura, o Amarelo de Nápoles é um dos pigmentos mais antigos conhecido pelo homem, assim como o Azul Egípcio. No entanto, estudos revelam

que o Amarelo de Nápoles só foi introduzido como pigmento na arte das pinturas a partir do século XVI, sendo o período de máxima popularidade entre os séculos XVII e XIX e, após esse período, foi gradualmente substituído pelo Amarelo de Cromo e Amarelo de Cádmio (KÜHN; CURRAN, 1986; DOUMA, 2008).

A tabela 12 (apêndice) apresenta as contagens totais dos elementos detectados nas análises de XRF sobre os diferentes tons de amarelo. Vale ressaltar que a presença de Pb é evidente em todas as análises, mesmo nos pigmentos que não possuam Pb em sua constituição.

Figura 44: Espectro de XRF do pigmento amarelo da serpe coroad



Fonte, A autora, 2022.

4.2 Pigmento preto

Para a caracterização do pigmento preto fez-se necessário o emprego de múltiplas técnicas espectroscópicas. A começar pelas técnicas de imageamento, onde fotos dos painéis decorativos da berlinda foram realizadas com luz visível e luz ultravioleta (luz UV).

Essas fotos auxiliaram na escolha dos pontos para a aquisição de medidas de EDXRF Além das medidas de EDXRF, o pigmento preto também foi submetido a análises *ex-situ* com espectroscopia Raman e MEV-EDS.

4.2.1 Análise preliminar por observação visual

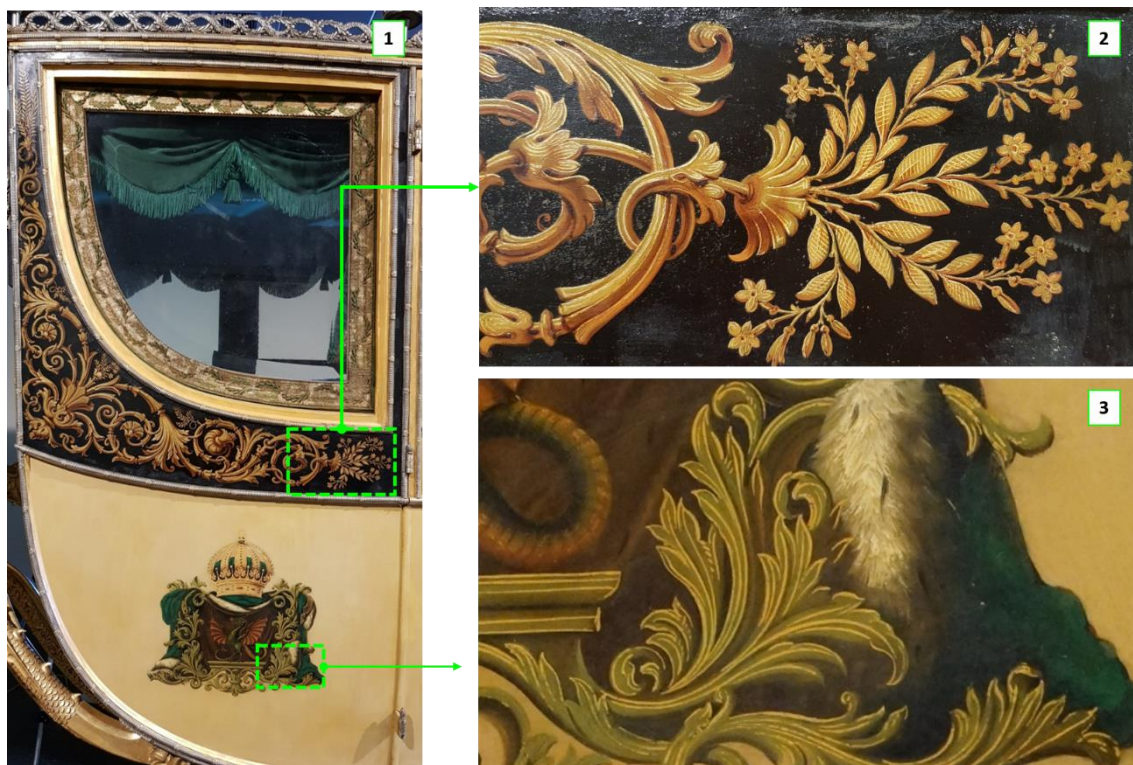
A figura 20 (seção 3.1) apresenta a vista lateral direita e esquerda da berlinda e as regiões de análise divididas por área. O pigmento preto está presente nos intradorsos dos postigos encaixilhados (regiões A, C, D e F).

Como pode ser observado na figura 31 (seção 4.1.1), o pigmento preto encontra-se exclusivamente na parte superior dos flancos laterais (na curvatura dos postigos), no flanco superior dianteiro e também no superior traseiro.

Nas pinturas dos flancos laterais nota-se a presença de elementos fitomórficos estilizados e dourados. A saber, na faixa com pintura sobre fundo amarelo claro, que fica sob o postigo central, da portinhola (regiões B e E); na faixa com pintura sobre fundo escuro, presente nos flancos laterais, frontal e traseiro da berlinda e também nos painéis das serpes dos Bragança (serpes coroadas).

Apesar do pigmento preto ter sido utilizado apenas no flanco superior da berlinda, a figura 45 mostra os detalhes de duas pinturas onde é possível observar a aplicação da mesma técnica de douramento, onde traços finos de ouro contornam e realçam ambas as regiões.

Figura 45: Elementos fitomórficos presente nas pinturas decorativas da berlinda



Legenda: (1) Vista lateral esquerda da berlinda, região A; (2) Detalhes da faixa com pintura sobre fundo preto; (3) Elementos fitomórficos na serpe dos Bragança

Fonte: A autora, 2022.

4.2.2 Imageamento

A Figura 46 mostra o registro fotográfico da pintura sobre fundo escuro que evidencia os detalhes desta área. É possível notar uma diferença de tonalidade do pigmento preto da parte central da folhagem, quando comparado as bordas.

Na parte central também é possível observar mais irregularidades na superfície pictórica, regiões onde a cor é mais e menos intensa, enquanto nas bordas, próximo ao friso de prata cinzelada, a distribuição do pigmento é mais lisa e homogênea.

Na faixa com pintura nos flancos superiores sobre fundo escuro, a aplicação da técnica com luz rasante foi prejudicada pelos frisos de prata cinzelada que guarnecem todos os ângulos dos postigos e portinholas. Esses arremates impediram o posicionamento correto da luz, que deve incidir de forma tangencial a pintura.

No entanto, todas as regiões de pigmento preto foram submetidas a técnica de análise de superfície com luz UV.

Figura 46: Imagem da pintura decorativa sob o postigo da região F



Fonte: A autora, 2022.

Não foi possível obter um registro fotográfico de todos os pontos devido às limitações impostas pela própria estrutura da berlinda (boléia, para-lama, estribos, correias) e também o local onde é exposta.

No entanto, um padrão foi observado: as regiões onde pôde-se identificar materiais agregados são pontuais. Apenas em algumas pequenas áreas de pigmento preto, conforme figura 47.

Os registros fotográficos obtidos tanto por luz visível, quanto por fluorescência UV, permitiram realizar as análises químicas apenas nas camadas originais, garantindo a significância dos resultados de XRF.

Além disso, essas informações também auxiliaram a equipe de conservação de restauração do Museu Imperial na coleta da amostra que foi submetida a análise por espectroscopia Raman e MEV-EDS.

Figura 47: **Imagens de luz UV obtidas na região F**



Legenda: Imagem do lado esquerdo foi obtida com luz VIS; imagem do lado direito obtida com luz UV. A região com possível reintegração cromática, sob luz UV, destaca-se das demais regiões, como indicado pela seta.

Fonte: A autora, 2022.

4.2.3 EDXRF

As caracterizações dos materiais pictóricos presentes nos painéis da berlinda são identificadas pela presença de elementos chave nos espectros de XRF associados à cor da região analisada.

Deve-se observar que nem todos os elementos detectados nos espectros de XRF são característicos do pigmento utilizado.

É comum aparecer no espectro contribuições das linhas de XRF provenientes das camadas de preparação, da sobreposição de pigmentos e de elementos traços ou contaminantes, cuja presença não contribui com as propriedades ópticas do pigmento (CLARK, 2002).

A figura 48 mostra os 10 pontos de XRF selecionados sobre o pigmento preto. Os pontos priorizam as áreas centrais, onde não houve evidências de repintura.

Figura 48: Pontos de XRF sobre o pigmento preto



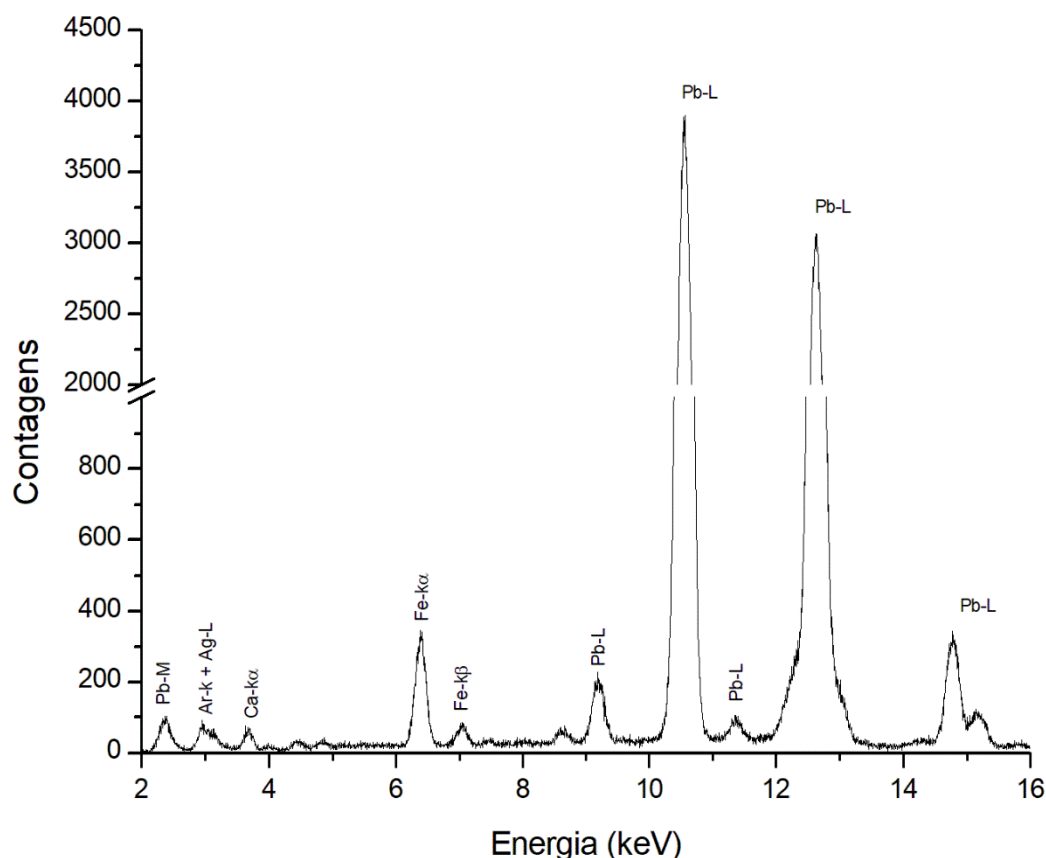
Legenda: (1) Região F e (2) Região C

Fonte: A autora, 2022.

São detectados em todos os espectros de XRF obtidos com equipamento portátil de EDXRF (composto por um tubo de Raios X com alvo de prata (Ag) e um detector semicondutor do tipo SiPIN), a presença dos elementos argônio (Ar) e prata (Ag).

As análises de XRF não foram realizadas no vácuo e a presença do Ar no espectro de XRF é a contribuição do ar (o ar seco contém cerca de 1% de argônio por volume, 1,0 atm, 20 °C). A presença de Ag é a contribuição do alvo do tubo de Raios X utilizado na aquisição de medidas. A figura 49 mostra o espectro de XRF sobre o pigmento preto.

Figura 49: Espectro de XRF do pigmento preto



Fonte, A autora, 2022.

Os elementos químicos representativos detectados sobre o pigmento preto foram: cálcio (Ca), ferro (Fe) e chumbo (Pb).

O fato da berlinda de D. Pedro II ter sido construída entre 1834 e 1835 sugere fortemente a presença de branco de chumbo ($2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$). É seguro dizer que, historicamente, o branco de chumbo é o mais importante de todos os pigmentos brancos.

Foi o único pigmento branco usado na pintura de cavalete europeia até o século XIX (GETTENS (a); KUHN; CHASE, 1993). Este também é um dos pigmentos mais antigos produzidos artificialmente e sua preparação se dava a partir de chumbo metálico e vinagre.

Segundo Eastaugh (2008), o chumbo era exposto a vapores de ácido acético na presença de umidade e dióxido de carbono; geralmente fornecido por matéria fermentativa (esterco de cavalo; cascas de uvas usadas; etc.), que forneciam uma temperatura elevada constante para a reação.

Todos os espectros de XRF obtidos sobre a berlinda detectaram a presença de Pb. Em estudo anterior, também foi identificado Pb na camada de preparação

(NARDES, 2019). Portanto, há evidências de que toda a base de preparação da berlinda foi feita com branco de chumbo.

O Fe e o Ca podem estar associados a pigmentos pretos, como o Oxido de Ferro Preto (Magnetita preta) (Fe_3O_4), Negro fumo ou Lampblack (C) e o Negro Osso ($\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 + \text{CaCO}_3 + \text{C}$). Neste caso, os dados de XRF não forneceram informações suficientes para a caracterização deste pigmento.

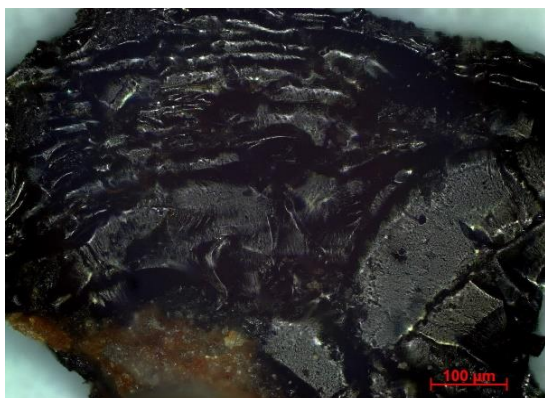
Para viabilizar a identificação do pigmento preto utilizado na berlinda de D. Pedro II foi necessário o emprego da técnica espectroscópica de análise molecular Raman e também a análise com o MEV-EDS que prioriza os elementos de baixo número atômico.

Apesar do Fe e Ca serem possíveis elementos chaves para o pigmento preto, a presença de Fe pode ser resultado da contribuição dos materiais aplicados sobre as pinturas na última intervenção, conforme exposto na seção 4.1, onde toda superfície recebeu velatura, verniz de proteção e cera Renaissance.

4.2.4 MEV-EDS

Para as análises *ex-situ*, a equipe de Restauração e Conservação do Museu Imperial forneceu uma amostra do pigmento preto. A figura 50 mostra a imagem obtida a partir do Microscópio Ótico.

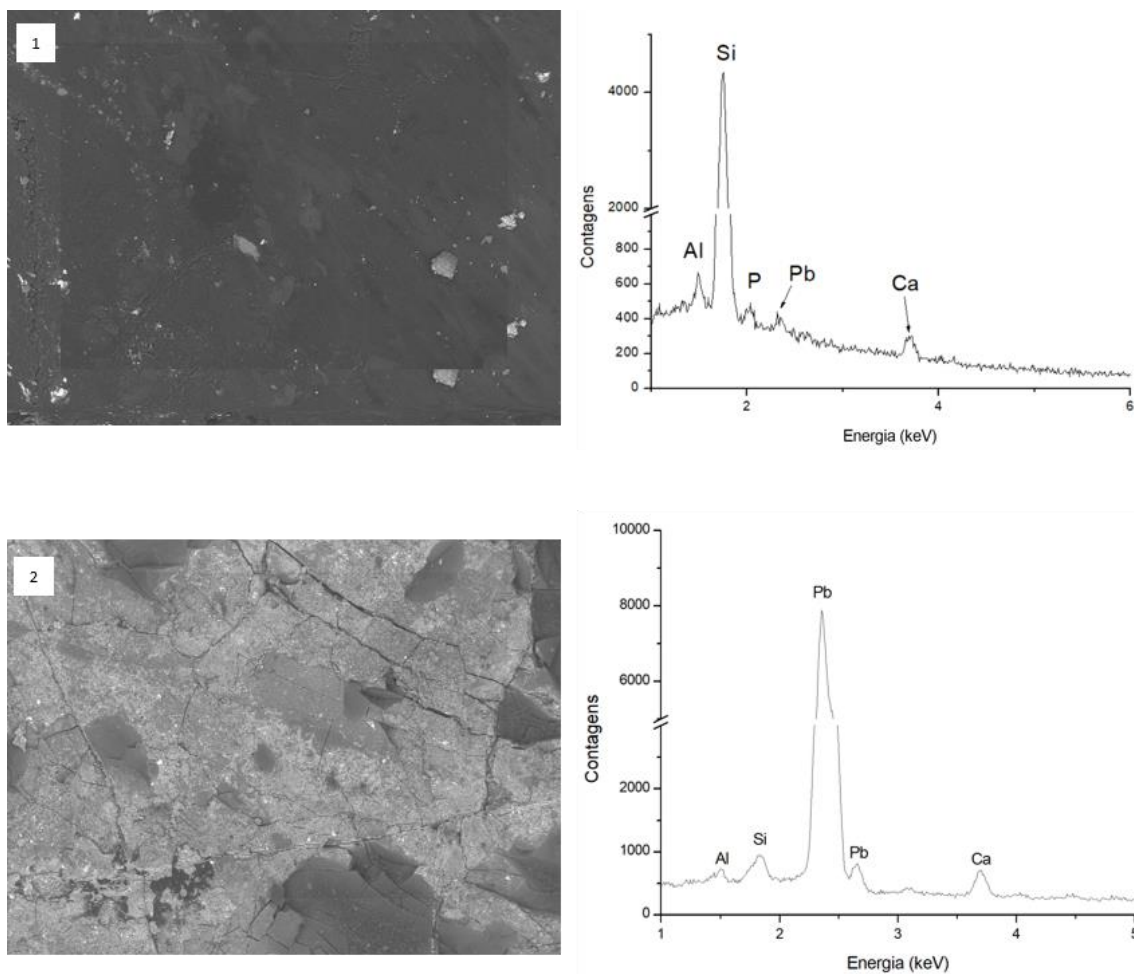
Figura 50: **Amostra do pigmento preto**



Fonte: A autora, 2022.

A análise por MEV foi utilizada para a caracterização morfológica da superfície da μ -amostra do pigmento preto e as análises de EDS foram utilizadas para uma microanálise qualitativa dos elementos químicos presente nesta amostra, priorizando os elementos de baixo Z ($Z < 11$). A figura 51 mostra os resultados desta técnica aplicada na frente e no verso da amostra do pigmento.

Figura 51: MEV-EDS sobre o pigmento preto



Legenda: 1) Frente (face exposta) e 2) Verso da amostra (face em contato com a madeira da berlinda)

Fonte: A autora, 2022.

Os dados obtidos revelaram a presença de alumínio (Al), silício (Si), fósforo (P), cálcio (Ca) e chumbo (Pb). A contagem de Pb é maior no verso da amostra, ou seja, na face que fica em contato com a madeira. Esse resultado indica que o Pb foi aplicado na camada de preparação.

A presença de Si pode indicar a natureza do pigmento preto, obtido a partir da carbonização de material vegetal. O acúmulo de sílica ($\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) nas plantas é abundantemente encontrado nas paredes das células epidérmicas (ESAU, EVERT, 2013).

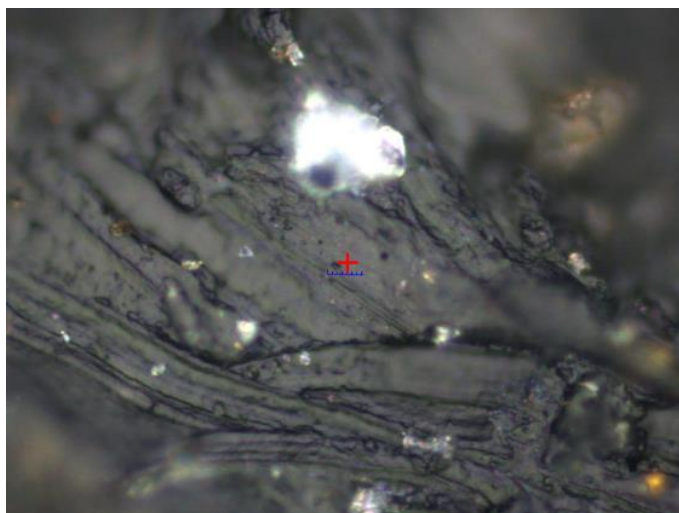
Segundo Taiz e Zeiger (2013), plantas da família *Equisetaceae* eram chamadas de “juncos de polimento” porque houve tempo em que suas cinzas, ricas em sílica granulosa, eram usadas para polir painéis. Portanto, o material de origem vegetal, mesmo carbonizado, pode preservar a sílica.

O Ca também apresenta uma intensidade maior no verso da amostra. Apesar de ser um aumento discreto, isto pode indicar que o Ca foi misturado com o Branco de Chumbo. De acordo com a literatura, misturar Calcita (CaCO_3) com o Branco de Chumbo na base de preparação era algo comum durante este período histórico (MARTE, 2014).

4.2.5 Espectroscopia Raman

Por fim, a última técnica espectroscópica empregada para a caracterização do pigmento preto foi a microscopia Raman. O equipamento utilizado foi o Thermo Scientific – DXR2 Raman microscope. A figura 52 mostra a imagem da amostra do pigmento preto e a figura 53 o espectro obtido sobre o pigmento preto.

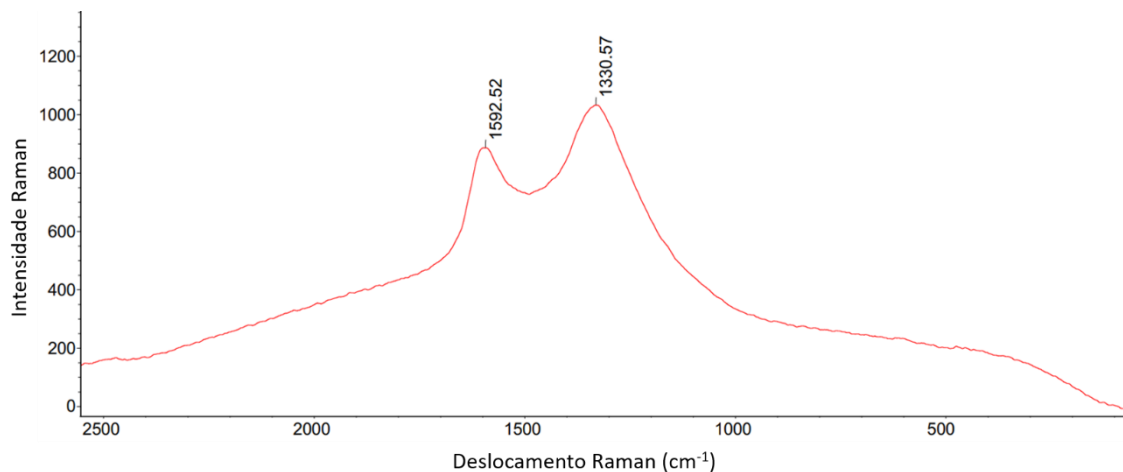
Figura 52: Imagem do ponto do pigmento preto analisado por microscopia Raman



Fonte: A autora, 2022.

Todos os espectros foram analisados com uso de radiação com comprimento de onda de 785 nm e potência de 6 mW, focada na amostra por meio de objetiva 50x. Os espectros foram coletados na faixa de 100-2000 cm^{-1} , com tempo de aquisição de 3 s e foram realizados 10 acúmulos.

Figura 53: Espectro Raman obtido do pigmento preto



Fonte, A autora, 2022.

As bandas detectadas foram 1330 e 1592 cm^{-1} . Pigmentos pretos à base de carbono de diferentes fontes apresentam espectros Raman semelhantes, com bandas de primeira ordem características na faixa de 1300 - 1600 cm^{-1} (TOMASINI, 2012).

No entanto, a espectroscopia Raman possibilita a distinção entre pigmentos pretos provenientes da queima de matérias vegetais ou animais devido à presença da banda de fosfato ($(\text{PO}_4)^{3-}$) 960 cm^{-1} (LIPSCHER, 2000).

O pigmento preto obtido a partir da combustão de ossos consiste em um material finamente moído obtido pela carbonização de ossos de animais, contendo cerca de 10 a 20% de carbono (LIPSCHER, 2000; DOUMA, 2008). Este pigmento é identificado pela presença da banda de fosfato, pois o material ósseo dá origem a carbonos grafitizáveis (COCCATO, 2015).

