

UM EXEMPLO DE APLICAÇÃO DA MICROSCOPIA RAMAN NA AUTENTICAÇÃO DE OBRAS DE ARTE

Dalva Lúcia Araújo de Faria* e Thiago Sevilhano Puglieri

Departamento de Química Fundamental, Instituto de Química, Universidade de São Paulo, Av. Prof. Lineu Prestes, 748, 05508-000 São Paulo – SP, Brasil

Recebido em 1/10/10; aceito em 1/4/11; publicado na web em 10/6/11

AN EXAMPLE OF RAMAN MICROSCOPY APPLICATION IN THE AUTHENTICATION OF ARTWORKS. In the present work, Raman Microscopy was employed in the characterization of the pigments used in a drawing assigned to Tarsila do Amaral, one of the most important Brazilian artists. The work (colored pencil on paper), supposedly produced in the 1920 decade, is of a very simple composition, where blue, green and brown were the colors used. Prussian Blue was found as the blue pigment, whereas green was a mixture of copper phthalocyanine and a yellow dye, probably a diarylide; the brown pigment was a carbonaceous compound. Prussian Blue was replaced by phthalocyanine as pigment since the end of the 1930's and the possibility that it could have been used as pigment in the 1920's can be ruled out.

Keywords: Raman; pigments; forensics.

INTRODUÇÃO

O termo Patrimônio Histórico e Cultural refere-se ao conjunto de bens móveis ou imóveis, tangíveis ou intangíveis, que caracterizam uma população. Representa, portanto, um conjunto único e insubstituível de valores e desempenha papel essencial na autodeterminação dos povos.¹ A preservação desse Patrimônio é, assim, essencial para que a identidade cultural de uma dada população possa ser transmitida para gerações futuras.

A Ciência da Conservação surge como consequência da necessidade de adoção de metodologias científicas na definição de estratégias de conservação e também de prevenção à degradação do Patrimônio Cultural. Especificamente no caso da Conservação Preventiva, a compreensão dos aspectos químicos das variadas substâncias empregadas, como a interação entre elas e mecanismos envolvidos em sua degradação, é absolutamente essencial.

Um desdobramento dessa atuação é a investigação de obras de arte e documentos em geral com o objetivo de esclarecer algum questionamento legal, como autenticidade, por exemplo. Estima-se que cerca de 20% das obras de arte que circulam nos principais centros do país (São Paulo, Rio de Janeiro e Belo Horizonte) sejam falsas² e a própria Interpol, reconhecendo que a violação de propriedade intelectual é uma atividade altamente lucrativa e de baixo risco, criou um Programa de Direitos de Propriedade Intelectual (IPRP) visando coibir essa prática por parte do crime organizado e no financiamento de organizações terroristas.³ Nesse contexto, fica clara a necessidade de formas de análise mais acuradas que dêem suporte às apreciações geralmente subjetivas de especialistas em arte para a certificação de tais obras. A principal condição que se impõe ao tipo de análise a ser feita é que seja uma metodologia não destrutiva, uma vez que qualquer forma de amostragem afetará de modo irreversível a obra, a qual geralmente tem elevado valor comercial e/ou representa uma peça única, sem possibilidade de reposição. Tendo em conta essa restrição, as duas ferramentas que mais vem sendo empregadas na investigação de bens culturais são a fluorescência de raios X (XRF) e

a espectroscopia Raman. A primeira fornece a composição elementar de determinada área do objeto estudado, mas não revela a identidade das substâncias presentes, o que pode ser feito de modo inequívoco através da espectroscopia Raman. Nesse caso, um feixe de radiação laser de baixa potência é focalizado em um ponto de interesse no objeto e a radiação inelasticamente espalhada é coletada por uma lente e analisada em um monocromador ou interferômetro, fornecendo um espectro que é característico da espécie química ou das espécies químicas presentes. Quando acoplada a um microscópio, a espectroscopia Raman ganha ainda a vantagem de ter resolução espacial capaz de diferenciar micro-heterogeneidades presentes na amostra. Maiores detalhes sobre a técnica fogem ao escopo deste texto, mas podem ser encontradas na bibliografia citada.⁴

