



Universidade Federal do Rio de Janeiro

Centro de Letras e Artes

Escola de Belas Artes

Curso de Conservação e Restauração

**USO DA ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO
MÉDIO *IN SITU* PARA ANÁLISE DE VERNIZES NATURALMENTE
ENVELHECIDOS NA PINACOTECA DO MUSEU DOM JOÃO VI**

Tatiane Siqueira da Silva de Oliveira

Rio de Janeiro

2024



Universidade Federal do Rio de Janeiro

Centro de Letras e Artes

Escola de Belas Artes

Curso de Conservação e Restauração

Tatiane Siqueira da Silva de Oliveira

**USO DA ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO
MÉDIO *IN SITU* PARA ANÁLISE DE VERNIZES NATURALMENTE
ENVELHECIDOS NA PINACOTECA DO MUSEU DOM JOÃO VI**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Curso de Conservação e Restauração da Universidade Federal do Rio de Janeiro como requisito parcial à obtenção do título de bacharel em Conservação e Restauração.

Orientador: Prof. Dr. Daniel Lima Marques de Aguiar

Rio de Janeiro

2024

ATA DE DEFESA DE TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

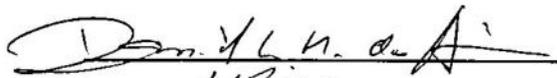
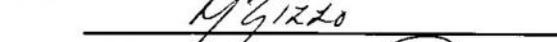
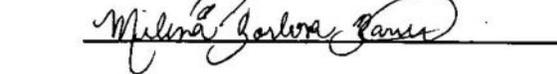
Ata dos Trabalhos da Comissão Examinadora da monografia do estudante Tatiane Siqueira da Silva de Oliveira para obtenção do título de Bacharel em Conservação e Restauração pela Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ). Integraram a Comissão os Professores MSc. Milena Barbosa Barreto (EBA/UFRJ), Márcia Mathias Rizzo (EBA/UFRJ) e Daniel Lima Marques de Aguiar (orientador). Aos dezanove dias do mês de julho de 2024 10, na sala 716 da Escola de Belas Artes (UFRJ), realizou-se a apresentação pública da monografia pelo estudante. O orientador abriu a sessão agradecendo a participação dos membros da Comissão Examinadora. Em seguida convidou o estudante para que fizesse a exposição do trabalho intitulado: "Uso da espectroscopia na região do infravermelho médio in situ para a análise de vernizes naturalmente envelhecidos na pinacoteca do Museu D. João VI." Finalizada a apresentação, as 9:23 horas, cada membro da Comissão Examinadora realizou a arguição do estudante. Finalizada a fase de arguição as 10:07 horas e dando continuidade aos trabalhos, o orientador solicitou a todos que se retirassem da sala para que a Comissão Examinadora pudesse deliberar sobre a monografia do candidato. Terminada a deliberação, o orientador solicitou a presença de todos e leu a ata dos trabalhos declarando APROVADO com grau 10,0 a monografia do estudante. A sessão foi encerrada e a presente Ata foi lavrada na forma regulamentar, sendo então assinada pelos membros da Comissão Examinadora e pela graduanda.

COMISSÃO EXAMINADORA

Prof. Dr. Daniel Lima Marques de Aguiar

Profa. Dra. Márcia de Mathias Rizzo

Profa. Dra. Milena Barbosa Barreto

Rio de Janeiro, 19 de julho de 2024

“Estude primeiro a ciência, e depois a prática que se deduz dela.” — Leonardo da Vinci em O Tratado da Pintura

CIP - Catalogação na Publicação

052u Olivekra, Tatiane Siqueira da Silva de
USO DA ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO
MÉDIO IN SITU PARA ANÁLISE DE VERNIZES NATURALMENTE
ENVELHECIDOS NA PINACOTECA DO MUSEU DOM JOÃO VI /
Tatiane Siqueira da Silva de Olivekra. -- Rio de
Janeiro, 2024.
65 f.

