

# EXAME CIENTÍFICO DE PINTURAS DE CAVALETE

*No estudo de obras de arte recorre-se, cada vez mais, a métodos químicos e físicos. A aplicação destes métodos no exame de pinturas tem levado a desvendar segredos irrelatáveis por outros meios, cujo conhecimento permite, em geral, reconstituir as técnicas utilizadas pelos pintores, conhecer, por vezes, fases intermédias da elaboração das referidas obras, testar a sua autenticidade, e, por consequência, definir convenientemente os tratamentos mais adequados à sua conservação e restauro, assim como promover o desenvolvimento da história da arte.*

JOÃO M. PEIXOTO CABRAL

Quem porventura visitou a última grande exposição das obras de Rembrandt e doutros pintores da sua oficina, organizada sucessivamente na "Gemäldegalerie" de Berlim, no "Rijksmuseum" de Amesterdão e na "National Gallery" de Londres, entre Setembro de 1991 e Maio de 1992, terá ficado fortemente impressionado não só pela beleza dessas obras mas também pelos grandes progressos efectuados no seu estudo. De tais progressos nos dá conta o excelente catálogo da exposição, cujo prefácio, subscrito pelos directores dos referidos museus, começa do seguinte modo: "Rembrandt has changed in the last twenty years".

Eles tinham razão para falar assim. Na verdade, os numerosíssimos resultados ultimamente obtidos em estudos daquelas obras, sobretudo no âmbito do "Projecto de Investigação sobre Rembrandt", onde se consideraram a pesquisa documental, a análise estilística e diversos exames por meio de métodos físicos, químicos e dendrocronológicos, conduziram ao estabelecimento duma nova imagem de Rembrandt e da sua obra, materialmente diferente da que tinha sido alcançada por altura da grande exposição de 1969, em Amesterdão. Alguns quadros, há tanto tempo admirados e que eram tidos como feitos por esse grande pintor do séc. XVII, passaram a ser reconhecidos como obras de discípulos seus, em particular de Dou, Drost e Hoogstraten. Outros foram simplesmente postos em dúvida, como por exemplo o quadro representando a deusa Palas Atenéia ou Alexandre (fig.1), conservado no museu Gulbenkian, o qual foi atribuído a um

discípulo não identificado, neste caso com base apenas na análise do estilo.

Apesar disso, Rembrandt não saiu diminuído desta investigação, tão grande e admirável é a sua obra, mesmo que menos vasta do que se pensava anteriormente. O que se verificou foi o engrandecimento da figura dos seus discípulos. Parafraçando os autores do prefácio atrás citado, Rembrandt "is a giant surrounded no longer by pygmies, but by artists of real stature, whom we ought to know better".

*A aplicação de métodos das ciências naturais no exame de pinturas não é, porém, de agora. Já se faz há muito tempo, sendo costume distinguir três fases no seu desenvolvimento.*

A primeira fase, característica da segunda metade do séc. XIX e do início do séc. XX, limitou-se sobretudo à aplicação de métodos químicos na análise de amostras colhidas dessas obras, tendo como principal objectivo a história das técnicas. Os progressos mais significativos nesta fase verificaram-se na área da microquímica, o que é compreensível atendendo a que, até ao começo do séc. XX, só podiam aplicar-se métodos que exigiam amostras relativamente grandes. Estes métodos, embora não levantassem, em geral, problemas no respeitante à análise da maioria dos objectos de interesse arqueológico, não eram sensíveis às pequenas quantidades que era permitido colher dos quadros que se pretendia examinar. Um trabalho pioneiro nesse sentido foi o de W. Ostwald, prémio Nobel da química, que, em 1905, desenvolveu testes microquímicos para identificar aglutinantes, os quais são essenciais para determinar a técnica



**Licenciado e doutorado em Engenharia Química pela Universidade Técnica de Lisboa, João Peixoto Cabral é investigador-coordenador do Instituto Nacional de Engenharia e Tecnologia Industrial e professor catedrático convidado do Instituto Superior Técnico. Investigador em Radioquímica, tem-se interessado, recentemente, por áreas de intersecção da Química com alguns domínios das Ciências Humanas, em particular da Arqueologia, História Monetária e História da Arte, sendo autor ou coautor de mais de uma centena de trabalhos em revistas especializadas. Foi, de Maio de 1992 a Dezembro de 1993, director do Instituto José de Figueiredo, onde coordenou o arranque de um novo projecto de investigação da pintura portuguesa do século XV e realizou, com alguns colaboradores, um estudo aprofundado das características técnicas da pintura de Silva Porto.**

pictural (têmpera, óleo, técnica mista, etc.). Acontece, porém, que as maiores dificuldades surgiram precisamente no domínio da microquímica orgânica e, por isso, os avanços neste domínio foram lentos. Pelo contrário, a identificação de pigmentos pôde realizar-se mais fácil e rigorosamente, resultando daí que os progressos neste campo foram relativamente rápidos. Raehlman parece ter sido o primeiro químico a estabelecer, no "Kaiser Friedrich Museum" de Berlim, em 1910, os fundamentos para a identificação destes materiais por métodos microscópicos e microquímicos, acabando por publicar, em 1913, uma história dos pigmentos baseada na sua aplicação. Na Alemanha, são de destacar ainda

as contribuições de Berger e de Eibner. Por outro lado, Eastlake e Laurie, em Inglaterra, desenvolveram uma actividade semelhante, porventura mais ampla visto envolver também a identificação de aglutinantes, cujos primeiros resultados foram publicados por Laurie, em 1914, no célebre livro "The Pigments and Mediums of the Old Masters". Importantes contribuições nesta matéria foram dadas mais tarde por De Wild, em 1928, e Scheffer, em 1931.

A *segunda fase*, que corresponde à exploração sistemática de tais meios de análise, a que se juntaram outros nomeadamente a radiografia e os exames à radiação ultravioleta e à radiação infravermelha, visou sobretudo o restauro das pinturas. Esta operação exige um estudo prévio das obras de arte, destinado a obter um conhecimento sobre elas, do ponto de vista da sua natureza e estrutura material, suficientemente grande para se poderem identificar as modificações a que foram sujeitas ao longo do tempo, e que constituem a sua "história material", e se poder fazer um diagnóstico acertado das causas e dos mecanismos da sua alteração.

A *terceira fase*, que está ligada ao reforço das infra-estruturas científicas em alguns museus nas últimas quatro



**Fig. 1** - Rembrandt ou discípulo não identificado, *Palas Atenéia* ou *Alexandre*. Lisboa, Museu Gulbenkian

décadas, veio acrescentar ao objectivo da fase anterior o de contribuir para o avanço da história da arte. A primeira tese de doutoramento neste sentido foi a de Wolters, publicada em 1938, sobre "o significado da radiografia das pinturas para a história da arte". A sua orientação metodológica foi retomada e ampliada, depois da guerra, por Taubert com outra tese, apresentada em 1956, sobre "o exame científico de pinturas na investigação em história da arte", a qual, hoje em dia, ainda constitui a base metodológica geral unanimemente reconhecida pelos historiadores da arte. As informações que os exames científicos permitem obter sobre a sucessão das fases de execução duma pintura

podem revelar quer a orientação da investigação formal do artista, quer a natureza particular de algumas das suas intenções.

Os *métodos científicos de exame de obras de arte* são classificados, por vezes, em *destrutivos* e *não-destrutivos*, consoante exigem ou não a recolha de uma pequena amostra para o efectuar. Termos infelizes, na medida em que têm contribuído, de certo modo, para fortalecer, em muitos conservadores e restauradores, uma reacção muito forte à utilização da primeira classe de métodos, mesmo nos casos em que os danos produzidos pelos xilófagos e os resultantes de acções humanas, no decorrer do tempo, se mostram várias ordens de grandeza maiores que as "destruições" que seriam provocadas pela recolha de amostras diminutas, dificilmente perceptíveis à vista desarmada.

Talvez por isso, Tauber, na sua tese de doutoramento, tivesse preferido outra classificação, designadamente em métodos de *exame em superfície* e de *exame pontual*, a qual acabou por se tornar muito corrente. Os métodos de exame em superfície, que geralmente se baseiam em processos de interacção da radiação electromagnética com a matéria pictural, incluem a fotografia à luz rasante, a fotografia à

radiação ultravioleta, a fotografia à radiação infravermelha, a reflectografia de infravermelho, a radiografia, a autoradiografia, etc., ou seja, métodos que podem ser aplicados sem "tocar" na obra de arte. Neles se poderá incluir também o método dendrocronológico de datação de pinturas sobre madeira, baseado em processos biológicos. Os métodos de exame pontual, que exigem, em regra, a recolha de amostras, abrangem uma vasta gama de métodos instrumentais de análise, como por exemplo a microscopia óptica, a microscopia electrónica de varrimento, a espectroscopia de raios X, a difractometria de raios X, a cromatografia (de camada fina, gasosa e líquida de alta pressão), a espectrometria de massa, a espectrofotometria de infravermelho, etc. Mas, para fazer os exames pontuais, nem sempre se torna necessário recolher amostras. É o que acontece nos exames efectuados por espectrometria de fluorescência de raios X e pela técnica de PIXE\* com feixes colimados.

Há que sublinhar, todavia, que, para se poderem identificar convenientemente muitos dos materiais de que são feitas as obras de arte, se torna indispensável proceder à recolha de amostras. Obviamente, esta recolha deve ser praticada com todas as precauções e só depois de levar a efeito um estudo aprofundado das obras, em causa, com auxílio doutros métodos.

O presente artigo limita-se a fazer uma curta análise da aplicação de métodos científicos no exame de pinturas, em particular de pinturas de cavalete, devendo notar-se que muitos dos métodos discutidos podem ser igualmente aplicados para examinar outras obras de arte. Antes de mais, porém, convirá dar ao leitor menos familiarizado com os aspectos materiais das pinturas de cavalete uma ideia, que terá de ser breve, sobre a sua estrutura e o modo como ela tem variado de região para região e ao longo do tempo.

## ESTRUTURA MATERIAL DAS PINTURAS DE CAVALETE

Na fig.2 apresenta-se um esquema simplificado da estrutura dum pintura de cavalete, onde se podem distinguir quatro partes principais: o suporte, a preparação, a camada pictórica e o verniz.

**Suporte.** A matéria sobre a qual se executa a pintura é, em geral, madeira, tela ou cobre, mas também pode ser marfim, vidro ou pedra (ardósia, mármore, lápis lazule) - o

marfim muito apreciado em França e Inglaterra durante o séc.XVIII, para fazer miniaturas, e o vidro utilizado sobretudo em Itália desde a Renascença. Quer a madeira, quer a tela, há muito que têm vindo a ser usadas. A madeira foi o suporte favorito na pintura ocidental, desde o séc.XIV até ao séc.XVI. Nos dois séculos imediatos foi destronada pela tela, mas voltou a ganhar interesse no séc.XIX. O cobre tem sido empregado em menor grau, sendo mais frequente entre meados do séc.XVI e meados do séc.XVII.

É interessante notar que tanto o tipo de madeira como a maneira de a cortar e de ligar as tábuas, como ainda o modo de tecer as fibras de que são feitas as telas - linho e mais raramente algodão e cânhamo -, têm variado de região para região e de época para época. Assim, a sua identificação torna-se importante não só para efeitos de conservação e restauro mas também para testar a autenticidade das pinturas.

**Preparação.** Para se pintar sobre o suporte é preciso prepará-lo de forma conveniente, revestindo-o com uma ou mais camadas relativamente espessas de certos materiais, como as colas animais, o cré e o gesso. A natureza e a prática da preparação têm variado ao longo do tempo e, em cada época, de lugar para lugar. Enquanto, por exemplo, os Primitivos flamengos (fig.3) utilizaram cré e cola de pele, que aplicavam em geral em duas camadas relativamente espessas, a última das quais era depois limpa e coberta com uma camada de óleo, os pintores italianos do *Quattrocento* (fig.4) empregaram gesso e cola animal, que aplicavam em várias camadas usando gesso grosseiro ("gesso grosso"), nas primeiras, e gesso fino ("gesso sottile"), nas

últimas. Cennino Cennini e Giorgio Vasari deixaram-nos descrições do método de que se serviam alguns destes pintores para preparar a cola e o gesso. Por vezes, antes de se aplicar a preparação propriamente dita, distribuía-se cola animal sobre o suporte, quer fosse de madeira ou de tela, a fim de assegurar a sua estanquicidade e a adesão da preparação a esses materiais. A esta primeira camada de cola é costume chamar-se *encolagem*.

Até à segunda metade do séc.XVI só se usaram praticamente preparações brancas nas pinturas sobre madeira. Nesse mesmo século, alguns artistas começaram a pintá-las, em toda a superfície ou em certas áreas, com uma camada de tinta branca, feita com branco de chumbo e óleo, a qual aumentava a reflexão da luz e contribuía consequentemente para vivificar, nessas áreas, as cores dos pigmentos presentes nas camadas cromáticas subjacentes, produzindo no observador uma impressão de luminosidade. Esta propriedade é muito característica de algumas pinturas do séc.XVI (fig.5).

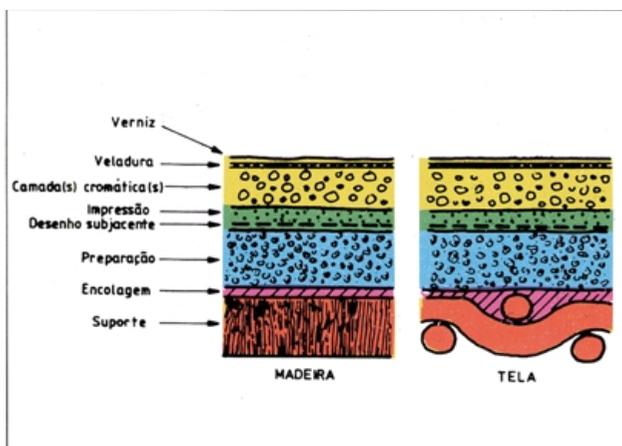


Fig. 2 - Esquema da estrutura dum pintura de cavalete

\* Iniciais das palavras inglesas "Particle Induced X-ray Emission".