A literatura apresenta um crescente número de estudos empregando microscopia Raman na resolução de problemas ligados a Patrimônio Cultural⁵ e, no Brasil, a técnica já foi empregada, no caso específico de pinturas, na investigação de obras de Benedito Calixto⁶ e Cândido Portinari.⁷ Uma ótima ilustração acerca da potencialidade da técnica nessa área é encontrada em um estudo de iluminuras presentes em um livro religioso bizantino do século 13, pertencente à Biblioteca Britânica, conduzido por Clark e colaboradores.⁸ Essas iluminuras continham anjos negros o que tornava a obra particularmente valiosa por sua raridade, mas a análise por microscopia Raman revelou que a cor negra era decorrente de reação posterior sofrida pelo pigmento branco (carbonato básico de chumbo, $Pb_3(CO_3)_2(OH)_2$), resultando em sulfeto de chumbo (PbS).

A avaliação da autenticidade de obras de arte muito comumente pode ser feita através da análise dos pigmentos empregados, devido à necessidade de compatibilidade entre a data atribuída à autoria da obra e a de introdução da substância colorante como material pictórico.⁹ Há casos, entretanto, em que é necessário lançar mão de recursos mais sofisticados, como análise de elementos-traço, para extrair mais informações a partir dos pigmentos utilizados na obra.^{10,11}

Este trabalho insere-se nesse contexto, ou seja, o de avaliar se há compatibilidade entre os pigmentos encontrados e a suposta data de produção de um desenho feito a lápis de cor atribuído à Tarsila do Amaral. O desenho analisado apresenta traços característicos da

*e-mail: dlafaria@iq.usp.br

artista (inclusive sua assinatura) e, descritivamente, contém 3 cactos, 1 casa, 6 árvores e 1 pássaro (Figura 1). A obra pertence a uma coleção particular e teria sido elaborada no final da década de 1920.¹²



Figura 1. Desenho atribuído à Tarsila do Amaral e que teria sido produzido na década de 1920

Tarsila do Amaral (1886-1973) é uma das mais importantes artistas brasileiras, tendo desempenhado papel extremamente importante no período modernista.¹³ As cores vibrantes e a temática tropical refletem a tradução que fez para a realidade brasileira dos períodos de estudo na Europa, gerando um novo conceito de pintura moderna e colocando suas obras entre as mais representativas do movimento antropofágico.¹⁴ Muitas vezes suas obras têm um estilo *naïve*, o que juntamente com o destaque e valorização de seus trabalhos, faz com que seu legado artístico seja alvo frequente de falsificadores.

Neste trabalho usou-se a microscopia Raman para a caracterização química dos pigmentos empregados no desenho, devido à necessidade de utilização de técnica não destrutiva, com alta resolução espacial e especificidade química.

PARTE EXPERIMENTAL

O desenho atribuído à Tarsila do Amaral (Figura 1) contém traços nas cores marrom, verde e azul. Considerando que a área atingida pelo feixe do laser é da ordem de poucos μm^2 , espectros de diferentes pontos de traços de cada uma das cores, além do próprio papel, foram obtidos. Imagens Raman feitas por mapeamento de uma das janelas da casa (azul) e de parte do tronco de umas das árvores (na cor verde) foram obtidas usando as bandas em 2147 e 1529 cm^{-1} , respectivamente; esse procedimento foi adotado para verificar se os pigmentos são provenientes de retoque ou compõem o desenho original.

Como padrões foram analisados, por microscopia Raman, Azul da Prússia solúvel ($\text{KFe}[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot x\text{H}_2\text{O}$, Fluka padrão para microscopia), ftalocianina de Cu(II) (Aldrich, 99+%) e hematita (Fe_2O_3 , mineral). Com o mesmo propósito foram também estudados traços de lápis de cor das marcas Faber-Castell (nacional e alemã) e Caran d'Ache (Suíça). Os lápis de cor de produção nacional eram da linha Eco nas cores marrom (076), verde (063 e 070 para verde escuro e claro, respectivamente), azul (043 e 047 para azul escuro e claro, respectivamente) e amarelo (005). No caso da Faber-Castell alemã e da Caran d'Ache foram analisados os lápis identificados como *Prussian Blue* 9201-151*** e *Prussian Blue* 159** (Swiss Made 3888), respectivamente.