Orientadora: Daniel Lima Marques de Aguiar.
Trabalho de conclusão de curso (graduação) -
Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de
Belas Artes, Bacharel em Conservação e Restauração,
2024.

1. Conservação-restauração. 2. Química . 3. FTIR.
4. Vernizes. 5. Infravermelho . I. Aguiar, Daniel
Lima Marques de, orient. II. Título.

AGRADECIMENTOS

Gostaria de expressar minha sincera gratidão a todas as pessoas que contribuíram de alguma forma para a realização deste trabalho de conclusão de curso.

Em primeiro lugar, gostaria de agradecer imensamente aos amigos e familiares, pelo apoio incondicional, compreensão e afeto durante este trajeto. À minha mãe Sueli, ao meu pai Antônio, aos meus irmãos Danielle e Daniel e ao Guilherme por toda a paciência comigo durante esse período.

Aos colegas de curso, em especial à Beatriz, que compartilhou toda essa jornada de experiências e conhecimentos ao meu lado, nos risos e nos choros, desde o primeiro dia de graduação. Sem você nada disso teria sido possível.

Gostaria de agradecer também ao meu orientador, Dr. Daniel Lima Marques de Aguiar, pela sua orientação, paciência e apoio ao longo de todo o processo. Muito obrigada por acreditar em mim e me apoiar nesta jornada.

Por fim, expresso minha gratidão a todas as instituições e pessoas que disponibilizaram materiais, recursos e informações que foram utilizados neste trabalho. Em especial o Museu Dom João VI por sua generosidade ao doar parte de seu acervo para a pesquisa. Essa doação foi fundamental para a realização deste trabalho. Agradeço especialmente à Profa. Madalena Grimaldi, diretora do Museu, e à Profa. Marize Malta, coordenadora do setor de memória e patrimônio, pela confiança e colaboração durante todo o processo. Sou grata por terem me permitido acesso a um acervo tão valioso, enriquecendo meu aprendizado e contribuindo para o avanço do conhecimento acadêmico.

Este trabalho não teria sido possível sem o auxílio e colaboração de cada um de vocês. Obrigado por fazerem parte deste importante momento da minha jornada acadêmica.

RESUMO

Com um acervo composto por obras de diferentes origens e épocas, a pinacoteca do Museu D. João VI (MDJVI) reúne uma das mais relevantes coleções relacionadas ao ensino artístico no Brasil. Em vista à variedade de origens e à dispersão temporal do acervo, espera-se ter também uma gama de diferentes vernizes que envelhecem segundo suas propriedades químicas únicas. E, embora cada verniz deva interagir com o tempo (e com o ambiente) de forma diferente, a ausência ou a pouca investigação acerca dos materiais que compõem as obras da pinacoteca do MDJVI não dá à equipe de conservação a oportunidade de traçar as melhores estratégias de ação. Neste contexto, uma técnica de triagem que pode desvelar a identidade dos vernizes aplicados às obras da pinacoteca é a espectroscopia na região do infravermelho médio (FTIR), que registra as absorções de energia de grupos funcionais característicos da amostra analisada, em uma abordagem *in situ*, *i.e.* sem a necessidade de coleta de amostra. Em termos práticos, a FTIR é capaz de identificar não apenas diferentes tipos de vernizes, mas também eventuais lesões nas estruturas químicas de um mesmo tipo de verniz. As análises *in situ*, entretanto, representam um desafio adicional, uma vez que os espectros resultantes podem apresentar artefatos em função do índice de refração dos vernizes - conhecido como sinais de Reststrahlen, o que exige uma etapa de pós-processamento através de algoritmos que implementam a transformação de Kramers-Kronig (KKT). A investigação descrita neste trabalho foi conduzida em 11 pinturas do MDJ VI datadas entre os séculos XVIII e XX. Para aquisição de dados foi utilizado um espectrômetro de reflectância frontal modelo ALPHA II da fabricante BRUKER. As amostras foram coletadas à 256 acumulações (scans) na faixa de 4000 a 400 cm^{-1} . Os espectros brutos coletados foram diretamente comparados através da metodologia de análises *non-targeted* (NTA) de *fingerprint*. O desempenho de dois softwares foi comparado, OPUS (BRUKER) e OMNIC (THERMO FISHER), para o tratamento dos sinais de Reststrahlen. Os resultados obtidos a partir do agrupamento dos espectros permitiram compreender que a técnica se mostra viável para uma análise espectral geral, permitindo aos conservadores-restauradores compreender, *e.g.*, a composição química dos materiais e sua estabilidade. Todavia, para a análise de dados quantitativos confiáveis, deve-se considerar sua aplicação correlacionada com outras técnicas auxiliando, assim, na identificação correta do material.