A partir sobretudo da segunda metade do séc.XVI, porém, verificou-se uma tendência para substituir as preparações brancas por outras coloridas - vermelhas, castanhas, negras acastanhadas, amarelas acastanhadas, verdes, etc. - em virtude de muitos artistas, para produzirem o relevo das formas em zonas luminosas, terem passado a fazer uma pintura clara e densa que exigia um fundo escuro para dar o contraste. Nesse sentido, alguns deles chegaram mesmo a alterar a prática da preparação, substituindo a cola por óleo a que juntaram pigmentos para produzir a cor desejada. Outros mantiveram as preparações tradicionais, que pintaram depois com uma camada de tinta doutra cor, como já faziam alguns artistas de épocas anteriores. À camada colorida, geralmente fina, aplicada sobre a preparação branca para conseguir certos efeitos, como por exemplo o efeito de luminosidade e o efeito de produzir certas tonalidades na pintura, deu-se o nome de *imprimittura* ou *impressão*.

Note-se, no entanto, que a prática das preparações brancas voltou a ganhar uma certa predominância no séc. XIX, sobretudo com os impressionistas (fig.6). Repare-se, por outro lado, em que a técnica de completar a preparação, acrescentando-lhe camadas de tinta branca ou de cor diferente, é muito variável de artista para artista, não só no respeitante à cor utilizada como ainda no que se refere à sua opacidade e ao número de camadas aplicadas. Enquanto, por exemplo, Botticelli, numa *Adoração dos Magos* (fig.7) conservada na "National Gallery" de Londres, fez uso duma

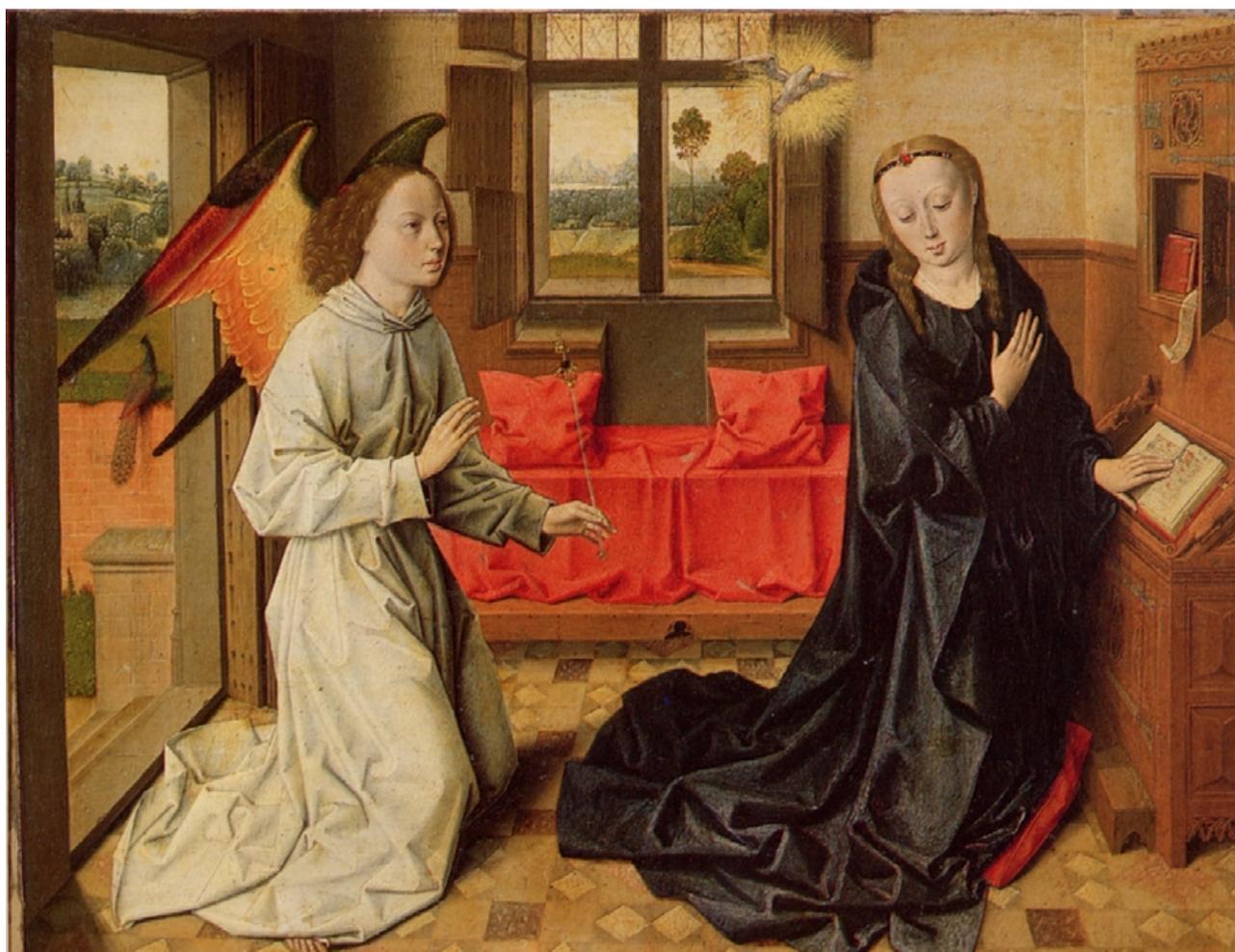
única camada de cor cinzenta e relativamente densa, Uccello, no quadro *São Jorge e o Dragão* (fig.8) do mesmo museu, aplicou três camadas, a primeira branca e espessa, a segunda negra e a terceira branca e fina, as quais, em conjunto, acabaram por dar ao fundo um tom cinzento nacarado.

Atente-se, por fim, no facto de que muitos artistas, antes de começarem a pintar, faziam um *desenho* para definir a composição e as formas, o qual, em geral, tem sido possível detectar nas pinturas medievais e nalgumas mais recentes, às vezes até, embora raramente, à vista desarmada. Na pintura flamenga do séc. XV, por exemplo, o desenho era traçado sobre a preparação propriamente dita, com um pincel, usando tinta de água feita com negro de osso. Tem interesse notar que os resultados de alguns exames efectuados a várias pinturas desta época, de que nos ocuparemos adiante, têm mostrado que, em muitos casos, a impressão era aplicada depois da feitura do desenho.

**Camada pictórica.** É constituída pelas camadas de tinta situadas sobre a preparação. A técnica pictórica exige, por vezes, o emprego de duas ou mais camadas sobrepostas, para obter certos efeitos. Todas elas são compostas por pigmentos e aglutinantes, cuja natureza e uso têm variado no decurso do tempo.

As fontes de *pigmentos*, desde a Antiguidade até ao fim da Idade Média, foram os depósitos naturais de minerais (óxidos metálicos, carbonatos, etc.). Pouco a pouco, porém,

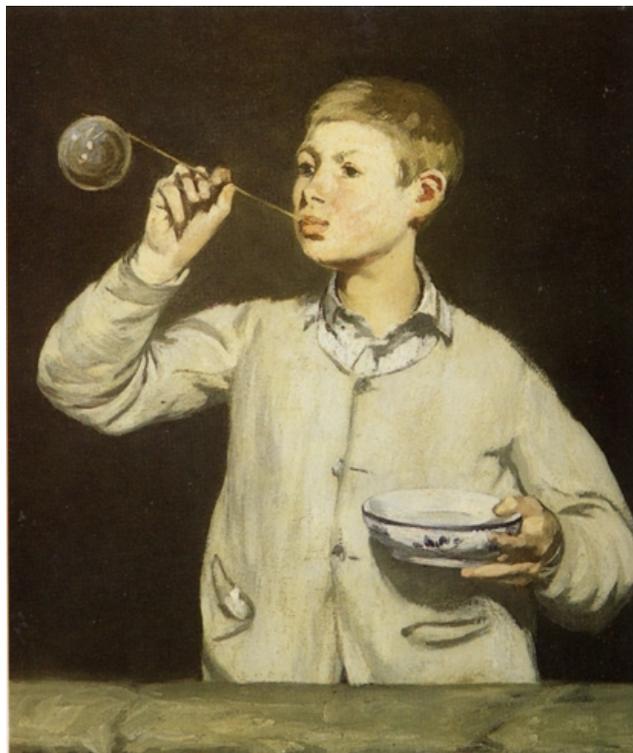
**Fig. 3** - Dieric Bouts, *Anunciação*. Lisboa, Museu Gulbenkian





**Fig. 4** - D.Ghirlandaio, *Retrato de uma jovem*. Lisboa, Museu Gulbenkian

com o desenvolvimento científico e tecnológico, nomeadamente na área da química, novos pigmentos começaram a ser postos à disposição dos artistas e alguns, que tinham tido uma grande divulgação, tornaram-se obsoletos. Para tal, todavia, não bastou o avanço científico. A disponibilidade no mercado de novos pigmentos dependeu também de condicionamentos de ordem económica. Muitas vezes, reconheciam-se as potencialidades de alguns dos novos compostos sintetizados a partir dos elementos que iam sendo descobertos, mas a sua exploração comercial não se podia fazer imediatamente, seja por escassez de matéria-



**Fig. 6** - F.Manet, *As bolas de sabão*. Lisboa, Museu Gulbenkian

prima, seja por insuficiência de procura. Assim, a introdução de novos pigmentos na pintura teve de aguardar, quase sempre, por outras aplicações para esses produtos, que fizessem subir a sua produção até valores a que correspondessem preços de custo aceitáveis. O azul da Prússia, por exemplo, descoberto à roda de 1705 por Stahl - um químico alemão -, apesar de ter sido anunciado como pigmento em 1710, só se tornou verdadeiramente popular junto dos pintores após o trabalho considerável de investigação realizado por químicos franceses, na segunda metade do séc. XVIII, com o objectivo de o aplicarem como

**Fig. 5** - Ticiano, *Baco e Ariana*. Londres, National Gallery



corante na indústria, onde veio a desempenhar um papel importante, em particular na indústria têxtil. Em consequência desse trabalho, a sua qualidade melhorou, resultando daí, e talvez também do facto de o produto francês ter passado a ganhar maior aceitação, que adquirisse, nessa altura, o nome de azul de Paris. Não é de estranhar, portanto, que a história dos pigmentos sintéticos esteja muito ligada a uma vasta área da história da química. No quadro 1, indicam-se os pigmentos e corantes mais utilizados em pintura, a sua natureza química e o período durante o qual se mantiveram em uso. A detecção da sua presença ou da sua ausência numa dada pintura poderá, pois, contribuir significativamente para tirar conclusões sobre a sua autenticidade. Alguns pigmentos são encontrados ou fabricados em condições de poderem ser usados prontamente. Pelo contrário, outros têm de ser pulverizados, o que leva a que se torne possível, nalguns casos, determinar a sua proveniência através da medição do tamanho dos grãos. Para fazer essa determinação, no entanto, o melhor será medir o teor das suas impurezas.

A coesão entre os grãos dos pigmentos é assegurada por um *aglutinante*, cuja natureza química pode ser muito diversa. É ele que serve de base à classificação corrente das pinturas em têmperas, óleos e outras espécies, termos estes, contudo, que devem ser interpretados com grande prudência, visto o seu significado variar de autor para autor. Vulgarmente, chama-se têmpera a uma pintura em que se utilizou como aglutinante uma emulsão onde a fase dispersante era o ovo. Foi assim, por exemplo, que pintaram os artistas de ícones e do Mediterrâneo, em especial os pintores italianos do *Quattrocento*. Dá-se o nome de óleo a uma pintura em que se empregou como aglutinante um óleo sicativo, i.e., um óleo com o qual se pode produzir, ao fim dum tempo razoável (alguns dias), um filme contínuo, depois de se ter estendido sobre uma superfície de modo a formar uma camada fina. Três óleos sicativos têm merecido a preferência dos pintores: o óleo de linho, aplicado desde a Idade Média; o óleo de noz, introduzido no séc. XV; e o óleo de papoila, utilizado sobretudo a partir do fim do séc. XVIII. Embora o óleo já tivesse sido empregado na Europa durante os séculos XIII (Inglaterra e Noruega) e XIV (Itália), onde era o aglutinante escolhido para certos pigmentos como o verdigris e a laca vermelha, foi só no início do séc. XV - na época de Van Eyck - que a técnica do óleo foi elevada a um nível de altíssima qualidade (fig.9). Talvez fosse por isso que Vasari, por volta de 1550, difundiu erradamente a opinião de que fora Van Eyck o inventor da pintura a óleo. Parece que os Primitivos flamengos misturavam, com o óleo, um aditivo especial que, segundo alguns, seria uma resina ou, de acordo com outros, água. Note-se, porém, que apesar dos progressos ultimamente efectuados nos métodos instrumentais de análise, e dos esforços de muitos investigadores, continua por esclarecer qual era a composição do famoso aglutinante oleoso utilizado por aqueles pintores. Para tornar o óleo mais fluido, alguns pintores adicionavam-lhe por vezes certos produtos, como a essência de terebintina, o que tem sido comprovado mediante análise química em