Espectros de refletância difusa no visível foram obtidos aplicando o lápis diretamente sobre papel branco, o qual foi analisado empregando esfera integradora.

Os espectros Raman foram obtidos com excitação em 785 nm (laser de diodo Renishaw) e no infravermelho próximo (1064 nm,

$\text{Nd}^{3+}/\text{YAG}$, Bruker). No primeiro caso foi utilizado um equipamento Renishaw inVia Reflex equipado com câmera CCD (Renishaw, 600 x 400 pixels) e acoplado a um microscópio Leica. A linha de laser foi focalizada nos traços com uma objetiva Leica x50 (NA 0,75), sendo os espectros obtidos usualmente de 100 a 3200 cm^{-1} ; no caso das imagens Raman utilizou-se objetiva Leica (x20) de NA 0,40. Para os espectros obtidos com a fonte de excitação no infravermelho próximo utilizou-se um equipamento FT-Raman Bruker modelo RFS 100/S, dotado de detector de Ge (resfriado com N_2 líquido) e laser $\text{Nd}^{3+}/\text{YAG}$ (1064 nm). Em ambos os casos, a potência do laser foi escolhida de modo a não provocar degradação do pigmento.

Para as análises de refletância difusa no visível utilizou-se uma esfera integradora UV-VIS-NIR, modelo ISR-3100, acoplada a um espectrômetro Shimadzu UV-3101PC.

Os espectros obtidos foram tratados com o *software* GRAMS AI (Thermo Galactic Corporation).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Lápis de cor são constituídos essencialmente por uma argila (caulim, por exemplo), um aglutinante (tipicamente um polímero orgânico, natural ou sintético) e um pigmento.¹⁵ Nos espectros feitos das áreas pigmentadas do desenho não foram observadas bandas que pudessem ser atribuídas à argila, aglutinante ou ao substrato de papel, nem mesmo quando se empregou excitação no NIR (1064 nm) e equipamento FT-Raman (espectros não mostrados). Os espectros obtidos representam, portanto, apenas a contribuição dos colorantes (pigmentos ou corantes) utilizados. As análises dos traços azuis, verdes e marrons do desenho questionado serão discutidas detalhadamente e separadamente a seguir.

Traços azuis

Espectros Raman de distintos pontos de traços azuis do desenho (Figura 2) mostraram que Azul da Prússia foi utilizado como pigmento, apresentando bandas características em 2147, 2091, 533 e 271 cm^{-1} . Tal pigmento começou a ser utilizado no início do século XVIII,¹⁶ sendo compatível, portanto, com a data atribuída ao desenho.

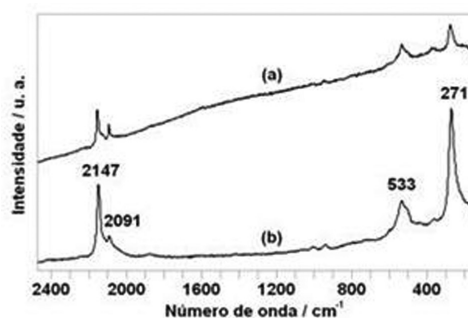


Figura 2. Espectros Raman (785 nm): (a) distintos pontos de traços azuis do suposto desenho de Tarsila do Amaral; (b) Azul da Prússia

