

Estudo interdisciplinar da pintura em painel representando o “Pentecostes”, atribuída a Fernão Gomes

Interdisciplinary study of the panel painting depicting the “Pentecostes”, attributed to Fernão Gomes

Diana Conde

Núcleo do Departamento de Conservação e Restauro, Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade Nova de Lisboa, 2829-516 Caparica, diaconde@gmail.com

Filipa Pacheco

Núcleo do Departamento de Conservação e Restauro, Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade Nova de Lisboa, 2829-516 Caparica, mariafilipa.pacheco@gmail.com

Irina Crina Anca Sandu

REQUIMTE e Núcleo do Departamento de Conservação e Restauro, Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade Nova de Lisboa, 2829-516 Caparica, irina.sandu@dq.fct.unl.pt

Susana Campos

Museu Nacional de Arte Antiga, Lisboa, susmcampos@yahoo.com

Nuno Leal

CICEGe, Departamento de Ciências da Terra, Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade Nova de Lisboa, 2829-516 Caparica, n.leal@fct.unl.pt

Maria Perla Colombini

Dipartimento di Chimica e Chimica Industriale, Università di Pisa, Italia, perla@dcci.unipi.it

Resumo

O presente trabalho apresenta um estudo sobre a técnica e os materiais empregues na pintura sobre madeira intitulada *Pentecostes*, atribuída ao artista Fernão Gomes, datada do séc. XVII, pertencente ao Museu Nacional de Arte Antiga. Este trabalho inclui ainda o diagnóstico do estado de conservação da obra e a descrição das ações de limpeza efectuadas. Para o estudo dos materiais constituintes e o diagnóstico do estado de conservação foram utilizadas várias técnicas de exame e análise, entre as quais se contam: micro-FTIR e GC-MS, para identificação de aglutinantes e verniz; micro-Raman, para identificação de pigmentos e cargas; micro-XRF e SEM-EDX, para análise elementar; microscopia óptica com radiação visível e ultravioleta, e fotografia de infravermelho, para análise morfológica e estudo da técnica pictórica. Concluiu-se que os materiais identificados eram de uso comum na época, nomeadamente gesso com cola animal, branco de chumbo, ocre amarelo e vermelho, terras negras (à base de Mn, Bi, Fe), azurite, eventualmente terra verde, vermelho de chumbo, óleo e verniz oleoso com resíduos de colesterol. Após análise e diagnóstico do estado de conservação, foram efectuados vários ensaios de limpeza, tendo sido escolhido um gel de limpeza indicado na literatura (receita 105.4 desenvolvida por R. Wolbers) que provou ser eficaz na remoção do verniz envelhecido e polimerizado.

Palavras-chave

Pintura em madeira; Materiais e técnica; Estado de conservação; Diagnóstico; Limpeza.

Abstract

This paper presents a study on the technique and materials used in the panel painting entitled *Pentecostes*, attributed to the artist Fernão Gomes (XVIIth century), housed in the Museu Nacional de Arte Antiga, in Lisbon. The study also includes the diagnosis of the conservation state of the painting and the description of the cleaning intervention. For identification of the materials and determination of the conservation state, several analytical techniques were used: micro-FTIR and GC-MS, for identification of the binder and varnish; micro-Raman and micro-FTIR, for identification of fillers and pigments; micro-XRF and SEM-EDX, for elemental analysis; optical microscopy, with visible and fluorescent radiation, and infrared photography, for morphological observation and study of pictorial technique. The analytical approach led to the identification of materials common at the time: gypsum with animal glue, lead white, yellow and red ochres, black earths (based on Mn, Bi, Fe), azurite, possible green earth, lead red, oil and oily varnish with residues of cholesterol. After various cleaning tests, a gel suggested by the literature was chosen (recipe no. 105.4 developed by R. Wolbers) and proved to be effective in the removal of the aged and polymerized varnish.

Key words

Panel painting; Materials and technique; Conservation state; Diagnostic study; Cleaning.

Introdução

O presente trabalho apresenta um estudo acerca da técnica e dos materiais empregues na elaboração da pintura “Pentecostes”, pertencente ao Museu Nacional de Arte Antiga, atribuída ao pintor Fernão Gomes (Hernán Gómez Román, 1548-1612) (Figura 1), bem como o diagnóstico do estado de conservação e a descrição da subsequente intervenção de limpeza.

Fernão Gomes nasceu em Albuquerque (Castela, Espanha) e, após se ter radicado em Portugal (1548), afirmou-se como um expoente do Maneirismo [1-4]. Embora a maior parte do seu trabalho tenha desaparecido, as obras de pintura que subsistem (de que são exemplo duas obras no Mosteiro dos Jerónimos – Figura 2) testemunham, nas palavras de Markl, um “apreciável tratamento plástico alinhando pelo Maneirismo na dupla feição italiana e neerlandesa, e abertas a preciosos aspectos do «maneirismo de luz» na correlação de volumes e planos, através de suaves gradações de cor” [3].

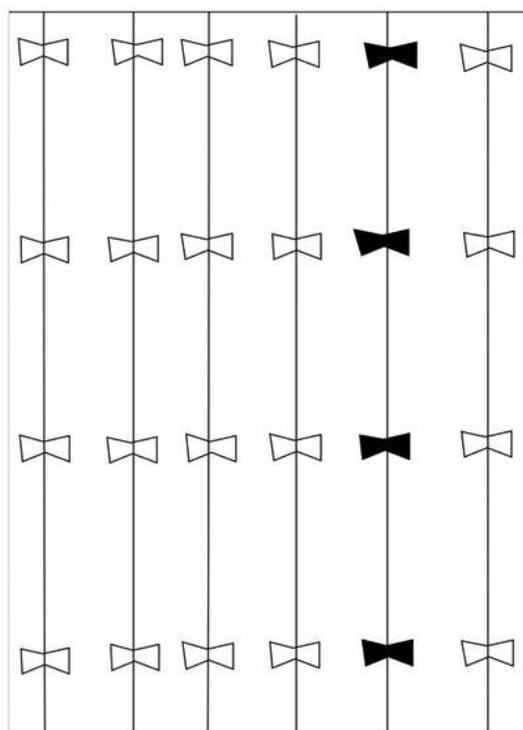
Abordando a obra de forma interdisciplinar e fazendo uso de várias técnicas, o presente estudo debruça-se sobre as características dos materiais constituintes do suporte de madeira e das camadas pictóricas, a técnica de aplicação e o estado de conservação. A informação obtida foi útil para estabelecer uma metodologia de limpeza compatível com os materiais e a técnica usada pelo pintor.