Fig. 7 - Sandro Botticelli, *Adoração dos Magos*. Londres, National Gallery



Fig. 8 - Paolo Uccello, *São Jorge e o dragão*. Londres, National Gallery

Fig. 9 - Jan van Eyck, *O casamento de Arnolfini*. Londres, National Gallery



Quadro 1 - Alguns pigmentos importantes

Pigmentos	Composição química	Período de aplicação		
		Desde	Até	
<b>brancos</b>	Barita	BaSO <sub>4</sub>	t.a.	actualidade
	Cré	CaCO <sub>3</sub>	t.a.	actualidade
	Gesso	CaSO <sub>4</sub> .2H <sub>2</sub> O	t.a.	actualidade
	Branco de chumbo	2PbCO <sub>3</sub> .Pb(OH) <sub>2</sub>	t.a.	actualidade
	Branco de zinco	ZnO	1834	actualidade
	Litopone	~ 30% ZnS + 70% BaSO <sub>4</sub>	1874	actualidade
Branco de titânio	TiO <sub>3</sub> + ZnO + BaSO <sub>4</sub>	1918	actualidade	
<b>vermelhos e alaranjados</b>	Vermelho de chumbo	Pb <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	t.a.	séc.XIX
	Vermelho ocre	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	t.a.	actualidade
	Terra vermelha de Siena	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + argila	t.a.	actualidade
	Úmbria queimada	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + MnO <sub>2</sub> + argila	séc.XVI	actualidade
	Vermelhão	HgS	t.a.	actualidade
	Realgar	As <sub>2</sub> S <sub>2</sub>	t.a.	séc.XIX
	Sangue de dragão	resina orgânica natural	id. média	séc.XIX
	Garança	tinta produzida por esta planta	t.a.	actualidade
	Vermelho de cádmio	CdS + CdSe	1907	actualidade
<b>amarelos</b>	Ocre	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .nH <sub>2</sub> O	t.a.	actualidade
	Auripigmento	As <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	t.a.	séc.XIX
	Amarelo de cádmio	CdS	1829	actualidade
	Massicote	PbO	t.a.	actualidade
	Amarelo de crómio	PbCrO <sub>4</sub>	1818	actualidade
	Amarelo de Nápoles	Pb <sub>3</sub> (SbO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	séc.XVII	actualidade
	Camboja	resina orgânica	1640	actualidade
	Amarelo da Índia	sal de Ca e Mg do ác. euxântico	1620	actualidade
	Pó de ouro	Au	t.a.	actualidade
Amarelo de chumbo e de estanho	Pb <sub>2</sub> SnO <sub>4</sub> ou ~ PbSnO <sub>3</sub>	t.a.	séc.XVIII	
<b>verdes</b>	Terra verde	hidrosilicato de Fe, Mg, Al, K	t.a.	actualidade
	Malaquite	CuCO <sub>3</sub> .Cu(OH) <sub>2</sub>	t.a.	séc.XVIII
	Verdigris	Cu(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub> .2Cu(OH) <sub>2</sub>	t.a.	séc.XIX
	Verde esmeralda	Cu(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub> .3Cu(AsO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	1814.	séc.XX
	Verde de cobalto	CoO.nZnO	1780	1919
	Verde de óxido de crómio	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1809	actualidade
	Viridian	Cr <sub>2</sub> O(OH) <sub>2</sub>	1859	actualidade
Verde de crómio	Fe <sub>4</sub> [Fe(CN) <sub>6</sub> ] <sub>3</sub> + PbCrO <sub>4</sub>	1850	actualidade	
<b>azuis</b>	Ultramarino natural	(Na,Ca) <sub>8</sub> [(SO <sub>4</sub> ,S,Cl) <sub>2</sub>  (AlSiO <sub>4</sub> ) <sub>6</sub> ]	séc.XI	séc.XIX
	Ultramarino francês	(Na <sub>8-10</sub> Al <sub>6</sub> Si <sub>6</sub> O <sub>24</sub> )S <sub>2-4</sub>	1826	actualidade
	Azurite	2CuCO <sub>3</sub> .Cu(OH) <sub>2</sub>	t.a.	séc.XIX
	Azul de cobalto	CoO.Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1804	actualidade
	Esmalte	silicato de K, Co, Al	1584	séc.XIX
	Azul da Prússia	Fe <sub>4</sub> [Fe(CN) <sub>6</sub> ] <sub>3</sub>	1704	actualidade
	Indigo	corante natural	t.a.	actualidade
Azul de cerúleo	CeO.nSnO <sub>2</sub>	1860	actualidade	
<b>castanhos</b>	Úmbria	Óxido de Fe, Mn, Al	séc. XVI	actualidade
	Ocre castanho	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . MnO <sub>2</sub> .nH <sub>2</sub> O + argila	t.a.	actualidade
	Castanho de Van Dyck	Terra betuminosa + Fe, Mn	séc. XVI	actualidade
	Betume	betume	séc. XVII	actualidade
<b>negros</b>	Negro de osso	C + Ca <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	t.a.	actualidade
	Negro de fumo	C	t.a.	actualidade
	Negro-carvão	C	t.a.	actualidade
	Grafite	C	t.a.	actualidade

t.a.: tempos antigos



Fig. 10 - Peter Paul Rubens, *Samsão e Dalila*. Londres, National Gallery

diversas obras de vários artistas, designadamente no *Samsão e Dalila* de Rubens (fig.10).

Refira-se, ainda, que, por vezes, os pintores estendem sobre a última camada de tinta uma camada fina transparente (ou translúcida) colorida, rica em aglutinante e pobre em pigmentos, a que se dá o nome de *veladura*, cujo objectivo consiste em alterar a cor da camada sobre a qual é aplicada.

Por fim, há que assinalar que, para se estudar convenientemente a técnica dos pintores, não basta saber quais foram os aglutinantes e os pigmentos utilizados na feitura de cada camada. Interessa, também, conhecer a espessura das camadas e distinguir como elas se encontram distribuídas, ou seja, perceber como era elaborada a estrutura das camadas cromáticas.

**Verniz.** Para se protegerem as pinturas, era hábito espalhar sobre a sua superfície uma camada de verniz transparente\*, cuja natureza química pode ser muito diversa. Os chamados vernizes magros eram feitos empregando uma resina mole (de mastique ou de dâmar), dissolvida num óleo essencial (terebintina, alfazema ou alecrim); os vernizes gordos eram preparados com uma resina dura (âmbar ou

copal), dissolvida e plastificada com óleo de linho. Segundo Cennini, os pintores italianos do *Quattrocento* usavam uma solução de resina de sandárcia em óleo de linho. Os óleos essenciais só começaram a ser utilizados na preparação de vernizes no séc.XV, seja com resina de sandárcia seja com resina de mastique. A partir do séc.XVII até ao séc.XIX, porém, o verniz de mastique passou a ser o preferido, o mesmo acontecendo com o verniz de dâmar durante o séc. XIX e a primeira metade do séc.XX. Actualmente, considera-se que os vernizes mais vantajosos, do ponto de vista da conservação da pintura, são, em geral, os sintéticos.

É interessante notar que, por vezes, se usavam vernizes coloridos, o que era muito apreciado nalguns países, em particular na Inglaterra, até à segunda grande guerra. Outras vezes, são os próprios vernizes que se degradam, em resultado de reacções fotoquímicas, provocando a alteração da sua cor original e produzindo uma teia de fissuras a que é costume dar o nome de *estalado*. Terminada a guerra, a "National Gallery" de Londres tomou a decisão de limpar, pouco a pouco, as suas pinturas e de substituir, em cada uma, os velhos vernizes coloridos por outros incolores, o que suscitou uma enorme reacção dos críticos e do público, gerando uma polémica que atingiu proporções internacionais e ficou célebre.

Note-se, além disso, que o estalado pode ser provocado por outras causas, em particular por movimentos do suporte ao longo do tempo, relativamente à preparação.

\* Muitas pinturas feitas no presente século nunca foram envernizadas pelos seus criadores. Por isso, considera-se, em geral, que devem ser conservadas sem verniz.



**Fig. 11** - Silva Porto, *Pequeno esboço de paisagem*. Porto, Museu Nacional Soares dos Reis. Macrofotografia à luz rasante da figura.



**Fig. 12** - Silva Porto, *Seara*. Porto, Museu Nacional Soares dos Reis. Macrofotografia à luz rasante de uma das figuras.

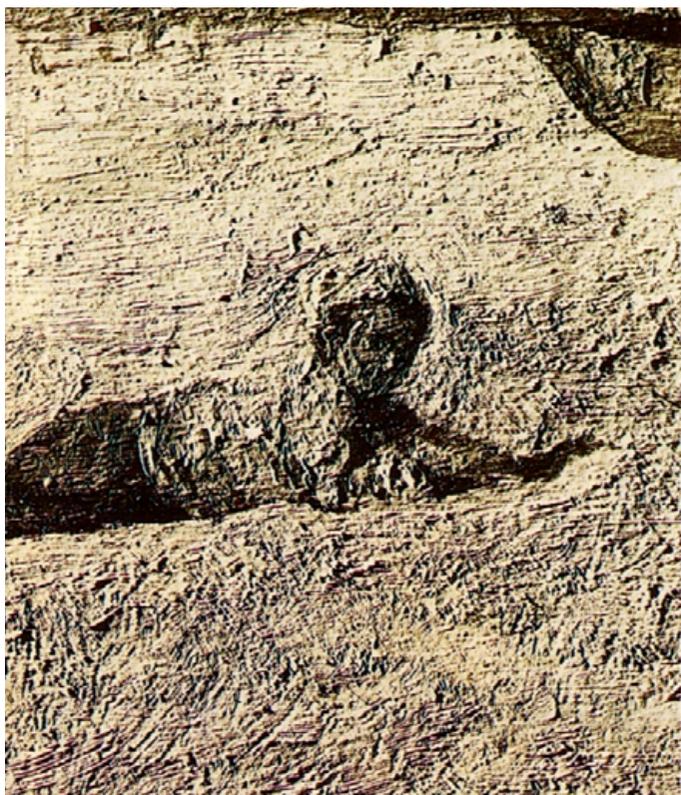
### EXAMES À VISTA DESARMADA E À LUPA BINOCULAR

O exame científico de pinturas começa naturalmente pela sua observação atenta à *vista desarmada*, como faz qualquer apreciador de arte, a qual é depois complementada com auxílio da *lupa binocular*. Com esta lupa, torna-se possível discernir as mais pequenas lacunas eventualmente produzidas pelo destacamento das camadas cromáticas nalguns pontos, a preparação deixada por vezes à vista pela queda dessas camadas e, até, umas vezes por outras, pequenas porções das próprias camadas. Ela permite, desde logo, obter um conhecimento apreciável do estado do suporte e da estrutura pictural, chegando mesmo, nalguns casos, a revelar pormenores quer sobre a maneira como um ou outro pigmento foi moído, quer sobre o calibre dos respectivos grãos, pormenores esses que, conforme se disse atrás, podem ser importantes para efeitos de determinação da proveniência. Permite, além disso, distinguir muitas vezes os repintes e controlar as diversas fases dos trabalhos de restauro.

Os resultados de todas as observações referidas podem ser registados por meio de fotografias, dando azo a que se documentem de forma conveniente todos aqueles que forem considerados importantes. Em geral, recorre-se a três tipos de registo: *fotografia* do quadro por inteiro, *macrofotografia* de certos pormenores e *microfotografia* de imagens observadas à lupa. É interessante notar que a macrofotografia

é frequentemente utilizada para pôr em evidência a especificidade da técnica dos artistas na procura de expressar as formas na matéria cromática, especificidade essa que está ligada à espontaneidade dos seus gestos. Daí que este tipo de exame tivesse adquirido grande importância para distinguir o que é original do que não é e, conseqüentemente, para documentar pareceres em matéria de atribuição de autoria e de crítica de autenticidade.

Por vezes, a grafia pictural pode tornar-se mais evidente se as observações forem feitas à luz rasante. O ângulo de iluminação ideal será o que der à imagem a melhor legibilidade e revelar ao máximo as variações de relevo da superfície. À técnica fotográfica usada para documentar essas variações de relevo dá-se o nome de *fotografia à luz rasante*. Repare-se em que a grafia pictural dum artista pode variar ao longo da sua vida. Por exemplo, estudos recentemente efectuados, no Instituto José de Figueiredo, sobre as características técnicas da pintura de Silva Porto, mostraram que, no respeitante às pequenas figuras, se podem distinguir na sua pintura quatro tipos de grafia: (1) aplicação de pinceladas firmes, idênticas, no traço, à dos motivos circundantes mas diferindo delas no movimento e na cor; (2) aplicação de pinceladas firmes e bem definidas, colocadas de uma só vez em movimentos da mão quase sempre verticais ou horizontais; (3) aplicação de várias pinceladas sem direcção definida; e (4) aplicação, na parte superior da figura, de pinceladas com as características descritas em (2) e, na parte inferior, de pinceladas com as características



**Fig. 13** - Silva Porto, *Praia dos pescadores (Póvoa de Varzim)*. Porto, Câmara Municipal. Macrofotografia à luz rasante da figura central.

referidas em (3). Para os identificar, usaram-se os índices  $f_1$ ,  $f_2$ ,  $f_3$  e  $f_4$  respectivamente, encontrando-se ilustrados nas figs.11 a 14. Tais estudos permitiram verificar que, durante o estágio do pintor em França, entre 1873 e 1879, ele terá preferido a técnica do tipo  $f_1$  e que, durante os anos 80 e 90, terá preferido a do tipo  $f_3$ .

### EXAMES À RADIAÇÃO ULTRAVIOLETA

Como é sabido, fazendo incidir um feixe de radiação ultravioleta na superfície dum dado material, uma parte da radiação é absorvida dando origem, em algumas moléculas desse material, a transições electrónicas para estados excitados. As moléculas excitadas depressa se desexcitam, convertendo parcialmente o excesso de energia em energia vibracional e, por outro lado, transitando electronicamente para o estado fundamental, com emissão de radiação de maior comprimento de onda (menor energia) que o da radiação absorvida. A este processo dá-se habitualmente o nome de *fluorescência*, caso a transição se dê entre dois estados da mesma multiplicidade, em geral dois singuletos, ou *fosforescência*, caso ela se verifique entre dois estados de diferente multiplicidade, normalmente de tripleto para singuleto. O processo de fosforescência é muito mais lento do que o de fluorescência podendo durar alguns segundos ou mesmo mais. Deve notar-se, todavia, que muitas substâncias não são fluorescentes nem fosforescentes, o que significa que, para elas, as transições electrónicas de estados



**Fig. 14** - Silva Porto, *Uma marinha, Praia de Capri*. Porto, Museu Nacional Soares dos Reis. Macrofotografia à luz rasante de uma das figuras.

excitados para o estado fundamental se efectua sem emissão de radiação.