Portanto, a ausência da banda de fosfato na análise por espectroscopia Raman sugere que o pigmento preto presente na berlinda de aparato é de origem vegetal. A tabela 13 apresenta um resumo das técnicas espectroscópicas aplicadas sobre o pigmento preto, bem como os resultados obtidos. A tabela 14 (apêndice) apresenta as contagens totais coletadas por XRF sobre o pigmento preto.

As informações obtidas a partir das análises químicas realizadas sobre o pigmento preto da berlinda não retornaram com evidências que sugerissem qualquer repintura nesta área.

Os resultados obtidos sugerem que o pigmento preto utilizado em todo flanco superior da berlinda como plano de fundo para os elementos fitomórficos, provavelmente, faz parte da decoração original da viatura de coroação de D. Pedro II.

Tabela 13: Técnicas aplicadas e resultados obtidos sobre o pigmento preto

Técnica analítica	Elementos chave / bandas	Pigmento sugerido
XRF	Ca, Fe	Óxido de ferro preto ou Negro Osso
MEV-EDS	Si	Pigmento preto à base de carbono de origem vegetal
RAMAN	1330 cm ⁻¹ e 1592 cm ⁻¹	Pigmento preto à base de carbono de origem vegetal

Fonte, A autora, 2022.

4.3 Douramento

O ouro (Au) está presente em todas as pinturas decorativas da berlinda. Para a análise do douramento foram aplicadas técnicas de imageamento com luz visível, luz UV, MA-XRF e EDXRF.

4.3.1 Análise preliminar por observação visual

As folhas de ouro nos painéis decorativos da berlinda compõem e destacam diferentes ornamentos nas pinturas. A figura 54 mostra o douramento realizado no pavilhão nacional da região B (45 cm de altura x 55 cm de largura).

Figura 54: **Pavilhão nacional da região B**



Fonte: A autora, 2022.

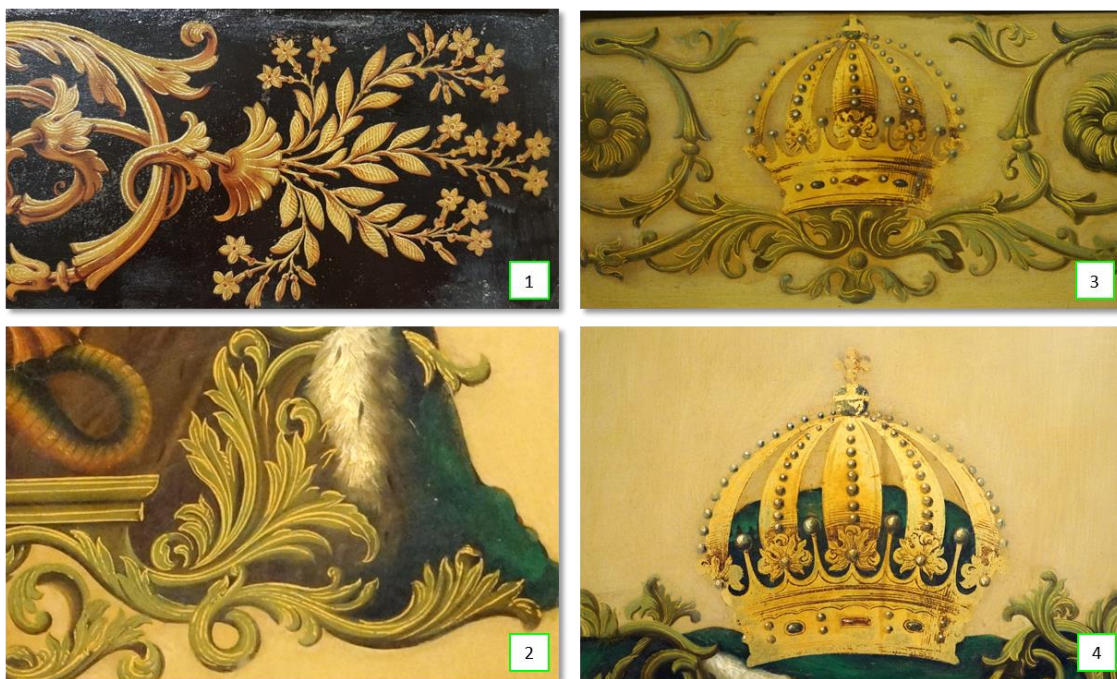
Nos pavilhões nacionais (regiões B e E), o douramento foi aplicado nas coroas e também no contorno dos símbolos imperiais sobre fundo verde (cruz vermelha referente

a ordem de Cristo, esfera armilar e o círculo azul com as estrelas representando as províncias do império). Sobre o douramento, foram acrescentados os ramos de tabaco e café, representando a agricultura brasileira, e a serpe, símbolo da casa de Bragança.

A esfera armilar, o contorno do círculo azul, bem como a mão da justiça e o cetro imperial presentes nos pavilhões nacionais também possuem as superfícies decoradas em ouro.

O douramento também foi observado nas duas coroas na faixa com pintura sobre fundo amarelo canário (regiões B e E), nas quatro coroas sobre os painéis das serpes (regiões A, C, D e F) e em todos os elementos fitomórficos nas pinturas da berlinda. A figura 55 mostra algumas destas regiões.

Figura 55: Douramento nos elementos fitomórficos e nas coroas



Legenda: (1) Faixa com pintura sobre fundo escuro da região A; (2) Elementos fitomórficos da serpe coroada da região C; (3) Faixa com pintura sobre fundo amarelo canário da região B e (4) Coroa da serpe da região C.

Fonte: A autora, 2022.

A observação visual sobre os elementos fitomórficos revelou, ainda, que o douramento foi feito por cima da camada pictórica verde. Uma evidência é que, nas faixas com pintura sobre fundo amarelo claro da caixa, tanto da região B quanto da região E, apresentam áreas de perda como pode ser observado na figura 56.

A perda do douramento ao mesmo tempo que o pigmento verde claro permanece íntegro, evidencia que a camada pictórica mais superficial é justamente os detalhes dourados que destacam os elementos fitomórficos. É possível observar algumas regiões de perda na região B (fig. 56 - 1), porém boa parte do douramento permanece. No entanto, na região E (fig. 56 - 2) quase todo o douramento se desprendeu da pintura.

Provavelmente uma limpeza um pouco mais abrasiva sobre estas regiões podem ter ocasionado a perda do douramento.

Figura 56: **Douramento nos elementos fitomórficos – Regiões B e E**



Legenda: (1) Faixa com pintura sobre fundo amarelo canário da região B e (2) Faixa com pintura sobre fundo amarelo canário da região E.

Fonte: A autora, 2022

4.3.2 Imageamento

As imagens do douramento sob luz UV foram obtidas com o intuito de avaliar a presença de vernizes ou possíveis restaurações, pois os materiais na superfície de uma

obra de arte podem apresentar fluorescência em cores características quando colocados sob radiação UV.

A figura 57 exemplifica esta etapa do estudo e a análise forneceu os pontos adequados para a aquisição das medidas de EDXRF. A berlinda de D. Pedro II conta com quatro pinturas do pavilhão nacional: dois nas portinholas (Região B e E) e dois, em escalas maiores, na frente e atrás da caixa.

Devido a dificuldades de acesso por conta da estrutura dianteira e traseira da berlinda (correias, boleia, estribos, etc.), não foi possível realizar análises nos painéis maiores. No entanto, todos os demais elementos que receberam douramento foram submetidos à análise por luz UV.

Figura 57: **Pavilhão nacional da região B**



Legenda: (1) Pavilhão nacional da região B sob luz visível; (2) Pavilhão nacional da região B sob luz UV.

Fonte: A autora, 2022.

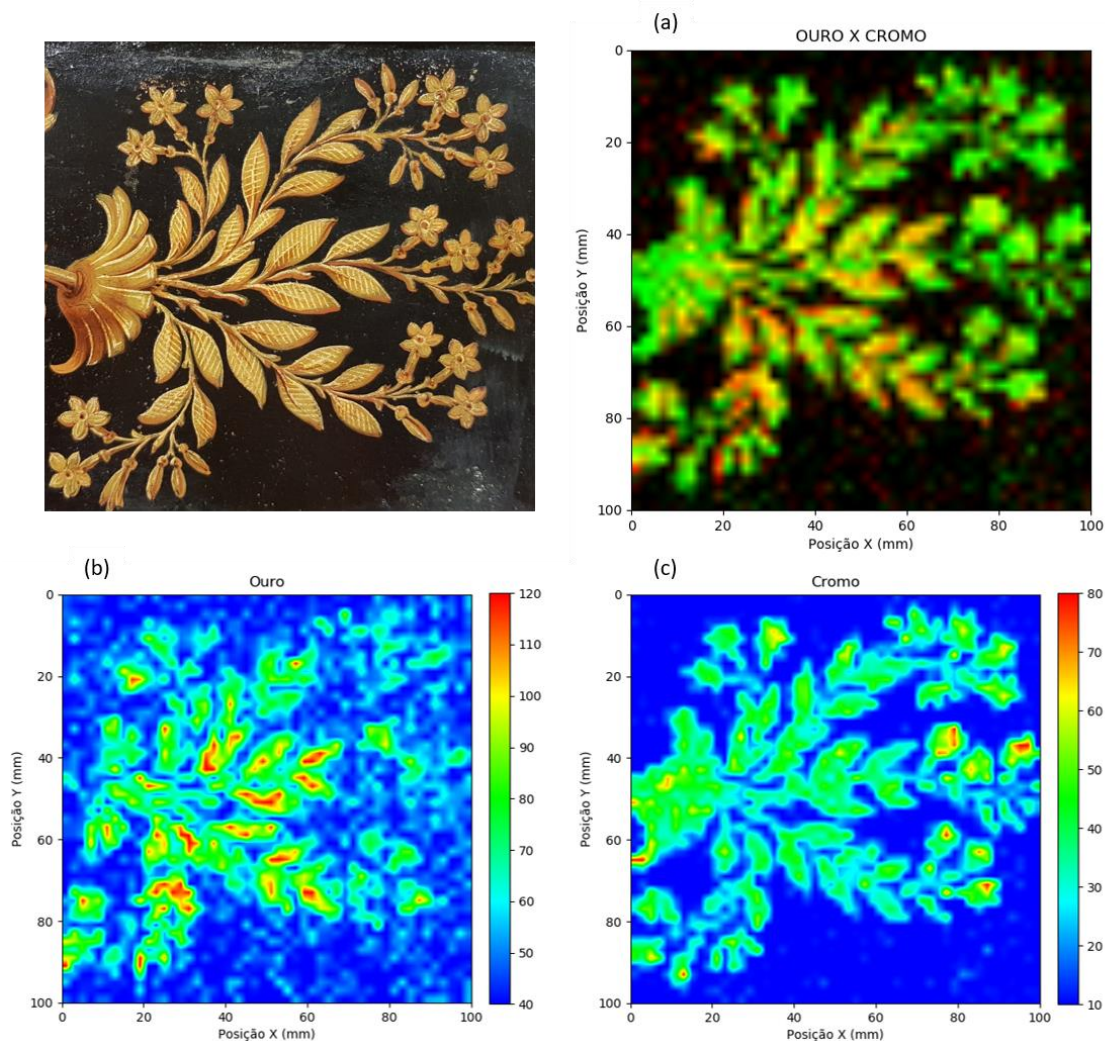
4.3.3 MA-XRF

A figura 58 mostra a distribuição dos elementos ouro (Au) e cromo (Cr) na faixa com pintura sobre fundo escuro. No mapeamento bidimensional desta região para análise do douramento é possível perceber a distribuição uniforme do cromo, representado pela

cor verde. O vermelho indica o ouro e o amarelo representa a sobreposição dos elementos ouro e cromo, indicando uma contagem próxima desses elementos.

A figura 58(b) indica a presença de Au na faixa com pintura. No mapeamento bidimensional foi utilizado o colimador de 1 mm, conforme exposto na seção 3.6, e os traços decorados em ouro por cima dos elementos fitomórficos são ≤ 1 mm.

Figura 58: Distribuição de (a) Ouro e Cromo, (b) Ouro, (c) Cromo



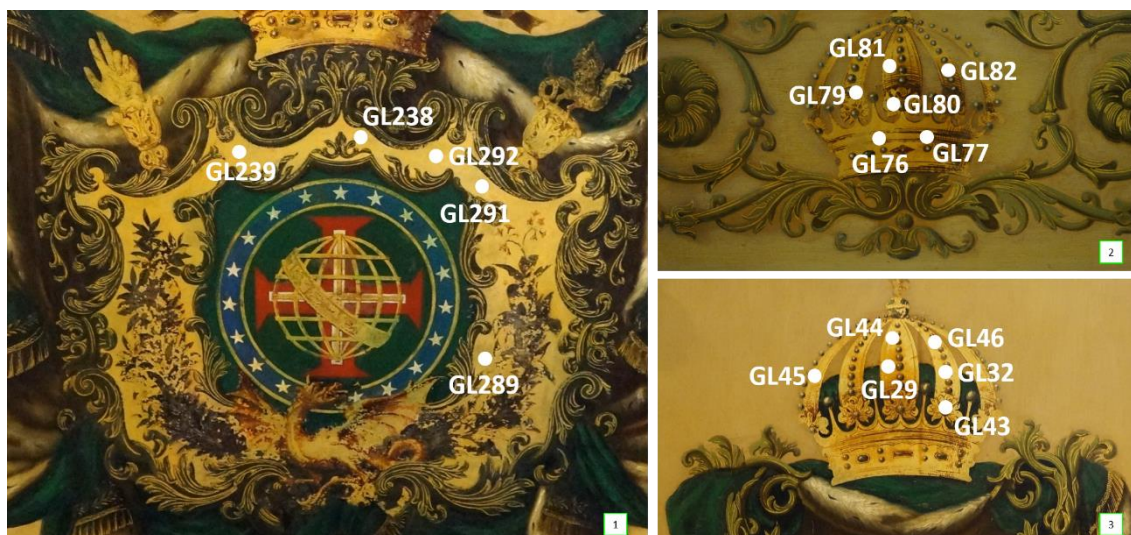
Legenda: Na figura (a) o verde representa o cromo (Cr), o vermelho representa o ouro (Au) e o amarelo representa a sobreposição dos elementos Cr e Au, indicando contagens próximas; (b) Distribuição do Au; (c) Distribuição do Cr; Escala da figura em milímetro (mm).

Fonte: A autora, 2022.

4.3.4 EDXRF

As figuras 59 e 60 mostram os 17 pontos selecionados para a aquisição de medidas de XRF sobre o douramento da berlinda.

Figura 59: Pontos de XRF obtidos sobre o douramento do pavilhão nacional e das coroas



Legenda: (1) e (2) Região B; (3) Região C.

Fonte: A autora, 2022.

Figura 60: Pontos de XRF obtidos sobre o douramento dos elementos fitomórficos

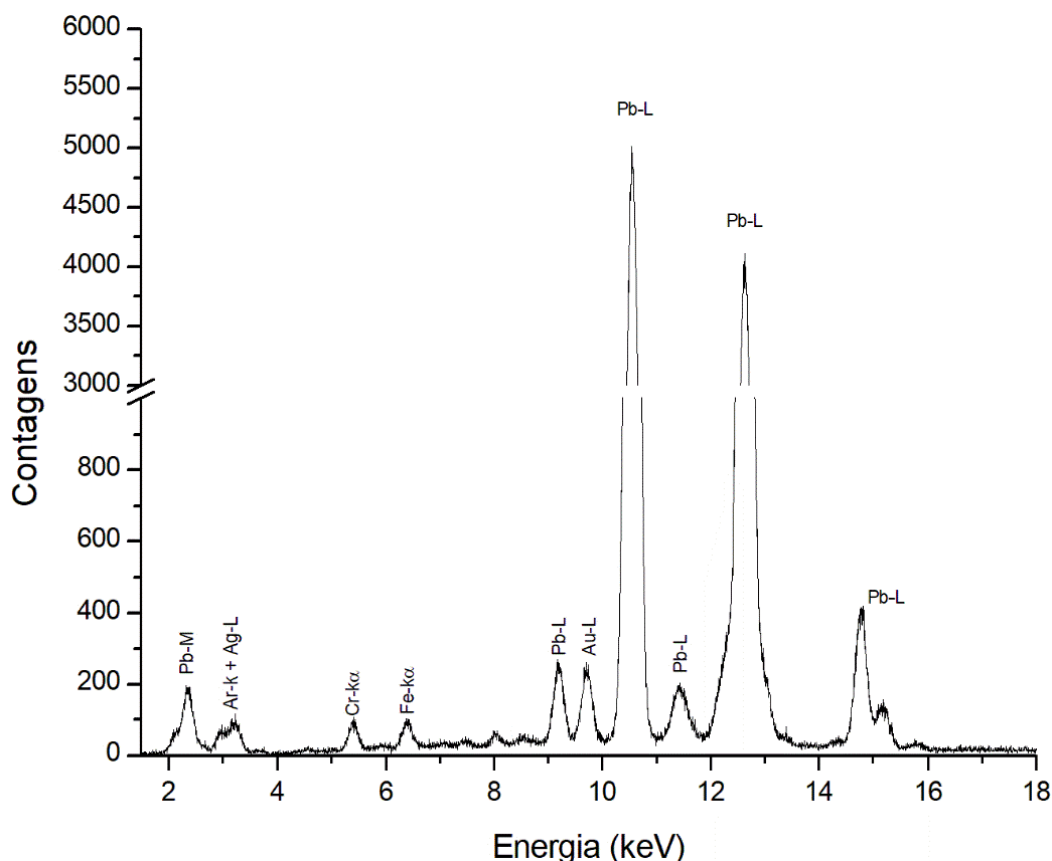


Legenda: (1) Região F; (2) Região B e (3) Região C.

Fonte: A autora, 2022.

Nas folhas de ouro da berlinda aplicadas no pavilhão nacional (pontos GL238, GL239, GL289, GL291 e GL292 da figura 59) foram detectados os elementos cromo (Cr), ferro (Fe), ouro (Au) e chumbo (Pb). A figura 61 mostra o espectro de XRF.

Figura 61: XRF sobre a folha de ouro do pavilhão nacional da região B



Fonte, A autora, 2022.

Na arte do douramento feito com folhas de ouro, as principais técnicas são: douramento com ouro em pó (ou ouro em concha), douramento à água e o douramento à óleo (ou douramento com mordente) (GULOTTA *et al.* 2012).

O douramento a base de ouro em pó, também conhecido na literatura como ouro em concha, é a técnica considerada preferida para pequenas decorações, por exemplo: em iluminuras, manuscritos ou para realizar pequenos retoques (SANDU *et al.* 2011; MAZZINGHI *et al.*, 2020).

De acordo com Aceto (2014), o nome ouro em concha faz referência ao método tradicional de preparar e armazenar o pigmento no interior de conchas. O pigmento de metal em pó é obtido triturando finamente a folha de ouro e misturando-a com material aglutinante, como a têmpera (SCIUTTO, 2017; SANDU, 2011).

O douramento a água é o método mais difundido e consiste na aplicação de bolo armênio como substrato para as folhas de ouro. Bolo armênio, ou apenas bolo, é uma argila marrom-avermelhada, de textura macia, lisa e gordurosa, composta por silicato de alumínio e óxido de ferro. (EASTAUGH, 1998; KATSIBIRI, 2003).

Segundo Hradil (2017), o uso de bolo armênio é mencionado na literatura pela primeira vez em tratados publicados na virada do século XIV / XV escritos por Johannes Archerius e Cennino Cennini e seu uso atingiu o ápice entre o final do século XIV e século XVIII.

A técnica de douramento a água consiste essencialmente na aplicação de algumas demãos de bolo armênio sobre uma camada de preparação (geralmente feita de gesso e cola animal) previamente polida. A camada de bolo armênio é, então, umedecida, gradativamente, à medida que as folhas de ouro são aplicadas (GULOTTA *et al.* 2012).

O termo “douramento à água” faz referência ao processo de adicionar água, que pode ser água pura ou água com têmpera, para a adesão das folhas de ouro. Quando a água é absorvida pela camada de preparação e pelo bolo, a folha de ouro se fixa à superfície do suporte (FALDI, 2000).

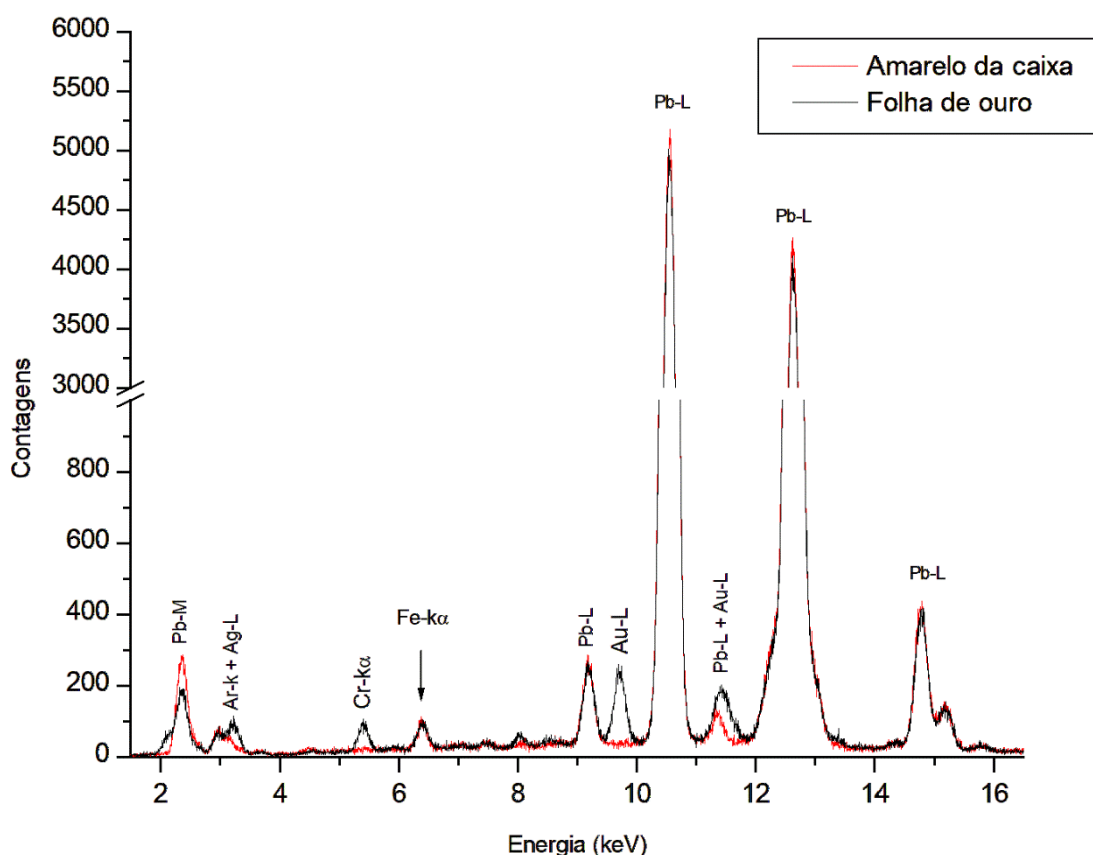
Já o douramento a óleo é obtido por meio da utilização de um óleo adesivo para fixar a folha de ouro. Nesta técnica, o douramento é realizado na etapa final do embelezamento de uma pintura, onde as folhas de ouro são fixadas nas áreas a serem adornadas por meio de um adesivo a óleo, conhecido como mordente. O mordente é um material que possui a propriedade de desenvolver um grau considerável de aderência e é utilizado para fixar folhas de ouro à superfície (FALDI, 2000).

Não existe apenas um tipo de mordente, mas a forma padrão consiste em uma composição de óleo de linhaça (ou óleo de noz) adicionado a pigmentos moídos à base de chumbo, argilas, vernizes e óxidos de ferro. (SANDU *et al.* 2011; LE GAC *et al.* 2009; KATSIBIRI, 2002; KATSIBIRI, 2003; LOURENÇO, 2003).

Por não possuir os ligantes hidrossolúveis utilizados na técnica de douramento à água, a técnica do douramento à óleo é mais resistente e, portanto, adequada para ambientes externos, sujeitos a umidade (KATSIBIRI *et al.* 2002; KATSIBIRI *et al.* 2004; GULOTTA *et al.*, 2012; BROCCIERI *et al.* 2022).

Nos espectros de XRF sobre o douramento do pavilhão nacional da berlinda, os elementos Cr e Fe foram detectados em intensidades próximas. A figura 62 mostra a sobreposição dos espectros obtido sobre o amarelo da caixa (não reintegrado) e sobre a folha de ouro.

Figura 62: Sobreposição dos espectros de XRF do amarelo da caixa e folha de ouro



Fonte, A autora, 2022.

Assim como foi exposto no item 4.1.4.1, é possível notar a semelhança na contagem de Fe em ambos os espectros. Esta análise sugere que o Fe pode ser a contribuição dos materiais utilizados na última restauração da berlinda.

A presença de Cr pode indicar o uso de mordente contendo amarelo de cromo, como numa situação similar descrita no trabalho de Eveno (2014).