Para certificar-se de que o pigmento Azul da Prússia não foi utilizado em uma intervenção posterior à produção do desenho, foi feito um mapeamento Raman de uma área de 2,4 x 2,7 mm, referente à janela direita da casa, através da obtenção de 28056 espectros. Esses espectros foram usados na produção da imagem Raman mostrada na Figura 3, a qual representa a intensidade da banda em 2147 cm^{-1} , característica da vibração de estiramento C-N dos íons cianeto que participam da composição do pigmento Azul da Prússia. A imagem Raman foi então construída usando cores falsas para permitir a

discriminação das intensidades: quanto mais clara for uma região, mais intensa é a banda no espectro obtido daquele ponto e, portanto, quanto mais escura menor é sua intensidade. A imagem Raman aqui obtida (Figura 3b) se sobrepõe exatamente à imagem feita com luz branca (Figura 3a), mostrando que Azul da Prússia foi utilizado como pigmento original para a realização da obra e não em retoques.

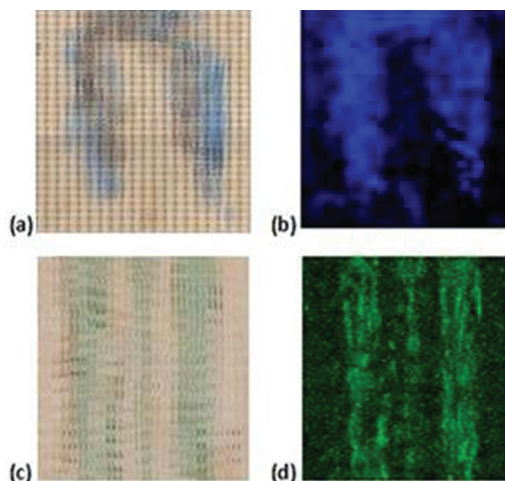


Figura 3. Imagens Raman (785 nm): (a) imagem feita com luz branca de uma das janelas no desenho atribuído à Tarsila do Amaral e (b) respectiva imagem Raman obtida empregando a intensidade da banda ν_{C-N} em 2147 cm^{-1} . As figuras (c) e (d) mostram, respectivamente, as imagens de luz branca e Raman de uma área do tronco de uma das árvores do mesmo desenho; para a imagem Raman usou-se a área da banda 1529 cm^{-1}

Essa constatação somente teria utilidade, do ponto de vista de datação, se esse pigmento não fosse correntemente encontrado em lápis de cor atuais e, para verificar essa possibilidade, foram obtidos espectros Raman de traços de lápis coloridos nacionais (Faber-Castell, linha Eco) e importados (Faber-Castell e Caran d'Ache). Efetivamente, em nenhum dos casos foi encontrado Azul da Prússia, mas os espectros registrados apresentam bandas características de ftalocianina, uma classe de compostos sintéticos largamente empregados como pigmentos e corantes azuis (Figura 4 a). No caso particular de lápis de cor, a literatura reporta que ftalocianinas começaram a substituir o Azul da Prússia na década de 1970¹⁷ e, especificamente, a Faber-Castell do Brasil iniciou essa substituição em 1999.¹⁸ A comparação dos espectros Raman com padrões de pigmentos puros permitiu especificar que o colorante usado nos lápis nacionais considerados era ftalocianina de cobre, também chamado de Pigmento Azul 15 (PB15) (Figuras 5a e 5b) e o que diferenciava a cor azul escura da clara (Eco 043 e Eco 047, respectivamente) era apenas a concentração do pigmento azul (espectros não mostrados). Neste caso, a ausência de bandas adicionais sugere que o diluente seja a própria argila usada na composição da mina colorida, mas esse fato não foi investigado por fugir ao escopo do trabalho. O pigmento azul empregado no lápis da Caran d'Ache (Figura 5c) não foi identificado, mas certamente não é Azul da Prússia (Figura 5d).