Palavras-chave: *conservação-restauração; química; ftir; infravermelho*

ABSTRACT

With a collection consisting of works from various origins and periods, the art gallery of the Museu D. João VI (MDJVI) holds one of the most significant collections related to artistic education in Brazil. Given the variety of origins and the temporal dispersion of the collection, one might also expect a range of different varnishes that age according to their unique chemical properties. Although each varnish is expected to interact with time (and the environment) in a different way, the lack of research or limited investigation into the materials that make up the works in the MDJVI art gallery doesn't allow the conservation team to devise the best action strategies. In this context, a screening technique that can unveil the identity of the varnishes applied to the art gallery's works is Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR), which records the energy absorptions of functional groups characteristic of the analyzed sample, in an in situ approach, i.e., without the need for sample collection. In practical terms, FTIR is capable of identifying not only different types of varnishes but also any potential damages to the chemical structures of a single type of varnish. In situ analyses, however, represent an additional challenge since the resulting spectra might contain artifacts due to the refractive index of the varnishes—known as Reststrahlen bands—requiring a post-processing step through algorithms that implement the Kramers-Kronig transformation (KKT). The research described in this work was conducted on 11 paintings from MDJVI, dating from the 18th to the 20th centuries. Data acquisition was carried out using a front-reflectance spectrometer model ALPHA II from BRUKER. The samples were collected at 256 scans within the range of 4000 to 400 cm^{-1} . The raw spectra collected were directly compared through the non-targeted (NTA) fingerprint analysis methodology. The performance of two software packages, OPUS (BRUKER) and OMNIC (THERMO FISHER), was compared to process the Reststrahlen signals. The results obtained from the clustering of the spectra allowed us to understand that the technique is viable for a general spectral analysis, enabling conservator-restorers to understand, *e.g.*, the chemical composition of materials and their stability. However, for reliable quantitative data analysis, its application should be correlated with other techniques, thus aiding in the correct identification of the material.

Keywords: *spectroscopy; chemistry; ftir; infrared*

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Espectro típico de infravermelho

Figura 2 – Representação do método TIR sobre uma amostra

Figura 3 – Representação do método ATR sobre uma amostra

Figura 4 – Representação do método ER sobre uma amostra

Figura 5 – Sinais de Reststrahlen transformados por algoritmos de KKT, sendo: (A) Espectro de refletância de uma amostra de tinta acrílica Pyrrole Red; (B) Espectro de refletância após KKT e correção de linha de base; (C) Espectro ATR; (D) Espectro ATR do meio acrílico artístico mostrado para comparação

Figura 6 – Exemplo da aplicação do PCA (esquerda: PC1 de MIR, direita: PC2 de FAR) nos estudos de Prati

Figura 7 – espectro MIR obtido em ATR de a. elemi, b. shellac, c. colofônia, d. terebentina de Veneza, e. sandarac, f. copal, g. dammar, h. mastic