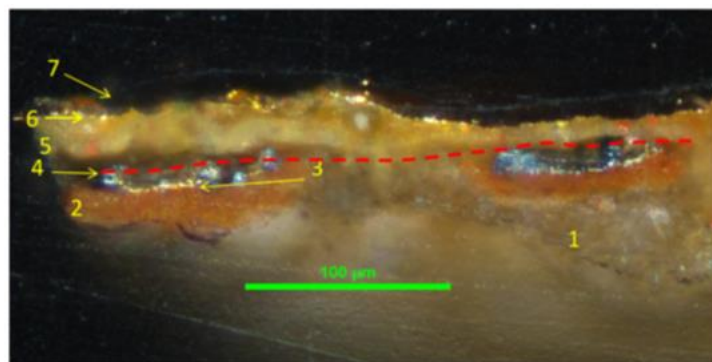
No estudo desenvolvido por Eveno (2014) e colaboradores, os autores analisaram o Crucifixo feito por Giotto (1266 – 1337), pertencente ao acervo do Museu do Louvre, em Paris, usando diferentes técnicas espectroscópicas.

A cruz do século XIV, de 2,84 m de altura por 2,31 m de largura, foi restaurada no século XIX (mesmo período de manufatura da berlinda) e foi caracterizado tanto os materiais originais de decoração da cruz, quanto os adicionados posteriormente no séc. XIX.

A figura 63 mostra a análise estratigráfica da amostra retirada da folha de ouro. Nesta imagem, duas fases de execução da pintura podem ser vistas. A linha vermelha pontilhada separa duas composições diferentes. Abaixo (regiões 1, 2 e 3) representa os

materiais originais utilizados no século XIV e acima (regiões 5, 6 e 7) os materiais adicionados na restauração que aconteceu no século XIX. A análise estratigráfica realizada pelo grupo revelou que a folha de ouro do século XIX foi presa a um mordente de douramento contendo cromo.

Figura 63: **Seção transversal da folha de ouro do trabalho de Eveno (2014)**



Legenda: A linha vermelha pontilhada representa a interface entre as camadas originais e a repintura. (1) Camada de preparação feita de gesso; (2) Bolo armênio; (3) Folha de Zwischgold²¹; (4) Camada orgânica fina; (5) Douramento com mordente alaranjado contendo amarelo de cromo; (6) Folha de ouro do séc. XIX e (7) Verniz.

Fonte: EVENO, 2014, p.3.

Segundo Katsibiri (2002), existem muitos tipos diferentes de mordentes feitos de vários materiais, no entanto, os pigmentos mais frequentemente encontrados na literatura são Branco de chumbo, Vermelho de chumbo, Massicote, Litharge, Verdigris, Ocre e Amarelo de cromo (KATSIBIRI, 2002; EVENO *et al.* 2014; MASTROTTEODOROS *et al.* 2018; YANG *et al.* 2022; BROCCIERI *et al.* 2022).

Além disso, para aplicação de folhas de ouro em carruagens, a técnica de douramento a óleo foi recomendada por Arlot (1871) e Burgess (1881) em seus tratados para pintores de carruagens, pois a pintura decorativa deveria resistir à exposição à umidade, às mudanças atmosféricas, às vibrações as quais o veículo de tração animal estaria sujeito, entre outros.

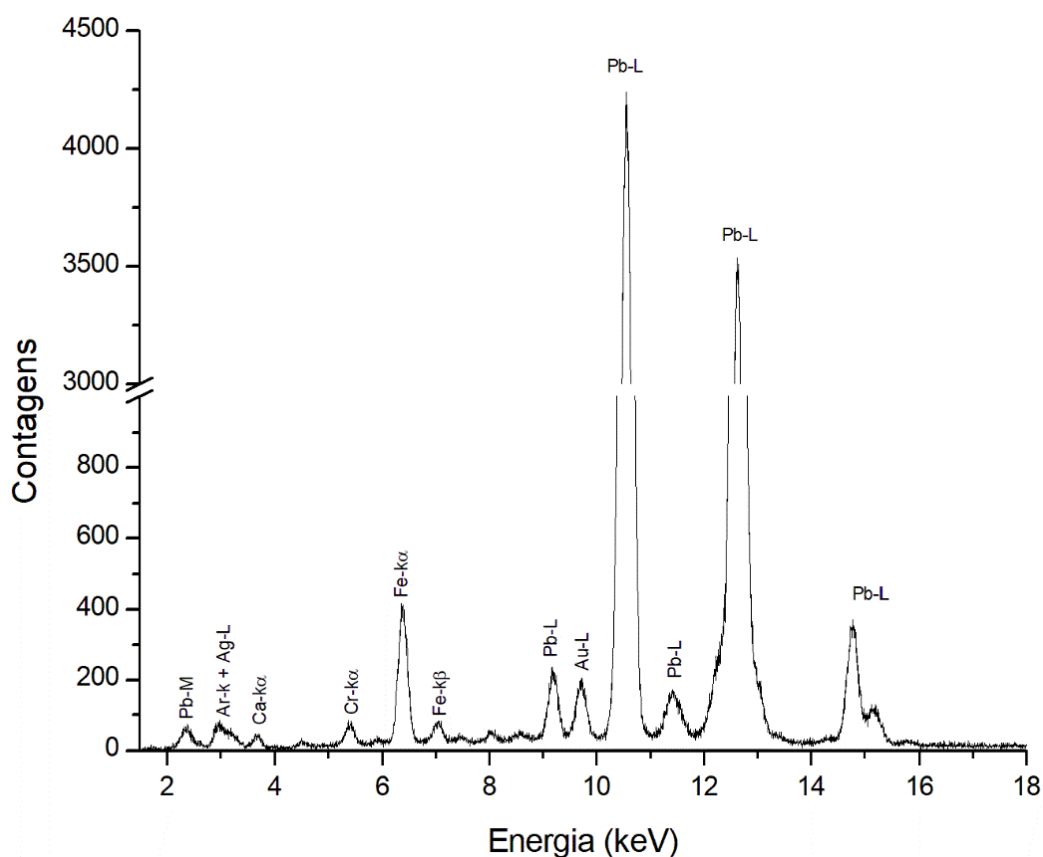
Com isso, a análise de XRF *in situ* realizada sobre o douramento sugere o uso de mordente contendo amarelo de cromo para fixar as folhas de ouro nos painéis decorativos da berlinda.

²¹ Folha de Zwischgold é feito de duas folhas finas de ouro e prata marteladas juntas e usadas no lugar da folha de ouro.

No douramento aplicado sobre as coroas imperiais (pontos GL29, GL32, GL43, GL44, GL45, GL46, GL76, GL77, GL79, GL80, GL81, GL82 da figura 60) foram detectados os elementos cálcio (Ca), cromo (Cr), ferro (Fe), ouro (Au) e chumbo (Pb). A figura 52 mostra o espectro de XRF.

Sobre as coroas, a intensidade do Fe aumenta significativamente quando comparada a intensidade do Cr. Como pode ser visto na figura 64, os detalhes que conferem um efeito tridimensional à coroa foram feitos utilizando um pigmento marrom.

Figura 64: **Espectro de XRF das folhas de ouro da berlinda aplicadas sobre a coroa da serpe**



Fonte, A autora, 2022.

O aumento da intensidade de Fe espectro de XRF da coroa quando comparado ao espectro de XRF sobre o douramento sem adição de camada pictórica sugere o uso do pigmento Ocre, cujo o elemento responsável por conferir sua cor é o óxido de ferro (FeO(OH)).

Nesta análise, os espectros de XRF apresentam diferenças maiores entre si, pois o douramento foi aplicado sobre pigmentos distintos e cada cor possui seus elementos chave característicos.

Além disso, nos elementos fitomórficos, a superfície de douramento é menor e, portanto, a intensidade de Au nos espectros de XRF também é menor. No entanto, todos os espectros de XRF evidenciam a presença de ouro na pintura.

A tabela 15 (apêndice) mostra a composição química do douramento nos elementos fitomórficos da faixa com pintura e dos painéis das armas.

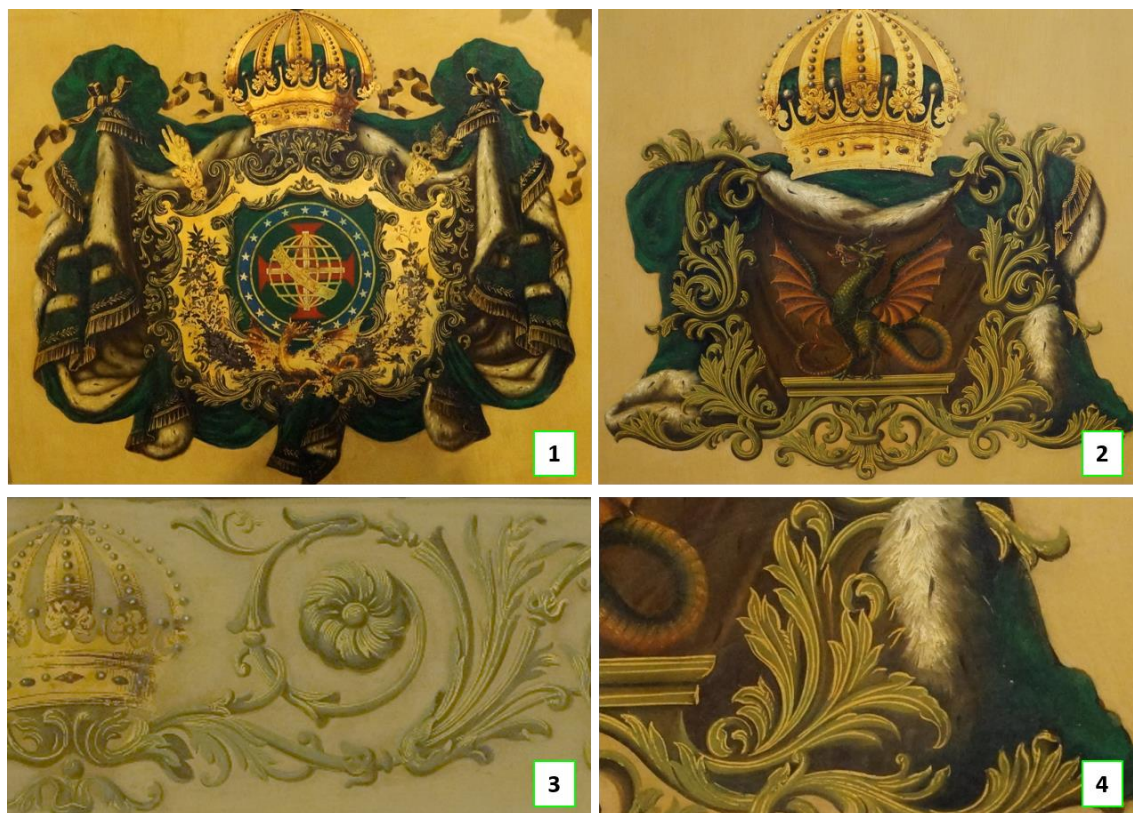
4.4 Pigmentos verdes

A cor verde era tradicional da casa de Bragança e, portanto, é uma das cores predominantes na berlinda. Para a caracterização dos pigmentos verdes foram aplicadas técnicas de imageamento com luz visível e luz UV. Essas fotos auxiliaram na escolha dos pontos para a aquisição de medidas de XRF. Além disso, uma amostra do pigmento verde do manto foi analisada por microXRF.

4.4.1 Análise preliminar por observação visual

Nas pinturas referentes aos pavilhões nacionais e serpes coroadas, o verde está presente no manto imperial, nos ramos de tabaco e café, no corpo das serpes e também nos elementos fitomórficos, como mostra a figura 65.

Figura 65: **Elementos pintados com a cor verde na berlinda**



Legenda: (1) Pavilhão nacional; (2) Serpe coroada; (3) Faixa com pintura sobre fundo amarelo canário e (4) Elementos fitomórficos dos painéis das armas.

Fonte: A autora, 2022.

Nas pinturas, foram observadas três diferentes tonalidades da cor verde: O verde do manto imperial, o verde do corpo da serpe e o verde claro dos elementos fitomórficos.

4.4.2 Imageamento

Como em todos os pigmentos analisados, imagens das pinturas foram obtidas previamente sob luz visível e luz UV a fim de avaliar o estado de conservação da obra.

Através da luz UV foi possível identificar as regiões que não receberam retoques, bem como as regiões que foram submetidas a reintegrações cromáticas.

Na serpe coroada da região C não foi identificado retoques ou repinturas no corpo da serpe e nem nos elementos fitomórficos em verde claro, como mostrado na figura 66.

Figura 66: Serpe coroada da região C



Legenda: (1) Serpe coroada sob luz visível e (2) Serpe coroada sob luz UV

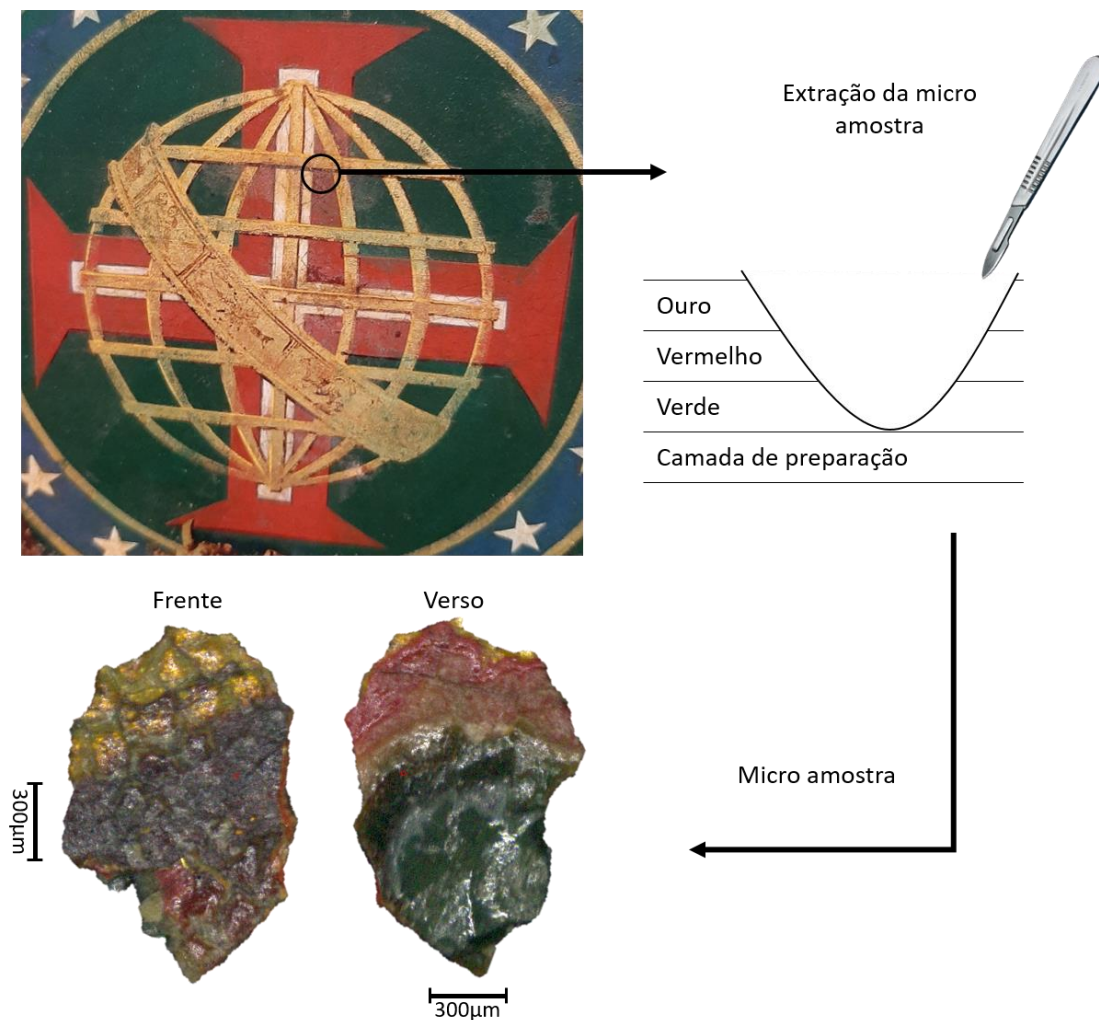
Fonte: A autora, 2022.

No entanto, todo o verde do manto imperial (de todos os painéis das Armas analisados) apresentou evidências de reintegração cromática. Portanto, para a correta caracterização do verde utilizado na pintura original do manto, análises de microXRF foram realizadas sobre uma amostra cedida pela equipe de conservação e restauro do Museu Imperial.

Conforme mostrado na figura 67, a amostra fornecida pela equipe de conservação e restauração do Museu Imperial, obtida da pintura do pavilhão nacional da região B,

tinha o pigmento vermelho aplicado por cima do verde, preservando o verde original da berlinda.

Figura 67: Local de retirada de uma amostra no pavilhão nacional da região B



Fonte: A autora, 2022.

4.4.3 EDXRF

As medidas com o sistema portátil de EDXRF foram realizadas nas regiões onde a cor verde é encontrada: no manto imperial e plano de fundo do globo armilar, no corpo da serpe e nos elementos fitomórficos.

Apenas nos painéis maiores dos pavilhões nacionais, localizados nos flancos frontais e traseiros da caixa, o pigmento verde usado nos ramos do tabaco e café estão preservados.

No entanto, nessas pinturas, não foi possível realizar aquisição de medidas de XRF por ser uma região de difícil acesso. A figura 68 mostra 12 pontos de XRF obtidos sobre o pigmento verde.

Figura 68: Pontos de XRF obtidos nas regiões C e no fragmento obtido da região B



Fonte: A autora, 2022.

4.4.3.1 Análises de XRF do pigmento verde do manto imperial e plano de fundo do globo armilar

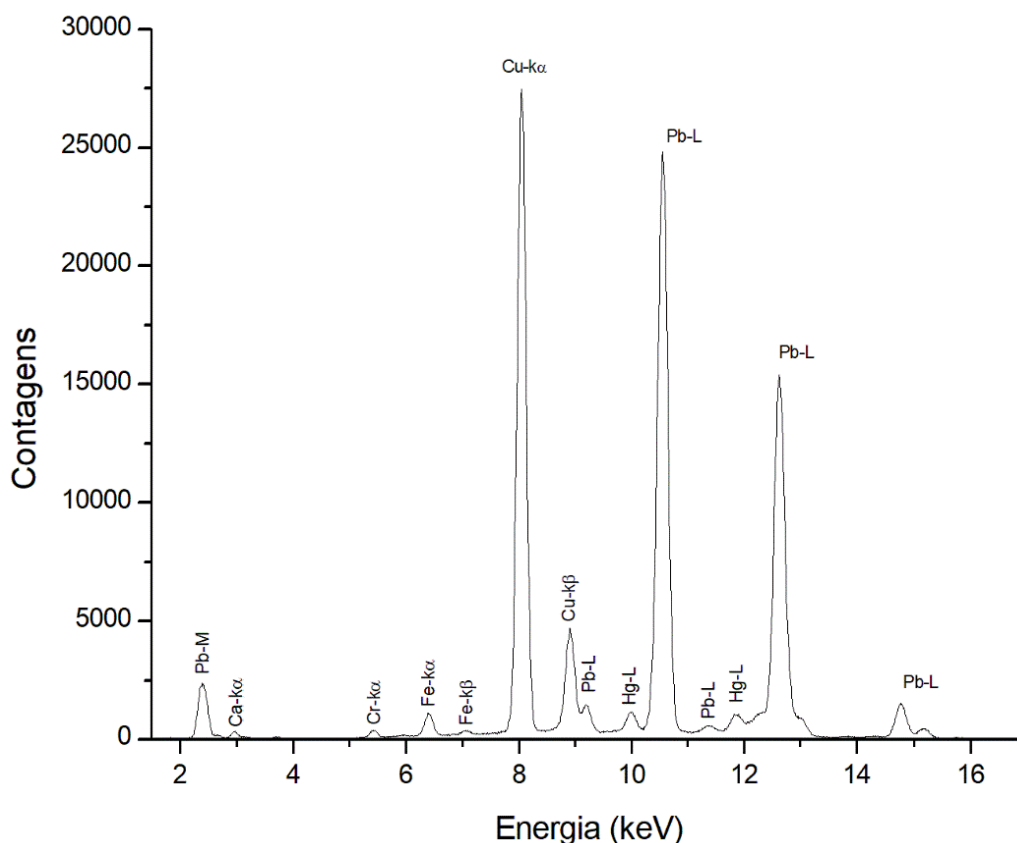
No pigmento verde utilizado tanto no manto imperial como no plano de fundo do globo armilar (pontos Gr18, Gr19, Gr22, Gr26 e Gr27 da figura 68) foram detectados os elementos cálcio (Ca), cromo (Cr), ferro (Fe), cobre (Cu), mercúrio (Hg) e chumbo (Pb). A figura 69 mostra o espectro de microXRF.

Na análise de microXRF sobre o pigmento verde, a alta intensidade de Cu sugere o pigmento Malaquita ($\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$), um carbonato de cobre mineral ou o pigmento Verdigris, em português, Verdete ($\text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot (\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$).

A Malaquita é o pigmento verde a base de Cu usado desde a antiguidade, encontrado em pinturas tumulares egípcias desde a IV dinastia. Nas pinturas europeias, o pigmento atingiu seu ápice entre os séculos XV e XVI e voltou a ser usado no século XIX, no entanto, como já haviam opções mais modernas de verde, o pigmento caiu em desuso desde então (GETTENS (b), FITZHUGH, 1993; OAKLEY, 2018).

O pigmento Malaquita é classificado como moderadamente permanente, de cor variável e é sensível aos ácidos e ao calor (decomposição a partir de 200°C) (LIPSCHER, 2000). Seu nome é derivado do grego e significa “malva”, se referindo à sua cor verde folha (EASTAUGH, 1998).

Figura 69: Espectro de microXRF sobre o pigmento verde



Fonte, A autora, 2022.

O Verdigris ou Verdete foi o pigmento verde mais vibrante disponível até o século XIX. Usado com frequência, desde a antiguidade até a Idade Média, Renascimento e Barroco. Muitas vezes era misturado com o Branco de Chumbo ($2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$) ou Amarelo de Chumbo e Estanho (Pb_2SnO_4) por causa de sua transparência.

Frequentemente visto em iluminuras, ilustrações de livros e mapas, onde caiu em desuso devido à sua natureza efêmera. Trata-se do mais reativo e instável de todos os pigmentos de cobre, muitas vezes envelhece para um marrom escuro ou preto (DOUMA, 2008).

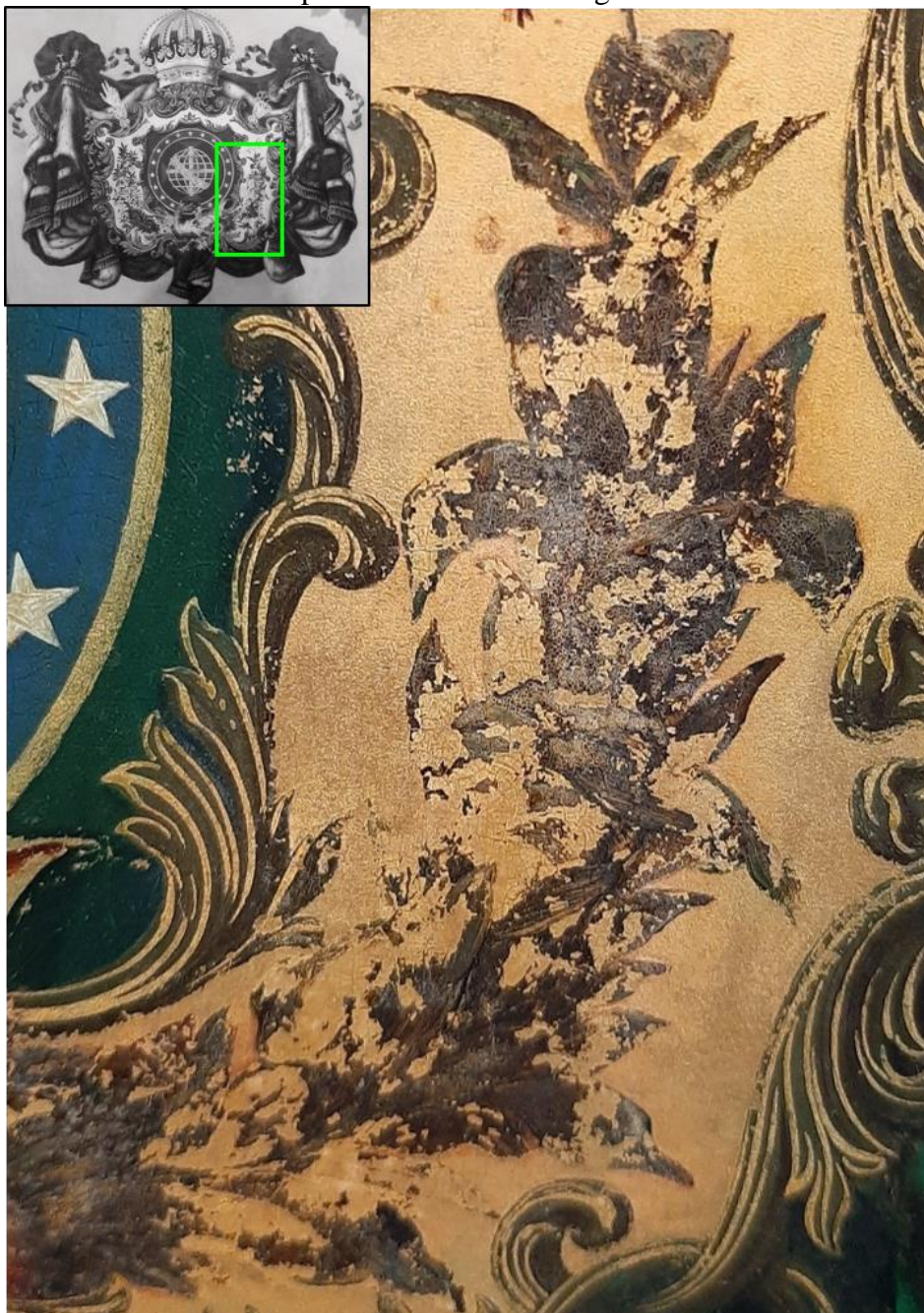
No pavilhão nacional da região B, nos ramos do tabaco e do café, é possível verificar um pigmento escurecido (degradado) e também áreas de perda deste pigmento, evidenciadas pela folha de ouro aparente em regiões onde deveria ter a continuação do desenho dos ramos. A figura 70 mostra melhor estes detalhes.