Traços verdes

Espectros Raman (785 nm) dos traços verdes do desenho questionado mostraram as bandas características de ftalocianina (Figuras 6a e 6d), evidenciando que se trata de uma mistura de colorante azul e amarelo. Bandas Raman do composto amarelo não foram observadas, provavelmente em função da grande intensificação das bandas

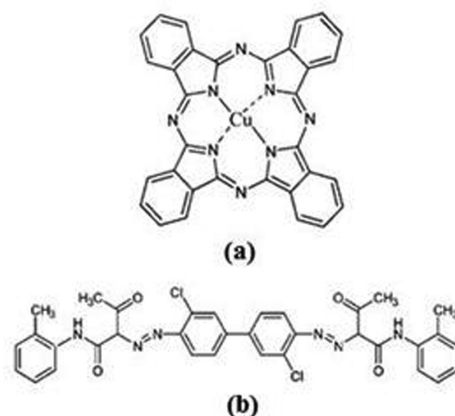


Figura 4. Fórmulas estruturais planas: (a) ftalocianina de cobre; (b) diarilida 14

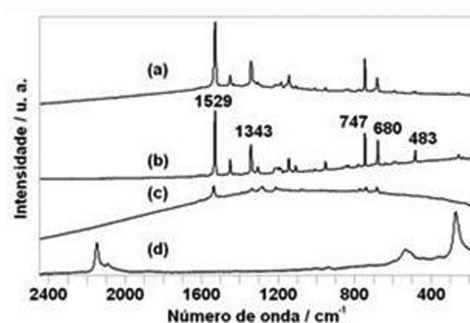


Figura 5. Espectros Raman (785 nm): (a) traço de lápis identificado como Azul da Prússia produzido pela Faber-Castell (Brasil); (b) ftalocianina de Cu(II); (c) traço de lápis identificado como Azul da Prússia produzido pela Caran d'Ache; (d) Azul da Prússia

da ftalocianina devido ao efeito Raman ressonante,⁴ uma vez que a radiação laser usada na obtenção dos espectros coincide com uma banda de absorção eletrônica de elevado coeficiente de extinção da ftalocianina ($\epsilon \approx 10^5\text{ L mol}^{-1}\text{ cm}^{-1}$ em 620 nm).¹⁹ Como o colorante amarelo não apresenta absorção em 785 nm , essa substância não exhibe efeito Raman ressonante.

Analisando-se por microscopia Raman traços de lápis de cor verde escuro (Eco 063) e verde claro (Eco 070), manufaturados no Brasil, verificou-se que a cor também era resultado da mistura de uma substância que conferia a cor azul (ftalocianina de cobre) e outra que produzia a coloração amarela. Além das bandas da ftalocianina, outras em 1596 , 1398 e 1256 cm^{-1} observadas nos espectros mostrados nas Figuras 6b e 6c correspondem às bandas mais intensas de um colorante orgânico chamado diarilida²⁰ (nome geral dado a diazo acetoacetanilidas, Figura 4b). Como há diversas substâncias que pertencem a essa classe química e as diferenças entre seus espectros Raman podem ser pequenas, foram obtidos espectros Raman de traços feitos usando lápis de cor amarelo (Eco 005, Figura 6e) e os respectivos espectros foram comparados com dados da literatura, o que permitiu identificar a substância diarilida PY 14,²¹ presente tanto no traço amarelo quanto nos verdes claro e escuro.

Os espectros Raman de traços feitos com lápis de cor verdes reforçam a explicação de que a ausência de bandas referentes ao componente amarelo nos espectros feitos das áreas em verde do desenho questionado se deva à grande intensificação por efeito Raman ressonante do espectro da ftalocianina azul, fazendo com que sobrepuje o do pigmento amarelo. É importante enfatizar que como não se observaram bandas do componente amarelo no caso do desenho questionado, nada se pode afirmar sobre sua constituição química.

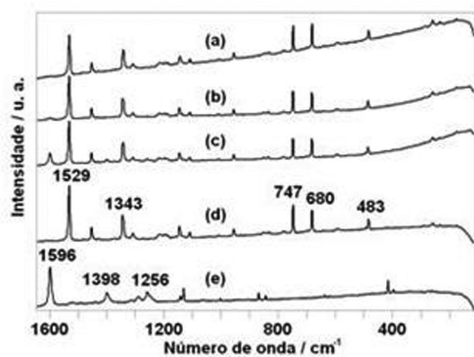


Figura 6. Espectros Raman (785 nm): (a) traços verdes do desenho atribuído à Tarsila do Amaral; (b) traços feitos por lápis de cor verde claro (Eco 070); (c) traços feitos por lápis de cor verde claro (Eco 063); (d) ftalocianina de Cu(II); (e) traço feito por lápis de cor amarelo (Eco 005)