Descrição estrutural e iconográfica

A pintura apresenta um formato rectangular, sendo as dimensões máximas do suporte de 2,34 m x 1,64 m x 0,03 m (altura x largura x espessura) e as da superfície pintada de 2,33 m x 1,63 m. O suporte em madeira é composto por sete tábuas, sendo o conjunto mantido pela aplicação de “caudas de andorinha” (Figura 1B). A obra representa a cena religiosa cristã do *Pentecostes* e a quase totalidade



A



B

Fig. 1 Pintura *Pentecostes* antes da intervenção (A) e esquema do verso do painel (B). As zonas pretas representam as caudas de andorinha em falta.

do painel (2/3 inferiores) é ocupada por 15 personagens (12 homens e 3 mulheres) representadas de corpo inteiro.

Na iconografia cristã, o *Pentecostes* representa a descida do Espírito Santo sobre os apóstolos ("Jesus Cristo foi para o céu e prometeu que, de lá, mandaria o Seu Espírito" [5]), traduzida pelas línguas de fogo que se dirigem em direcção às suas cabeças vindas de uma pomba que surge no céu [2, 4-6]. Nesta obra de Fernão Gomes, a composição iconográfica não foge ao modo típico das representações da época acerca do mesmo tema, que têm como fonte de inspiração a escola de pintura italiana [2].

No centro da composição encontra-se representada a Virgem Maria, que apenas no final da Idade Média foi introduzida na composição do tema *Pentecostes* como personagem central [5-6]. Do seu lado direito, encon-

tram-se duas mulheres. A Virgem Maria, figura de foco, é representada virada directamente para o espectador e rodeada pelos doze Apóstolos, que se encontram, na sua maioria, de perfil. As suas atenções encontram-se dirigidas para a zona superior do painel, onde se encontra representada uma pomba que surge por entre nuvens densas (lado direito). Em primeiro plano, na região inferior, observam-se duas figuras, uma sentada (lado direito) e outra de joelhos e de costas viradas para o espectador (lado esquerdo). Em direcção à cabeça de todas as personagens dirigem-se pequenas "línguas" de fogo emanadas pela pomba do Espírito Santo. Todas as figuras aparecem representadas como se vistas a partir de um nível inferior, o que sugere que o pintor pode ter escolhido este tipo de representação pensando na futura colocação da pintura num local elevado.



A



B

Fig. 2 Anúnciação (A) e Nascimento da Virgem (B), séc. XVII. Pinturas sobre madeira de Fernão Gomes. Mosteiro dos Jerónimos.

■ Amostragem e métodos analíticos

Antes de ser efectuada a intervenção de conservação, foram retiradas três amostras do material constituinte do suporte de madeira, correspondentes aos três cortes principais (tangencial, radial e transversal) e 12 amostras das camadas pictóricas, cuja localização é referida na Figura 3A.

Para efectuar o estudo da técnica e dos materiais empregues, bem como para a análise do estado de conservação da obra, foram efectuadas as seguintes análises de tipo não invasivo ou micro-destrutivo [7-9]: observação e fotografia de fluorescência de ultravioleta (UV) e fotografia de infravermelho (IR); observação ao microscópio óptico (OM) do suporte, com luz polarizada, e de cortes estratigráficos da pintura, com radiação visível

e ultravioleta (UV) por reflexão; análises por micro-espectrometria de fluorescência de raios X (micro-XRF), micro-espectrometria de difusão de Raman (micro-Raman) e microscopia electrónica de varrimento com micro-sonda de dispersão de energia de raios X (SEM-EDX) dos cortes estratigráficos; análises por micro-espectrometria de infravermelho com transformada de Fourier (micro-FTIR) de amostras pictóricas e por cromatografia em fase gasosa acoplada a espectrometria de massa (GC-MS) de duas amostras de verniz (Tabela 1). Para a análise por micro-FTIR foram seleccionados micro-fragmentos das camadas compósitas das amostras (apenas preparação e preparação com camada de cor) e duas amostras de verniz (11 e 12). As referências das amostras e as técnicas analíticas utilizadas para cada uma são apresentadas na Tabela 1.



Fig. 3 Áreas de amostragem dos cortes estratigráficos (A) e pintura após a intervenção (B).

Quadro 1 Amostras recolhidas e análises efectuadas.

Amostra	Cor da superfície da amostra	OM	Micro-XRF	Micro-FTIR	Micro-Raman	GC-MS	SEM-EDX
1	Azul	X	X	X	X		X
2	Branco-creme	X	X				
3	Vermelho escuro	X	X		X		
4	Ocre-branco		X	X			
5	Verde escuro	X	X	X			
6	Branco	X	X				X
7	Amarelo-ocre	X	X	X			
8	Castanho	X	X				X
9	Verde	X	X	X	X		
10	Amarelo	X	X				X
11	Verniz amarelo			X		X	
12	Verniz amarelo			X		X	

As análises por micro-XRF foram efectuadas com um espectrómetro portátil (ArtTAX Pro), usando as seguintes condições analíticas: diferença de potencial: 40 kV; intensidade de corrente: 500 mA; tempo de acumulação: 150 s; resolução espacial: 70 mm. Devido à reduzida dimensão das amostras (cortes estratigráficos) e à resolução espacial, não foi possível a análise por camadas, sendo os resultados obtidos relativos à mistura de elementos presentes em todas as camadas do corte [9].

Para as análises por micro-FTIR foi usado um espectrofotómetro Nicolet Nexus, acoplado a um microscópio Continuum (objectiva de 15x), com um detector MCT-A com arrefecimento por azoto líquido. Os espectros, traçados no modo de absorvância (Abs), apresentam resolução espacial de 30 mm e resolução espectral de 4 cm⁻¹ e foram obtidos com 128 varrimentos usando uma célula de diamante de compressão Thermo diamond.

Para as análises por micro-Raman foi usado um espectrómetro Raman Horiba Labram (Stigmatic 300 mm focal length spectrograph), equipado com um microscópio confocal BX 40, com laser de HeNe de 20 mW (632,8 cm⁻¹) e com CCD com elemento Peltier de refrigeração. Os espectros foram adquiridos com um tempo de 15 s e 5 ciclos, usando a objectiva de 50x no microscópio.

Os espectros obtidos por micro-FTIR e micro-Raman foram interpretados usando os dados presentes na literatura [7-20].

Foram seleccionadas três amostras para análise elementar através de SEM-EDX em diversos pontos das camadas presentes no corte estratigráfico. Para dar condutividade à superfície, os cortes estratigráficos foram revestidos por um filme de ouro aplicado por *sputtering* durante 30 s. Nas análises, foi usado um microscópio electrónico de varrimento JEOL JSM – T330A, tendo os espectros EDX sido adquiridos com as seguintes condições de análise: diferença de potencial: 20 kV; pressão de vácuo: 0,1 Torr; intensidade de corrente: 5000 nA; tempo de aquisição: 200 s; ampliações: 75x e 150x.