Os fenómenos de fluorescência e de fosforescência ocorrem sobretudo em compostos orgânicos, sendo raros nos inorgânicos. E, quando se verificam nestes últimos, tal comportamento está quase sempre associado a irregularidades na sua estrutura cristalina, nomeadamente lacunas e átomos de impurezas, que actuam como centros de luminescência. As radiações de fluorescência e de fosforescência poderão ser observadas à vista desarmada, se o seu comprimento de onda estiver dentro da gama visível do espectro da radiação electromagnética. Há casos, porém, como o dos pigmentos de cádmio, em que uma parte daquelas radiações deixam de ser visíveis em virtude de se situarem já na zona do infravermelho.

Embora alguns autores tenham anunciado a ocorrência de fenómenos de fluorescência num grande número de pigmentos, estudos cuidadosos realizados posteriormente por De La Rie mostraram que só muito poucos apresentam tal característica com intensidade apreciável. São eles: o branco de zinco, o amarelo, o laranja e o vermelho de cádmio, e a garança. A fluorescência do branco de zinco é amarela-esverdeada; a dos pigmentos de cádmio é em parte vermelha, sendo a outra parte invisível em virtude de, como se referiu já, ter um comprimento de onda na gama do infravermelho; a fluorescência da garança é vermelha, variando o seu comprimento de onda e a sua intensidade com a origem da planta de que é extraída.



**Fig. 15** - Mestre de Santa Aua, *Martírio de Santa Úrsula e das suas companheiras*. Lisboa, Museu Nacional de Arte Antiga. Fotografia à radiação ultravioleta de um pormenor, antes de a pintura ser tratada para remoção de vernizes.

Nas pinturas a óleo, a fluorescência provém geralmente do óleo que se encontra na camada cromática superficial, podendo também derivar da camada de verniz, em particular se ele tiver sido preparado com resinas naturais. A intensidade da fluorescência de ambos os materiais é função do grau do seu envelhecimento e, por outro lado, ela é muito influenciada pela natureza dos pigmentos, alguns dos quais produzem um efeito inibidor e outros, pelo contrário, um efeito estimulante. As observações à radiação ultravioleta devem, portanto, ser interpretadas com a máxima prudência.

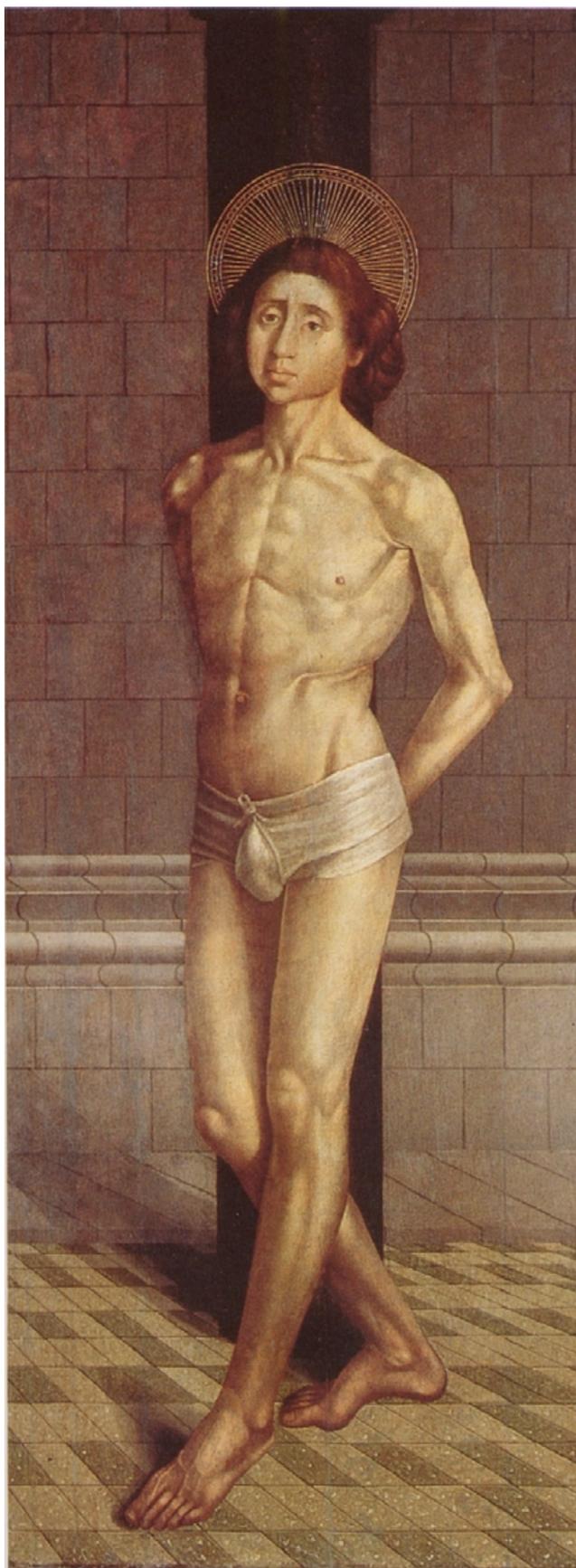
As películas fotográficas são, claro está, sensíveis à radiação de fluorescência, podendo ser usadas para documentar as observações. A *fotografia à radiação ultravioleta* é tirada adaptando, à objectiva, filtros apropriados para impedir a entrada desta radiação. Pode também fazer-se filtrando a radiação visível e deixando impressionar a película sobretudo com a radiação ultravioleta. Esta técnica permite obter informações importantes sobre o estado de conservação das obras e a existência ou não de repintes, visto os materiais novos serem normalmente menos fluorescentes do que os mais antigos. Assim, os repintes vêm revelados na fotografia como manchas de descontinuidade da cor. Na fig.15 apresenta-se um exemplo, respeitante a um pormenor da pintura *Martírio de Santa Úrsula e das suas companheiras*, antes do tratamento de remoção de vernizes a que foi submetida. Poderá apreciar-se melhor o efeito da fluorescência emitida pelo verniz, comparando essa fotografia com a da fig.16, que corresponde ao mesmo pormenor após o referido tratamento.



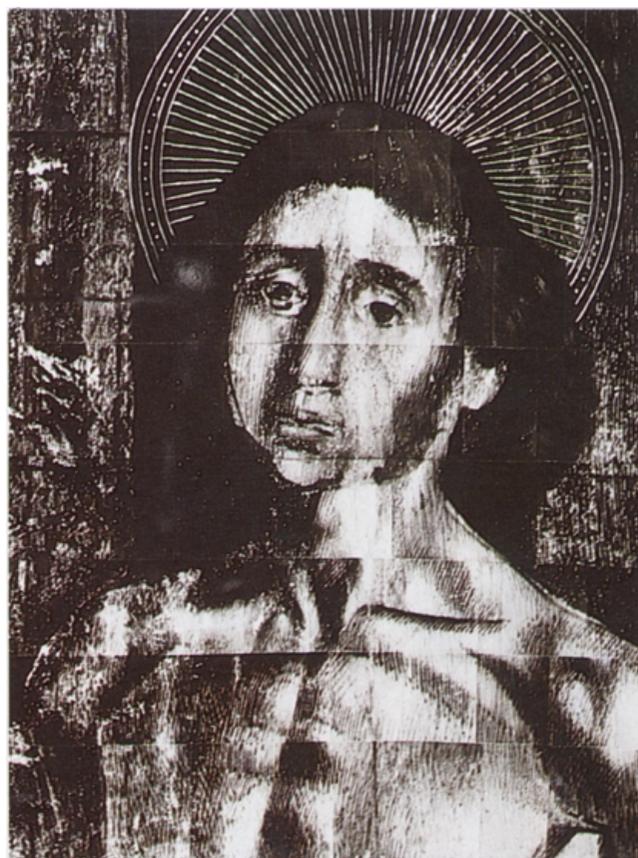
**Fig. 16** - Fotografia à radiação ultravioleta do mesmo pormenor representado na fig.15, após o tratamento de remoção de vernizes no Instituto José de Figueiredo.

## EXAMES À RADIAÇÃO INFRAVERMELHA

A *fotografia à radiação infravermelha* tem desempenhado também um papel importante na avaliação do estado de conservação das pinturas, particularmente para detectar repintes, sendo, ainda, um auxiliar valioso na leitura de assinaturas em exames de autenticidade. A sua principal aplicação tem sido, contudo, na revelação do desenho subjacente, o qual constitui a primeira fase da criação artística. O quadro é habitualmente iluminado com lâmpadas de filamento de tungsténio e de vidro transparente, o que obriga a colocar, na objectiva, um filtro para eliminar tanto quanto possível a radiação visível. Por outro lado, como as emulsões fotosensíveis normais, constituídas por um ou mais halogenetos de prata, não respondem, em regra, à radiação infravermelha, torna-se necessário empregar, nesta técnica, películas especiais que têm de ser armazenadas a baixas temperaturas (-18 a -25°C) e utilizadas 6 a 8 horas depois de retiradas do frigorífico. Deve notar-se, porém, que mesmo estas películas não são geralmente sensíveis a radiações de comprimento de onda superior a 0,9 µm, o que, como veremos adiante, limita a revelação do desenho subjacente em determinadas condições, sobretudo quando o desenho se encontra sob camadas de tinta azul ou verde. Acontece até que, em áreas pintadas com cores muito mais favoráveis deste ponto de vista, como o vermelho, o castanho e o branco, por vezes o desenho não chega a ser inteiramente revelado. Haverá, portanto, que ter cautela ao procurar-se tirar conclusões sobre o desenho subjacente com base apenas



**Fig. 17-** Nuno Gonçalves, *São Vicente atado à coluna*. Lisboa, Museu Nacional de Arte Antiga



**Fig. 18 -** Conjunto de reflectogramas do busto.



**Fig. 19 -** Fotografia à radiação infravermelha dum pomenor do corpo.

em fotografias à radiação infravermelha.

Embora esta técnica estivesse a ser usada por alguns restauradores e historiadores da arte desde os anos 40, só no fim dos anos 60 se avançaram estudos com o objectivo de explicar os efeitos observados por seu intermédio e de encontrar novos meios para revelar o desenho subjacente de forma mais completa. Esses estudos foram realizados por van Asperen de Boer, o qual considerou que a teoria de Kubelka-Munk, que tinha sido desenvolvida cerca de trinta anos atrás para descrever as propriedades ópticas de camadas de tinta e que era, em geral, aplicada na região visível do espectro, poderia igualmente ser usada para



**Fig. 21**- Conjunto de reflectogramas do braço e da mão.



**Fig. 22** - Fotografia à radiação infravermelha dum pormenor do corpo.

**Fig. 20** - Nuno Gonçalves, *São Vicente na cruz em aspa*. Lisboa, Museu Nacional de Arte Antiga

explicar o comportamento de tintas na região do infravermelho próximo. Tal teoria conduz à dedução de expressões para a reflectância de camadas de tinta sobre superfícies de vários materiais, bem como para a espessura da camada de tinta requerida para encobrir um dado material com um contraste especificado. Desse modo, utilizando representações da variação de tal espessura em função do comprimento de onda, para várias tintas, tornou-se possível fazer previsões quanto às possibilidades de melhor detectar o desenho subjacente. Van Asperen de Boer pôde, assim, prognosticar que deveriam resultar melhorias significativas para essa detecção se, nos exames, se usasse radiação infravermelha de comprimento de onda maior que  $0,9 \mu\text{m}$ , o que obrigava, dada a limitação das películas fotográficas, a que se tivesse de usar instrumentos capazes de produzir imagens através da radiação infravermelha reflectida com uma resolução que, tanto quanto possível, não fosse inferior à daquelas películas na região visível do espectro. Depois de várias tentativas, empregando uma câmara de infravermelho Barnes T-4, modificada, equipada com um detector de sulfureto de chumbo, aliás coroadas de êxito, e de diversas medições feitas com camadas de tinta preparadas com pigmentos idênticos aos utilizados nos séculos XV e XVI, cujos resultados mostraram que elas eram completamente transparentes à radiação na região espectral à volta de  $2,0 \mu\text{m}$ , van Asperen de Boer concluiu que seria preferível empregar uma câmara de televisão com um detector de sulfureto de chumbo, i.e., com um "vidicon" sensível a radiação daquele comprimento de onda. A experiência veio mostrar que esta câmara era, de facto, mais eficaz do que a primeira. Ela traduz os sinais produzidos pela radiação reflectida numa imagem visível no ecrã dum monitor monocromático associado ao sistema, a qual pode ser fotografada. Note-se, porém, que as fotografias assim obtidas não são de facto fotografias de infravermelho convencionais e, para evitar confusões, deu-se-lhes o nome de *reflectogramas*. À técnica chamou-se *reflectografia de infravermelho*. Note-se, além disso, que, devido à baixa resolução do "vidicon", a cada reflectograma corresponde apenas uma área relativamente pequena da pintura, o que exige, para se fazer um exame de toda a área da pintura, que se tire um número razoavelmente grande de reflectogramas. Depois, estes têm de ser reunidos convenientemente, de maneira a constituírem a imagem completa da pintura.

Pode dizer-se que a técnica da reflectografia de infravermelho hoje em dia utilizada pouco difere da desenvolvida, há 25 anos, por van Asperen de Boer. Os maiores progressos têm sido feitos no sentido de substituir os processos fotográficos de fixar os reflectogramas por processos de digitização das respectivas imagens, e de recorrer a programas de processamento de imagens para reunir os reflectogramas com auxílio dum computador.

Apesar da reflectografia de infravermelho dar acesso ao desenho subjacente mais completamente do que a fotografia à radiação infravermelha, ela apresenta ainda diversas limitações das quais se destaca a seguinte: só permite detectar desenhos que tenham sido feitos sobre um fundo branco, com uma substância constituída por carbono, e quando as camadas de tinta sobrepostas ao desenho não forem muito espessas nem contiverem, misturado com outros pigmentos, demasiado carbono. Assim, nas pinturas com preparações ou impressões coloridas, surgidas no séc.XVI, a detecção do desenho subjacente torna-se duvidosa. Quer dizer, a circunstância de não se detectar desenho subjacente nestes casos, como aliás em quaisquer outros, não permite afirmar categoricamente que não existe.