No tratado de Arlot (1871), escrito em 1860 pelo pintor francês, especialista em pinturas de carruagem, relatou o uso do pigmento Verdigris, enquanto o pigmento Malaquita não foi mencionado em nenhum dos dois tratados consultados.

A figura 71 apresenta os pontos de EDXRF foram obtidos sobre o pigmento escurecido. Os elementos detectados foram: cálcio (Ca), cromo (Cr), ferro (Fe), cobre (Cu), ouro (Au) e chumbo (Pb) (figura 71).

Conforme apresentado na seção 4.3.4, o Cr é um indicativo do uso de mordente (douramento à óleo) para fixação das folhas de ouro. O pigmento utilizado no desenho dos ramos do tabaco e café foi adicionado por cima das folhas de ouro e por isso o elemento Au aparece no espectro de XRF.

Figura 70: Ramo do tabaco do pavilhão nacional da região B



Fonte: A autora, 2022

Os ramos do tabaco e do café eram originalmente verdes. A mudança de coloração de verde para uma tonalidade marrom representa um processo de degradação comum do pigmento Verdigris, como relatado por Douma (2008).

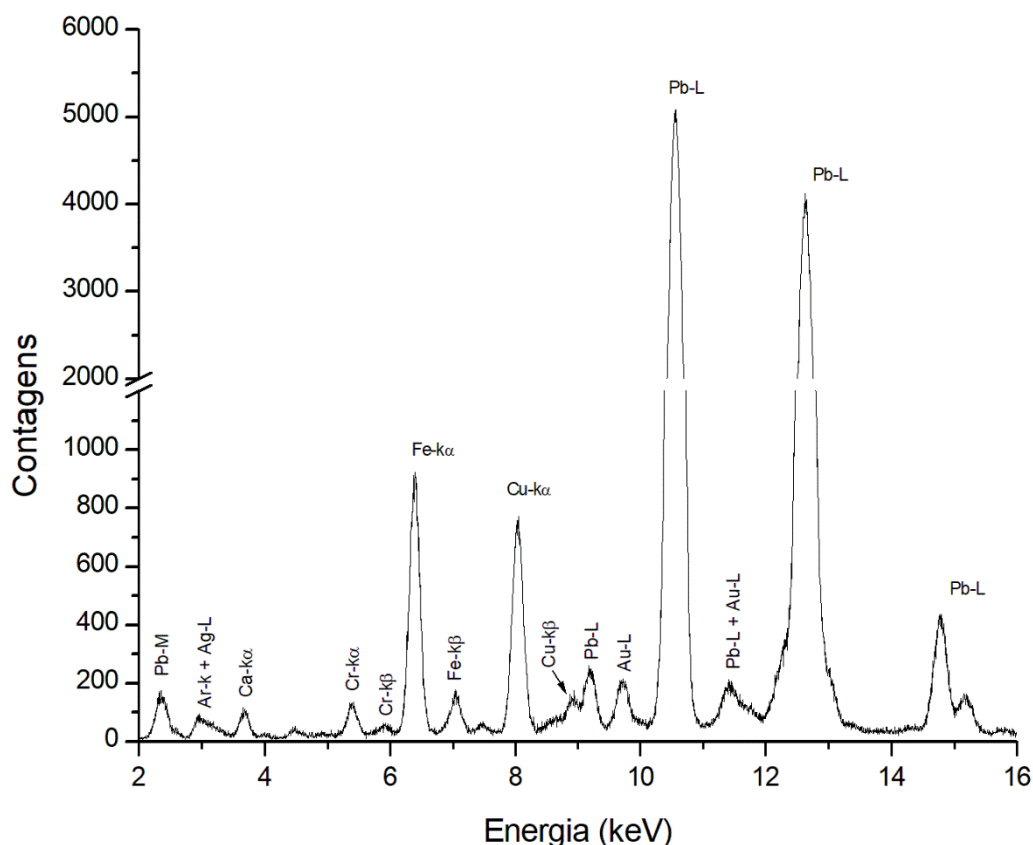
A presença de Cu no espectro de XRF associado ao tipo de degradação que este pigmento sofreu sugere que tanto no manto imperial, quanto nos ramos de tabaco e café, foi utilizado o pigmento Verdigris.

Figura 71: Pontos de EDXRF obtidos sobre pigmento marrom do ramo de café



Fonte: A autora, 2022

Figura 72: Espectro de XRF do pigmento utilizado nos ramos de tabaco e café



Fonte, A autora, 2022.

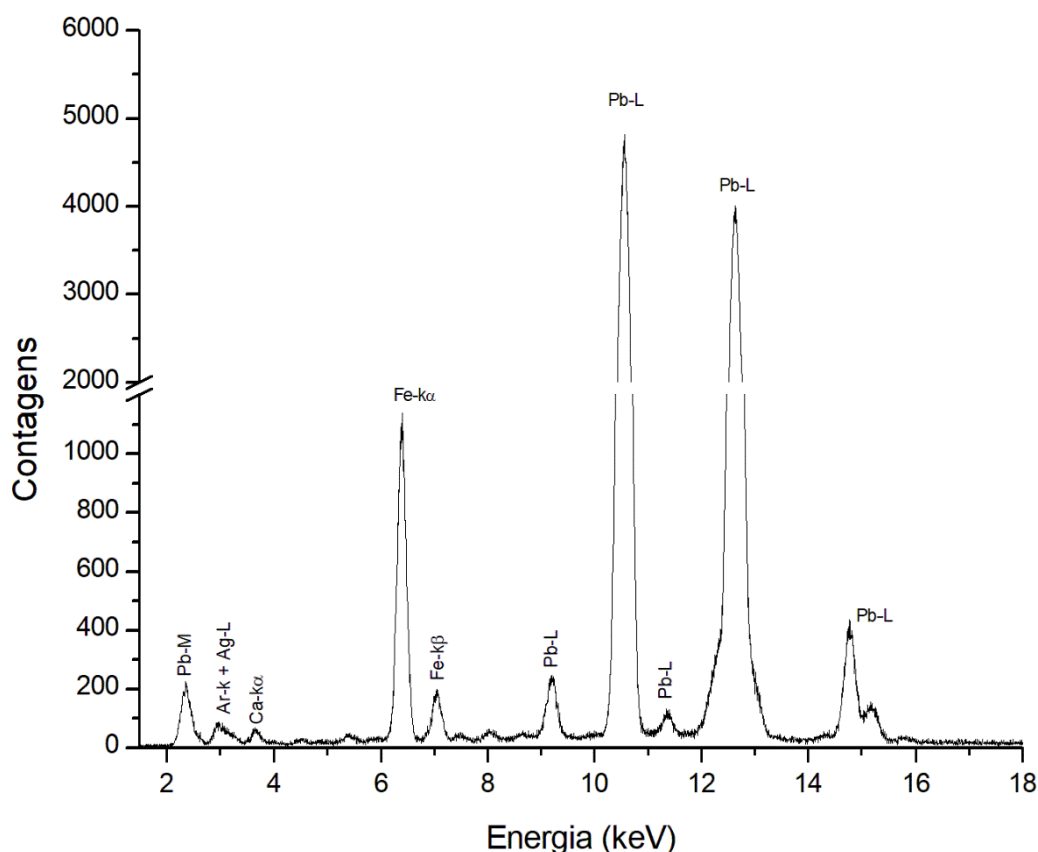
4.4.3.2 EDXRF do corpo da serpe

No pigmento verde usado no corpo da serpe (Pontos Y86, Gr87 e Y88 da figura 68) foram detectados os elementos cálcio (Ca), cromo (Cr), ferro (Fe), cobre (Cu) e chumbo (Pb).

O antimônio (Sb) foi detectado nas regiões onde os detalhes amarelos foram adicionados à pintura do corpo da serpe (Pontos Y86 e Y88, discutidos na seção 4.1). No ponto Gr87, o pigmento amarelo de Nápoles não foi utilizado e, portanto, não foi detectado Sb no seu espectro de XRF, como mostra a figura 73.

Nos pontos Y86 e Y88, onde a camada de Amarelo de Nápoles foi adicionada por cima, as linhas Sb-L se sobrepõem as linhas Ca-K, portanto, nos espectros de XRF sobre estes pontos, não é possível visualizar a contribuição do cálcio isoladamente do antimônio.

Figura 73: Espectro de XRF do pigmento verde do corpo da serpe (Gr87)



Fonte, A autora, 2022.

A alta intensidade de Fe sugere o pigmento verde Terra Verde ($K[(Al,Fe^{III}), (Fe^{II},Mg)(AlSi_3,Si_4)O_{10}(OH)_2]$), um pigmento inorgânico natural. As matérias primas responsáveis por atribuir cor ao pigmento são os minerais argilosos verdes glauconita e celadonita, que têm química muito semelhante, mas ambientes de formação distintos, portanto, não ocorrem juntos (LIPSCHER, 2000).

A celadonita, que tem um tom verde azulado, ocorre como produto rochoso, enquanto a glauconita, que tem um tom verde grama, se forma apenas em ambientes marinhos. Os minerais celadonita e glauconita são indistinguíveis opticamente depois de preparados como pigmento; ambos parecem um verde pálido, ligeiramente acinzentado. As impurezas que acompanham não são diagnósticas porque estão presentes em ambos (EASTAUGH, 1988).

O Terra Verde é um pigmento classificado como permanente, estável à luz e ao ar, e é compatível com todos os meios e todos os outros pigmentos, usado desde a antiguidade até os dias atuais (GRISSOM, 1986).

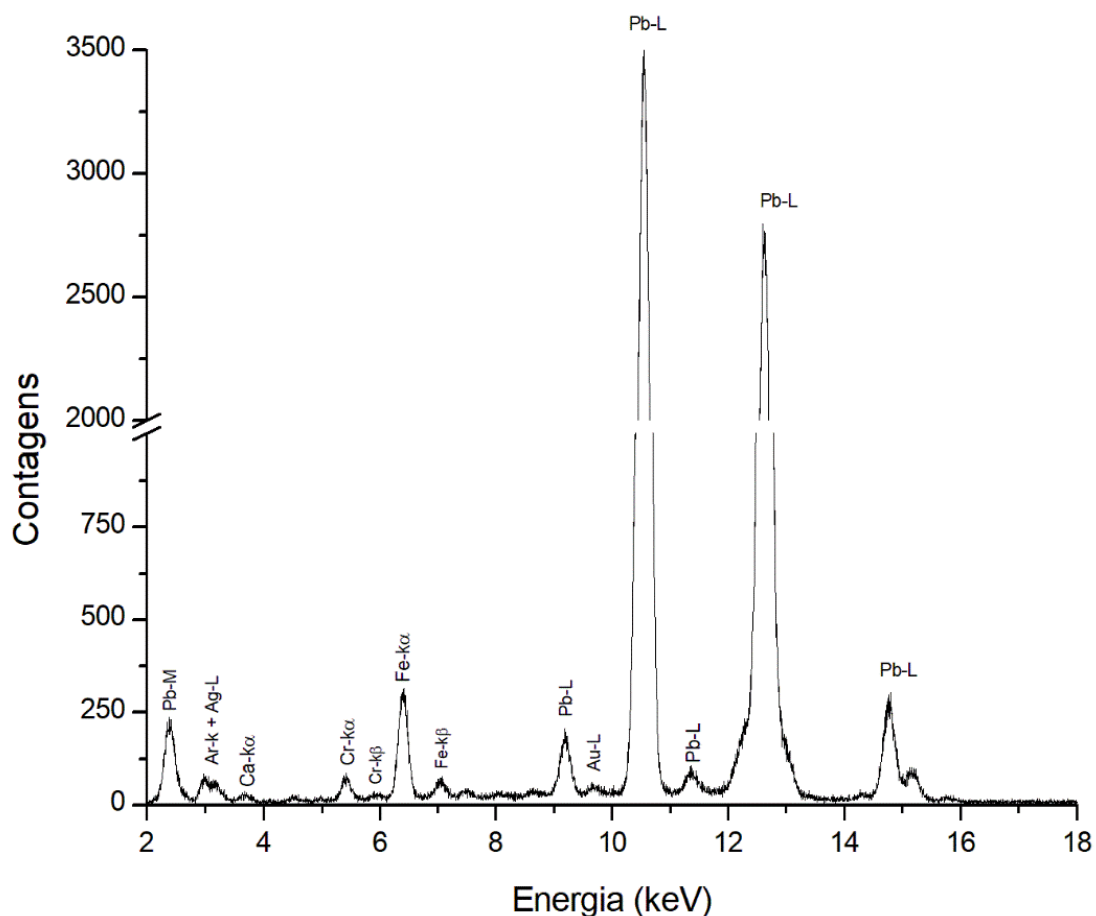
No trabalho de Hinckley (2017) foi verificado o uso do pigmento Terra Verde na análise da pintura a óleo no painel superior traseiro do Coche do Infante D. António, séc. XVIII, pertencente ao acervo do Museu dos Coches de Lisboa, evidenciando o uso do deste pigmento em pinturas de carruagens.

No entanto, a validação desta hipótese para a berlinda de D. Pedro II só seria possível associando outras técnicas espectroscópicas, em que fosse possível detectar os elementos de baixo Z ou realizando a análise molecular do pigmento.

4.4.3.3 EDXRF dos elementos fitomórficos

No pigmento verde usado nos elementos fitomórficos da região C (Pontos LGr37, LGr39, LGr40 e LGr41 da figura 68) foram detectados os elementos cálcio (Ca), cromo (Cr), ferro (Fe), ouro (Au) e chumbo (Pb), como mostra a figura 74.

Figura 74: **Espectro de XRF do pigmento verde claro**



Fonte, A autora, 2022.

O Au e Cr podem estar relacionados entre si, indicando a utilização da técnica de douramento com mordente, como discutido na seção 4.3. A presença do Fe pode indicar o pigmento verde Terra Verde, o mesmo utilizado no corpo da serpe.

Na arte da pintura, é comum o artista adicionar pigmento branco a fim de se obter o tom desejado da cor. É possível que nos elementos fitomórficos dos painéis das serpes coroadas e também os das faixas com pinturas sobre fundo amarelo claro (regiões B e E), o pigmento Terra Verde tenha sido misturado ao branco de chumbo para se obter o tom claro do verde aplicado nestas regiões.

A tabela 16 (apêndice) apresenta as contagens totais da composição elementar detectada nos pontos analisados nesta seção.

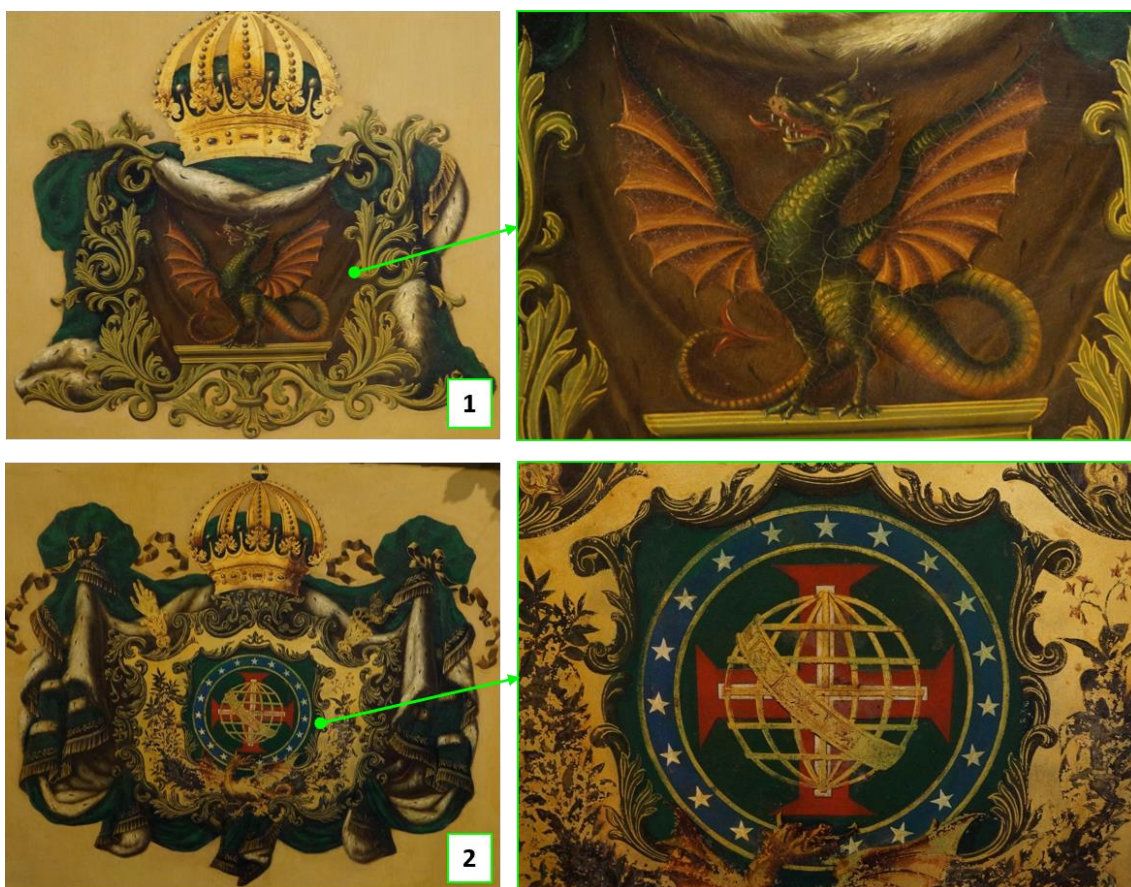
4.5 Vermelho e Marrom

As cores vermelha e marrom são encontradas por toda decoração da berlinda, principalmente na cruz vermelha do pavilhão nacional, representando a ordem de Cristo e nas serpes coroadas. Para a caracterização dos pigmentos vermelho e marrom foram aplicadas técnicas de imageamento com luz visível, luz UV e EDXRF.

4.5.1 Análise preliminar por observação visual

Os pigmentos vermelho e marrom estão localizados predominantemente na cruz vermelha do pavilhão nacional e nas pinturas das serpes coroadas. A figura 75 mostra estas duas regiões.

Figura 75: **Regiões das cores vermelho e marrom**



Legenda: (1) Serpe coroada da região C; (2) Pavilhão nacional da região B.

Fonte: A autora, 2022.

As cores vermelho, marrom e marrom avermelhado são as três tonalidades percebidas nos painéis decorativos da berlinda.

Na arte das pinturas, para se obter determinada cor, é comum os artistas misturarem diferentes pigmentos. Além das regiões mostradas na figura 75, as cores vermelho/marrom estão presentes nas faixas com pinturas sobre fundo escuro e estes pigmentos foram usados para conferir tridimensionalidade à pintura, criando o efeito sombra nos elementos fitomórficos.

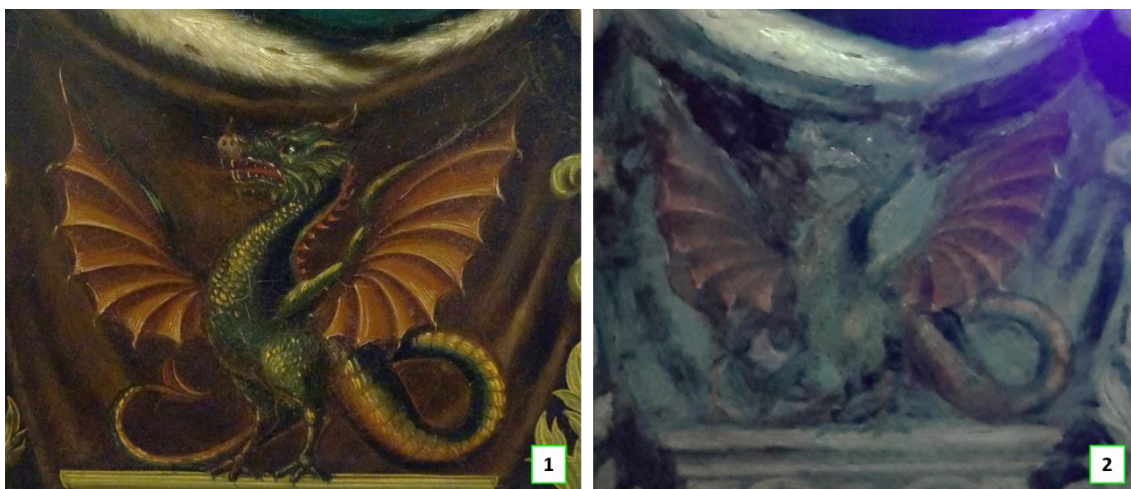
4.5.2 Imageamento

4.5.2.1 Serpe coroada

As imagens UV obtidas sobre as serpes coroadas revelaram as regiões onde novos materiais foram agregados à superfície da pintura, fornecendo o direcionamento correto para aquisição de pontos de XRF.

Nas serpes coroadas, o marrom avermelhado está presente nas asas, na parte inferior da cauda e no plano de fundo. O vermelho está presente na língua e no detalhe da ponta da cauda. A figura 76 mostra um exemplo do estudo feito com luz UV na serpe coroada da região A.

Figura 76: Serpe coroada da região A



Legenda: (1) Serpe coroada sob luz visível; (2) Serpe coroada sob luz UV.

Fonte: A autora, 2022.

É possível notar que a fluorescência por luz UV no plano de fundo, próximo a cabeça da serpe, por exemplo, é diferente das demais regiões onde o mesmo material não foi inserido à pintura.

4.5.2.2 Cruz vermelha do pavilhão nacional

Foram analisados os dois painéis dos pavilhões nacionais pintados na parte central da caixa (portinhola), de ambos os lados. A análise por luz UV sobre o vermelho usado no desenho da cruz vermelha do pavilhão nacional não apresentou evidências de restauros, conforme mostra a figura 77 obtida da região B.

Figura 77: **Cruz vermelha da região B**



Legenda: (1) Cruz vermelha sob luz visível; (2) Cruz vermelha sob luz UV

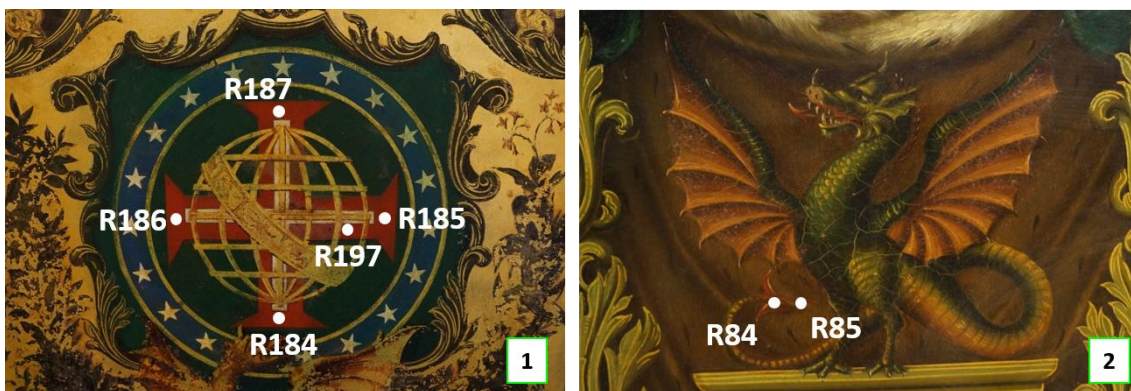
Fonte: A autora, 2022.

4.5.3 EDXRF

A figura 78 mostra os sete pontos de XRF obtidos sobre o pigmento vermelho das regiões B e C. O pigmento vermelho foi localizado na cruz vermelha do pavilhão nacional e na ponta da cauda da serpe coroada.