As amostras de verniz foram analisadas por GC-MS segundo um procedimento referido na literatura [21] e usando um cromatógrafo de gás 6890N GC (Agilent Technologies) acoplado a um espectrómetro de massa com detector de massa selectivo 5975 (Agilent Technologies), quadrupolo e injector PTV. A temperatura da linha de transferência foi de 280°C, a temperatura de fonte iónica foi mantida a 230 °C e a temperatura do quadrupolo MS foi de 150 °C. Foi usada uma coluna capilar de silício fundido HP-5MS (5 % difenilo / 95 % dimetil-polissiloxano, 30 m x 0,25 mm, 0,25 mm de espessura de película, J&W Scientific, Agilent Technologies, Palo Alto, CA) com uma pré-coluna de silício desactivado (2 m x 0,32 mm i.d., J&W Scientific Agilent Technologies, Palo Alto, CA). O gás de fluxo (He, grau de pureza: 99,995%) foi usado em modo constante a 1,2 mL/min. O injector PTV foi usado em modo splitless a 220 °C. O espectrómetro

de massa funcionou em modo positivo EI (70 eV) e os espectros de massa foram registados quer na modalidade TIC (“total ion current”) quer na modalidade SIM (“single ion monitoring”).

■ Resultados e discussão

A observação da pintura com radiação ultravioleta permitiu concluir que a pintura possuía uma espessa camada de verniz, aplicada de forma heterogénea. A superfície da pintura, de uma forma geral, apresentava, fluorescência de coloração roxa escura, que dificultava a observação das formas subjacentes. Nos locais onde o desgaste da camada superficial era menor, a pintura apresentava fluorescência de cor verde. Por outro lado, os depósitos superficiais de guano exibiram fluorescência de cor rosa clara (Figura 4A). Na região inferior da pintura, nos locais que apresentavam pingos de cera, foi observada fluorescência de coloração

branca leitosa (que parece confirmar a natureza cerosa destes depósitos). De forma a obter informações sobre as camadas subjacentes foram realizadas fotografias de infravermelho [22]. Estas permitiram apreciar de forma mais precisa a técnica do artista, nomeadamente no que diz respeito à aplicação de cor nos fundos e nas figuras de segundo plano, revelando a pouca atenção que foi dada aos pormenores e o uso de pinceladas rápidas — apoiando a hipótese de se tratar de uma pintura destinada a ser observada a partir de um local afastado. Algumas das figuras aparentam estar inacabadas (Figura 4B), sendo este aspecto especialmente evidente no tratamento das faces e das mãos, que apresentam auréolas, sem policromia, onde é visível a camada de *imprimatura* [23].

As três amostras da madeira permitiram caracterizar o parênquima vertical, os traqueídeos e os raios lenhosos bisseriados, os poros de contorno circular e grande diâmetro, bem como os limites entre anéis de crescimento. O corte transversal possibilitou a observação da transição



Fig. 4 Fotografia de fluorescência de ultravioleta (A) e fotografia de infravermelho (B) de pormenores da pintura.

brusca dos poros (de reduzida dimensão) do lenho inicial para o lenho final, enquanto o corte tangencial permitiu visualizar as pontuações (Figura 5). O conjunto das observações permitiu concluir que a madeira utilizada nesta obra pertence a árvores do género *Quercus* (família *Fagaceae*) [24].

A Figura 6 apresenta fotografias de alguns cortes estratigráficos observados ao microscópio óptico, mostrando algumas características cromáticas, morfológicas e dimensionais dos pigmentos e das cargas utilizados pelo pintor. No geral, a técnica pictórica caracteriza-se pelo uso de uma preparação de coloração castanha clara seguida de uma camada de *imprimitura* muito fina e uma só camada de cor, com espessura variável, coberta por outra camada, além do verniz superficial. Nas camadas de cor, o pintor usou misturas de pigmentos, como, por exemplo, nas camadas azuis e verdes, onde cada um dos pigmentos coloridos se encontra misturado com um pigmento branco (Figura 6).

A Tabela 2 e a Figura 7 apresentam os resultados obtidos para as amostras de pintura analisadas através das quatro técnicas utilizadas no presente trabalho (XRF, micro-FTIR, micro-Raman e SEM-EDX).

Através da combinação dos dados obtidos pela aplicação das duas técnicas de espectrometria molecular (micro-FTIR e micro-Raman, Figura 7) e das técnicas espectrométricas de análise elementar (micro-XRF e SEM-EDX), foi possível identificar azurite quer isoladamente (amostra 1), quer, provavelmente misturada com um pigmento verde (amostras 5 e 9, estas muito semelhantes entre si no que diz respeito à estratigrafia e à cor), bem como identificar branco de chumbo usado isoladamente

em camadas brancas (como, por exemplo nas amostras 2, 6 e 10) ou juntamente com outros pigmentos nas camadas coloridas (amostras 1, 5 e 9). De uma forma geral, a diferenciação entre carbonatos básicos (azurite/malaquite) é difícil por micro-FTIR quando as camadas são formadas por misturas de pigmentos, mas a análise por micro-Raman pode ajudar nessa identificação específica [10-11, 16]. No caso da pintura de Fernão Gomes, por micro-Raman foi possível identificar a azurite no corte estratigráfico da amostra azul (amostra 1), mas no caso da amostra de cor verde azulada (amostra 9) o espectro de micro-Raman apresenta picos pouco intensos que indicam uma mistura de pigmentos (azurite e um outro pigmento, talvez terra verde). As amostras 5 e 9 têm um espectro de micro-FTIR semelhante, muito complexo, no intervalo 680-1420 cm^{-1} (Tabela 2), sugerindo uma mistura complexa envolvendo um pigmento branco (branco de chumbo) e um pigmento azul ou verde. Uma observação pormenorizada dos cortes estratigráficos com radiação UV (Figura 6B) permite verificar que, na camada de cor destas duas amostras o pigmento que, com luz visível, parece verde, é, na realidade, muito heterogéneo, e que as partículas maiores são muito semelhantes, em termos de forma e de cor, às partículas presentes na camada azul da amostra 1. Assim, coloca-se a hipótese de o pigmento de cobre presente nas amostras 5 e 9 ter sofrido modificação de cor, de azul para verde. Uma futura análise por micro-difracção de raios X poderá vir a esclarecer esta questão bem como a questão da possível presença de um terceiro pigmento, de cor verde, nessas mesmas amostras, eventualmente terra verde.

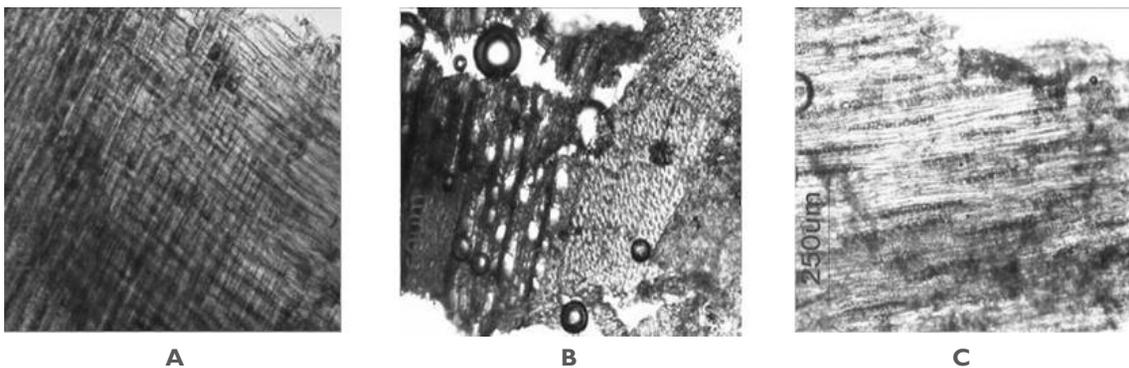


Fig. 5 Cortes radial (A), transversal (B) e tangencial (C) do suporte de madeira.