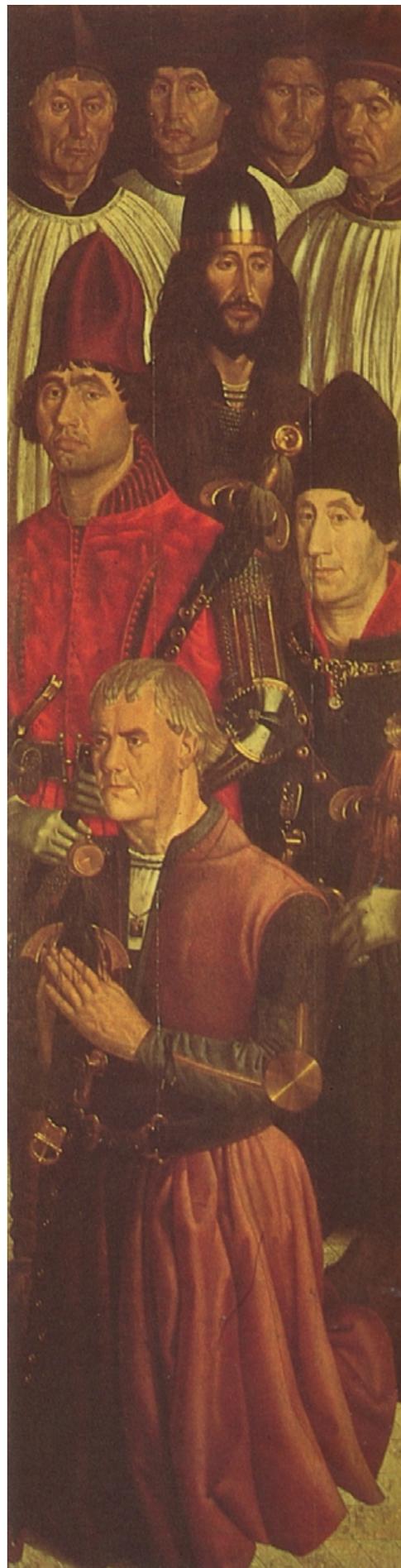
As informações obtidas quanto ao desenho subjacente têm contribuído muito significativamente para o desenvolvimento da história da arte. O pintor modificava com frequência o seu desenho preparatório e a análise dessas alterações tem ajudado os historiadores a caracterizar melhor o estilo próprio do artista e, por vezes, a descortinar influências exteriores que se exerceram sobre ele. Por outro lado, as referidas informações têm auxiliado a precisar a evolução da investigação formal em certas épocas, como aconteceu por exemplo no caso da pintura flamenga do séc.XV e princípios do séc.XVI. Têm fornecido, além disso, novos elementos críticos no estudo de problemas de atribuição.

Nas figs.18, 19, 21, e 22, ilustram-se alguns resultados de exames à radiação infravermelha obtidos no estudo dos painéis dos martírios de São Vicente *São Vicente atado à coluna* (fig.17) e *São Vicente na cruz em aspa* (fig.20), atribuídos a Nuno Gonçalves. Este estudo constituiu a primeira fase dum projecto de investigação sobre a pintura portuguesa do séc.XV, iniciado, no fim de 1992, no Instituto José de Figueiredo. As figs.19 e 22 representam fotografias à radiação infravermelha, enquanto as figs.18 e 21 representam conjuntos de reflectogramas. Como se pode ver, nestas figuras, as características do desenho subjacente, sejam técnicas ou estilísticas, parecem ser as mesmas nos dois painéis. Tudo leva a crer que ele tenha sido executado com um pincel, apresentando-se a sua realização muito pormenorizada, o que demonstra ter existido no pintor uma preocupação de

**Fig. 23** - Conjunto de reflectogramas do primeiro cavaleiro ajoelhado.



**Fig. 24** - Nuno Gonçalves, *Painel dos Cavaleiros*. Lisboa, Museu Nacional de Arte Antiga



definir, desde o início, todos os valores do modelado, nomeadamente as formas e os volumes das massas musculares. Verifica-se, além disso, que o artista modificou, várias vezes, o desenho preparatório em algumas partes do contorno, tanto na fase do desenho como na fase da pintura. Fez também rectificações aos traços fisionómicos, tornando-se claro, na fig.18, que o olho direito, o nariz e a boca do Santo teriam sido previstos abaixo dos lugares onde acabaram por ser colocados, o que dá a ideia de que a posição inicial do seu rosto seria mais frontal ou ligeiramente inclinada para o solo.

Mas a mais espectacular modificação introduzida numa pintura atribuída a Nuno Gonçalves terá sido, talvez, aquela que veio a revelar-se nos exames ao *Painel dos Cavaleiros* (fig.24), uma das seis tábuas dos célebres *Painéis de São Vicente de Fora*, em particular na zona correspondente ao primeiro cavaleiro ajoelhado. Com efeito, como se pode ver na fig.23, que representa o conjunto de reflectogramas tirados nessa zona, o referido cavaleiro foi primeiramente desenhado vestindo uma cota de armas, em seguida foi rodado para uma posição mais frontal, ainda na fase do desenho, e acabou por ser pintado nesta posição vestindo um saio arroxado. Refira-se que algumas destas modificações já tinham sido postas em evidência uns anos antes, através da fotografia de infravermelhos, embora não de forma tão notória, o que mostra bem a diferença de eficácia entre as duas técnicas.

## RADIOGRAFIA

A aplicação de raios X no exame de pinturas é quase tão antiga como a sua descoberta. Com efeito, Röntgen descobriu a radiação X em 1895 e, logo no ano imediato, König radiografava uma pintura para ver se lhe teriam introduzido alterações. Em 1897, a técnica da radiografia era novamente aplicada para examinar um quadro de Dürer. A sua entrada num museu ocorreu pouco depois, mas foi sobretudo a seguir à primeira grande guerra que passou a ser adoptada frequentemente em laboratórios de museus da Alemanha, França, Grã-Bretanha e Estados Unidos. No início dos anos 30, a técnica radiográfica já havia atingido um grau de desenvolvimento apreciável, na área da conservação e restauro, e, em 1938, a tese de doutoramento de Wolters, a que nos referimos na introdução, assim como uma outra obra importante da autoria de Burroughs, que desde 1925 se servia da radiografia no "Fogg Museum" da Universidade de Harvard, vieram contribuir muito para que ela ganhasse também reputação junto dos historiadores da arte. Assim se explica que, hoje em dia, seja uma das técnicas de exame mais utilizadas na investigação em história da arte.

A *radiografia* fundamenta-se nas diferenças de comportamento dos materiais ao serem atravessados pela radiação X. Como é sabido, quando um feixe paralelo de raios X de uma certa energia passa através de uma lâmina de um dado material, verifica-se que a intensidade do feixe emergente é menor do que a do feixe incidente. O grau de opacidade aos raios X depende da massa específica do

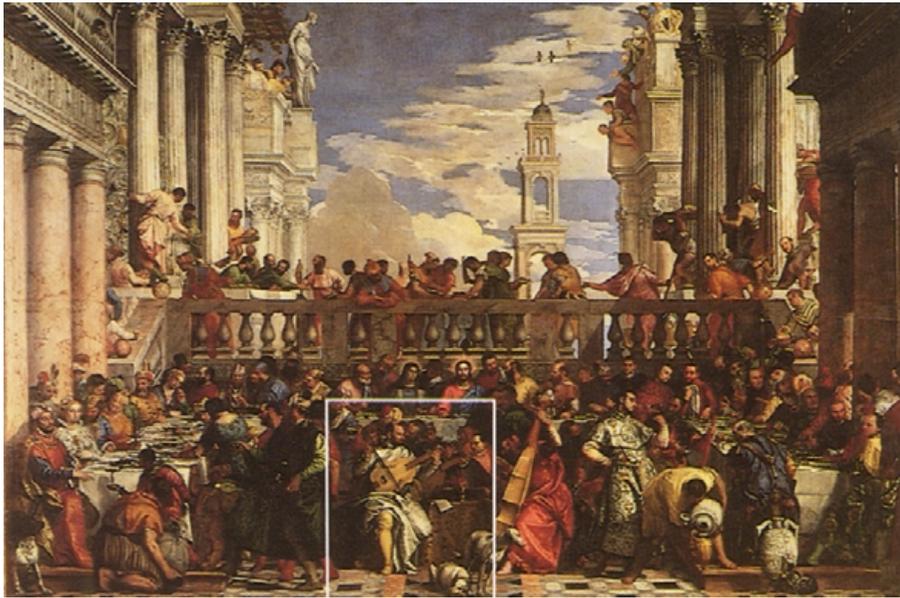
material atravessado e da sua natureza química, sendo tanto maior quanto maior for a sua massa específica e o número atómico dos elementos que o constituem. Na prática corrente da radiografia de pinturas, a fonte de raios X é habitualmente posta no chão e a pintura é colocada na horizontal, com o reverso virado para a fonte, a uma certa distância dela. Sobre a pintura, numa área parcelar ou na sua totalidade, coloca-se uma película fotográfica convenientemente protegida da luz e, em seguida, faz-se passar, durante um certo tempo, um feixe de raios X através do conjunto. Os raios X que atravessam a pintura vão impressionar a película e enegrecê-la, após revelação, mas os outros, que são absorvidos pelos materiais constituintes, deixam de contribuir para tal enegrecimento, criando-se, assim, uma imagem, definida por claros e escuros de diferentes tons, que traduz as diferenças existentes, do ponto de vista material, em toda a estrutura da pintura correspondente à área examinada. Na fig.26 b), apresenta-se a radiografia correspondente à parte central inferior da gigantesca 9,94m x 6,77m e célebre tela de Veronese *As bodas de Cana* (fig.25) que este artista pintou, em 1563, para o refatório do mosteiro beneditino de San Giorgio Maggiore em Veneza. Esta tela foi levada para Paris, em 1798, juntamente com mais dezassete quadros e duas estátuas, em cumprimento do estabelecido, no tratado de Milão, entre Napoleão Bonaparte e o chefe do exército italiano. Diga-se, a título de curiosidade, que um dos três elementos que fizeram parte da comissão que veio a Veneza para seleccionar as referidas obras foi o químico Berthollet. Repare-se que a radiografia revela várias modificações feitas pelo pintor no decurso daquela obra, as mais importantes das quais se relacionam com a figura do violetista. Numa primeira fase, ele foi pintado debruçado sobre a partitura colocada na mesa a seu lado, com o braço direito estendido, apoiado na viola, e a perna direita sobre a esquerda. Numa fase posterior, foi repintado na posição que se mostra na fig.26 a), a tocar esse instrumento.

Note-se que todos os materiais ocultos na pintura, desde que absorvam a radiação X, são revelados na radiografia. É o caso dos pregos que tenham sido colocados para reforçar o suporte, das juntas usadas para ligar as tábuas empregadas na sua construção, das massas provenientes de restauros anteriormente efectuados, etc. Note-se, além disso, que, devido ao facto de o branco de chumbo ter sido um pigmento muito comum, quer para pintar os brancos, quer para misturar com outros pigmentos, a fim de clarificar as suas cores, e, por outro lado, à circunstância de o chumbo ser um elemento de elevado número atómico ( $Z=82$ ) e, conseqüentemente, grande absorvedor de raios X, o negativo da radiografia traduz mais de perto as tonalidades do claro-escuro da pintura do que o respectivo positivo. Note-se, por fim, que a prática radiográfica descrita atrás, de maneira esquemática, não é apropriada em certos casos, particularmente quando se trata de painéis parquetados, i.e., providos de uma armação de madeira dificilmente removível; de quadros pintados em ambas as faces, como acontece nos volantes de alguns retábulos; de pinturas sobre suportes metálicos; etc. Para estes casos, desenvolveram-se técnicas

específicas que não trataremos aqui, devido a limitações de espaço.

A radiografia é uma técnica de exame muito importante em trabalhos de conservação e restauro, fornecendo um grande número de informações sobre muitos dos danos existentes e das alterações introduzidas nas pinturas, como por exemplo, os danos produzidos pelos xilófagos, os elementos adicionados para consolidar o suporte, os remendos postos, as modificações feitas nas camadas picturais, as lacunas criadas - preenchidas ou não -, as áreas de repinte, etc.

É também, como se disse anteriormente, uma das técnicas de exame mais importantes no domínio da investigação em história da arte, na medida em que pode esclarecer o historiador sobre um conjunto apreciável de pormenores de grande interesse, nomeadamente os seguintes: (1) alguns pormenores sobre o suporte, os quais possibilitam, no caso de suportes de madeira, a caracterização dos elementos que



**Fig. 25** - Paolo Veronese, *As bodas de Cana*. Paris, Museu do Louvre.

o compõem - tipo, qualidade e número de elementos-, o sistema de juntas e, no caso de suportes de tela, o tipo de textura da tela assim como, por vezes, a revelação de sinais de a pintura ter sido feita sobre um suporte anterior; (2) as características das pinceladas e do modelado que permitem, por um lado, definir a "maneira" de cada pintor e, por outro, traçar a evolução ao longo do tempo

da utilização do branco de chumbo, como já foi feito para a pintura flamenga, levando, neste caso, a que se tornasse possível, até certo ponto, identificar a mão do artista, bem como a oficina, o período e o lugar onde as obras foram executadas; (3) os diferentes motivos da composição que se encontram sobrepostos, os quais ajudam a compreender o processo criativo; (4) alguns sinais indiciadores da prática de técnicas especiais, como seja a de fazer incisões na preparação para definir elementos da composição, designadamente contornos de figuras, pregas de



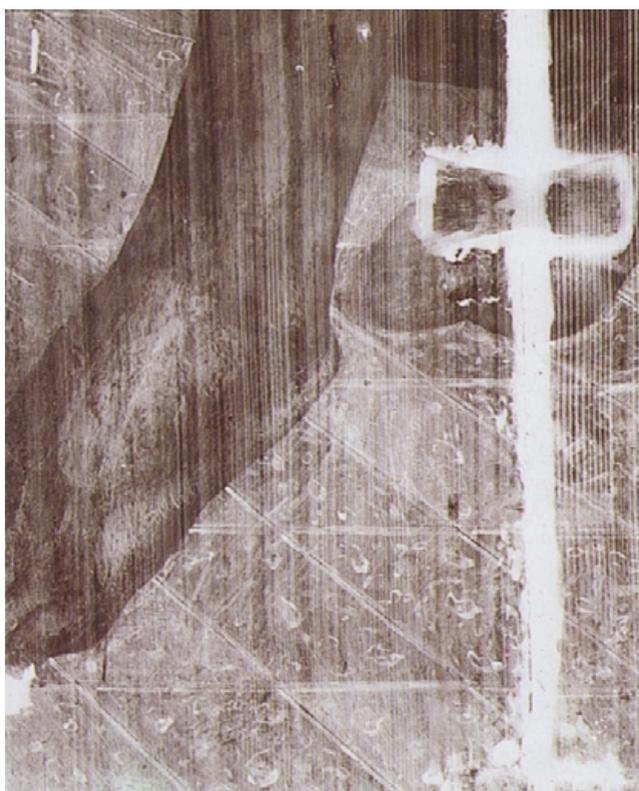
**Fig. 26 a)** - Paolo Veronese, *As bodas de Cana*, pormenor da parte central inferior.