Da mesma forma que no caso do estudo do traço azul, para certificar-se de que a ftalocianina detectada nos traços verdes do desenho investigado não foi utilizada em uma intervenção não documentada, uma imagem Raman de uma área escolhida do tronco de uma das árvores foi obtida (Figura 3c) a qual mostra que ftalocianina azul está presente em toda a área pigmentada de verde, como pode ser visto pela superposição das imagens (Figuras 3c e 3d), assim como visto anteriormente para os traços azuis. Neste caso utilizou-se a área da banda em 1529 cm^{-1} para a construção da imagem Raman; essa banda corresponde a um modo normal que contém contribuições de estiramento C=C e C=N²¹ do macrociclo.

Os resultados do presente trabalho não permitem concluir que no desenho analisado tenham sido utilizados lápis de cor verdes atuais, porém, a primeira referência à síntese de ftalocianina de cobre data de 1928 e seu uso comercial como pigmento somente foi iniciado em 1937.⁹ Como mencionado na Introdução, há uma Declaração de Origem do desenho investigado, a qual atesta que a obra foi produzida na década de 1920 e essa data é incompatível com os achados nas análises aqui reportadas. De fato, a análise feita de traços verdes de desenhos originais da artista feitos em 1921²² mostrou que a cor era devida também a uma mistura das cores azul e amarela, porém detectou-se Azul da Prússia e não ftalocianina; a substância amarela não foi identificada (espectros não mostrados).

Traços marrons

Espectros Raman obtidos dos traços marrons do desenho mostraram bandas características de substâncias carbonáceas com bandas largas centradas em ca. 1585 e 1317 cm^{-1} (Figura 7a) e não trazem informações significativas sobre o desenho porque seu uso, como o de carbono amorfo cujo espectro é mostrado na Figura 7b, é uma prática antiga; além disso, substâncias carbonáceas são usualmente utilizadas como pigmentos marrons ou negros ou então para dar uma tonalidade mais escura a outros pigmentos, uma prática que vem desde a pré-história.²³

Análises realizadas por microscopia Raman de traços feitos com lápis de cor marrom de procedência nacional (Eco 076) mostraram que a cor marrom foi obtida através de uma mistura de carbono amorfo com hematita para obtenção da coloração desejada (Figura 7c). Na Figura 7 foi incluído um espectro de hematita (Figura 7d) para fins comparativos.

CONCLUSÕES

Uma vez que a Declaração de Originalidade do desenho analisado afirma que a obra é datada do final da década de 1920 e que os traços verdes presentes na obra contém ftalocianina azul em sua composição,

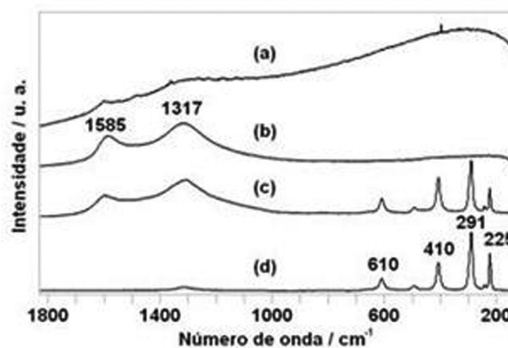


Figura 7. Espectros Raman (785 nm): (a) distintos pontos de traços marrons do suposto desenho de Tarsila do Amaral; (b) carvão; (c) traço feito com lápis de cor marrom (Eco 076); (d) $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, ou hematita

é possível afirmar que o desenho não pode ter sido elaborado antes da década de 1940, ou seja, não há compatibilidade entre os resultados aqui reportados e a data atribuída à produção do desenho.