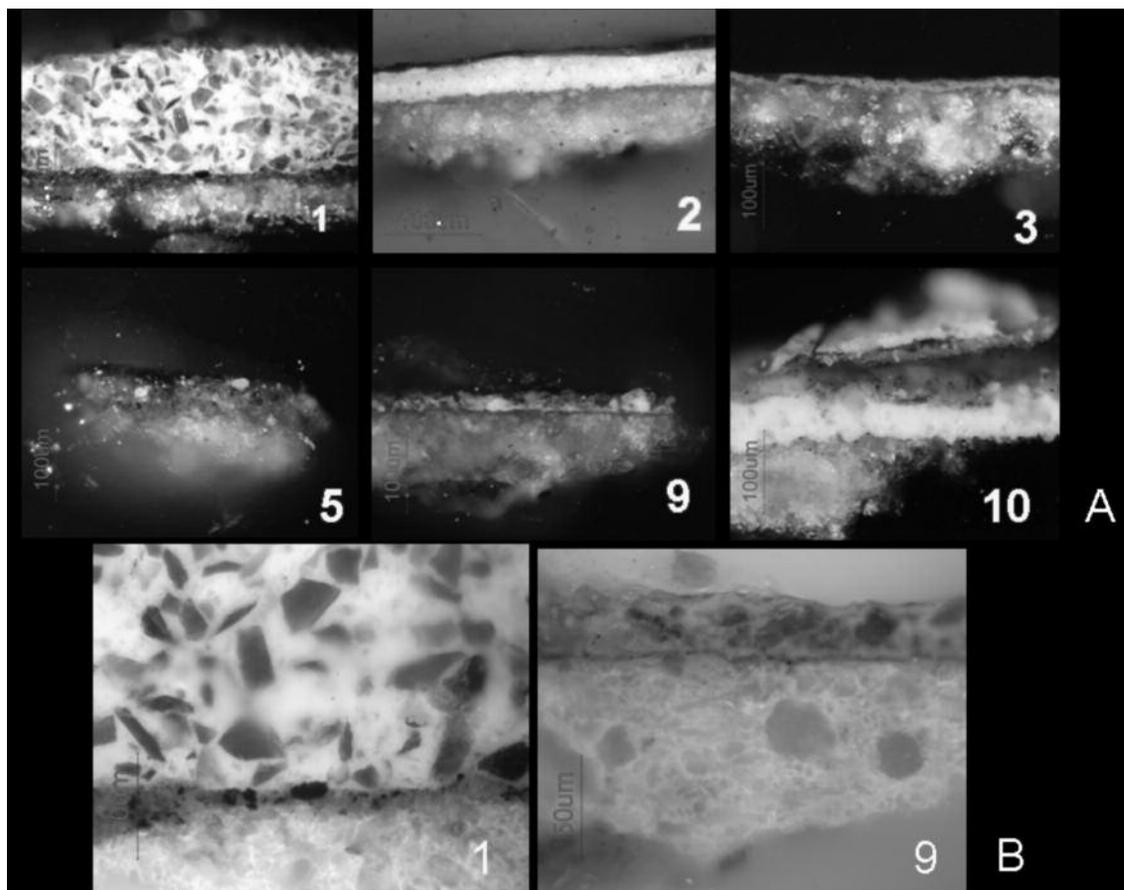


Fig. 6 Amostras 1, 2, 3, 5, 9 e 10 observadas com radiação visível (A, 200x) e amostras 1 e 9 observadas com radiação ultravioleta (B, 400x).

A camada ocre acastanhada fina (*imprimitura*), intermédia entre a camada de preparação e as camadas superficiais coloridas, presente em todas as amostras analisadas, é composta por terras ou ocre de cor escura, com significativa concentração de Bi, Fe, Si, Al, Mn, Mg, Sr de acordo com os resultados obtidos através da análise elementar por XRF e SEM-EDX. A presença de Bi, confirmada em três amostras (1, 6 e 10) pode corresponder a terra negra à base de bismuto semelhante à encontrada em algumas pinturas italianas de século XVI [25] e, ocasionalmente, em pequenas pinturas sobre madeira do sul da Alemanha e Suíça [26]. Esta presença do Bi é bem visível no mapeamento obtido por SEM-EDX, na parte da camada de *imprimitura* imediatamente sobre a camada de preparação (Figura 8).

A camada de preparação apresenta uma matriz cristalina e transparente, com grãos bem desenvolvidos, tendo como constituintes principais o gesso (sulfato de cálcio hidratado), identificado através de micro-FTIR e análise elementar (Ca, S, O), e a cola animal, identificada por micro-FTIR, através das bandas Amida I e II, nas amostras 4, 7 e 10 (Tabela 2 e Figuras 7 e 8). A identificação da banda Amida III mostrou-se difícil, uma vez que estão presentes cargas e pigmentos com absorvância entre 1200 e 1400 cm^{-1} [14] que se sobrepõem no espectro, não permitindo uma boa leitura. Por esta razão usou-se para a identificação da cola animal apenas as bandas Amida I e Amida II, sendo a última considerada o “fingerprint” das proteínas da cola no intervalo entre 1560 e 1520 cm^{-1} , onde a interferência de outros constituintes é menos provável [10].