Figura 8 – espectro FAR obtido em ATR de a. elemi, b. shellac, c. colofônia, d. terebentina de Veneza, e. sandarac, f. copal, g. dammar, h. mastic

Figura 9 – Evolução cinética de diferentes bandas (a. Banda C-O, b. Banda CC para copal e sandarac, c. Banda C- H) para as resinas relativas à absorbância do verniz fresco (1: sandarac, 2: copal, 3: colofonia, 4: aromaça, 5: vernizes dammar; 6: verniz de óleo de colofônia)

Figura 10 – Visualização 3D de todos os vernizes alcoólicos por PCA com componentes principais 1, 2 e 4 nos eixos (sandarac: azul, copal: verde, colofonia: laranja, mastic: vermelho, dammar: preto)

Figura 11 – Espectros de componentes principais de PC1 e PC2 da análise dos vernizes alcoólicos

Figura 12 – Museu Dom João VI

Figura 13 – Obras do MDJ VI: registro 0019

Figura 14 – Obras do MDJ VI: registro 0029

Figura 15 – Obras do MDJ VI: registro 0035

Figura 16 – Obras do MDJ VI: registro 0056

Figura 17 – Obras do MDJ VI: registro 1759

Figura 18 – Obras do MDJ VI: registro 3270

Figura 19 – Obras do MDJ VI: registro 3043

Figura 20 – Obras do MDJ VI: registro 3076

Figura 21 – Obras do MDJ VI: registro 3202

Figura 22 – Obras do MDJ VI: registro 11869

Figura 23 – Obras do MDJ VI: registro 0090

Figura 24 – Agrupamento dos espectros por NTA: a) Grupo 1; b) Grupo 2; c) Grupo 3

Figura 25 – Grupo 1: a) Amostra 0019; b) local de retirada da amostra; c) espectro resultante

Figura 26 – Grupo 1: espectro 0019

Figura 27 – Grupo 2: a) Amostra 1780; b) local de retirada da amostra; c) espectro resultante

Figura 28 – Grupo 1: espectro 1780

Figura 29 – Grupo 3: a) Amostra 3226; b) local de retirada da amostra; c) espectro resultante

Figura 30 – Grupo 1: Amostra 3226

Figura 31 – Variabilidade de resultados do algoritmo de KKT do OPUS: a) Amostra 0019; b) Amostra 0029

Figura 32 – Deslocamento e desaparecimento de picos após KKT no OMINIC: a) amostra 0019; b) amostra 1780

Figura 33 – a) preparação das resinas; b) aplicação na tela; c) tela impregnada

Figura 34 – Análise de correlação da mostra 3226 (grupo 3) com o Paraloid-B67

LISTA DE TABELAS

Tabela I – Limites das faixas de infravermelho utilizados em espectroscopia

Tabela II – Relação entre grupos e amostras

Tabela III — Frequência de absorção de alguns grupos funcionais

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

FT-IR – Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier

IV – Radiação Infravermelha

UV – Ultravioleta

NIR – Infravermelho Próximo (do inglês *Near Infrared*)

MIR – Infravermelho Médio (do inglês *Medium Infrared*)

FAR – Infravermelho Distante (do inglês *Far infrared*)

KKT – Transformação de Kramers-Kronig

NTA – Análise *non-targeted* (não direcionada)

MDJ VI – Museu Dom João VI

SIMAP – Sistema de Museus, Acervos e Patrimônio

MNBA – Museu Nacional de Belas Artes

LECiC – Laboratório de Estudos em Ciências da Conservação

EBA – Escola de Belas Artes

UFRJ – Universidade Federal do Rio de Janeiro

TIR – Transmissão (do inglês *transmission infrared spectroscopy*)

ATR – Reflexão Atenuada Total (do inglês *attenuated total reflection infrared spectroscopy*)

ER – Reflectância Externa (do inglês *external reflection infrared spectroscopy*)