**Fig. 26 b)** - Radiografia do pormenor representado na fig. 26 a).



**Fig. 27** - Nuno Gonçalves, *São Vicente na cruz em aspa*. Radiografia duma zona da cruz.



**Fig. 28** - Nuno Gonçalves, *São Vicente atado à coluna*. Radiografia duma área do chão.

panejamentos, desenhos de chãos ou linhas básicas da decoração arquitectónica. Estes sinais resultam do facto de que a tinta se deposita nos sulcos deixados pelas incisões, contribuindo para aumentar aí a opacidade aos raios X e, consequentemente, dando lugar ao aparecimento de traços brancos na radiografia. A fig.27 mostra o resultado do exame radiográfico numa área da pintura *São Vicente na cruz em aspa* (fig.20), a que nos referimos atrás, o qual põe em evidência uma incisão daquele tipo no contorno da cruz próximo da cabeça do Santo. Há que notar, todavia, que, tanto nessa pintura como no *São Vicente atado à coluna* (fig.17), se encontraram também incisões que não apresentam cobertura de tinta - os traços na radiografia são negros -, o que leva a crer que estas últimas possam ter sido feitas não sobre a preparação mas já numa fase adiandada da pintura. Um exemplo deste segundo tipo de incisões encontra-se ilustrado na fig.28, que representa a radiografia duma área do chão da pintura *São Vicente atado à coluna*.

### AUTORADIOGRAFIA

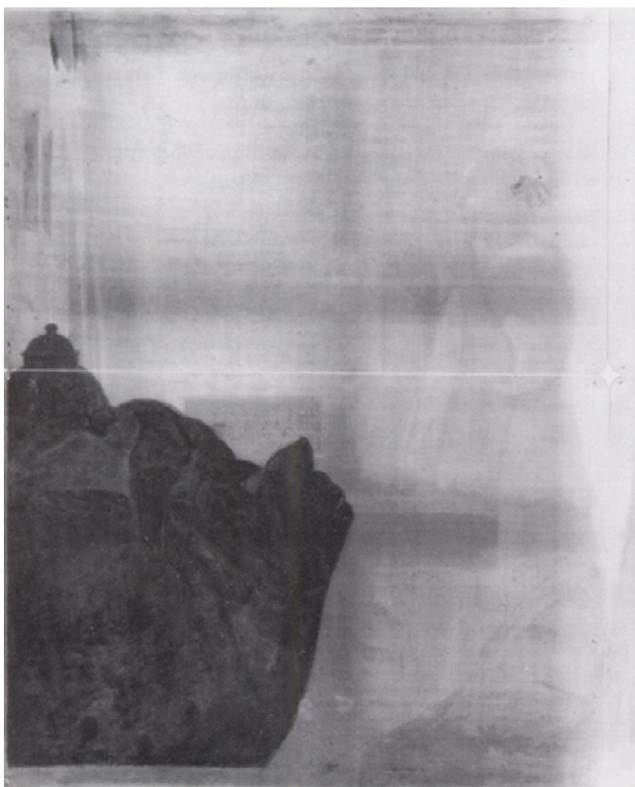
Conhecem-se dois tipos de exames de pinturas por intermédio de neutrões: (1) os exames que têm apenas por objectivo fazer a caracterização química dos pigmentos em certos pontos da camada pictórica, sobretudo no que respeita às impurezas que contêm; e (2) os exames que visam principalmente obter informações sobre a distribuição dos pigmentos por toda a área da pintura e, por vezes, sobre o desenho subjacente. Os primeiros entram no grupo dos chamados exames pontuais, que exigem em geral a recolha de amostras, e não diferem, quanto ao objectivo, de muitos exames efectuados usando outros métodos instrumentais de análise de que falaremos na alínea imediata. Os segundos são exames em superfície que, como iremos ver a seguir, complementam as informações que se obtêm nos exames do mesmo tipo tratados anteriormente.

Qualquer dos exames referidos é realizado recorrendo a métodos que se fundamentam na ocorrência de reacções nucleares de absorção de neutrões quando se faz incidir um feixe destas partículas num dado material. Tais reacções dão origem a novas espécies atómicas, normalmente radioactivas, i.e., a átomos cujos núcleos acabam por se transformar espontaneamente noutras espécies emitindo partículas elementares, entre as quais electrões. Acontece, por outro lado, que os produtos resultantes das transformações espontâneas dos átomos radioactivos são obtidos, muitas vezes, em estados nucleares excitados, que se desexcitam muito depressa, quase sempre com emissão de raios  $\gamma$  cuja energia é característica de cada núcleo. Característico, também, é o período  $- t_{1/2}$  - das espécies radioactivas, ou seja, o tempo requerido para um número grande de átomos da espécie considerada se reduzir a metade. Para algumas espécies, ele é inferior a 1 segundo; para outras, é superior a muitos milhares de anos.

O método utilizado para fazer os exames em superfície, o qual foi desenvolvido, nos anos 60, por Sayre e Lechtman no "Brookhaven National Laboratory" e, mais tarde, por



**Fig. 29** - Johannes Vermeer, *A rapariga com o colar de pérolas*. Berlim, Gemäldegalerie



**Fig. 30** - Autoradiografia 28 até 48 h depois da irradiação. C. O. Ficher *et alli*, 1986

Fischer e Leuther no "Hahn-Meitner-Institut", envolve primeiramente a irradiação da pintura com neutrões térmicos num reactor nuclear durante algum tempo e, em seguida, a realização de uma sucessão de *autoradiografias* à pintura em diferentes momentos, fixados de acordo com o período das espécies radioactivas produzidas durante tal irradiação. As autoradiografias são feitas colocando, sobre a pintura irradiada, uma película fotográfica convenientemente protegida da luz, durante um certo tempo, e revelando depois a película de maneira idêntica à praticada nas radiografias convencionais. As radiações emitidas pelas espécies radioactivas, sobretudo os electrões, vão impressionar a película e enegrecê-la, após revelação, criando assim uma imagem representativa da distribuição de tais espécies na pintura. Como elas têm diferentes períodos, a sucessão de autoradiografias ao longo do tempo permite obter várias imagens correspondendo a diferentes distribuições de diversos pigmentos, seja na camada pictórica seja na subcamada, as quais podem fornecer informações preciosas sobre o tipo de pincelada do pintor, as modificações conceptuais por ele introduzidas e, por vezes, o desenho preparatório, mesmo quando feito sobre um fundo escuro. É óbvio que o tempo de irradiação, para um dado fluxo de neutrões térmicos, é fixado de modo a não se induzir nas pinturas uma radioactividade excessiva, que pudesse ser nociva para elas. Em regra, nas condições adoptadas, ao fim de cerca de três meses após a irradiação, todas as espécies radioactivas geradas deixaram praticamente de existir. Este método foi largamente utilizado no "Projecto de Investigação



**Fig. 31** - Autoradiografia 7 até 69 d depois da irradiação. C. O. Ficher *et alli*, 1986

sobre Rembrandt", a que nos referimos na introdução, tanto para pinturas conservadas no "Metropolitan Museum of Art" de Nova Iorque como para pinturas da "Gemäldegalerie" de Berlim.

Importa notar que, devido às propriedades dos núcleos dos isótopos do chumbo, do ferro e dos elementos básicos dos materiais orgânicos não serem favoráveis à sua detecção mediante reacções com neutrões térmicos - baixas probabilidades de absorção de neutrões e/ou baixos períodos -, o branco de chumbo, os ocres, as úmbrias e os pigmentos orgânicos não induzem nas pinturas qualquer radioactividade significativa e, por isso, não podem ser revelados nas autoradiografias.

As figs.30 e 31 ilustram duas autoradiografias da pintura *A rapariga com o colar de pérolas* (fig.29) de Vermeer, conservada na "Gemäldegalerie", a primeira tirada 28 horas depois da irradiação com um tempo de exposição de 20 horas, e a segunda tirada 7 dias depois da irradiação com um tempo de exposição de 62 dias. No primeiro caso, a radioactividade dominante na pintura, durante o intervalo de tempo correspondente à primeira exposição, era a do  $^{64}\text{Cu}$  ( $t_{1/2}=12,8$  h), produzido a partir do cobre existente no pigmento azul - a azurite  $2\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$  - utilizado para pintar o pano situado na parte esquerda do quadro, e daí a autoradiografia aparecer muito escura nessa área. No segundo caso, o  $^{64}\text{Cu}$  já tinha decaído completamente e, por isso, a referida área aparece clara. Como, porém, um dos pigmentos utilizados para pintar o vaso que se encontra sobre a mesa onde está o pano contém arsénio e este dá origem a  $^{76}\text{As}$  ( $t_{1/2} = 1,1$  d) sob a acção dos neutrões, a radioactividade do  $^{76}\text{As}$  ainda existente na fase inicial do período correspondente à segunda exposição levou a que se obtivesse a sua imagem. As restantes áreas escurecidas da autoradiografia, que definem nitidamente diversos pormenores característicos da pintura de Vermeer, como sejam o quadro pendurado na parede e os ladrilhos do chão, resultaram da acção dos electrões emitidos pelo  $^{32}\text{P}$  ( $t_{1/2}=14,3$  d) produzido a partir do fósforo existente no negro de osso de que o pintor se serviu, quer para fazer os seus esboços, quer numa fase mais avançada da pintura. Note-se, no entanto, que a interpretação completa das autoradiografias exige, por vezes, que se faça a análise dos pigmentos na camada pictórica, de que trataremos na alínea imediata.

## EXAMES PONTUAIS

Apesar de alguns métodos de exame em superfície permitirem obter, como vimos, diversas informações importantes sobre a composição e a estrutura das pinturas, o acesso a um conhecimento mais vasto e preciso da camada pictórica só pode alcançar-se através do uso de métodos de análise química que, salvo raras excepções, exigem a *colheita de amostras* em vários pontos dessas obras. As amostras mais convenientes são aquelas que são cortadas transversalmente à superfície do quadro de maneira a poder-se observar toda a sequência de camadas. Para fazer essa

colheita, Laurie, um dos precursores desta via de análise, começou por usar uma agulha hipodérmica com a ponta talhada em bisel, que alguns ainda hoje utilizam. Outros, todavia, preferem recorrer a escalpelos que, em geral, são humedecidos com saliva a fim de facilitar a aderência da amostra a esses instrumentos. O uso da saliva parece-nos, contudo, pouco recomendável, por se prestar à contaminação da amostra. Ela é, em seguida, montada num suporte, que primitivamente era de parafina ou de cera e, hoje em dia, é de metacrilato de metilo ou de poliéster, de endurecimento a frio, resinas estas que, como se sabe, são empregadas muito frequentemente na preparação de suportes de amostras de diversos materiais para observação ao microscópio. Por fim, a amostra é polida. Pequenos fragmentos que se soltem durante a operação de amostragem são também aproveitados, sendo eles os que normalmente se utilizam para efectuar muitos dos testes microquímicos.

É óbvio que a colheita de amostras só deve ser feita depois de vários exames em superfície terem sido realizados e de os seus resultados terem sido judiciosamente comparados uns com os outros de modo a obter um conhecimento tão grande quanto possível da camada pictórica. Além disso, uma vez que se trata de obras de arte que importa preservar, ela deve ser limitada a áreas muito pequenas, as quais, em regra, são inferiores a  $0,5$  mm<sup>2</sup>. Nestas condições, há que reconhecer que, por maiores que sejam os cuidados, o risco de se falhar quanto à representatividade de tais amostras é apreciável.

**Estratigrafia das camadas cromáticas.** Os microscópios usados correntemente para examinar as amostras da camada pictórica são *microscópios ópticos* de baixo poder de ampliação ( $100\times$  a  $500\times$ ), equipados apenas para observações em luz reflectida e com a possibilidade de se utilizar luz polarizada. Os exames nestes microscópios permitem obter um considerável número de informações, nomeadamente sobre o seguinte: a estratigrafia das camadas cromáticas, a sua espessura e função; a estrutura da preparação e a espessura das camadas que a compõem; nalguns casos, as modificações feitas pelo artista em determinadas áreas da pintura; certos pormenores da técnica do pintor; a natureza dos repintes presentes nalguns pontos; por vezes, o tamanho das partículas dos pigmentos utilizados em cada camada, o qual, em conjugação com a cor, poderá, desde logo, levar à sua identificação, como acontece nos casos do ultramarino natural e da azurite. Note-se, todavia, que só o conhecimento da cor, mesmo quando não é possível medir o tamanho das partículas por serem demasiado finas, já constitui uma informação importante para guiar os testes microquímicos posteriores de identificação. Deve notar-se, além disso, que alguns investigadores têm recorrido também a microscópios ópticos equipados para exames em luz transmitida, os quais se mostram mais vantajosos para diferenciar veladuras e vernizes. É claro que, para fazer estes exames, se torna necessário preparar lâminas delgadas a partir das amostras.