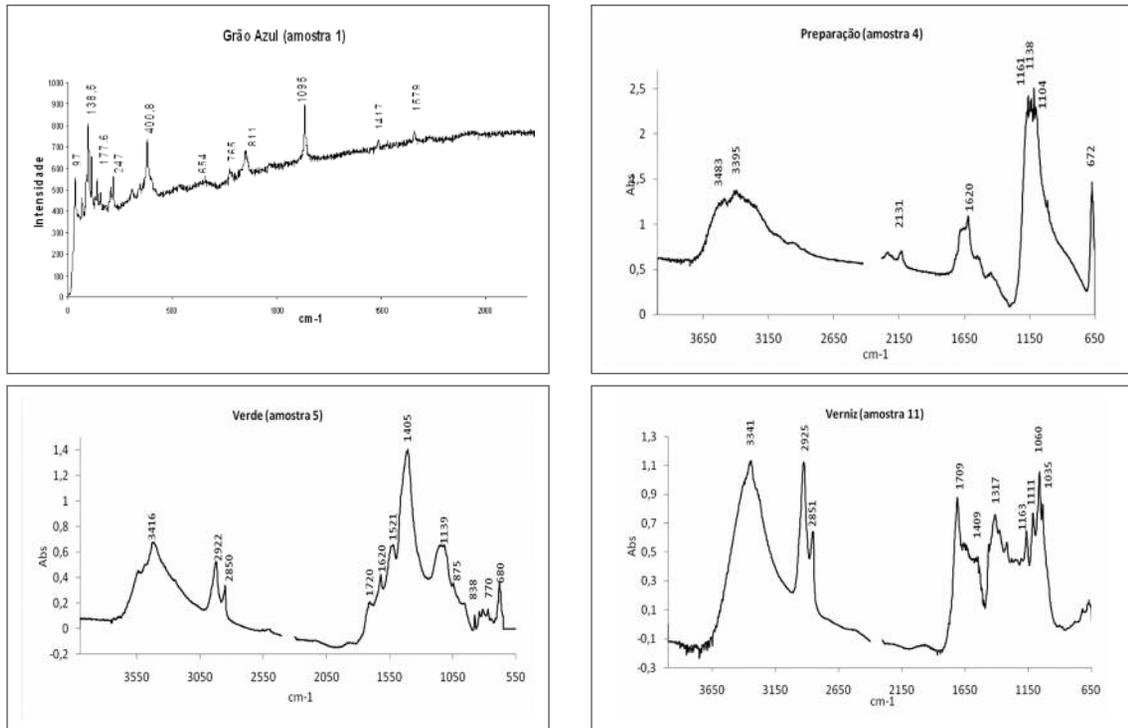


Fig. 7 Espectro de micro-Raman da amostra 1 (grão azul no interior da camada superficial) e espectros de micro-FTIR da amostra 4 (camada de preparação), da amostra 5 (grão verde) e da amostra 11 (camada de protecção).

Nas amostras 5 e 7 foi identificado óleo envelhecido, com picos característicos de absorvância a $1710\text{-}1720\text{ cm}^{-1}$ (CO) e $2922\text{-}83\text{ cm}^{-1}$ e $2850\text{-}60\text{ cm}^{-1}$ (CH str). [7, 10-11]. Para as duas amostras de verniz recolhidas em diferentes zonas da pintura (11 e 12), foram obtidos espectros semelhantes: bandas a 3341 cm^{-1} , que se atribuem as vibrações dos grupos OH e ROOH (hidróxidos e hidroperóxidos dos triglicéridos oxi-polimerizados do óleo envelhecido [10]); 2925 e 2852 cm^{-1} , relativas à distensão C-H; $1708\text{-}1709\text{ cm}^{-1}$, relativas a vibrações C=O; 1409 e 1317 cm^{-1} , relativas à flexão do grupo C-H; 1160 e 1111 cm^{-1} , relativas à ligação CO do grupo carboxilo. As bandas a $1708\text{-}1709\text{ cm}^{-1}$ nas amostras de verniz, bem como a complexidade do espectro entre 1700 e 1000 cm^{-1} , indicam a presença de uma matéria oleosa, envelhecida e polimerizada com resíduos de gema de ovo (Figura 7) [10, 18-19].

A cromatografia em fase gasosa permitiu confirmar a presença nas duas amostras de verniz de óleo de linho polimerizado misturado com um material proteico presente

em quantidade relevante. Os aminoácidos detectados no cromatograma da Figura 9A indicam a presença de proteínas do ovo, o que foi confirmado pela detecção de resíduos de colesterol no cromatograma da fracção ácida (Figura 9B).

Os valores obtidos para a razão entre as concentrações de ácido azelaico e ácido palmítico (A/P) são de $0,3\text{-}0,4$, os quais são característicos de um óleo sicativo, na presença de lípidos do ovo (no caso de se tratar apenas de lípidos do ovo, $A/P < 0,1$). Por outro lado, a razão entre as concentrações de ácido palmítico e ácido esteárico (P/S), com valores entre $1,1$ e $1,7$ (Figura 9C), indica a provável presença de óleo de linho, já que estes valores são próximos de 1 , mesmo na presença dos lípidos do ovo, e o somatório das concentrações dos ácidos carboxílicos é de cerca de 20% [27]. Assim, os resultados sugerem a presença de uma mistura de óleo de linho com ovo (os resíduos de colesterol confirmam a presença da gema). Considerando que não foi possível analisar o verniz na secção estratigráfica, não é possível saber se as

Quadro 2 Resultados das análises efectuadas.

Amostra	Descrição estratigráfica	XRF	SEM-EDX	Micro-Raman (cm ⁻¹)	Micro-FTIR (cm ⁻¹)
1	- Camada de protecção - Camada branca + grãos de pigmento azul - <i>Imprimatura</i> - Preparação	Cu, Pb, Ca, Fe	Cu, Pb, Al, Si, Bi, Fe, K, Mg, Sr, Ca, S, O	- Azurite: 1095 (s), 1579 (mw), 1417.7 (w), 811 (m), 765 (m w), 400.8 (s), 247 (m), 138,5 (s) - Branco de chumbo: 1049 (vs), 645 (m)	- Camada de verniz: C-Hstr: 2929.48; 2857.28; C=O: 1710, 1685 - Carbonato básico de cobre: O-H: 3420; CO ₃ ²⁻ : 1503, 1462, 960, 840 - Carbonato básico de chumbo: O-H: 3540; CO ₃ ²⁻ : 1409 - Gesso: O-H/H-O-H: 3404.54, 1621; SO ₄ ²⁻ : 1120, 669,60
2	- 2 camadas de protecção - Camada branca + pigmento (vermelho e azul) - <i>Imprimatura</i> - Preparação	Pb, Ca, Fe, Cu, S			
3	- 2 camadas de protecção - Camada vermelha - <i>Imprimatura</i> - Preparação	Ca, Fe, Pb, Mn, S		- Ocre vermelho (hematite): 225,7 (m), 418 (w), 640 (w) - Vermelho de chumbo: 550 (m)	
4	- Preparação	Ca, S			- Gesso: OH: 3483, 3395,66, 1620,71; SO ₄ ²⁻ : 1161,53, 1104,39, 672.7 - Proteínas das colas animais: NH ₂ , Amida II: 1560
5	- Camada de protecção - Camada azul esverdeada - <i>Imprimatura</i> - Preparação	Cu, Pb, Fe, Ca, S			- Óleo envelhecido: C-H str: 2922, 2850,63; C=O str: 1720 - Carbonato básico de chumbo: CO ₃ ²⁻ : 1405,92, 680,65 - Carbonato básico de cobre: OH: 3416,35; CO ₃ ²⁻ : 875,27, 838, 71, 811,90, 770,32) - Gesso e cola: H-O-H: 1620,27; NH ₂ , Amida II: 1521
6	- Camada de protecção - Camada branca - <i>Imprimatura</i> - Preparação	Pb, Fe, Cu, Ca, S	Pb, Bi, Fe, Al, Ca, S, O		
7	- Camada de protecção - Camada amarela acastanhada - Camada branca - <i>Imprimatura</i> - Preparação	Pb, Ca, Fe, S			- Resíduos de verniz envelhecido: C-H str: 2983, 2860; C=O: 1710 - Carbonatos: CO ₃ ²⁻ : 1420, 1340, 681 - Gesso e matéria silicatada: SO ₄ ²⁻ : 1120; SiO ₄ ²⁻ : 1080, 910, 848, 802 - Proteínas das colas animais: C=O, Amida I: 1650; NH ₂ , Amida II: 1550, 1520
8	- Camada de protecção - Camada castanha - <i>Imprimatura</i> - Preparação	Pb, Fe, Sr	Pb, Fe, Al, Si, Ca, S, O		- Resíduos de matéria orgânica: C-H str: 2925, 2851; C=O: 1705.58); - Carbonato básico de chumbo: OH: 3535,39, CO ₃ ²⁻ : 1409, 1045,28, 681 - Gesso e carga silicatada: OH: 3634, 3408.80, 1620.95; SO ₄ ²⁻ : 1114, 679,72; SiO ₄ ²⁻ : 841, 810