IRS- Espectroscopia De Reflexão Interna

T – Transmitância

A – Absorbância

KBr – brometo de potássio

k – Índice de absorção

n – Índice de refração

PCA – Análise de Componentes Principais

GC-MS – Cromatografia Gasosa acoplada a um Espectrômetro de Massas

EPDM – Etileno Propileno Dieno Monômero (do inglês *Ethylene Propylene Diene Methylene Rubber*)

PIB – Poliisobuteno

SUMÁRIO

Agradecimentos	5
Resumo	6
Abstract	7
Lista de Figuras	8
Lista de Tabelas	10
Lista de Abreviatura e siglas	11
Sumário	13
1. Introdução	15
2. Revisão da Literatura	17
2.1 O uso da radiação de infravermelho para análise de compostos orgânicos	17
2.2 Identificação de vernizes através da espectroscopia de infravermelho médio	26
2.3 Atribuição dos sinais do espectro de MIR e a abordagem de non-target	32
2.4 A pinacoteca do Museu D. João VI	33
3. Objetivos	38
3.1 Geral	38
3.2 Específico	38
3.3 Colateral	38
4. Metodologia	39
4.1 Seleção das amostras	39
4.2 Aquisição de dados	39
4.3 Análise de <i>non-targeted fingerprinting</i>	39
4.4 Identificação dos vernizes	39
4.5 <i>Softwares</i> Analíticos e tratamento dos sinais dispersivos	39
5. Resultados e Discussão	40
5.1 Agrupamento dos Espectros Brutos	40
5.2 Análise Espectral	43
5.3 Os Diferentes Algoritmos para a Transformação de Kramers-Kronig	47

5.4 Análise Alternativa dos Espectros Brutos	49
6. Conclusão	52
Referências	54
Apêndice I	56
Apêndice II	62

1. INTRODUÇÃO

A análise de pinturas musealizadas é uma área de grande interesse para conservadores-restauradores de arte que buscam compreender a composição original das obras e identificar possíveis alterações decorrentes de deterioração ou de restauros anteriores. Nesse contexto, a espectroscopia de infravermelho (FTIR, do inglês *Fourier Transformed Infrared Spectroscopy*) através do método de refletância externa (ER, do inglês *external reflection infrared spectroscopy*) tem se mostrado uma ferramenta de triagem em ascensão por sua característica não invasiva na análise de materiais de superfície, como, por exemplo, resinas e vernizes.

A FTIR-ER utiliza-se de um sistema de detecção baseado na reflexão especular de radiação infravermelha emitida contra a superfície de uma amostra. Diferentemente do método de reflexão total atenuada (ATR, do inglês *attenuated total reflection infrared spectroscopy*), a ER permite a análise de superfícies planas e homogêneas, como filmes finos e materiais transparentes. No entanto, a rugosidade superficial (RS) e o índice de refração dos materiais (n) podem influenciar negativamente nos resultados obtidos.

Os estudos de Vetter e Schreiner (2010) e da ThermoFisher Scientific (2022) abordaram a aplicação da técnica de espectroscopia FTIR-ER na análise não destrutiva de materiais artísticos. Ambos destacaram a importância da caracterização detalhada dos componentes das amostras para autenticação e para a conservação/restauração de pinturas. Os resultados demonstram a eficácia da FTIR-ER na identificação de componentes, como pigmentos sintéticos e ligantes acrílicos, tornando-a uma técnica viável para a identificação de pigmentos orgânicos, resinas e vernizes em arte. A transformação de Kramers-Kronig é mencionada como uma ferramenta útil para o tratamento dos espectros ER.

Embora a ER venha sendo demonstrada como uma opção viável para a análise de resinas e vernizes em pinturas musealizadas, também apresenta limitações e desafios. A RS é um fator crítico que pode comprometer a confiabilidade dos resultados, visto que pode resultar em sinais de Reststrahlen, podendo afetar a leitura dos espectros. Outros desafios incluem a necessidade de calibração adequada e a seleção de condições de medição otimizadas.