A figura 79 mostra os nove pontos de XRF obtidos sobre as cores marrom avermelhado e marrom. O marrom avermelhado concentra-se no interior das asas e na parte inferior da cauda da serpe. O pigmento marrom foi aplicado sobre o debrum de arminho e sobre o forro do manto imperial.

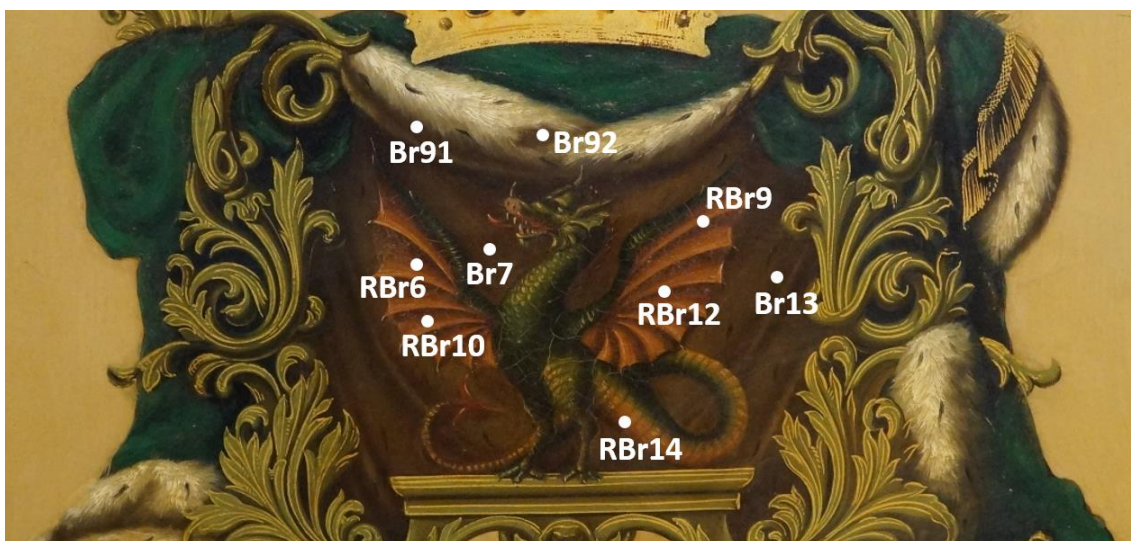
Figura 78: Pontos de XRF obtidos sobre o pigmento vermelho



Legenda: (1) Região B e (2) Região C

Fonte: A autora, 2022.

Figura 79: Pontos de XRF obtidos sobre as cores marrom avermelhado e marrom

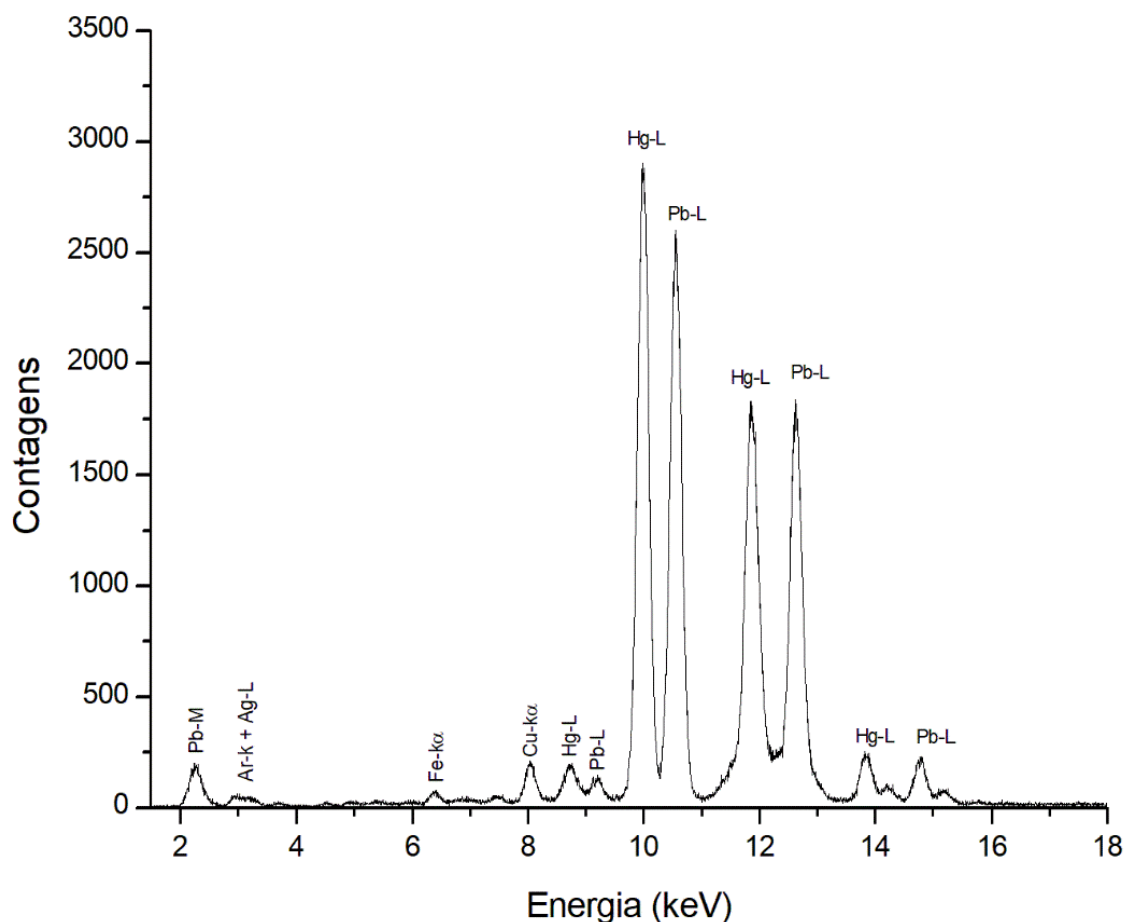


Fonte: A autora, 2022.

4.5.3.1 Pigmento vermelho

No pigmento vermelho (Figura 78) foram detectados os elementos ferro (Fe), cobre (Cu), mercúrio (Hg) e chumbo (Pb). A figura 80 mostra o espectro de XRF obtido sobre o pigmento usado na cruz vermelha do pavilhão nacional.

Figura 80: **Espectro de XRF sobre o pigmento vermelho**



Fonte, A autora, 2022.

A alta intensidade de Hg sugere a utilização do pigmento Vermilion (HgS). O Vermilion foi desenvolvido na China na antiguidade (II milênio aC). Possui coloração vermelho alaranjado com excelente poder de cobertura e boa permanência (BARNETT; MILLER; PEARCE, 2005).

Segundo o levantamento de Barnett, Miller e Pearce (2005), a forma mais antiga de se obter o Vermilion era triturando, lavando e aquecendo o mineral cinábrio. Alternativamente, o pigmento passou a ser sintetizado misturando mercúrio com enxofre fundido e aquecendo a mistura para produzir o composto.

O pigmento foi usado até a descoberta do seu equivalente sintético, o vermelho de cádmio (CdS), quando seu uso foi drasticamente reduzido devido ao seu conhecido escurecimento por reação aos sulfetos de hidrogênio no ar e sua toxicidade (DOUMA, 2008; LIPSCHER, 2000).

Na análise de pigmentos por XRF, a presença de alguns elementos químicos nos espectros pode representar possíveis contaminações e/ou contribuição de camadas

pictóricas adjacentes, subjacentes e de camadas de preparação. Nos trabalhos de Mazzinghi (2021) e Castro (2008), por exemplo, os autores analisaram os pigmentos de obras dos séculos XV e XVII, respectivamente, e traço de Cu foi encontrado no vermelho a base de Hg.

No entanto, no caso do espectro de XRF obtido sobre a cruz vermelha representando a ordem de Cristo no brasão imperial (R184, R185, R186, R187 e R197), a intensidade de Cu não pode ser considerada traço. A alta intensidade do elemento indica algo além da possível contaminação.

A análise sobre o pigmento verde desta região, discutido na seção 4.4, revelou que o pigmento Vermilion foi adicionado por cima do pigmento verde, onde o Cu é o elemento chave. Portanto, a camada subjacente também pode estar contribuindo com linhas de XRF.

4.5.3.2 Pigmento marrom avermelhado

No pigmento marrom avermelhado (Pontos RBr6, RBr9, RBr10, RBr12 e RBr14 da figura 79) foram detectados os elementos cálcio (Ca), ferro (Fe), mercúrio (Hg) e chumbo (Pb). A figura 81 mostra o espectro de XRF.

A presença de Hg e a alta intensidade de Fe sugere que o marrom avermelhado das asas da serpe foi obtido a partir de uma mistura do pigmento Vermilion (HgS) e pigmento Ocre.

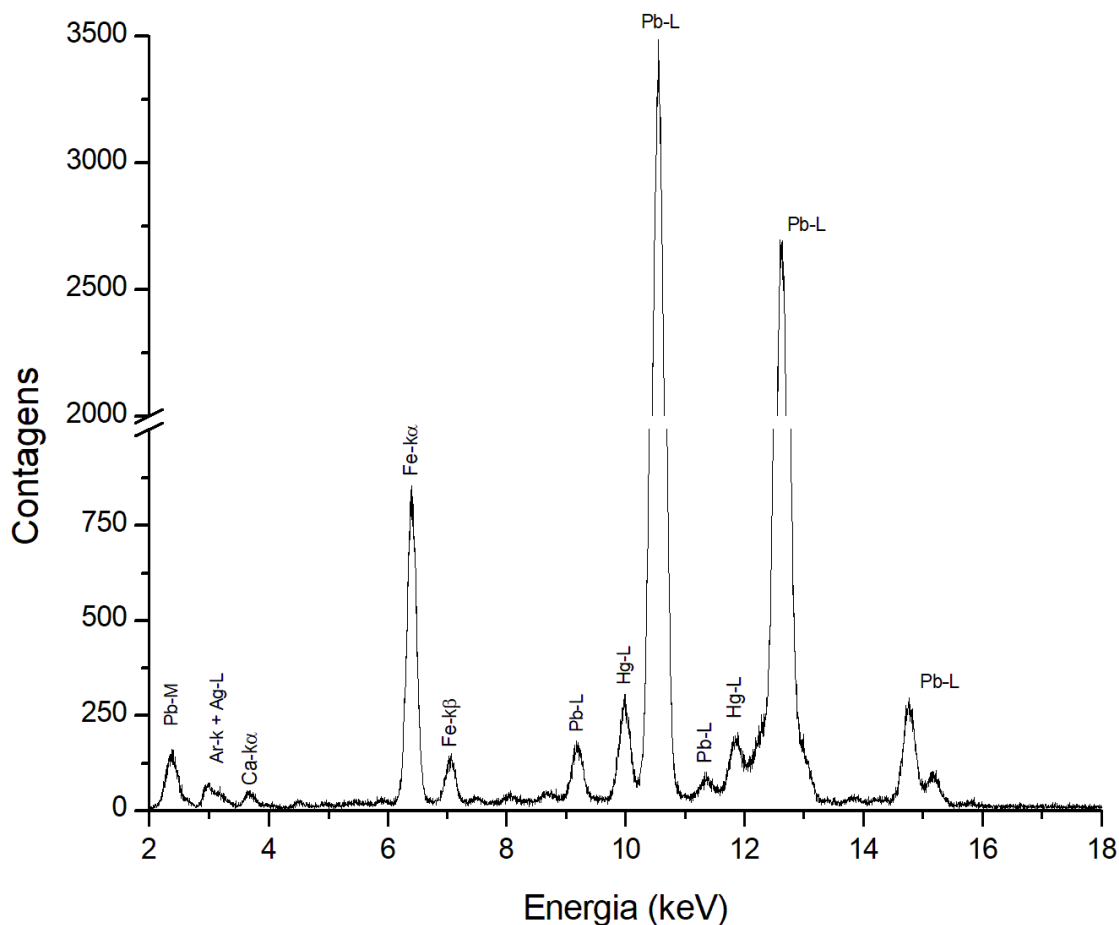
Os pigmentos Ocre naturais estão em uso desde os tempos pré-históricos e são obtidos de rochas e solos de cores variadas, compostos principalmente de óxidos e hidróxidos de ferro. As cores podem variar através de vários tons dependendo de seu componente principal e é frequentemente usado em mistura com outros pigmentos (SAWCZAK, 2009; LIPSCHER, 2000).

Os Ocre vermelhos contêm hematita (Fe_2O_3), enquanto os Ocre amarelos contêm minerais do grupo goetita ($\text{FeO}(\text{OH})$). As cores podem ser alteradas por torrefação, daí Ocre queimados: os Ocre amarelos se tornarão vermelhos ou marrons e os Ocre vermelhos se tornarão arroxeados ou escurecidos (EASTAUGH, 1988; LIPSCHER, 2000).

Os Ocre podem até ser encontrados puros, mas tipicamente contêm outros minerais como quartzo, argilas, gesso, micas, etc., portanto, inevitavelmente conterão

impurezas. No entanto, o pigmento Ocre não modificado geralmente se refere a uma terra rica em óxido de ferro e, para uma correta classificação deste pigmento, não deve ser detectado óxido de manganês em sua composição, separando-o assim dos pigmentos Terra de Siena ($\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$) e *Umber*²² ($\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot (\text{H}_2\text{O}) + \text{MnO}_2 \cdot (n \text{H}_2\text{O}) + \text{Al}_2\text{O}_3$) (EASTAUGH, 1988).

Figura 81: Espectro de XRF sobre o pigmento marrom avermelhado



Fonte, A autora, 2022.

O pigmento *Umber* apareceu pela primeira vez no final do século XV e compreende ferro hidratado e óxidos de manganês. Em seu estado natural é conhecido como *Umber* bruto e quando aquecido torna-se um marrom mais intenso, conhecido como *Umber* queimado.

O Terra de Siena é um Ocre contendo ácido silícico, e *Umber*, um Ocre contendo óxido de manganês e hidróxido de ferro (BARNETT; MILLER; PEARCE, 2005).

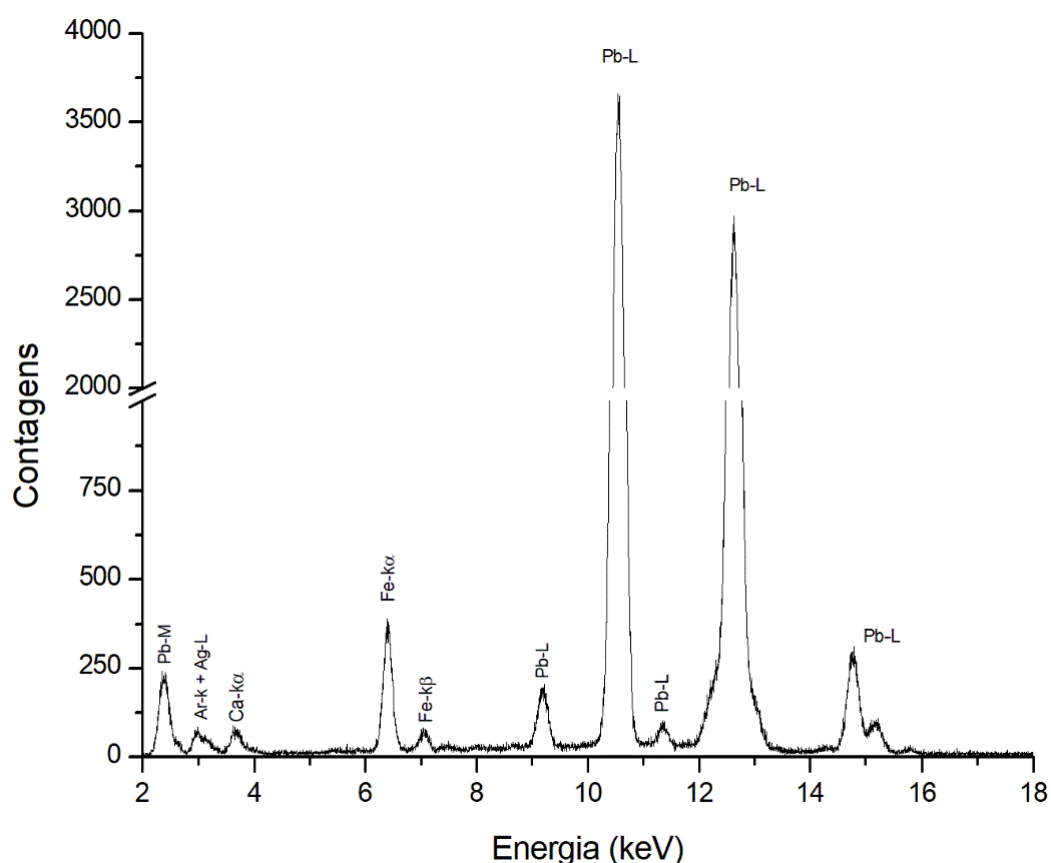
²² A palavra vem do latim e significa sombra.

Com a técnica de XRF foi possível sugerir apenas a presença de um pigmento Ocre, já que este pigmento não foi submetido às técnicas de análise molecular que permitiria a diferenciação entre os mesmos.

4.5.3.3 Pigmento marrom

No pigmento marrom (Pontos Br7, Br13, Br91 e Br92 da figura 79) foram detectados os elementos cálcio (Ca), ferro (Fe) e chumbo (Pb). A figura 82 mostra o espectro de XRF.

Figura 82: Espectro de XRF sobre o pigmento marrom



Fonte, A autora, 2022.

Para o plano de fundo da serpe coroada, a ausência de Hg no espectro de XRF sugere que nesta região, para a cor marrom, o pigmento Ocre foi usado sem adição de outros pigmentos clareadores. A tabela 17 (apêndice) mostra os valores expressos em contagens totais da composição elementar detectada em correspondência das áreas analisadas por XRF desta seção.

4.6 Pigmento Azul

A cor azul foi utilizada nos pavilhões nacionais, no círculo azul orlado de ouro. Para a caracterização do pigmento azul foram aplicadas técnicas de imageamento com luz visível, luz UV e EDXRF.

4.6.1 Análise preliminar por observação visual

A cor azul foi utilizada apenas nos pavilhões nacionais como um dos emblemas monárquicos, onde o número das estrelas sobre o círculo azul simbolizava as províncias do Império.

Ao todo, quatro pavilhões nacionais decoram a berlinda: dois nas regiões B e E (portinholas) e outros dois, em escala maior, nos flancos dianteiro e traseiro da caixa. A figura 83 mostra o círculo azul do pavilhão nacional dianteiro da berlinda.

Figura 83: **Círculo azul do pavilhão nacional dianteiro**



Fonte: A autora, 2022.

Como já mencionado, as análises espectroscópicas não puderam ser conduzidas nestes painéis maiores devido à dificuldade de acesso imposta pela própria estrutura da berlinda e, portanto, foram realizadas apenas nos painéis das portinholas.

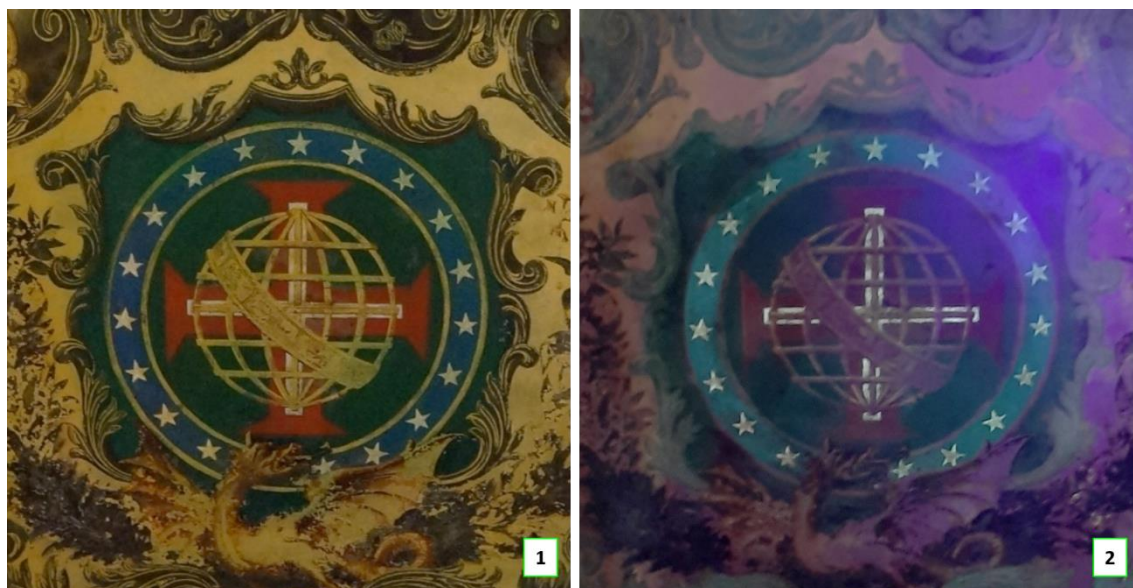
4.6.2 Imageamento

As imagens por fluorescência com luz ultravioleta foram obtidas dos painéis das regiões B e E no intuito de avaliar o estado de conservação da pintura.

A figura 84 mostra a imagem sob luz visível e luz UV do painel da região B. Como pode ser observado, as áreas mais escurecidas, sob luz ultravioleta, no círculo azul indicam diferentes materiais sobre a pintura.

Esta análise permitiu a escolha dos pontos adequados para aquisição de XRF, garantindo que o estudo fosse realizado sobre a camada pictórica sem evidências de restauro no pigmento azul.

Figura 84: **Pavilhão nacional da região B sob luz UV**



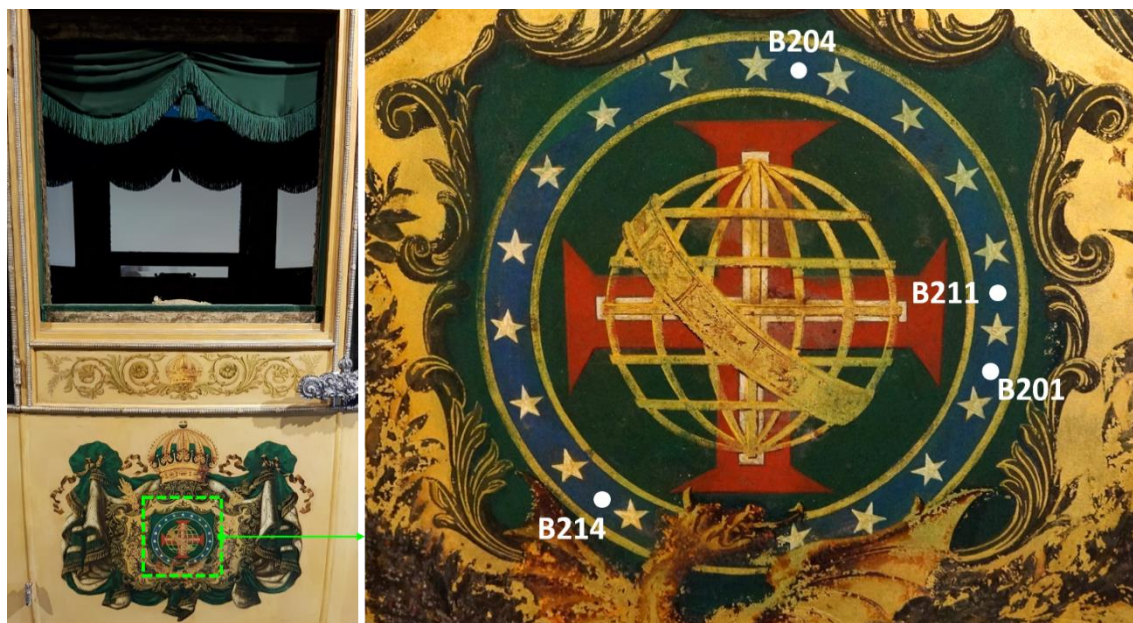
Legenda: (1) Círculo azul do pavilhão nacional da região B sob luz visível; (2) Círculo azul do pavilhão nacional da região B sob luz UV.

Fonte: A autora, 2022.

4.6.3 EDXRF

A figura 85 mostra os 4 pontos selecionados para aquisição de medidas de XRF sobre o pigmento azul.

Figura 85: Pontos de XRF obtidos sobre o pigmento azul do painel B



Fonte: A autora, 2022.

No espectro de XRF sobre o pigmento azul foram detectados os elementos ferro (Fe), cobalto (Co), cobre (Cu) e chumbo (Pb). A figura 86 mostra o espectro de XRF.