AGRADECIMENTOS

Os autores expressam sua sincera gratidão a Ricardo Ribenboim e Tarsila do Amaral (sobrinha neta de Tarsila do Amaral) por terem gentilmente permitido, respectivamente, a análise do desenho questionado e de desenhos originais da artista. Agradecem ainda à FAPESP (06/58748-7 e 08/56127-0) e CNPq (551950/2008-0 e 309288/2009-6) pelo suporte financeiro.

REFERÊNCIAS

1. ICOMOS, Declaração do México, Em *Cartas patrimoniais*; Cury, I., org.; IPHAN: Rio de Janeiro, 2000.
2. Cavalheiro, P. J.; *Dissertação de Mestrado*, Universidade de São Paulo, Brasil, 2005.
3. <http://www.interpol.int/Public/FinancialCrime/IntellectualProperty/Default.asp>, acessada em Julho 2010.
4. Sala, O.; *Fundamentos da Espectroscopia Raman e no Infravermelho*, 2ª ed., Editora Unesp: São Paulo, 2008.
5. Rull-Pérez, F.; Edwards, H. G. M.; Smith, D. C.; Vandenabeele, P., eds.; *Selected Topics in Raman Spectroscopic Applications in Geology, Biomaterials and Art*, Universidad de Valladolid: Valladolid, 2007.
6. de Faria, D. L. A.; *Resumos da 22ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química*, Poços de Caldas, Brasil, 1999.
7. de Oliveira, L. F. C.; Boscán, J. C. R. P.; Santos, P. S.; Temperini, M. L. A.; *Quim. Nova* **1998**, *21*, 172.
8. Clark, R. J. H.; Gibbs, P.; *Anal. Chem., News & Features* **1998**, 99A-104A.
9. Craddock, P.; *Scientific Investigation of Copies, Fakes and Forgeries*, 1ª ed., Elsevier: Amsterdam, 2009.
10. Fleming, S.; *Proc. Am. Philos. Soc.* **1986**, *130*, 175.
11. Calligaro, T.; Dran, J.-C.; Salomon, J. Em *Non-destructive microanalysis of cultural heritage materials*; Janssens, K. H. A.; Grieken, R., eds.; Elsevier: Amsterdam, 2004, cap. 5.
12. Conforme Declaração de Origem datada de 15 de março de 2006 e com firma reconhecida no 4º Tabelião de Notas da Capital (SP) em 11 de maio do mesmo ano.
13. Barros, R. T.; Amaral, A.; *Tarsila viajante/Tarsila viajera*, Pinacoteca do Estado São Paulo: São Paulo, 2008.
14. Amaral, A. A.; *Tarsila: sua obra e seu tempo*, 3ª ed., Edusp: São Paulo, 2003.

15. Colditz, M.; Kunkel, E.; Bohne, K.-H. Em "Drawing and Writing Materials", *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, VCH Verlagsgesellschaft: Weinheim, 1987, 5th ed., vol. A9, p. 37.
16. Clark, R. J. H.; *J. Mol. Struct.* **1995**, 347, 417.
17. Eastaugh, N.; Walsh, V.; Chaplin, T.; Siddall, R.; *Pigment Compendium, A Dictionary of Historical Pigments*, Elsevier Butterworth-Heinemann: Oxford, 2004.
18. Informação obtida do Serviço de Atendimento ao Cliente da Faber-Castell (Brasil) através de correio eletrônico datado de 2 de fevereiro de 2010.
19. George, R. D.; Snow, A. W.; Shirk, J. S.; Barger, W. R.; *J. Porphyrins Phthalocyanines* **1998**, 2, 1.
20. Ropret, P.; Centeno, S. A.; Bukovec, P.; *Spectrochim. Acta, Part A* **2008**, 69, 486.
21. Poon, K. W. C.; Dadour, I. R.; McKinley, A. J.; *J. Raman Spectrosc.* **2008**, 39, 1227.
22. Coleção particular de Tarsila do Amaral.
23. Smith, D. C.; Bouchard, M.; Lorblanchet, M.; *J. Raman Spectrosc.* **1999**, 30, 347.