Recentemente, foram desenvolvidos procedimentos avançados para reduzir e contornar as desvantagens relativas à FTIR-ER. Algumas abordagens notáveis incluem a

correção matemática dos sinais de Reststrahlen e o tratamento estatístico de dados, como a Análise de Componentes Principais (PCA), que serão discutidos no decorrer deste trabalho.

Esta pesquisa procura comparar principalmente a eficiência de algoritmos utilizados por *softwares* de edição de espectros para a correção dos Sinais de Reststrahlen através da Transformação de Kramers-Kronig (KKT), bem como comparar os espectros dos vernizes e agrupá-los a partir de análises *non-targeted* (NTA) de *fingerprint*, visando a possibilidade de identificação dos vernizes utilizados nas 11 pinturas do Museu Dom João VI (MDJVI) selecionadas para as análises.

Para alcançar estes objetivos, a mesma apoiou-se na revisão bibliográfica de autores como Michele Derrick, João C. D. Figueiredo Jr., C. Azémard, entre outros.

Ademais, os dados foram obtidos utilizando o espectrômetro de reflectância frontal "ALPHA II" da Bruker Corporation, com 256 acumulações na faixa entre 4000-400 cm^{-1} . Posteriormente, os dados brutos dos vernizes foram analisados e agrupados com base em suas similaridades de perfil através da NTA.

A tentativa de identificação dos vernizes foi realizada a partir dos resultados da NTA, juntamente com comparações com a literatura existente e análises laboratoriais com resinas frescas. Por fim, foram utilizados os softwares OPUS, da Bruker Corporation, e OMNIC, da Thermo Fisher Scientific, na tentativa de correção dos sinais dispersivos apresentados na coleta das amostras¹.

Os estudos presentes e futuros em FTIR-ER promovem a preservação e conservação de pinturas musealizadas ou não, permitindo a compreensão profunda da composição original e a identificação de alterações decorrentes de deterioração ou restauro. Além disso, essas pesquisas contribuem para a disseminação de conhecimento científico e a formação de novos profissionais envolvidos na área de conservação-restauração de arte.

¹Têm-se como amostras os espectros resultantes da coleta em locais específicos das obras.

2. REVISÃO DA LITERATURA

2.1 O uso da radiação de infravermelho para análise de compostos orgânicos

A Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR, do inglês Fourier Transformed Infrared Spectroscopy) é uma técnica amplamente utilizada para a identificação de compostos orgânicos. Sua precisão, exatidão, velocidade de aquisição e elevada resolução constituem atributos favoráveis, no entanto, é importante mencionar que essa abordagem é associada a instrumentação de alto custo e complexidade técnica (FIGUEIREDO, 2009). Tecnicamente, este método tem como princípio a interferência da radiação entre dois feixes, resultando na obtenção de um interferograma, que por sua vez, registra o sinal gerado pela superposição de múltiplas frequências, sendo posteriormente analisado por meio da transformada de Fourier (LEITE, 2008). Nesse método é possível, em certos casos, identificar, quantificar e caracterizar a estrutura de amostras, que por sua vez, podem ser analisadas no estado sólido, líquido e gasoso (LEITE, 2008).

A espectroscopia de infravermelho pode ser realizada em três faixas distintas do espectro eletromagnético: o Infravermelho Próximo (NIR, do inglês *Near Infrared*), onde as vibrações estão associadas a ligações moleculares fundamentais; o Infravermelho Médio (MIR, do inglês *Medium Infrared*), em que as vibrações estão relacionadas a modos de deformação e estiramento de ligações moleculares; e o Infravermelho Distante (FAR, do inglês *Far infrared*), representando a radiação térmica emitida devido à temperatura das substâncias (DERRICK, et al. 1999), segundo consta na tabela I.

Tabela I – Limites das faixas de infravermelho utilizados em espectroscopia.