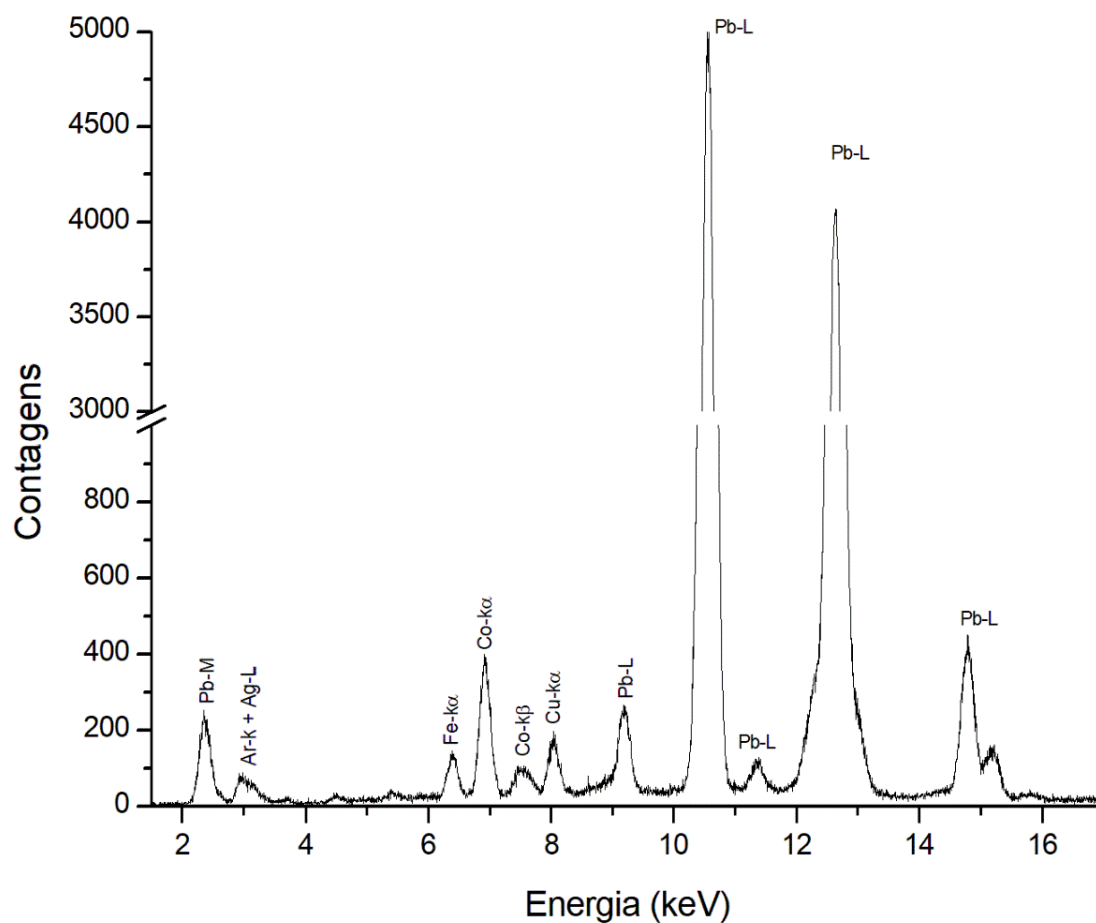
Dentro do período de manufatura da berlinda, o pigmento azul em uso, com cobalto em sua composição, era o Azul de Cobalto ($\text{CoO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$), um pigmento descoberto em 1803 por Louis Jacques Thénard e que é utilizado até os dias atuais (EASTAUGH, 1988).

O azul de cobalto ou azul de Thénard é um óxido misto de cobalto (CoO) e alumínio (Al_2O_3). Também pode ser considerado como cobalto (II) - aluminato com a fórmula de CoAl_2O_4 , e é reconhecido por ser um pigmento estável, resistente ao aquecimento, a ácidos, a luz e por ser também compatível com todos os outros pigmentos (DOUMA, 2008; CALZA, 2007).

As análises de XRF também permitiram avaliar que a presença de cobre está relacionada à camada subjacente de pigmento verde, onde o elemento chave é o Cu, conforme discutido na seção 4.4.

O pigmento verde, aplicado como plano de fundo dos emblemas imperiais (cruz vermelha, esfera armilar e as estrelas brancas sobre o círculo azul), foi avaliado por microXRF a partir de uma amostra cedida pela equipe de conservação e restauração do Museu Imperial.

Figura 86: Espectro de XRF do pigmento azul



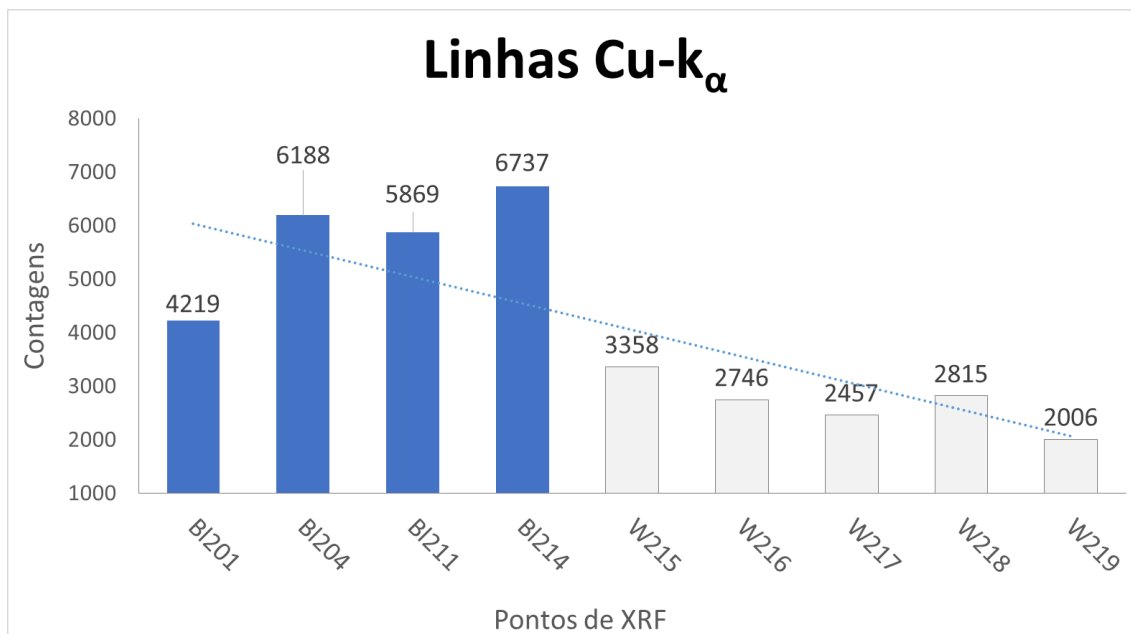
Fonte, A autora, 2022.

A figura 87 mostra o gráfico de barra das intensidades das linhas Cu-K das cores azul (Pontos B1201, B1204, B1211 e B1214 da figura 85) e branco (Pontos W215, W216, W217, W218 e W219 da figura 90, seção 4.7.3) analisadas com sistema portátil de EDXRF *in-situ*.

O gráfico da figura 87 mostra a linha de tendência da intensidade das linhas Cu-K α . É possível observar a atenuação sofrida pelo cobre à medida que as camadas pictóricas foram aplicadas.

A tabela 18 (apêndice) mostra as contagens com relação a composição elementar detectada sobre o pigmento azul.

Figura 87: Gráfico em barra da atenuação do cobre



Fonte: A autora, 2022.

4.7 Pigmento Branco

A cor branca aparece nas pinturas da berlinda em todos os painéis das armas: no branco do manto imperial, representando o debrum de arminho, e também no pavilhão nacional, sobre a cruz vermelha e nas estrelas sobre o fundo azul.

Para a caracterização do pigmento branco foram aplicadas técnicas de imageamento com luz visível, luz UV e EDXRF.

4.7.1 Análise por observação visual

O branco foi utilizado nos pavilhões nacionais no centro da cruz vermelha, nas estrelas sobre fundo azul (figura 83, seção 4.6.1) e na representação do debrum de arminho no manto imperial, como mostra a figura 88.

Figura 88: **Serpe coroada da região F**



Fonte: A autora, 2022.

Na pintura da pelagem do arminho, a técnica pictórica que consiste na justaposição das pinceladas em um conjunto de traços finos com direção fixa, associada a alternância entre luminosidade e sombreamento, confere mais realismo ao desenho, dando efeito de profundidade.

É possível observar o branco como cor predominante e o marrom como cor secundária. Os traços finos são perfeitamente visíveis de perto, mas ao longe desaparecem aos olhos do espectador.

4.7.2 Imageamento

As imagens por fluorescência com luz ultravioleta foram obtidas dos painéis de todas as regiões onde o pigmento branco aparece na pintura. A figura 89 mostra a imagem sob luz visível e luz UV do painel da região A. Esta análise permitiu a escolha dos pontos adequados para aquisição de XRF.

Figura 89: **Serpe coroada da região A**



Legenda: Imagem do lado esquerdo mostra a serpe coroada da região A sob luz visível; A imagem do lado direito mostra a mesma serpe da região A sob luz UV.

Fonte: A autora, 2022.

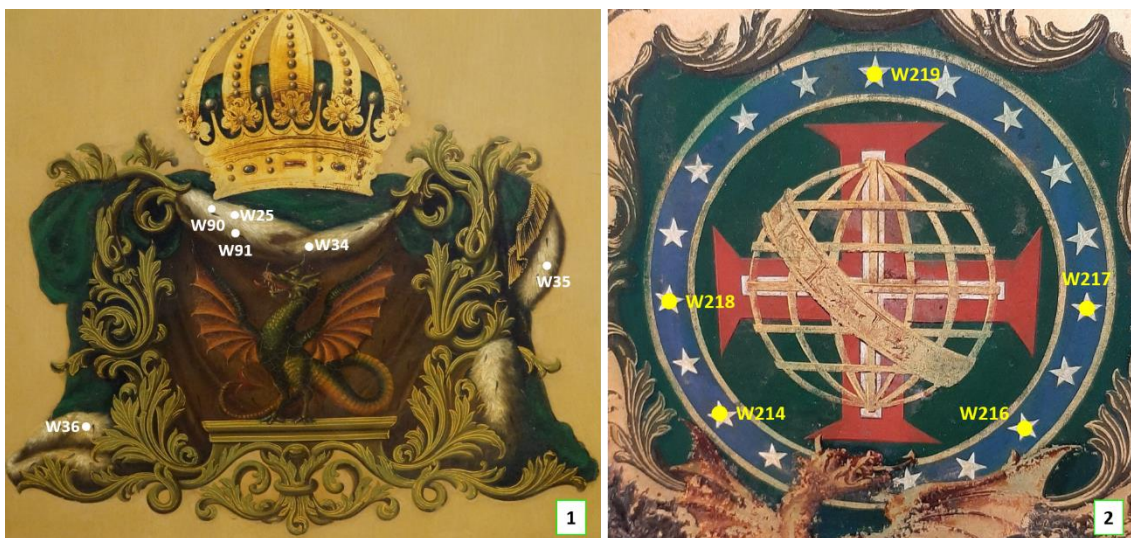
A análise por luz UV sobre a superfície da obra de arte permite, em alguns casos, identificar os materiais que são semelhantes entre si. Por exemplo, na figura 89, é possível notar que a fluorescência por ultravioleta do pigmento marrom, sobre a pelagem do arminho, localizado acima da serpe, é a mesma das regiões sem evidências de reintegração cromática do plano de fundo da serpe.

No estudo dos painéis decorativos da berlinda de D. Pedro II, sob luz ultravioleta, o pigmento branco se destacou mais dentre as outras cores analisadas, isto é, ficou mais evidente do que quando fotografado sob luz visível e isto facilitou a escolhas dos pontos onde foram realizadas a aquisição de medidas de XRF.

4.7.3 EDXRF

A figura 90 mostra os 11 pontos selecionados para aquisição de medidas de XRF sobre o pigmento branco.

Figura 90: Pontos de XRF obtidos sobre o pigmento branco



Legenda: (1) Pelagem do arminho da serpe coroada da região C e (2) Pavilhão nacional da região B.

Fonte: A autora, 2022.

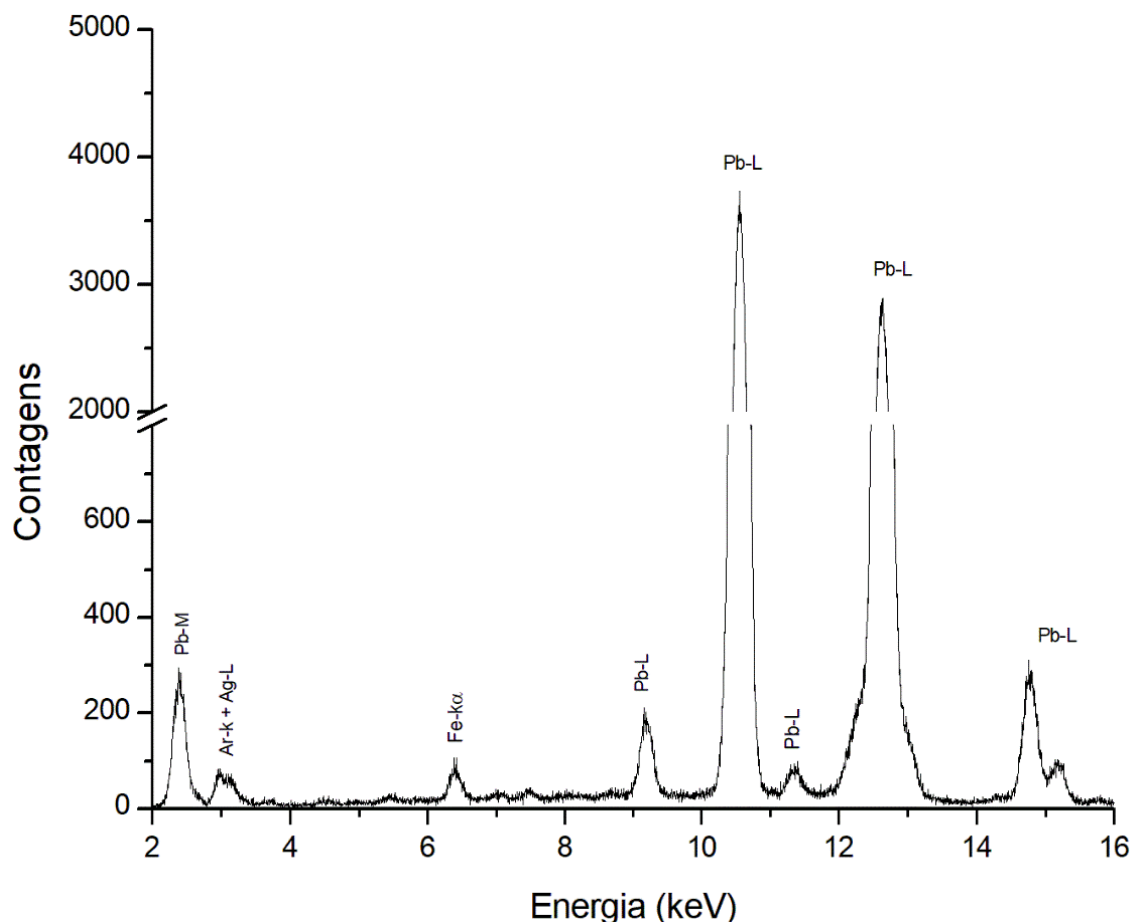
Para a análise do pigmento branco, os pontos selecionados para a aquisição de medidas de XRF foram escolhidos de acordo com sua luminosidade, ou seja, as regiões mais claras na pelagem do arminho.

No espectro de XRF sobre o pigmento branco utilizado na pelagem do arminho foram detectados os elementos ferro (Fe) e chumbo (Pb). A figura 91 mostra o espectro de XRF.

A presença de Fe no espectro de XRF associada a ausência dos elementos contaminantes característicos nos pigmentos Ocre sugere que o elemento Fe pode ser uma possível contribuição dos materiais utilizados na última restauração da berlinda.

A alta intensidade de Pb sugere que o pigmento branco utilizado na pintura é também o branco de chumbo ($2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$), mesmo pigmento utilizado como camada de preparação em toda a extensão da caixa da berlinda.

Figura 91: **Espectro de XRF do pigmento branco da pelagem do arminho**



Fonte, A autora, 2022.

O branco de chumbo era utilizado desde a antiguidade e foi o pigmento branco mais importante até o final do século XIX, até ser substituído por pigmentos brancos menos tóxicos, como o branco de zinco e o branco de titânio no século XX (LIPSCHER, 2000).

Uma característica especial do branco de chumbo é seu baixo índice de absorção de óleo. Segundo Ettens, Kuhn e Chase (1993), a secagem do óleo vegetal misturado aos pigmentos (como óleo de linhaça, noz, papoula, etc.) é um processo complexo, mas se torna acelerado quando misturado com o branco de chumbo.

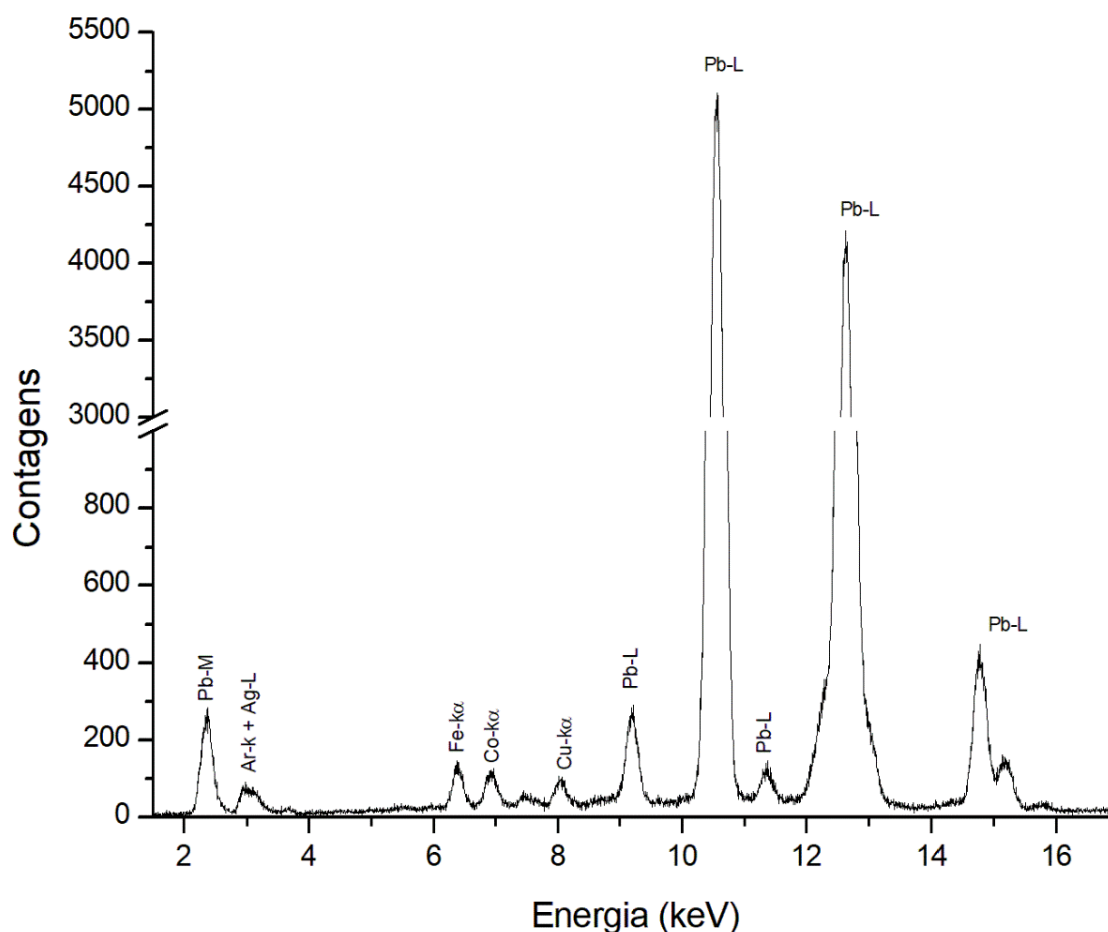
Os autores também afirmam que, quando o pigmento está completamente seco, torna-se um filme duro e resistente e menos propenso a inchar em solventes orgânicos do que a maioria das outras misturas de óleo-pigmento. Além disso, seu poder de cobertura é alto, possui boa permanência e não é afetado pela luz.

O corpus literário sobre o branco de chumbo também valida sua versatilidade. O pigmento podia ser agregado a pintura em diferentes etapas: como substrato de

preparação para policromia, como agente clareador de outros pigmentos (especialmente em tons de carnação) e também como pigmento principal (EASTAUGH, 1988; VALTER, 2018; SANCHES, 2022; RIVITERA, 2021).

No espectro de XRF sobre o pigmento branco das estrelas foram detectados os elementos ferro (Fe), cobalto (Co), cobre (Cu) e chumbo (Pb). A figura 92 mostra o espectro de XRF.

Figura 92: **Espectro de XRF do pigmento branco das estrelas do pavilhão nacional**



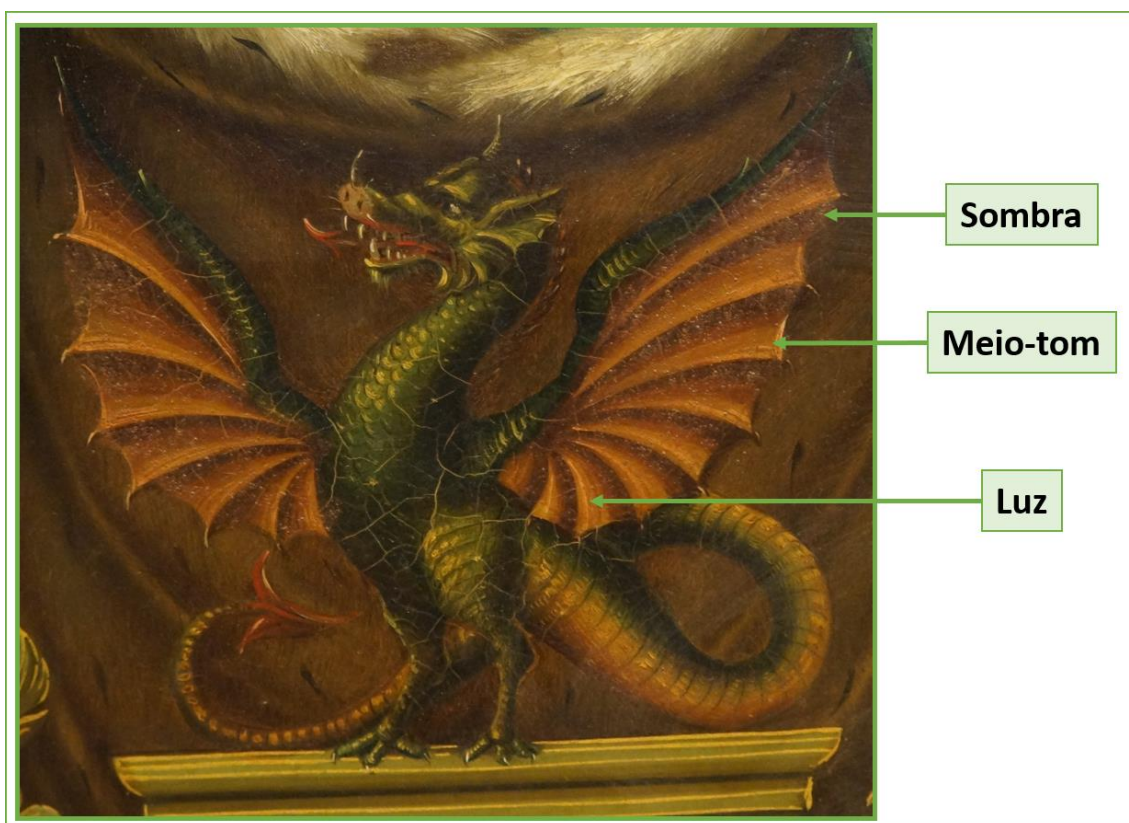
Fonte, A autora, 2022.

A presença de Cu é devido a camada do pigmento verde, possivelmente o Verdigris, onde o elemento chave é o Cu. Por cima do verde, foi adicionado o pigmento Azul de Cobalto (CoAl_2O_4), e portanto, o elemento Co também contribui com linhas de XRF. A alta intensidade de Pb também indica o branco de chumbo como pigmento principal desta região.

O branco de chumbo foi o pigmento mais utilizado nos painéis decorativos da berlinda. As análises de XRF revelaram que o pigmento está presente em todos os pontos como substrato de preparação para policromia, foi utilizado como o pigmento branco principal na representação da pelagem do arminho e das estrelas sobre fundo azul, que representam as províncias do império. Por fim, o branco de chumbo também foi utilizado com agente clareador em outros pigmentos, como nos pigmentos sugeridos Vermilion e Terra Verde.

A figura 93 mostra como o branco de chumbo foi empregado na asa da serpe. É possível observar a técnica pictórica utilizada para atribuir o efeito de tridimensionalidade ao empregar diferentes tonalidades da mesma cor, que podem ser classificadas como regiões de sombra, meio tom e luz.

Figura 93: Técnica pictórica com branco de chumbo na asa da serpe (painel C)



Fonte: A autora, 2022.

Como discutido na seção 4.5 (Vermelho e Marrom), na asa da serpe foi detectado o mesmo pigmento vermelho utilizado na ponta da cauda e na cruz vermelha do pavilhão nacional.