A título de ilustração mostra-se, na fig.33, o resultado

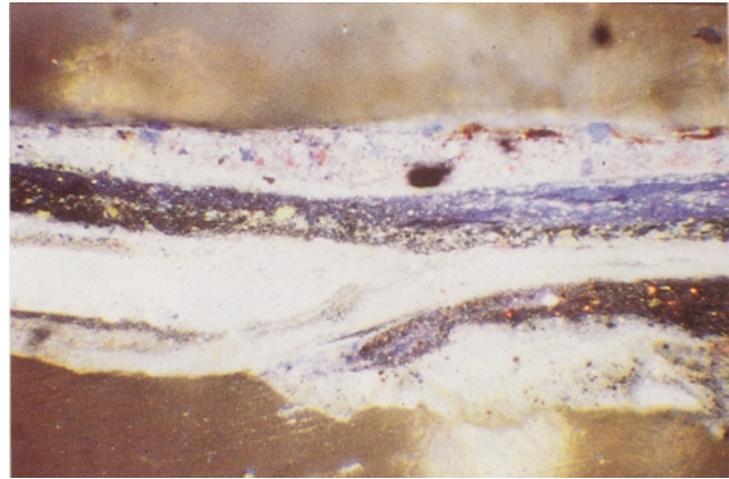


**Fig. 32** - Silva Porto, *Paisagem tirada da Charneca de Belas ao pôr-do-sol*. Lisboa, Museu Nacional de Arte Contemporânea

duma observação, feita em luz reflectida, a um corte estratigráfico numa amostra de azul da saia de uma das duas mulheres que figuram na pintura *Paisagem tirada da Charneca de Belas ao pôr-do-sol* (fig.32), de Silva Porto, pintura esta que mereceu de Ramalho Ortigão uma crítica entusiástica. Tal resultado revela uma estratigrafia complexa, denunciando um tratamento muito cuidadoso na sua elaboração. O pintor começou por aplicar sobre o preparo três camadas de cor cinzenta com diferentes gradações. Em seguida, colocou outra esbranquiçada, obtida através da mistura de branco de chumbo, azul de cobalto e vermelho ocre. Sobre esta, aplicou depois uma nova camada cinzenta clara, onde há azul de cobalto, branco de chumbo, carvão animal e vermelhão. Lançou a seguir mais uma camada cinzenta, agora escura, composta por amarelo de crómio, azul de cobalto, carvão animal e vermelhão. Só então passou para os azuis, estendendo primeiramente uma demão de uma mistura de azul de cobalto, carvão animal e vermelhão, e depois outra mais clara de uma mistura de azul de cobalto, azul da Prússia, branco de chumbo, vermelhão e vermelho ocre.

Note-se, por fim, que há pigmentos que se apresentam muitas vezes com uma granulometria inferior a 1  $\mu\text{m}$  como, por exemplo, o indigo, o branco de zinco, o azul da Prússia, o negro-carvão e algumas espécies de vermelhão, e que, por isso, não se consegue distingui-los com auxílio do microscópio óptico. Assim, torna-se conveniente complementar as informações obtidas deste modo com as obtidas recorrendo também a um *microscópio electrónico de varrimento*, com muito maior resolução, o qual não só permite observá-los com razoável nitidez como ainda possibilita a realização de análises qualitativas e/ou semiquantitativas dos materiais presentes na amostra por espectroscopia de raios X, dado que geralmente se encontra equipado com um detector de silício.

**Análise de pigmentos.** Apesar do enorme desenvolvimento que se tem verificado durante as últimas

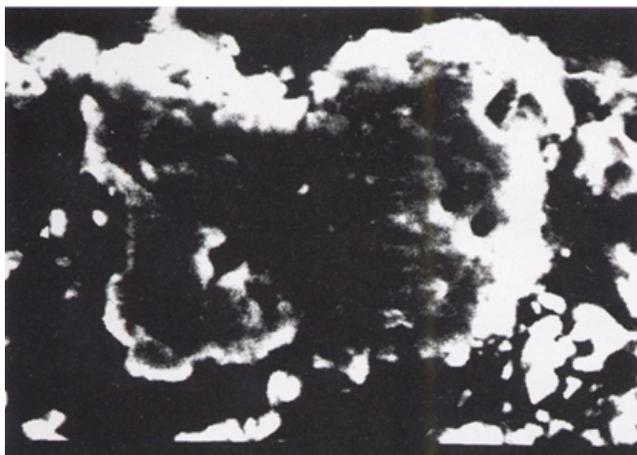


**Fig. 33** - Corte estratigráfico (110 $\times$ ) no azul da saia de uma das mulheres que figuram na pintura ilustrada na fig. 32

décadas na área da química analítica instrumental, os *métodos microquímicos* ainda hoje continuam a desempenhar um papel importante na análise de pigmentos, talvez por serem simples de executar e baratos. Estes métodos baseiam-se em dois tipos de reacções químicas: (1) aquelas que dão origem a precipitados cristalinos, específicos de certos pigmentos e facilmente identificáveis quando observados ao microscópio; e (2) as que conduzem à produção de compostos coloridos característicos, os quais constituem a base dos célebres testes de gota de Feigl.

Nalguns casos, em particular quando os pigmentos são solúveis em ácidos moderadamente diluídos, os testes podem ser realizados sobre a superfície polida das amostras preparadas para observação ao microscópio, o que tem a vantagem de reduzir o consumo de amostra visto as reacções se darem apenas numa pequena superfície ficando o resto da amostra protegido dos reagentes pela resina do suporte onde está implantada. Quase sempre, porém, os testes são realizados em lâminas ou em capilares, sendo necessário recorrer a uma nova amostra sempre que se deseje testar um novo catião. Este é, aliás, o principal defeito dos métodos microquímicos: os elementos cuja presença não for testada não poderão ser identificados. Limitam-se, assim, a descortinar o previsível. Daí que seja vantajoso complementá-los com métodos instrumentais de análise que dêem acesso a informações sobre o maior número possível de elementos, simultaneamente, como a *espectroscopia de raios X*, praticável na maior parte dos microscópios electrónicos de varrimento a que nos referimos atrás, a *espectrometria de fluorescência de raios X* com feixes colimados, ou a *técnica de PIXE* que, apesar de exigir investimentos avultados, já foi introduzida num laboratório de museu - o do Louvre. Note-se que a *diffractometria de raios X* também pode dar aqui uma ajuda considerável.

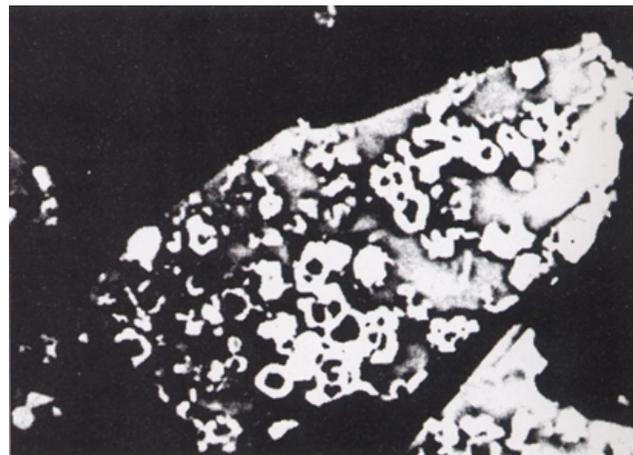
Um exemplo interessante, ilustrativo das potencialidades da microanálise por espectroscopia de raios X no microscópio electrónico de varrimento, é o que diz respeito ao estudo cronológico, efectuado no "Laboratoire de Recherche des



**Fig. 34** - Imagem de um grão da variedade I do pigmento amarelo de chumbo e de estanho, produzida com electrões retrodifundidos. E. Martin e A. R. Duval, 1990

Musées de France", sobre a utilização das duas variedades de amarelo de chumbo e de estanho, identificadas por Kühn, em 1968, mediante a difractometria de raios X: a variedade I, correspondente à fórmula  $Pb_2SnO_4$ , e a variedade II, de composição mal definida, apontada por alguns como próxima de  $PbSnO_3$ . Foi possível verificar, fazendo uso de amostras das duas variedades deste pigmento devidamente caracterizadas por difractometria de raios X, que a variedade I se apresentava sempre com uma composição homogênea (fig.34) onde se reconhecia apenas a existência de chumbo e de estanho, e que a variedade II se revelava com uma composição heterogênea (fig.35) na qual se detectava também silício. Verificou-se, em seguida (fig.36), examinando cerca de uma centena de amostras das duas variedades do mesmo pigmento, recolhidas de 78 pinturas italianas dos séculos XIV e XV, seriadas previamente por historiadores da arte com base numa análise estilística, que a variedade II se utilizou durante o séc.XIV e princípios do XV, mas que a partir dos anos 1440 se passou a usar a variedade I. Verificou-se, por fim, fazendo a microanálise quantitativa daquelas duas variedades e observando como se distribuíam os elementos que entram na sua composição pelas diferentes fases encontradas, que, no caso da variedade II, a matriz dos grãos é constituída essencialmente por chumbo e silício e que as inclusões são formadas por chumbo e estanho. Assim, e tomando em conta outros resultados obtidos por microscopia electrónica de transmissão, foi possível concluir que a variedade II é um produto heterogêneo constituído por uma matriz vidrosa contendo inclusões cristalizadas de "PbSnO<sub>3</sub>". É provável, portanto, que, durante os primeiros tempos de utilização, o amarelo de chumbo e de estanho tenha sido fabricado por mestres vidreiros.

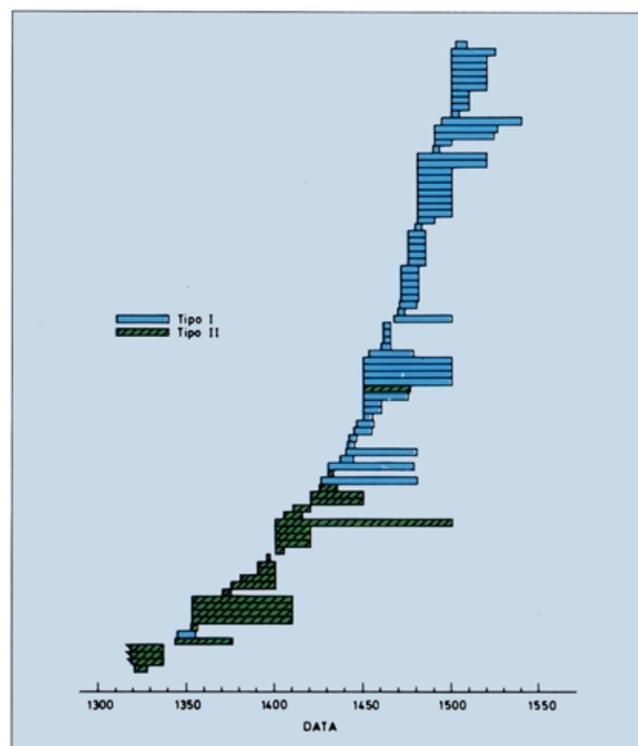
Importa notar, além disso, que a análise de pigmentos não se tem limitado à sua identificação. Outras questões têm exigido a sua intervenção, como seja o problema da determinação da sua proveniência. Neste caso, os métodos mais indicados são os que permitem determinar as impurezas que estão presentes nos pigmentos, em particular aquelas que existam em concentrações inferiores a 0,1%,



**Fig. 35** - Imagem de um grão da variedade II do pigmento amarelo de chumbo e de estanho, produzida com electrões retrodifundidos. E. Martin e A. R. Duval, 1990

designadamente a *espectroscopia de absorção atômica*, a *análise por activação com neutrões*, etc., ou os que possibilitam a determinação da composição isotópica do chumbo, como a *espectrometria de massa*.

Foi possível, por exemplo, aplicando o método de análise por activação com neutrões no estudo da variação da composição química do branco de chumbo ao longo do tempo, em pinturas flamengas e holandesas datando de 1500 a 1960 assim como em tintas de fabricantes conhecidos, verificar a existência duma cronologia definida no que se refere à ocorrência de certas impurezas, a qual está muito provavelmente relacionada com a tecnologia de produção



**Fig. 36** - Esquema ilustrativo da identificação das variedades de amarelo de chumbo e de estanho em 78 pinturas italianas dos séculos XIV e XV. Adaptado de E. Martin e A. R. Duval, (1990).

do chumbo. Cremos, no entanto, que, para a determinação da proveniência do branco de chumbo, o método de espectrometria de massa para medir as razões isotópicas  $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ ,  $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$  e  $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ , possa ser mais eficaz.

**Análise de aglutinantes.** Embora desde o princípio deste século vários químicos tivessem procurado desenvolver métodos convenientes de análise de aglutinantes, o esforço dispendido nesta área esteve muito longe de ter atingido o grau do que foi exercido na área da análise de pigmentos, devido porventura às enormes dificuldades encontradas, relacionadas, por um lado, com a grande diversidade de substâncias empregadas - óleos, gorduras, proteínas, polisacarídeos, resinas naturais e ceras, algumas das quais são misturas assaz complexas de vários produtos - e, por outro lado, com o facto de muitas delas serem susceptíveis de se alterarem através de reacções de oxidação. Chegou-se, assim, até aos anos 50 com limitações muito grandes a este respeito, a tal ponto que Joyce Plesters, química da "National Gallery", no seu célebre artigo de 1956 sobre a análise química de materiais pictóricos, não hesitou em afirmar que o adjectivo "analítico" dificilmente se poderia aplicar aos testes simples e grosseiros de que se dispunha nessa altura, os quais, na melhor das hipóteses, apenas possibilitavam um esquema geral de classificação dos aglutinantes em colas, têmperas, óleos ou misturas de óleos e resinas. Posteriormente, porém, a situação melhorou um pouco, resultando daí um ressurgimento do interesse pela aplicação de testes de mancha, sobretudo na caracterização de óleos e proteínas, os quais eram por vezes efectuados na superfície polida das amostras preparadas para observação ao microscópio e outras vezes em camadas com cerca de 40-80  $\mu\text{m}$  de espessura, cortadas com auxílio dum micrótopo. Deve notar-se, no entanto, que há que ter muito cuidado na interpretação dos resultados obtidos por esta via, sendo recomendável que tais testes se confirmem

por meio doutras técnicas analíticas mais eficazes.