Faixa do espectro	λ (nm)	ν (Hz)	$\bar{\nu}$ (cm ⁻¹)
NIR	780 - 2.500	$3,8 \times 10^{14}$ - $1,2 \times 10^{14}$	12.800 - 4.000
MIR	2.500 - 5.000	$1,2 \times 10^{14}$ - $6,0 \times 10^{12}$	4.000 - 200
FAR	5.000 - 10.000	$6,0 \times 10^{12}$ - $3,0 \times 10^{11}$	200 - 10

Fonte: autoria própria

Para análise de substâncias orgânicas, a faixa espectral de maior relevância é a do Infravermelho Médio (MIR), compreendendo os números de onda ($\bar{\nu}$) entre 4000 a 400 cm^{-1} (SILVERSTEIN, et al., 2005). Essa faixa é particularmente significativa na análise de estruturas moleculares, uma vez que diferentes vibrações estão associadas a grupos funcionais específicos em moléculas, *e.g.* os modos vibracionais podem incluir, principalmente estiramentos característicos de certas ligações (ν), flexões ou deformações de anéis (δ). A correlação do espectro vibracional com a estrutura molecular é estabelecida através da identificação de padrões e picos característicos no espectro de infravermelho médio, fornecendo uma compreensão detalhada das ligações e grupos funcionais presentes na amostra.

Segundo Robert M. Silverstein (2005), as frequências de absorção no infravermelho estão relacionadas à Lei de Hooke, que estabelece uma relação entre a frequência de vibração (ν), as massas atômicas (μ) e a constante de força (k) da ligação química, onde a frequência de vibração é inversamente proporcional à raiz quadrada da razão entre a constante de força e a massa reduzida dos átomos envolvidos na ligação.

$$\nu = \left(\frac{1}{2}\pi\right)\sqrt{\left(\frac{k}{\mu}\right)}$$

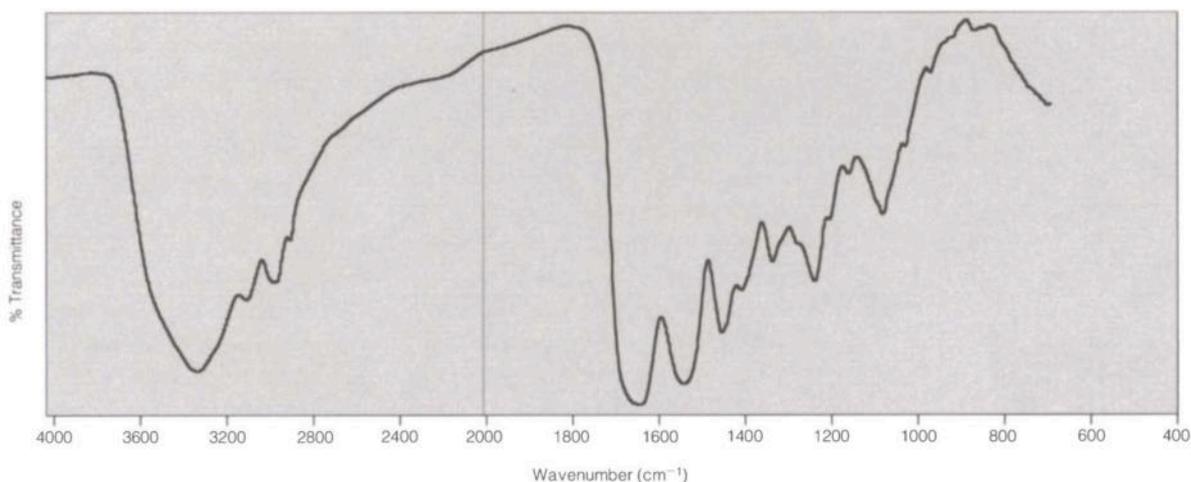
Sendo assim, quanto maior a constante de força (k), mais forte é a ligação e maior a frequência de absorção no infravermelho. Ligações múltiplas, por exemplo, possuem constantes de força maiores que ligações simples.