A diferença está que, no tom marrom avermelhado, o pigmento foi obtido a partir da possível mistura de Vermilion e pigmento Ocre. Além disso, foi possível avaliar através das linhas Pb-M que o branco de chumbo também foi inserido à mistura como agente clareador e como o pigmento branco utilizado nas regiões de luz.

A figura 94 mostra o gráfico em barra das linhas Pb-M. As linhas M do Pb possuem energia baixa (2,34 e 2,44 keV, M_{α} e M_{β} , respectivamente) e são fortemente atenuadas quando o branco de chumbo está por baixo de outras camadas pictóricas.

Por outro lado, quando o pigmento branco aparece misturado ou sobre outros pigmentos, as linhas Pb-M são mais intensas.

A figura 94 apresenta a intensidade das linhas Pb-M detectadas no pigmento preto (Bk17, Bk51, Bk62), nas folhas de ouro (GL32, GL44, GL45), no pigmento amarelo (Y102, Y103, Y104), no pigmento verde claro (LGr37, LGr39, LGr40), no pigmento marrom avermelhado (RBr6, RBr10, RBr14) e o pigmento branco (W25, W35, W91).

No gráfico da figura 94, é possível notar que, com exceção do pigmento preto, a intensidade das linhas Pb-M são maiores nas cores onde o branco de chumbo foi adicionado à mistura ou quando é a camada pictórica mais superficial do que nas situações em que o branco de chumbo está apenas na camada de preparação.

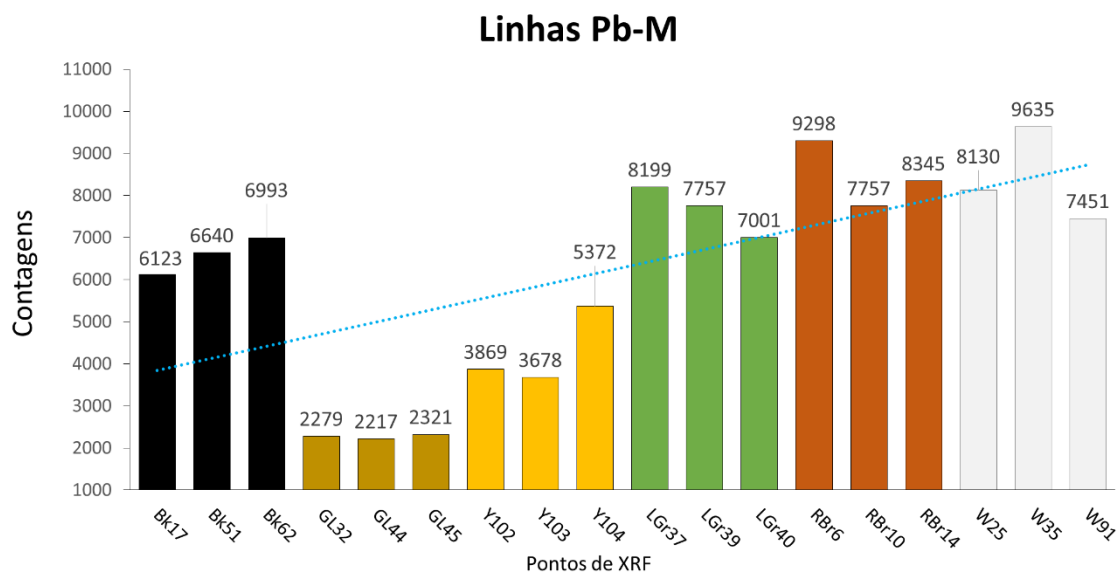
O branco de chumbo foi utilizado apenas como substrato de preparação nos pontos Bk17, Bk51 e Bk62, conforme visto na seção 4.2, que são as regiões de intradorsos dos postigos; nos pontos Y102, Y103 e Y104, que são os elementos fitomórficos amarelos aplicados por cima do pigmento preto (seção 4.1); e nos pontos GL32, GL44 e GL45, que foram coletados sobre as folhas de ouro da coroa da serpe do painel C, conforme seção 4.3.

As análises realizadas sobre o pigmento preto revelaram que o mesmo foi adicionado diretamente acima da camada de preparação. E, por ser composto por elementos químicos de baixo número atômico, o pigmento preto oferece pouca resistência às linhas de XRF proveniente do Pb.

Já nas regiões de verde claro dos elementos fitomórficos da serpe (LGr37, LGr39 e LGr40), marrom avermelhado da asa da serpe (RBr6, RBr10 e RBr14) e no próprio branco da pelagem do arminho (W25, W35 e W91), todos pontos de XRF obtidos da serpe coroada da região C, o branco de chumbo aparece como agente clareador ou como pigmento principal.

Portanto, este resultado sugere fortemente que o branco utilizado na pelagem de arminho foi o branco de chumbo.

Figura 94: Gráfico em barra das intensidades das linhas Pb-M nos pigmentos da berlinda



Fonte: A autora, 2022.

A tabela 19 (apêndice) mostra os valores expressos em contagens totais coletadas nas 9 regiões apresentadas na seção 4.7. Vale ressaltar que linha $k\beta$ do Co tem energia próxima a linha α do Ni e a contagem neste elemento pode representar a sobreposição das contribuições de XRF de ambos os elementos.

A partir da identificação dos elementos-chave correspondentes a cada cor observada nos painéis decorativos, foi possível sugerir a paleta utilizada pelo(s) artista(s) nas pinturas da berlinda de D. Pedro II. Os resultados são apresentados na tabela 20.

Tabela 20: **Pigmentos sugeridos**

Região	Cor	Elementos-chave	Pigmentos sugeridos
Caixa	Amarelo claro (ou amarelo canário)	Fe, Pb	-
Manto imperial	Branco	Pb	Branco de chumbo
Manto Imperial	Verde	Cu	Verdigris (Verdete)
Corpo da Serpe	Verde	Fe	Terra Verde
Escamas da Serpe	Amarelo	Sb	Amarelo de Nápoles
Elementos fitomórficos da Serpe	Dourado Verde claro	Fe, Au, Pb	Terra Verde + Branco de chumbo + douramento
Elementos fitomórficos sobre fundo escuro	Dourado Amarelo	Fe, Cr, Hg, Au	Amarelo Ocre + Amarelo de cromo + Vermilion + douramento
Plano de fundo da serpe coroada	Marrom	Fe	Marrom Ocre
Coroa	Dourado	Cu, Au	Douramento
Asa Serpe	Marrom avermelhado	Ca, Fe, Hg, Pb	Marrom Ocre + Vermilion + Branco de chumbo
Faixa com pintura sobre fundo escuro	Preto	Si, Ca	Pigmento preto à base de carbono
Cruz Ordem de Cristo	Vermelho	Hg	Vermilion
Círculo azul do pavilhão nacional	Azul	Co	Azul de Cobalto

Fonte: A autora, 2022.

CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS FUTURAS

Neste trabalho, com o auxílio das técnicas de EDXRF, microXRF, MA-XRF, MEV-EDS e Espectroscopia Raman para a caracterização dos pigmentos, foi possível sugerir a paleta de cores utilizada pelo artista para a confecção dos painéis decorativos da Berlinda de Aparato do Imperador D. Pedro II.

Técnicas de imageamento com luz visível e ultravioleta também foram utilizadas para o estudo da superfície da obra. O registro fotográfico com luz UV permitiu a identificação das regiões com repinturas, viabilizando as análises químicas apenas nas camadas sem evidências de reintegração cromática dos pigmentos, garantindo a significância dos resultados de XRF.

As análises *in situ* com XRF e MA-XRF permitiram identificar os elementos chave que indicaram os pigmentos Branco de chumbo, Terra Verde, Amarelo de Nápoles, Amarelo de Cromo, Amarelo Ocre, Vermilion, Marrom Ocre, Azul de Cobalto e Douramento à óleo (também conhecido como douramento com mordente).

Para a caracterização do pigmento preto e verde, amostras foram cedidas pela equipe de restauração e conservação do Museu Imperial para o emprego de outras técnicas analíticas. O pigmento preto foi submetido à espectroscopia Raman e MEV-EDS. Os resultados obtidos sugerem o pigmento preto à base de carbono de origem vegetal. Não foi identificadas evidências de intervenções na região onde o pigmento preto foi aplicado.

No pigmento verde do manto imperial havia repintura, portanto, para correta identificação deste pigmento, uma amostra foi fornecida para análise por microXRF. A análise por microXRF combinada com os registros fotográficos da degradação apresentada neste pigmento sugeriram o pigmento Verdigris.

O estudo analítico minimamente invasivo realizado pela primeira vez para a caracterização dos pigmentos utilizados nas pinturas decorativas da berlinda de aparato do imperador D. Pedro II forneceu dados relevantes para a melhor compreensão dos materiais e técnicas utilizadas na peça.

Este trabalho demonstra mais uma vez o sucesso das investigações não destrutivas, *in situ*, utilizando técnicas de imageamento com luz visível e luz UV integradas a uma análise química de XRF portátil e análise *ex situ* com espectroscopia Raman e MEV-EDS no estudo de objetos do patrimônio cultural. Além de aumentar o conhecimento sobre a peça, esta pesquisa contribuiu com os estudos histórico-artísticos que visam resolver problemas de caracterização de pigmentos em carruagens.

Um estudo sistemático dos materiais e técnicas artísticas empregadas em pinturas de carruagens do mesmo período histórico e localização da berlinda de D. Pedro II permitiria compreender melhor os pigmentos e a decoração adotada no veículo oficial do imperador, especialmente no que diz respeito à aplicação do pigmento preto na curvatura dos postigos, questão levantada pelos conservadores do Museu Imperial.

Como perspectiva futura, outra questão importante que pode ser avaliada com o uso das técnicas não invasivas, são os demais materiais constituintes da peça, como a madeira utilizada para confecção da berlinda de D. Pedro II, os vidros e os elementos em prata presentes na decoração da berlinda. A investigação científica completa da peça pode contribuir na salvaguarda do patrimônio cultural brasileiro.

REFERÊNCIAS

- ACETO, M. *et al.* Characterisation of colourants on illuminated manuscripts by portable fibre optic UV-visible-NIR reflectance spectrophotometry. *Analytical Methods*, v. 6, [s. l.], n. 5, p. 1488, 2014.
- AGUERO, N. F. *Estudo de processos de degradação de pigmentos de coloração azul e amarela*. 2017. 268 f. Dissertação (Mestrado em Física) – Departamento de Física Nuclear, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2017.
- ANTUNES, V. *et al.* Scrutinizing *Ecce Homo*: European or Indian painting? Assessment by Raman and complementary spectroscopic techniques. *Journal of Raman Spectroscopy*, [s. l.], v. 50, n. 2, p. 161-174, 2019.
- APPOLONI, C. R. *et al.* In situ pigments study of rock art at Jaguaraiá I archaeological site (PARANÁ, BRAZIL) by portable energy dispersive x-ray fluorescence (EDXRF). *FUNDAMENTOS*, 9, 2010, Piauí. Anais Piauí [São Raimundo Nonato], 2010. p. 555-562.
- ARLOT, M. *Complete guide for coach painters*. Philadelphia: Henry Carey Baird, 1871. 226 p. Tradução para o inglês de: A. A. Fesquet. Disponível em: <https://archive.org/details/completeguidefor00arlo/page/n6/mode/1up?view=theater&q=colour>. Acesso em: jul. 2022.
- BADDINI, A. L. Q. *et al.* PLS-DA and data fusion of visible Reflectance, XRF and FTIR spectroscopy in the classification of mixed historical pigments. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, [s. l.], v. 265, p. 120384, 2022.
- BANCO DE TESES DA CAPES. Disponível em: <https://catalogodeteses.capes.gov.br/catalogo-teses/#/>. Acesso em: 12 jan. 2022
- BARATA, C. *et al.*, Characterization by chemical analysis of portuguese baroque polychrome wooden sculptures with erudite and popular features, *Quím. Nova*, [s. l.], v. 36, n. 1, 2013
- BARNETT, J.R., MILLER, S., PEARCE, E. Colour and art: a brief history of pigments. *Optics & Laser Technology*, [s. l.], v. 38, n. 4-6, p. 445-453, 2006.
- BAYAZIT, M. Archaeometric study of possible Ninevite-5 pottery from upper Tigris region using SEM-EDS, PEDXRF and OM. *X-Ray Spectrometry*, [s. l.], v. 47, p. 92-104, 2017.
- BRASIL. Decreto nº 3.551, de 04 de agosto de 2000. Institui o Registro de Bens Culturais de Natureza Imaterial que constituem patrimônio cultural brasileiro, cria o Programa Nacional do Patrimônio Imaterial e dá outras providências. *Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil*, Poder Executivo, Brasília, DF, 07 de agosto de 2000. Seção 1, p. 2.

BRASIL. Lei nº 11906, de 20 de janeiro de 2009. Cria o Instituto Brasileiro de Museus - IBRAM, cria 425 (quatrocentos e vinte e cinco) cargos efetivos do plano especial de cargos da cultura, cria cargos em comissão do grupo-direção e assessoramento superiores - das e funções gratificadas, no âmbito do poder executivo federal, e dá outras providências. *Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil*, Poder Executivo, Brasília, DF, 21 de janeiro de 2009. Seção 1, p. 1.

BURGESS, J. W. *A practical treatise on coach-building: historical and descriptive*. London: Crosby Lockwood, 1881. 252 p. Disponível em: <https://archive.org/details/practicaltreatis00burg/page/n4/mode/1up?view=theater>. Acesso em: jul. 2022.

CALZA, C. *et al.* Analysis of sculptures using XRF and X-ray radiography. *Radiation Physics and Chemistry*, [s. 1], v. 116, p. 326-331, 2015.

CALZA, C. F. *Desenvolvimento de sistema portátil de fluorescência de raios X com aplicações em Arqueometria*. 2007. 173 f. Tese (Doutorado) - Programa de Engenharia Nuclear, Instituto Alberto Luiz Coimbra de Pós-Graduação e Pesquisa em Engenharia, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2007. Cap. 6.

CAMPOS, P. H. O. V. *Caracterização de pinturas da artista Anita Malfatti por meio de técnicas não destrutivas*. 2015. 208 f. Tese (Doutorado) - Instituto de Física, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2015.

CARDINALI, M. *Centro Conservazione e Restauro dei Beni Culturali La Venaria Reale: wooden artefacts*. Wooden Artefacts. Disponível em: <https://www.centrorestaurovenaria.it/en/laboratories/wooden-artefacts>. Acesso em: 20 jul. 2022.

CASTRO, K. *et al.* Noninvasive and nondestructive NMR, Raman and XRF analysis of a Blaeu coloured map from the seventeenth century. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, [s. 1], v. 391, n. 1, p. 433-441, 2008.

CLARK, R. J. H. Pigment identification by spectroscopic means: an arts/science interface. *C. R. Chimie*, [s. 1], v. 5, p. 7-20, 2002.

COCCATO, A.; JEHLICKA, J.; MOENS, L.; VANDENABEELE, P. Raman spectroscopy for the investigation of carbon-based black pigments. *Journal of Raman Spectroscopy*, [s. 1], v. 46, n. 10, 2015.

COMELLI, D. *et al.* A portable UV-fluorescence multispectral imaging system for the analysis of painted surfaces. *Review of Scientific Instruments*, [s. 1], v. 79, n. 8, p. 4, 2008.

COMITÊ BRASILEIRO DO ICOM; DESVALLÉES, A. (Ed.); MAIRESSE, F. (Ed.). *Conceitos-chave de Museologia*. São Paulo: Pinacoteca do Estado de São Paulo, Secretaria de Estado da Cultura, 2013. 103 p. Tradução de: B. B. Soares e M. X. Cury. Disponível em: https://www.icom.org.br/wp-content/uploads/2014/03/PDF_Conceitos-Chave-de-Museologia.pdf. Acesso em: 10 maio 2022.

COMITÊ BRASILEIRO DO ICOM. *ICOM aprova Nova Definição de Museu*. Disponível em: <https://www.icom.org.br/?p=2756>. Acesso em: 21 nov. 2022.

COSENTINO, A. Identification of pigments by multispectral imaging; a flowchart method. *Heritage Science*, [s. l.], v. 2, n. 8, p. 1-12, 2014.

COSENTINO, A. Practical notes on ultraviolet technical photography for art examination. *Conservar Patrimônio*, [s. l.], v. 21, p. 53-62, 2015.

COSTA, A. C. B. *Símbolos da monarquia no Brasil – II reinado: rituais, insígnias e a ordem social*. 2017. Disponível em: <http://www.unicap.br/ocs/index.php/coloquiodehistoria/colhistoria2017/paper/view/689/187>. Acesso em: 10 nov. 2022.

COSTANTINI, I. *et al.* Darkening of lead- and iron-based pigments on late Gothic Italian wall paintings: energy dispersive X-ray fluorescence, μ -raman, and powder X-ray diffraction analyses for diagnosis: Presence of β -PbO₂ (plattnerite) and α -PbO₂ (scrutinyite). *Journal of Raman Spectroscopy*, [s. l.], v. 51, n. 4, p. 680-692, 2020.

DARQUE-CERETTI, E.; FELDER, E.; AUCOUTURIER, M. Foil and leaf gilding on cultural artifacts; forming and adhesion. *Matéria*, [s. l.], v. 16, p. 540-559, 2011.

DEDAVID, B. A.; GOMES, C. I.; MACHADO, G. *Microscopia Eletrônica de Varredura Aplicações e preparação de amostras: materiais poliméricos, metálicos e semicondutores*. Porto Alegre: EDIPUCRS, p. 60, 2007. Disponível em: <http://bibliodigital.unijui.edu.br:8080/xmlui/handle/123456789/1447>. Acesso em: 8 jul. 2022.

DELALEX, H. *The Gallery of Coaches*. 2016. Disponível em: <https://en.chateauversailles.fr/>. Acesso em: 17 jul. 2022.

DÖBERL, M. The Viennese Imperial Court and its Relationship with English Carriage Builders in the Nineteenth Century. *The Court Historian*, [s. l.], v. 18, n. 1, p. 47-56, 2013.

DOUMA, M. (curator). Pigment catalog. In: *Pigments through the Ages*. Disponível em: <http://www.webexhibits.org/pigments/indiv/overview/boneblack.html>. Acesso em: 13 jun. 2022.

DOURADO, E. R. *Preparação e caracterização de hidroxapatita nanoestruturada dopada com estrôncio*. 2006. 128 f. Dissertação (mestrado) – Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas, Rio de Janeiro, 2006.

EASTAUGH, N. *et al.* *Pigment Compendium: a dictionary and optical microscopy of historical pigments*. Oxford: Elsevier, 1988. 971 p.

ESAU, K.; EVERT, R. F. *Anatomia das plantas de Esau*. Blucher, 2013. 728 p. Tradução da Terceira Edição Americana.

EVENO, M. *et al.* The Louvre Crucifix by Giotto – Unveiling the original decoration by 2D-XRF, X-ray radiography, Emissiography and SEM-EDX analysis. *Heritage Science*, [s. l.], v. 2, n. 1, p. 1-9, 2014.

FALDI, M. ARTEnet: *Tecniche Artistiche Diagnostica Restauro*. Tecniche artistiche Diagnostica Restauro. 2000. Disponível em: <https://artenet.it/manfredi-faldi/>. Acesso em: 20 jun. 2022. (Oil gilding and water gilding).

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

FIGOLI. *Musée des carrosses Versailles: Les berlines du mariage impérial*. 2011. Disponível em: <https://www.attelage-patrimoine.com/>. Acesso em: 13 jun. 2022.

FONTANA, D. *et al.* Historical pigments characterisation by quantitative X-ray fluorescence, *Journal of Cultural Heritage*, [s. l.], v. 15, n 3, p. 266-274, 2014.

FRANÇA, R.; FELIZARDO, F. C. Imperatriz Leopoldina: uma análise de sua atuação política. *Revista Hydra: Revista Discente de História da UNIFESP*, [s. l.], v. 6, n. 11, p. 307-329, 2022.

FREITAS, R. P. *Aplicação de técnicas nucleares e espectroscopia molecular em Arqueometria*. 2014. 189 f. Tese (doutorado) - Instituto Alberto Luiz Coimbra de Pós-Graduação e Pesquisa em Engenharia, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2014.

G1. Região Serrana. *Museu Imperial de Petrópolis, RJ, restaura Berlinda de D. Pedro II*. 2012. Disponível em: <https://g1.globo.com/rj/serra-lagos-norte/noticia/2012/12/museu-imperial-de-petropolis-rj-restaura-berlinda-de-d-pedro-ii.html>. Acesso em: 20 jul. 2022.

GAMA FILHO, H. *Desenvolvimento de um sistema portátil de macro XRF que utiliza aprendizado de máquina para reconhecimento de padrões de cores em pigmentos usados na área de Arqueometria*. 2020. 174 f. Tese (Doutorado) - Curso de Física, Instituto de Física Armando Dias Tavares, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2020a.

GAMA FILHO, H. *Equipamento de MA-XRF desenvolvido no laboratório LIETA*. 2020b, Rio de Janeiro. Fotografia registrada durante a elaboração da tese de doutorado.

GARGANO, M.; LUDWIG, N.; POLDI, G. A new methodology for comparing IR reflectographic systems, *Infrared Physics & Technology*, [s. l.], v. 49, n. 3, p. 249-253, 2007.

GAROFANO, I. *et al.* An innovative combination of non-invasive UV–Visible-FORS, XRD and XRF techniques to study Roman wall paintings from Seville, Spain. *Journal of Cultural Heritage*, [s. l.], v. 22, p. 1028-1039, 2016.

GETTENS, R. J.; KUHN, H.; CHASE, W. T. Lead White. In: ROY, A, editor. *Artists' Pigments: a handbook of their history and characteristics*, London: British Library, v. 1. p. 67-79, 1993a.

GETTENS, R. J.; FITZHUGH E. W. Malachite and Green Verditer. In: FELLER, R. L. (Ed.) *Artists' pigments: a handbook of their history and characteristics*, v. 2. Cambridge: Cambridge University Press: National Gallery of Art, 1993b. P. 183–202.

GOLDSTEIN, J. I. *et al.* *Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis*. 3. ed. Nova York: Springer, p. 708, 2003.

GOOGLE SCHOLAR. Disponível em: <http://scholar.google.pt>. Acesso em: 10 jan. 2022.

GRISSOM, C. A. Green Earth. In: Feller R L, editor. *Artists' pigments: a handbook of their history and characteristics*, v. 1. Cambridge: Cambridge University Press and National Gallery of Art, p. 141–167, 1986.

GUERRA, M.F. *et al.* Analysis of trace elements in gold alloys by SR-XRF at high energy at the BAMline. *Nuclear Instruments and Methods*. In: *Physics Research Section B*, v. 266, n. 10, p. 2334-2338, 2008.

GULOTTA, D.; GOIDANICH, S.; BERTOLDI, M.; BORTOLOTTI, S.; TONIOLO, L. Gildings and false gildings of the baroque age: characterization and conservation problems. *Archaeometry*, [s. l.], v. 54, p. 940–954. 2012.

HAACK, F. *A História de Petrópolis*. Petrópolis, RJ, 2013. Disponível em: http://ahistoriadepetropolis.blogspot.com.br/2013/04/a-fazenda-do-padre-correia-e-compra-da_16.html. Acesso em: 10 fev. 2018.

HARRISON, A. *et al.* Not all feldspars are equal: a survey of ice nucleating properties across the feldspar group of minerals. *Atmospheric Chemistry and Physics*, [s. l.], v. 16, n. 17, p. 10927-10940, 2016.

HAYEM-GHEZ, A. *et al.* Characterizing pigments with hyperspectral imaging variable false-color composites. *Applied Physics A*, [s. l.], v. 121, n. 3, p. 939-947, 2015.

HERRERO-CORTELL, M. A. *et al.* Multi-band technical imaging in the research of the execution of paintings. The case study of the portrait of Carlos IV, by Francisco de Goya. *Ge-conservación*, [s. l.], n. 14, p. 5-14, 2018.

HINCKLEY, S. M. S. *The Aesthetic Treatment of a Painting on an 18th Century Coach*. 2017. 105 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Conservação e Restauro, Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade Nova de Lisboa, Lisboa, 2017.

HITACHI. *Hitachi Tabletop Microscope TM3000*: Hitachi High-Tech. 20 p. Disponível em: <https://www.hitachi-hightech.com/file/us/pdf/library/literature/TM3000-TableTopSEM-BrochureHTD-E188Q.pdf>. Acesso em: 9 ago. 2022.

HRADIL, D. *et al.* Late Gothic/early Renaissance gilding technology and the traditional pigment material “Armenian bole”: truly red clay, or rather bauxite?. *Applied Clay Science*, [s. l.], v. 135, p. 271-281, 2017.

HUISMA-KURSULA, P. Accuracy, precision and detection limits of SEM-WDS, SEM-EDA and PIXE in the multi-elemental analysis of medieval glass. *X-Ray Spectrometry*, [s. l.], v. 29, p. 111-118, 2000.