A área da análise de aglutinantes foi, pois, aquela que veio beneficiar mais significativamente dos progressos verificados durante as últimas décadas no domínio da química analítica instrumental. Os métodos mais utilizados, neste caso, são a *espectrofotometria de absorção de infravermelho* com transformada de Fourier, a *espectrometria de massa*, diversos *métodos cromatográficos*, nomeadamente a cromatografia de camada fina, a cromatografia gasosa, a cromatografia líquida de alta pressão e associações da cromatografia gasosa com outros métodos analíticos, tais como a cromatografia gasosa de pirólise e a cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massa. Tornou-se deste modo possível, finalmente, estudar com pormenor as técnicas utilizadas pelos grandes mestres da pintura, estudo esse que atingiu já, nalguns laboratórios, um nível e desenvolvimento consideráveis.

A título de exemplo, apontaremos, a seguir, alguns progressos verificados no estudo da técnica de Carlo Crivelli, na "National Gallery" de Londres. Os resultados dos exames efectuados em várias amostras colhidas de alguns quadros deste pintor, conservados naquele museu, mostraram que ele dominava perfeitamente não só a técnica da têmpera mas também a técnica do óleo. Com efeito, verificou-se que o aglutinante usado nas tintas de que o artista se serviu para pintar o vestido vermelho e o manto azul da Virgem, assim como o livro verde que está na mão de São Jerónimo, no painel principal do retábulo da *Madonna della Rondine*



**Fig. 37** - Carlo Crivelli, *Madonna della Rondine*. Londres, National Gallery

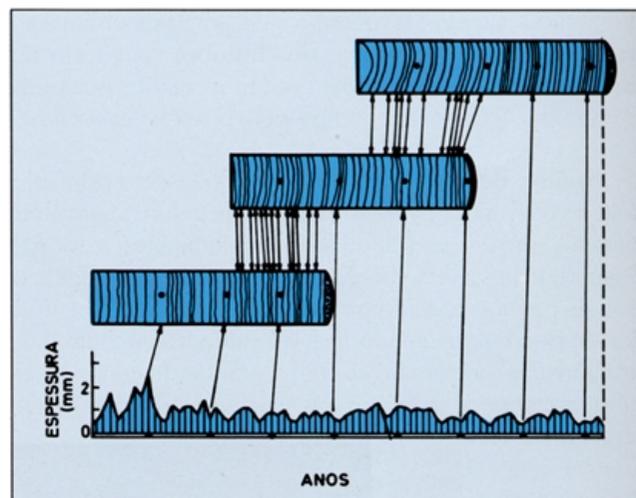
*della Rondine* (fig.37), seria de ovo com algum óleo de noz, e que o utilizado nas tintas empregadas para fazer quer a veladura castanha que aplicou no vaso de flores, quer o branco do mármore, quer ainda o castanho deste mesmo material representado no trono, seria apenas de ovo. Por outro lado, o aglutinante usado na tinta verde empregada para marmorear a moldura da predela parece ter sido uma mistura de ovo com cera.

## DATAÇÃO

Se é certo que o exame conjugado do estilo e da técnica de execução de cada pintor, tanto no que se refere ao desenho subjacente como no que respeita à camada cromática, pode contribuir significativamente para traçar a sua evolução artística no decurso do tempo, tal não permite, todavia, datar com suficiente rigor uma obra original e muito menos uma cópia. Para isso, torna-se necessário recorrer a métodos de datação apropriados, em particular ao método dendrocronológico, que, como veremos adiante, só é aplicável a pinturas sobre madeira.

O método do  $^{14}\text{C}$  [ver *Arqueometria*, Colóquio/Ciências, N.º 7], embora também se possa aplicar, exige a recolha duma amostra e não é tão preciso como aquele, em virtude de, por um lado, o fenómeno da desintegração radioactiva ser aleatório e, por outro, o teor do  $^{14}\text{C}$  na biosfera terrestre variar com o tempo, o que obriga a calibrar as datas convencionais de radiocarbono e leva, conseqüentemente, a aumentar quase sempre o erro associado à determinação das referidas datas. Acresce ainda que, devido à forma da curva de calibração, se torna praticamente impossível datar por este método materiais carbonados posteriores ao séc.XVIII.

O método *dendrocronológico*, oriundo das ciências biológicas e introduzido na área da história da arte por Bauch em 1968, baseia-se no facto de as árvores, pelo menos as que existem em regiões de clima temperado, crescerem duma maneira descontínua - mais rapidamente na primavera e no verão - o que origina a produção de anéis com o ritmo de um por ano, facilmente observáveis num corte feito transversalmente ao tronco. São os chamados *anéis anuais*. A largura de cada anel varia de acordo com as condições em que se deu o seu crescimento, como sejam a temperatura e a pluviosidade, podendo ser medida com rigor não só em cortes transversais como ainda em cortes radiais. Assim, todas as árvores da mesma espécie e idade existentes na mesma região, como vivem sob a influência das mesmas condições ambientais, apresentam uma sequência de anéis com o mesmo padrão. Por conseguinte, correlacionando este padrão com o padrão da sequência dos anéis de árvores mais velhas que ainda vivessem na altura do nascimento das outras, e repetindo este processo com árvores sucessivamente mais velhas (fig.38), torna-se possível estabelecer, para cada espécie e região, *séries dendrocronológicas* e as respectivas *curvas de anéis anuais*, i.e., curvas da variação da largura destes anéis com o tempo, abrangendo intervalos de tempo muitíssimo superiores ao da vida média da espécie considerada. Algumas destas curvas são já conhecidas para várias regiões da Europa Central e para diferentes épocas, em particular as relativas ao carvalho, à faia e à tília, o que já permitiu datar um número muito apreciável de pinturas flamengas, holandesas e alemães dos séculos XV, XVI e XVII. A datação faz-se determinando onde é que se ajusta o padrão característico da sequência dos anéis das tábuas da pintura que se pretende datar na curva de anéis anuais estabelecida



**Fig. 38** - A correlação dos padrões das sequências dos anéis de árvores, com idades relativamente próximas, permite estabelecer séries dendrocronológicas longas e as respectivas curvas de anéis anuais. Adaptada de P. R. Giot e L. Langouet, *La Datation du Passé*, 1984, 85.

para a respectiva espécie em cada uma dessas regiões. A data que se atribui à pintura é, em regra, a que corresponde ao último anel detectado nas tábuas. Note-se, todavia, que a data assim determinada não tem o rigor que o método permite em princípio alcançar, representando apenas um *terminus post quem*. Com efeito, era habitual, ao cortarem-se as tábuas que se destinavam à produção de suportes para painéis, excluir a parte adjacente à casca, i.e., alguns ou todos os anéis do alborno e, além disso, secar a madeira durante algum tempo antes da sua utilização, desconhecendo-se quase sempre qual era o número de anéis que se retiravam e o tempo de secagem.

Assim, para se datar mais rigorosamente uma pintura sobre madeira, ter-se-á que determinar a data do abate da árvore donde proveio tal madeira, somando, à data obtida daquele modo, o número de anéis do alborno que lhe faltam. Em seguida, ter-se-á que adicionar, à data do abate, o tempo decorrido entre ela e a altura da criação da obra de arte. O número de anéis do alborno duma árvore depende da idade desta e da sua proveniência. Para carvalhos da região do Báltico, por exemplo, donde terá vindo a madeira usada na maioria dos suportes da pintura holandesa dos séculos XV e XVI, um estudo estatístico indicou que em 50% dos casos o número de anéis do alborno varia entre 13 e 29, a mediana da distribuição dos valores observados é 15, o número mínimo é 9 e o máximo 36. Quanto ao intervalo de tempo entre o instante do abate das árvores e o momento da intervenção dos pintores, a experiência adquirida por alguns investigadores no estudo de certos painéis com o mesmo tipo de suporte, datados do séc.XV, permitiu concluir que, em geral, é de cerca de dez anos. Por outro lado, no que se refere à faia, estudos efectuados de quinze painéis de Lucas Cranach, o Velho, todos assinados e datados de 1526 a 1533, mostraram que o tempo de secagem era mais curto variando entre um e sete anos.

Apesar disso, o método dendrocronológico tem-se

revelado de grande importância, fornecendo informações valiosas quanto à seriação das obras de alguns pintores e confirmando ou infirmando atribuições. Verificou-se, por exemplo, que o retábulo de *S. João*, conservado no "Stäldelsches Museum" de Francoforte, que fora atribuído a Rogier van der Weyden, é certamente uma cópia, pois a data dendrocronológica obtida para o suporte de carvalho, sem qualquer correcção, é posterior à morte do artista. Uma cópia é, também, o *Retrato de Lutero*, que está na "Gemäldegalerie" de Berlim e era considerado um original datado de 1533, uma

vez que se obteve, para ele, a data de 1535. Casos houve, ainda, em que, embora se confirmasse a autenticidade da pintura, se pôs em causa a atribuição da respectiva data. Foi o que aconteceu, por exemplo, com um *Retrato de Rapariga* de Cranach, conservado no Louvre, que tinha sido datado de 1522 com base na apreciação de historiadores da arte e se reconheceu depois, através da dendrocronologia, que era posterior. Refira-se, por fim, que vários outros erros de apreciação de historiadores da arte foram apontados por Bauch e Klein a propósito de obras de Cranach, o Velho.

---

#### SUGESTÕES DE LEITURA

BROWN, C., KELCH, J. e VAN THIEL, P., 1992: *Rembrandt: the Master & his Workshop, Paintings*, Yale University Press e National Gallery Publications, London, 396 pp.

CABRAL, J. M. P., PESSOA, J., RIBEIRO, I. e CARVALHO, J. A. S., 1993: *Le dessin sous-jacent dans les panneaux des martyres de Saint Vincent attribués à Nuno Gonçalves*, em *Le dessin sous-jacent dans la peinture. Colloque X, 5-7 Septembre 1993*; R. Van Schoute, H. Verougstraete-Marcq (editores), Louvain-la-Neuve, no prelo.

CABRAL, J. M. P., RIBEIRO, I. e CRUZ, A. J., 1993: *Características técnicas da pintura de Silva Porto*, em "Silva Porto", 1850-1893, Exposição comemorativa do centenário da sua morte, Museu Nacional de Soares dos Reis, Instituto Português de Museus, p. 495-514.

CABRAL, J. M. P., CRUZ, A. J. e RIBEIRO, I., 1993: *Alguns problemas de autenticidade e datação*, em "Silva Porto", 1850-1893, Exposição comemorativa do centenário da sua morte, Museu Nacional de Soares dos Reis, Instituto Português de Museus, p. 515-527.

COUTO, J., 1948: *A acção dos físicos e dos químicos nos laboratórios dos Museus de Arte*, *Gazeta de Física*, vol. 1, fasc. 6, p. 161-167.

COUTO, J., 1952: *Aspectos actuais do problema do tratamento das pinturas*, *Boletim do Museu Nacional de Arte Antiga*, vol. II, Fasc. 3, 95 pp. + 32 estampas.

DE WILD, A. M., 1929: *The Scientific Examination of Pictures: An Investigation of the Pigments Used by the Dutch and Flemish Masters from the Brothers Van Eyck to the Middle of the 19<sup>th</sup> Century*, G. Bell & Sons, Ltd., 106 pp.

FISCHER, C.O., LAURENZE, C., LEUTHER, W. e SLUSALLEK, K., 1986: *Autoradiography of oil paintings at the Berlin Experimental Reactor (BERII)*. 2nd World Conference on Neutron Radiography, Paris, June 16-20.

HABERT, J. e VOLLE, N., 1992: *Les Noces de Cana de Veronèse. Une oeuvre et sa restauration*, Réunion des Musées Nationaux, 344 pp.

HARLEY, R. D., 1982: *Artists' Pigments c. 1600-1835: A Study in English Documentary Sources* (2.<sup>a</sup> edição), Butterworth Scientific, 236 pp.

HOURS, M. et alli, 1980: *La Vie Mystérieuse des Chefs-d'oeuvre: La Science au Service de l'Art*, Éditions de la Réunion des Musées Nationaux, 337 pp.

MARTIN, E. e DUVAL, A. R., 1990: *Les deux variétés de jaune de plomb et d'étain: étude chronologique*, *Studies in Conservation*, vol. 35, p. 117-136.

MOURA, A. et alli, 1974: *Estudo da Técnica da Pintura Portuguesa do Século XV, 1<sup>a</sup> Parte*, Instituto de José de Figueiredo, 68 pp.

PHILIPPOT, P. e PÉRIER-D'ETEREN, C., 1983: *Apports des examens technologiques à l'histoire de la peinture*, *Revue de l'Art*, vol. 60, p. 15-34.

VAN ASPEREN DE BOER, J. R. J., 1975: *An introduction to the scientific examination of paintings*, *Nederlands Kunsthistorisch Jaarboek*, vol. 26, p. 1-40.

VAN SCHOUTE, R. e VEROUGSTRAETE-MARCQ, H., (editores), 1986: *Art History and Laboratory Scientific Examination of Easel Paintings*, PACT 13, Council of Europe, 242 pp.

#### FONTES DAS ILUSTRAÇÕES

As fotografias foram cedidas pelas seguintes individualidades e organismos, cujo obséquio se agradece com reconhecimento: Dr. W. Leuther, "Hahn-Meitner-Institut", Berlim: Figs. 30, 31; "Gemäldegalerie", Berlim: Fig. 29; Instituto Português de Museus: Figs. 11-24, 27, 28, 32, 33; "La Réunion des Musées Nationaux", França: Figs. 25, 26; Museu Gulbenkian: Figs. 1, 3, 4, 6; "National Gallery", Londres: Figs. 5, 7-10, 37. As cedidas pelo Instituto Português de Museus são da autoria de Manuel da Palma (Figs. 11-16) e José Pessoa (Figs. 17-24, 27, 28, 32).