9	- Camada de protecção - Camada branca com pigmento verde azulado - <i>Imprimatura</i> - Preparação	Cu, Pb, Ca, Fe, Sr, S	- Azurite: - 1097(s), 1457 (mw), 1430 (m), 838 (mw), 403 (s) - Carbonato básico de chumbo: - 1050 (m) - Outro pigmento verde (terra verde?): - 1027 (m), 641 (mw), 639 (m)	- Semelhante ao espectro da amostra 5
10	- Camada de protecção - Camada amarela - Camada branca - <i>Imprimatura</i> - Preparação	Pb, Fe, Ca, S	Si, Al, Bi, Pb, Ca, S	- Semelhante ao espectro da amostra 7
11	- Camada de protecção			- Verniz à base de óleo envelhecido e polimerizado, com resíduos de gema de ovo: OH e ROOH: 334 1; C-H str: 2925, 2852; C-H def: 1409,55, 1317,90; C=O: 1709,32; C-O: 1060, 1163, 1111, 78
12	- Camada de protecção			- Verniz à base de óleo envelhecido e polimerizado, com resíduos de gema de ovo: OH, R-OOH: 3367; C-H str: 2925; 285 1; C=O: 1708,50; C-H def: 1541, 1412,89, 1318,43; C-O: 1082

Abreviaturas: str: stretching (distensão); def: deformation (deformação); s: sharp/strong (forte); br: broad (largo); m: medium (médio); w: weak (fraco).

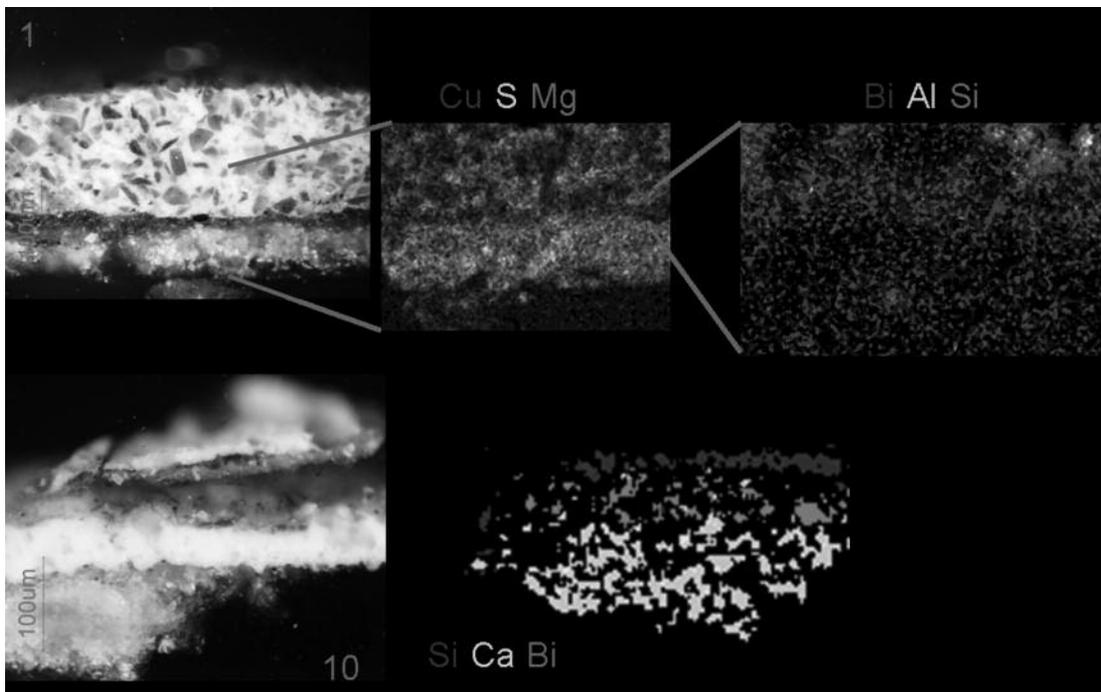
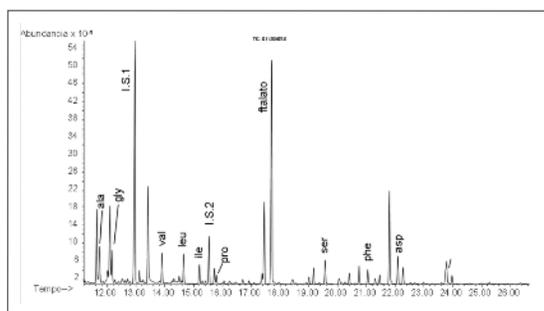


Fig. 8 Mapeamento de SEM-EDX de das amostras 1 e 10.

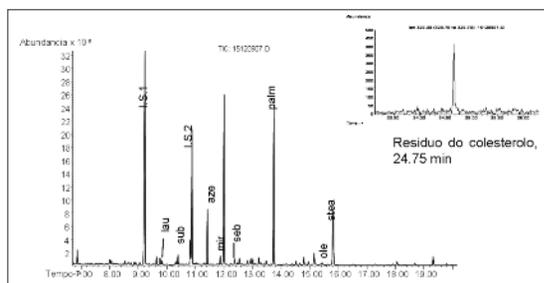
duas substâncias foram usadas em diferentes camadas verniz ou se foram misturadas numa mesma camada.

Intervenção de conservação e restauro

A intervenção centrou-se na limpeza dos depósitos superficiais e na remoção do verniz que apresentava um aspecto envelhecido e gorduroso, com uma coloração amarela, bastante escura, devida, em parte, à sua textura, que proporciona a deposição e manutenção de material exógeno (poeiras, aerossóis) [28-29].