ICOM COMMITTEE FOR CONSERVATION. *About ICOM-CC*. Disponível em: <https://www.icom-cc.org/en/about-icom-cc>. Acesso em: 20 de nov. 2022.

ICOM COMMITTEE FOR CONSERVATION. *Terminology for conservation*. Paris: ICOM, 2008. Disponível em: <https://www.icom-cc.org/em/terminology-for-conservation>. Acesso em: 21 nov. 2022.

IKEOKA, R. A. *et al.* PXRF and multivariate statistics analysis of pre-colonial pottery from northeast of Brazil. *X-Ray Spectrometry*, [s. 1.], v. 41, p. 12-15, 2012.

INFOPÉDIA Dicionário. *Aristocracia*. Disponível em: <https://www.infopedia.pt/dicionarios/lingua-portuguesa/aristocracia>. Acesso em: 11 dez. 2022

INSTITUTO DO PATRIMÔNIO HISTÓRICO E ARTÍSTICO NACIONAL (Brasil). *Patrimônio Material*, 2014a. Disponível em: <http://portal.iphan.gov.br/pagina/detalhes/276>. Acesso em: 21 nov. 2022.

INSTITUTO DO PATRIMÔNIO HISTÓRICO E ARTÍSTICO NACIONAL (Brasil). *Patrimônio Imaterial*, 2014b. Disponível em: <https://www.gov.br/iphan/pt-br/patrimonio-cultural/patrimonio-imaterial>. Acesso em: 21 nov. 2022.

KAJIYAA, E. A. M. *et al.* Evaluation of the veracity of one work by the artist Di Cavalcanti through non-destructive techniques: XRF, imaging and brush stroke analysis. *Radiation Physics and Chemistry*, [s. 1.], v. 95, p. 373-377, 2014.

KATSIBIRI, O. *Investigation of the technique and materials used for mordant gilding on byzantine and post-byzantine icons and wall paintings*. 2003. Thesis (Doctoral) - Northumbria University, Newcastle upon Tyne, 2003.

KLOCKENKAMPER, R.; VON BOHLEN, A. Elemental analysis of environmental samples by Total Reflection Fluorescence: a Review. *X-ray Spectrum*, [s. 1.], v. 25, p. 156-162, 1996.

KÜHN, H.; CURRAN, M. Chrome yellow and other chromate pigments. In: FELLER, R. L. (Ed.) *Artists' pigments: a handbook of their history and characteristics*, v. 1. Cambridge: Cambridge University Press: National Gallery of Art, 1986. P. 201–207.

LA VENARIA REALE. *La Carrozza di Napoleone alla Reggia di Venaria*. Disponível em: <https://lavenaria.it/it/carrozza-napoleone-reggia-venaria>. Acesso em: 20 jul. 2022.

LACHANCE, G. R.; CLAISSE, F. *Quantitative X-ray fluorescence analysis: Theory and Application*. Chichester; New York: Wiley, 1995.

LARKIN, P. *Infrared and Raman Spectroscopy: principles and spectral interpretation*. Oxford: Elsevier, 2011. 239 p.

LARSEN, R.; COLUZZI, N.; COSENTINO, A. A Free XRF spectroscopy database of pigments checker International, *Journal of Conservation Science*, [s. 1.], v. 7, n. 3, p. 659-668, 2016.

LATORRE, C.; BHUSHAN, B. Nanotribological characterization of human hair and skin using atomic force microscopy, *Ultramicroscopy*, [s. 1.], v. 105, n. 1–4, p. 155-175, 2005.

LEGRAND, S. *et al.* Examination of historical paintings by state-of-the-art hyperspectral imaging methods: from scanning infrared spectroscopy to computed X-ray laminography. *Heritage Science*, [s. l.], v. 2, n.13, 2014.

LEITÃO, R. G. *Distribuição elementar química em esferoides celulares de próstata usando micro fluorescência de Raios X*. 2014. 116 f. Tese (doutorado) - Instituto Alberto Luiz Coimbra de Pós-Graduação e Pesquisa em Engenharia, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2014.

LEONARDI, R. Nuclear physics and painting: sub-topic of the wide and fascinating field of science and art. *Nuclear Physics A*, [s. l.], v. 752, p. 659-674, 2005.

LIPSCHER, J. *ColourLex*. Science and Art. 2000. Disponível em: <https://colourlex.com/>. Acesso em: 22 de jun. 2022.

LIZUN, D. *et al.* Examination of painting technique and materials of Liu Kang's Seafood and hidden self-portrait. *International Journal of Conservation Science*, [s. l.], v. 12, n. 1, p. 3-26, 2021.

LLUVERAS-TENORIO, A. *et al.* A multi-analytical characterization of artists' carbon-based black pigments. *J. Therm. Anal. Calorim.*, [s. l.], v. 138, p. 3287–3299, 2019.

LOPES, P.; BOBONE, M. A.; BÁRTOLO, C. Guia Museu Nacional dos Coches: uma coleção única no mundo que nos transporta no tempo. In: BESSONE, S. (Coord.). *Guia Museu Nacional dos Coches: uma coleção única no mundo que nos transporta no tempo*. Lisboa: Maiadouro, 2015.

LOURENÇO, B. C. G. Douramento. In: BRAGA, M. *Conservação e restauro: madeira, pintura sobre madeira, douramento, estuque, cerâmica, azulejo, mosaico*. Rio de Janeiro: Rio, 2003.

LUTTERBACH, M. T. S. *et al.* A Berlinda de Aparato do imperador D. Pedro II: identificação de fungos em partes selecionadas e sua relação com biodeterioração e aerobiologia. *Conservar Patrimônio*, [s.l.], v. 17, p. 59-72, 2013.

MACHADO, A.S. *et al.* Archeological ceramic artifacts characterization through computed microtomography and X-ray fluorescence. *X-Ray Spectrometry*, [s. l.], v. 46, p. 427-435, 2017.

MALISKA, A. M. *Microscopia eletrônica de varredura e microanálise*. Universidade Federal de Santa Catarina, Laboratório de Caracterização Microestrutural e Análise de Imagens. Apostila, [200-?]. Disponível em: http://www.usp.br/nanobiodev/wp-content/uploads/MEV_Apostila.pdf Acesso em: 08 de jul. 2022.

MARTE, F. *et al.* The Sibyls from the church of San Pedro Telmo: a micro-raman spectroscopic investigation. *Journal of Raman Spectroscopy*, [s. l.], v. 45, n. 11-12, p. 1046-1051, 2014.

MARTINI, M.; MILAZZO, M.; PIACENTINI, M. (Ed.). *Physics methods in archaeometry*. IOS press, 2004. p. 17.

MAZZINGHI, A. *et al.* MA-XRF for the Characterisation of the Painting Materials and Technique of the Entombment of Christ by Rogier van der Weyden. *Applied Sciences*, [s. l.], v. 11, n. 13, p. 6151, 2021.

MAZZINGHI, A. *et al.* The importance of being little: ma-xrf on manuscripts on a Venetian island. *X-Ray Spectrometry*, [s. l.], v. 50, n. 4, p. 272-278, 2020.

MONICO, L. *et al.* Degradation process of lead chromate in paintings by Vincent van Gogh studied by means of synchrotron X-ray spectromicroscopy and related methods. 2. Original paint layer samples. *Analytical chemistry*, [s. l.], v. 83, n. 4, p. 1224-1231, 2011.

MULHOLLAND, R. *et al.* Identifying eighteenth century pigments at the Bodleian library using in situ Raman spectroscopy, XRF and hyperspectral imaging. *Heritage Science*, [s. l.], v. 5, n. 1, p. 1-19, 2017.

MUSEU IMPERIAL. Disponível em:

<http://www.museuimperial.gov.br/imprensa/novidades-imperiais/5826-museu-imperial-registra-mais-de-10-de-aumento-de-p%C3%BAblico-em-2018.html>. Acesso em: 08 fev. 2018a.

MUSEU IMPERIAL. Disponível em: www.museuimperial.gov.br. Acesso em: 8 fev. 2018b.

MUSEU IMPERIAL. *Acervo Museológico: Berlinda de Aparato*. 2013. Disponível em: <http://dami.museuimperial.museus.gov.br/handle/acervo/538>. Acesso em: 20 jul. 2022.

NARDES, R.C. *et al.* Study on Brazilian 18th century imperial carriage using x-ray nondestructive techniques. *Radiation Physics and Chemistry*, [s. l.], v. 154, p. 74-78, 2019.

OAKLEY, H. The Eclectic light company. *Pigment: The unusual green of Malachite*. 2018. Disponível em: <https://eclecticlight.co/2018/06/01/pigment-the-unusual-green-of-malachite/>. Acesso em: 23 jun. 2022.

ODDY, A. Gilding Through the ages. *Gold Bull*, [s. l.], v. 14, p. 75-79, 1981.

PALAMARA, E. *et al.* Towards building a Cathodoluminescence (CL) database for pigments: characterization of white pigments. *Heritage Science*, [s. l.], v. 9, n. 1, p. 1-14, 23 ago. 2021

PORTAL PERIÓDICOS DA CAPES. Disponível em:

<https://www.periodicos.capes.gov.br>. Acesso em: 05 jan. 2022.

PRIBERAM Dicionário. *Monarca*. Disponível em:

<https://dicionario.priberam.org/monarca>. Acesso em: 11 dez. 2022.

PRIVITERA, A. *et al.* Multispectral Imaging and p-XRF for the Non-Invasive Characterization of the Anonymous Devotional Painting ‘Maria Santissima delle Grazie’ from Mirabella Imbaccari (Sicily, Italy). *Heritage*, [s. l.], v. 4, n. 3, p. 2320-2336, 2021.

RIZZO, M. M. *Obtenção de filme adsorvente de celulose/sba-15 para limpeza de superfícies policromadas em obras de arte*. 2015. 245 f. Tese (Doutorado) - Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2015.

RIZZO, M. M.; APPOLONI, C. R.; PARRERIA, P. S. Procedimento de restauro para remoção de sais insolúveis sobre pinturas murais na igreja da paróquia imaculada conceição (São Paulo, SP) com acompanhamento por equipamento portátil de EDXRF. *Revista Brasileira de Arqueometria, Restauração e Conservação*, [s. l.], v.1, n. 5, pp. 246–251, 2007.

RODRIGUES, A. G.; GALZERANI, J. C. Espectroscopias de infravermelho, Raman e de fotoluminescência: potencialidades e complementaridades. *Revista Brasileira de Ensino de Física*, [s. l.], v. 34, n. 4, p. 1-9, 2012

RUTHERFORD, J. G.; HERMANN, K.; CHASE, W. T. Lead White. In: FELLER, R. L. (Ed.) *Artists' pigments: a handbook of their history and characteristics*, v. 2. Cambridge: Cambridge University Press: National Gallery of Art, 1993. P. 67-79.

SANCHES, F. A. C. R. A. *Caracterização de duas cartonagens e um fragmento de linho pertencentes a uma múmia do período Romano usando espectrometria de Raios X, espectroscopias Raman e FTIR*. 2020. 92 f. Dissertação (Mestrado em Física) - Instituto de Física Armando Dias Tavares, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2020.

SANCHES, F. A. C. R. *et al.* Characterization a Wooden Pietá Sculpture from the XVIII Century Using XRF and MicroCT Techniques. *Radiation Physics and Chemistry*, [s. l.], v. 202, 2023.

SANDU, C. A. *et al.* Ancient 'gilded' art objects from European cultural heritage: a review on different scales of characterization. *Surface and Interface Analysis*, [s. l.], v. 43, p. 1134-1151, 2011.

SANDU, I. C. A. *et al.* An innovative, interdisciplinary, and multi-technique study of gilding and painting techniques in the decoration of the main altarpiece of Miranda do Douro Cathedral (XVII-XVIII centuries, Portugal). *Microscopy Research and Technique*, [s. l.], v. 76, n. 7, p. 733-743, 2013.

SANDU, I. C. A. *et al.* Ancient 'gilded' art objects from European cultural heritage: a review on different scales of characterization. *Surface and Interface Analysis*, [s. l.], v. 43, n. 8, p. 1134-1151, 2011.

SANTOS, H. C. *et al.* Real-time MA-XRF imaging spectroscopy of the Virgin with the Child painted by Antonello de Saliba in 1497. *Microchemical Journal*, [s. l.], v. 140, p. 96-104, 2018.

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. *et al.* Macro X-ray fluorescence scanning (MA-XRF) as tool in the authentication of painting. *Microchemical Journal*, [s.l.], v. 137, p. 139 – 147, 2018.

SAWCZAK, M. *et al.* Complementary use of the Raman and XRF techniques for non-destructive analysis of historical paint layers. *Applied Surface Science*, [s. l.], v. 255, n. 10, p. 5542-5545, 2009.

SCHOTSMANS, E. M. J. *et al.* Raman spectroscopy as a non-destructive screening technique for studying white substances from archaeological and forens burial contexts. *Journal of Raman Spectroscopy*, [s. 1], v. 45, p. 1301-1308, 2014.

SCIUTTO, G. *et al.* From macro to micro: an advanced macro x-ray fluorescence (MA-XRF) imaging approach for the study of painted surfaces. *Microchemical Journal*, [s. l.], v. 137, p. 277-284, 2018.

SOLÉ, V.A.; PAPILLON, E.; COTTE, M.; WALTER, P.; SUSINI, J. A multiplatform code for the analysis of energy-dispersive X-ray fluorescence spectra, *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, [s. l.], v. 62, p. 63-68, 2007.

STOLS-WITLOX, M.J.N. *Historical recipes for preparatory layers for oil paintings in manuals, manuscripts and handbooks in North West Europe, 1550-1900: analysis and reconstructions*. 2014. 413 f. Tese (Doutorado) - Amsterdam School of Historical Studies, Universiteit van Amsterdam, Amsterdam, 2014.

STRATTON, E. M. *The World on Wheels: or, carriages, with their historical associations from the earliest to the present time, including a selection from the American centennial*. Nova Iorque: O autor, 1878. p. 502.

STRAUSS, R. *Carriages & Coaches: their history and their evolution*. Londres: Martin Secker, 1912. 380 p. Disponível em: <https://archive.org/details/carriagescoaches00stra/page/n5/mode/2up>. Acesso em: 15 jul. 2022.

TAIZ, L.; ZEIGER, E. *Fisiologia vegetal*. 5. ed., Porto Alegre: Artmed, 2013. p. 918.

TOMASINI, E. P. *et al.* Micro-Raman spectroscopy of carbon-based black pigments. *Journal of Raman Spectroscopy*, [s. l.], v. 43, n. 11, p. 1671-1675, 2012.

VALLE, R. *200 da Independência: criação da bandeira do Império do Brasil*. 2022. Disponível em: <http://bndigital.bn.gov.br/artigos/200-da-independencia-criacao-da-bandeira-do-imperio-do-brasil/>. Acesso em: 25 nov. 2022.

VALTER S. F. *et al.* Analysis of a European cupboard by XRF, Raman and FT-IR, *Radiation Physics and Chemistry*, [s. l.], v. 151, 2018.

VAN GRIEKEN, R. E.; MARKOWICZ, A. A. (ed.). *Handbook of X-Ray Spectrometry*: 2nd ed ver. exp. United States of America: Dekker, p. 1000, 2002.

VASSALO E SILVA, N. Prólogo. In: LOPES, P.; BOBONE, M. A.; BÁRTOLO, C. *Guia Museu Nacional dos Coches: uma coleção única no mundo que nos transporta no tempo*. In: BESSONE, S. (Coord.). *Guia Museu Nacional dos Coches: uma coleção única no mundo que nos transporta no tempo*. Lisboa: Maiadouro, 2015.

VEIGA, A. *et al.* Micro-analytical study of two 17th century gilded miniature portraits on copper. *Microchemical Journal*, [s.l.], v. 123, p. 51-61, 2015.

VELRAJ, G. *et al.* FTIR, XRD and SEM-EDS studies of archaeological pottery samples from recently excavated site in Tamil Nadu, India. *Materials Today: Proceedings*, [s. 1], v. 2, p. 934-942, 2015.

VERNON-PARRY, K. D. Scanning electron microscopy: an introduction. *III-Vs Review*, [s. 1.], v. 13, n. 4, p. 40-44, 2000.

WACKERNAGEL, R. H., WACKERNAGEL, R. H., HOPKINSON, J. Carlton house mews: the state coach of the Prince of Wales and of the later kings of Hanover. A study in the late – eighteenth century “mystery” of coach building. *Furniture History*, 31, p. 47–115, 1995.

WELLS, E. C. Archaeometry: Definition. In: SMITH, C. (Ed). *Encyclopedia of Global Archaeology*. Springer, New York, 2014.

ZANATTA, E. M. *Conservação e Restauração: A berlinda de aparato do imperador D. Pedro II*. Petrópolis: Samaúma, Brasil, 2013.

ZANATTA, E. M. *Museu Imperial, metodologias de conservação e restauração aplicadas às coleções: uma narrativa*. 2011. 176 f. Dissertação (Mestrado em Museologia e Patrimônio) - Programa De Pós-Graduação em Museologia e Patrimônio, Universidade Federal do Estado do Rio de Janeiro; Museu de Astronomia e Ciências Afins, Rio de Janeiro, 2011.

ZANATTA, E. M. *Subjetividade e Objetividade: As decisões nos processos de conservação e restauração*. 2017. 355 f. Tese (Doutorado em Museologia e Patrimônio) - Programa De Pós-Graduação em Museologia e Patrimônio, Universidade Federal do Estado do Rio de Janeiro; Museu de Astronomia e Ciências Afins, Rio de Janeiro, 2017.

APÊNDICE – Tabelas das contagens totais dos elementos-chave detectados nos pigmentos analisados da berlinda de D. Pedro II

Tabela 12: Contagens totais coletadas por XRF sobre os pigmentos amarelos

Região / Elementos	Conf. Exp.		Ca	Cr	Fe	Ni	Cu	Zn	Sb	Au	Hg	Pb
Corpo da serpe	40 kV, 50 μ A; 180 s	Mediana	-*	1016	16020	1131	1628	-	3094	-	906	312899
		Máx / Mín	-	1108 / 952	29497 / 15819	1308 / 1019	1956 / 1315	-	3194 / 3053	-	1032 / 680	327654 / 297257
Faixa com pintura sobre fundo escuro	35 kV, 50 μ A; 180 s	Mediana	2223	4727	33680	-	-	1277	-	1898	1507	210931
		Máx / Mín	2401 / 2182	4890 / 4479	38419 / 33070	-	-	1462 / 1134	-	2459 / 1632	2407 / 1369	211040 / 210664
Caixa	40 kV, 50 μ A; 180 s	Mediana	-	-	3784	-	-	-	-	-	-	364328
		Máx / Mín	-	-	6993 / 3230	-	-	-	-	-	-	-

Legenda: - Elemento não detectado

Fonte: A autora, 2022.

Tabela 14: Contagens totais coletadas por XRF sobre o pigmento preto

Região	Conf. Exp.	Pontos		Ca	Fe	Pb
C	35 kV 50 μ A 180 s	Bk17	Mediana	3476	20704	273380
		Bk19				
		Bk51	Máx / Mín	3971 / 2900	22118 / 19285	282312 / 265901
		Bk52 Bk62				
F	40 kV 50 μ A 180 s	Bk331	Mediana	2237	14253	266181
		Bk333				
		Bk334	Máx / Mín	4346 / 2006	17562 / 9294	272315 / 261061
		Bk335 Bk337				

Fonte: A autora, 2022.

Tabela 15: Contagens totais coletadas por XRF sobre o douramento

Região	Conf. Exp.	Pontos		Ca	Cr	Fe	Cu	Zn	Au	Hg	Pb
Pavilhão nacional	40kV, 50 μ A; 180s	GL238 GL239	Mediana	-*	3351.07	3325.07	1539	-	11707	-	337763
		GL289 GL291 GL292	Máx / Mín	-	4326 / 3244	3803 / 2117	1718 / 1415	-	13242 / 11394	-	339893 / 329469
Coroa da serpe	35kV, 50 μ A; 180s	GL29 GL32	Mediana	332	3494	11630	1615	-	13278	-	302944
		GL43 GL44 GL45 GL46	Máx / Mín	1128.53 / -	4279 / 2975	24929 / 9878	1667 / 1458	-	14064 / 11446	-	312236 / 275392
Coroa da faixa com pintura	35kV, 50 μ A; 180s	GL76 GL77	Mediana	1680	856	22007	1700	-	12643	-	276201
		GL79 GL80 GL81 GL82	Máx / Mín	2277 / 958	1049 / 741	33971 / 18442	1973 / 1547	-	17140 / 10997	-	290036 / 269472
Elementos fitomórficos	35kV, 50 μ A; 180s	LGr37	Mediana	697	4300	13757	-	-	2470	-	286308
		LGr39 LGr41	Máx / Mín	938 / 616	4446 / 3349	15862 / 11839	-	-	2942 / 1868	-	287822 / 285707
		LGr66	Mediana	915	5186	18386	-	-	4361	-	281045
		LGr70 LGr71	Máx / Mín	963 / 883	5463 / 4702	22875 / 16088	-	-	6779 / 1568	-	291391 / 279643
		Y100 Y103	Mediana	2554	4911	36572	-	1540	2367	3453	252502
		Y104	Máx / Mín	2656 / 2400	5284 / 3523	36781 / 36401	-	1735 / 1231	3537 / 1588	5426 / 2154	253071 / 249983

Legenda: - Elemento não detectado

Fonte: A autora, 2022.

Tabela 16: Contagens totais coletadas por XRF sobre os pigmentos verdes

Região	Conf. Exp.	Pontos		Ca	Cr	Fe	Cu	Sb	Au	Hg	Pb
Manto imperial	40kV, 50 μ A; 180s	Gr18	Mediana	1956	5512	14344	431640	-	-	25782	758434
		Gr19									
		Gr22	Máx / Mín	2674 / 1274	6008 / 508	18100 / 2698	729546 / 340463	-	-	42114 / 5206	840091 / 608094
		Gr26 Gr27									
Corpo da serpe	40kV, 50 μ A; 180s	Y86	Mediana	-*	1025	15922	1636	2792	-	-	327099
		Gr87									
		Y88	Máx / Mín	-	1322 / 936	48639 / 15900	1954 / 1609	3098 / \circ *	-	-	328814 / 313370
Elementos fitomórficos	35kV, 50 μ A; 180s	LGr37	Mediana	687	3731	14511	909	-	2265	-	285556
		LGr39									
		LGr40	Máx / Mín	836 / 589	4445 / 3144	15621 / 11809	1994 / 651	-	3088 / 1551	-	287720 / 272770
		LGr41									

Legenda: -: Elemento não detectado; \circ : O ponto Gr87 (verde do corpo da serpe) não possui os detalhes feitos com Amarelo de Nápoles, por esse motivo, o Sb não foi detectado.

Fonte: A autora, 2022.

Tabela 17: Contagens totais coletadas por XRF sobre os pigmentos vermelho, marrom e marrom avermelhado

Região	Conf. Exp.	Pontos		Ca	Fe	Cu	Hg	Pb
Vermelho	35kV, 40μA; 180s	R84 R85	Mediana	2046	22940	-	24507	290018
			Máx / Mín	2052 / 2041	23070 / 22810	-	23447 / 25568	282332 / 297704
	40kV, 40μA; 180s	R184 R185 R186 R187 R197	Mediana	-*	1828	8992	176614	182189
			Máx / Mín	-	3911/ 1574	10858/ 6741	194513 / 164667	203452 / 171685
Marrom avermelhado	35kV, 50μA; 180s	RBr6 RBr9 RBr10 RBr12 RBr14	Mediana	1829	43909	-	17468	276406
			Máx / Mín	2571 / 1364	50868 / 23731	-	19289 / 6377	284607 / 266725
Marrom	35kV, 50μA; 180s	Br7 Br13 Br91 Br92	Mediana	2094	13278	-	-	308599
			Máx / Mín	3341 / 1009	24512 / 6483	-	-	314629 / 301761

Legenda: - Elemento não detectado

Fonte: A autora, 2022.

Tabela 18: Contagens totais coletadas por XRF sobre o pigmento azul

Região	Conf. Exp.	Pontos		Fe	Co	Cu	Pb
Azul	40kV, 50 μ A; 180s	B201	Mediana	4424	18054	6029	349919
		B204					
		B211	Máx / Mín	5222 / 3359	20846 / 16892	6737 / 4219	353356 / 344759
		B214					

Fonte: A autora, 2022.

Tabela 19: Contagens totais coletadas por XRF sobre o pigmento branco

Região	Conf. Exp.	Pontos		Fe	Cu	Pb
Pelagem do arminho	35 kV 50 μ A; 180 s	B25	Mediana	4842	-*	303170
		B34				
		B36				
		B90	Máx / Mín	6277 / 3758	-	325742 / 270284
		B91				
Estrelas pavilhão nacional	40 kV 50 μ A; 180 s	B215	Mediana	3530	2746	359019
		B216				
		B217	Máx / Mín	5033 / 1915	3358 / 2006	361597 / 356133
		B218				

Legenda: - Elemento não detectado.

Fonte: A autora, 2022.