A



B

Amostra	P/S	A/P	Σ Dic.%
11	1.7	0.4	21.2
12	1.1	0.3	15.0

C

Fig. 9 Cromatogramas da amostra de verniz 12. A) cromatograma da fracção aminoácida (IS1, standard interno 1: hexadecano; IS2, standard interno 2: norleucina); B) cromatograma da fracção ácida (correspondente ao óleo de linho), valores da razão entre as concentrações de ácido azelaico e ácido palmítico (A/P) e de ácido palmítico e ácido esteárico (P/S) e somatório das concentrações dos ácidos dicarboxílicos (Σ Dic.%).

Após terem sido efectuados vários testes com solventes para remoção dos depósitos superficiais, optou-se pela água amoniacal (hidróxido de amónio) a 2 %. Embora lentamente, devido à textura da superfície, esta foi a solução que removeu maior quantidade de depósitos superficiais, especialmente os depósitos de guano, de natureza básica. Assim, após a sua aplicação, foi possível obter uma superfície pictórica mais clara, com cores saturadas e luminosas. Esta acção permitiu ainda observar que a camada de verniz se encontrava bastante alterada e manchada de forma heterogénea, modificando o aspecto da pintura e impedindo a sua correcta leitura.

Os vários testes de solubilidade da camada de verniz consistiram na utilização de diferentes soluções com aumento da polaridade dos solventes, segundo o procedimento de Masschelein-Kleiner [30]. Uma vez que estes testes não resultaram, houve necessidade de proceder a testes envolvendo outros materiais, nomeadamente o “Ethanol Gel”, receita 105.4 desenvolvida por Richard Wolbers [31]. Este gel funciona como agente de limpeza controlado, na medida em que, devido ao elevado peso molecular do espessante utilizado na composição do gel (Carbopol 954), não penetra em profundidade, permitindo, no entanto, a sua actuação durante um período mais longo (pois a evaporação do solvente ocorre de forma mais lenta) [32-33]. Uma vez que os componentes da camada de verniz a remover são de natureza semelhante ao aglutinante da pintura, esta pareceu, portanto, ser a melhor solução para a limpeza das camadas superficiais da obra pictórica. A aplicação do gel foi efectuada com um pincel, em camada espessa, deixando actuar durante 2 a 3 minutos. O gel foi então removido com uma mistura de *white spirit*:isopropanol (50:50), até não serem detectáveis vestígios. Algumas cores, nomeadamente alguns azuis e vermelhos, mostraram-se particularmente susceptíveis aos solventes usados para a remoção do verniz. Em algumas zonas, nomeadamente nas carnações das figuras e nas zonas inferiores da pintura, ao ser removida a camada de verniz oleoso, observou-se a existência de uma camada subjacente de coloração mais clara e aparência cerosa (Figura 10).

Nas zonas de maior concentração da camada de verniz, onde após a limpeza com o gel permaneceram vestígios de verniz, optou-se pela remoção mecânica com bisturi.

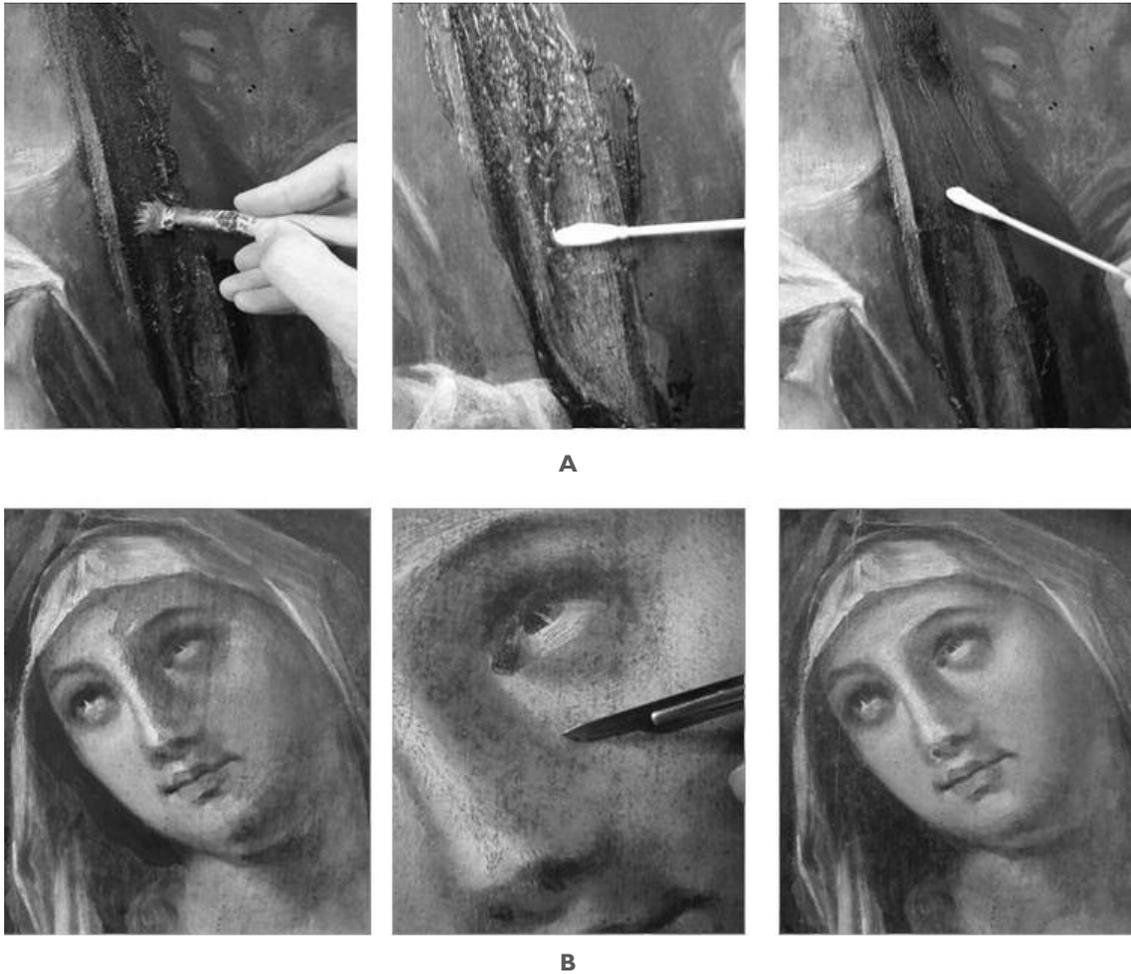


Fig. 10 Remoção do verniz: fases da aplicação e remoção do gel e da remoção dos resíduos com bisturi.

■ Conclusões

Combinando os resultados obtidos através das técnicas analíticas utilizadas (OM, micro-XRF, micro-FTIR, micro-Raman, GC-MS e SEM-EDX), concluiu-se que a pintura tem uma estrutura composta por várias camadas e materiais:

- suporte de madeira de *Quercus* sp.;
- camada de preparação ocre, à base de gesso e cola animal;
- *imprimatura* fina de coloração ocre acastanhada, provavelmente à base de alumino-silicatos e terras escuras;

- camadas cromáticas de composição diversa (azurite, eventualmente terra verde branco de chumbo, vermelho de chumbo, ocres vermelho e amarelo, terras ou ocres escuros), com aglutinante oleoso;

- camada de verniz, à base de matéria oleosa (óleo de linho com vestígios de colesterol) bastante envelhecida (amarelada) e polimerizada.

Os testes de limpeza efectuados antes da intervenção confirmaram a presença de verniz polimerizado e envelhecido de natureza oleosa, que foi removido com "Ethanol Gel", receita 105.4 desenvolvida por Richard Wolbers (tempo de acção de 2 a 3 minutos).

Referências

- 1 Serrão, V., *A Pintura Maneirista em Portugal*, Instituto de Cultura e Língua Portuguesa, Lisboa (1982).
- 2 Serrão, V., *História da Arte em Portugal: O Maneirismo*, Alfa, Lisboa (1993).
- 3 Markl, D., *Fernão Gomes, um Pintor do Tempo de Camões*, Comissão Executiva do IV Centenário da Publicação de Os Lusíadas, Lisboa (1973).
- 4 Markl, D., *Dois Obras Inéditas de Fernão Gomes no Museu Nacional de Arte Antiga*, 2ª ed., Ramos Afonso e Moita Lda, Lisboa (1980).
- 5 Reau, L., *Iconografia del Arte Cristiano*, volume 3, Ediciones del Serbal, Barcelona (1997).
- 6 Hall J., *Dizionario dei Soggetti e dei Simboli nell'Arte*, Longanesi, Milano (1983).
- 7 Matteini, M.; Moles A., *Scienza e Restauro. Metodi di Indagine*, Nardini Editore, Firenze (1984).
- 8 Pinna, D.; Galleotti, M.; Mazzeo, R. (eds.), *Scientific Examination for the Investigation of Paintings: A Handbook for Conservators-restorers*, Centro Di, Firenze (2009).
- 9 Seccaroni, C.; Moiola, P., *Fluorescenza X. Prontuário por l'Analisi; XRF Portatile*, 2ª ed., Nardini Editore, Firenze (2004).
- 10 Gracia, I. A., *Applicazioni della Spettrofotometria IR allo Studio dei Beni Culturali*, Il Prato Editore, Padova (2001).
- 11 Derrick, M. R.; Stulik, D.; Landry, J. M., *Infrared Spectroscopy in Conservation Science. Scientific Tools for Conservation*, The Getty Conservation Institute, Los Angeles (1999).
- 12 Matteini, M.; Moles A., *La Química en la Restauración*, Ed. Nerea, Sevilla (2001).
- 13 Odlyha, M., 'Investigation of the binding media of paintings by thermoanalytical and spectroscopic techniques', *Thermochimica Acta* **269-270** (1995) 705-727.
- 14 Barth, A., 'Infrared spectroscopy of proteins', *Biochimica et Biophysica Acta – Bioenergetics*, **1767**(9) (2007) 1073-1101.
- 15 Edwards, H. G. M.; Chalmers, J. M., *Raman Spectroscopy in Archaeology and Art History*, The Royal Society of Chemistry, Cambridge (2005).
- 16 Franquelo, M. L.; Duran, A.; Herrera, L. K.; Jimenez de Haro, M. C.; Perez-Rodriguez, J. L., 'Comparison between micro-Raman and micro-FTIR spectroscopy techniques for the characterization of pigments from Southern Spain Cultural Heritage', *Journal of Molecular Structure* **924-926** (2009) 404-412.
- 17 Karapanagiotis, I.; Weim, S.; Daniilia, S.; Minopoulou, E.; Mantzouris, D.; Rosenberg, E.; Stassinopoulos, S., 'Analytical investigation of the painting techniques used in icons of Cretan school of iconography', in *9th International Conference on NDT of Art*, Jerusalem (2008).
- 18 Daniilia, S.; Minopoulou, E.; Andrikopoulos, K. S.; Tsakalof, A.; Bairachtari, K., 'From Byzantine to post-Byzantine art: the painting technique of St. Stephen's wall paintings at Meteora, Greece', *Journal of Archaeological Science* **35** (9) (2008) 1-12.
- 19 <http://www.irug.org/ed2k/search.asp> (acedido em Maio de 2009).
- 20 <http://www.chem.ucl.ac.uk/resources/raman/index.html> (acedido em Julho de 2009).
- 21 Andreotti, A.; Bonaduce, I.; Colombini, M. P.; Gautier, G.; Modugno, F.; Ribechini, E., 'Combined GC/MS analytical procedure for the characterization of glycerolipid, waxy, resinous, and proteinaceous materials in a unique paint microsample', *Analytical Chemistry* **78** (13) (2006) 4490-4500.
- 22 Aldrovandri, A.; Picollo, M., *Metodi di Documentazione e Indagini non Invasive sui Dipinti*, Il Prato Editore, Padova (2001).
- 23 Simpson Grant M., 'The use of ultraviolet induced visible-fluorescence in the examination of museum objects. Part II', *Conserve O Gram*, **1** (10) (2000) 1-4.
- 24 Carvalho, A., *Madeiras Portuguesas: Estrutura Anatómica, Propriedades e Utilizações*, vols. I e II, Direção-geral das Florestas, Lisboa (1997).
- 25 Spring, M.; Grout, R.; White, R., 'Black earths: a study of unusual black and dark grey pigments used by artists in the sixteenth century', *The National Gallery Technical Bulletin* **24** (2003) 96-114.
- 26 Gold, R., 'Reconstruction and analysis of bismuth painting', in *Painted Wood, History and Conservation*, ed. V. Dorge, F. C. Howlett, The Getty Conservation Institute, Los Angeles (1998) 166-178.
- 27 Colombini, M. P.; Modugno F., 'Characterisation of proteinaceous binders in artistic paintings by chromatographic techniques', *Journal of Separation Science* **27**(3) (2004) 147-160.
- 28 Nicolaus, K., *The Restoration of Paintings*, Könemann, Cologne (1998).
- 29 Calvo, A., *Conservación e restauración. Materiales, Técnicas y Procedimientos. De la A a la Z*, Ed. del Serbal, Barcelona (1997).
- 30 Masschelein-Kleiner, L., *Les Solvants*, Institut Royal du Patrimoine Artistique, Bruxelles (1981).
- 31 Wolbers, R., *Cleaning Painted Surfaces - Aqueous Methods*, Archetype Publications, London (2000).
- 32 Cremonesi, P., *L'Uso dei Solventi Organici nella Pulitura di Opere Policrome*, Il Prato, Padova (2000).
- 33 Cremonesi, P., *L'Uso dei Tensioattivi e Chelanti nella Pulitura di Opere Policrome*, Il Prato, Padova (2001).

Recebido: 12 de Março de 2010

Versão revista: 21 de Janeiro de 2011

Aceite: 24 de Janeiro de 2011