Em termos da degradação fotoquímica dos materiais, o uso da radiação infravermelha é relativamente seguro, visto que a radiação infravermelha não é ionizante. Independente da faixa do espectro eletromagnético – infravermelho próximo, médio ou distante, na qual os dados estão coletados, o princípio fundamental da espectroscopia de infravermelho, bem como o resultado desses experimentos, assemelha-se, uma vez que registram as absorções que uma determinada amostra tem, frente à variação da frequência da radiação (EBERLIN, et al., 2016).

Do ponto de vista fundamental, o espectrômetro de infravermelho emite radiação na faixa do infravermelho (NIR, MIR e FAR), que é atenuada pela absorção da amostra. Essa atenuação é quantificada em relação à intensidade e à frequência/comprimento de onda que ela ocorreu e essa interação é registrada em dois eixos de coordenadas. É importante frisar

que essa atenuação da amostra reflete precisa e exatamente sua estrutura interna e por isso há uma clara correlação entre a estrutura do material e seu espectro de infravermelho. Desta forma, os espectros sempre contém, no eixo das abscissas, informações referentes à frequência ou comprimento de onda da amostra, e no eixo das ordenadas informações (Figura 1) sobre a intensidade de absorbância ou transmitância dessas absorções.

Figura 1 – Espectro típico de infravermelho



Fonte: DERRICK, Michele R; STULIK, Dusan; LANDRY, James R. Infrared Spectroscopy in Conservation Science, Los Angeles: The Getty Conservation Institute, 1999.

2.1.1 Modos de aquisição de dados

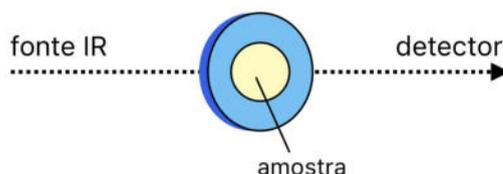
Os espectrômetros de infravermelho mais modernos permitem a aquisição de dados mediante diferentes meios, como da transmissão (TIR, do inglês *transmission infrared spectroscopy*), da reflexão atenuada total (ATR, do inglês *attenuated total reflection infrared spectroscopy*) e da refletância externa (ER, do inglês *external reflection infrared spectroscopy*), cada um com suas próprias vantagens e desvantagens. Esta seção abordará esses modos de aquisição de dados e discussões acerca aplicações de MIR para a identificação de vernizes em pinturas musealizadas.

2.1.1 Aquisição de dados por transmissão (TIR)

Na aquisição de dados por transmissão (TIR), o feixe de infravermelho deve atravessar a amostra e ser detectado após, conforme evidenciado na figura 2. Desta forma, os espectros adquiridos por TIR exigem que as amostras sejam, ao menos

parcialmente translúcidas à radiação de infravermelho, o que raramente é verdade para amostras sólidas. Uma solução, nesses casos, é diluir a amostra para permitir que o feixe a atravesse, tornando-o invasivo para os bens culturais.

Figura 2 – Representação do método TIR sobre uma amostra



Fonte: autoria própria

Materiais como óleos, adesivos, filmes finos e amostras sólidas e achatadas (partículas, pigmentos, fibras, raspagens) podem ser analisados através deste método. A principal vantagem do uso da TIR está na maior sensibilidade e resolução espectral, permitindo a análise mais exata. Sua principal desvantagem é que essa técnica demanda uma preparação da amostra com a moagem, a dissolução, e o achatamento no formato de uma pastilha². Qualquer um desses procedimentos é capaz de produzir alterações na orientação da amostra ou na estrutura cristalina, resultando em um espectro ligeiramente alterado (DERRICK, et al. 1999).

Ropret e colaboradores (2007) aplicaram a FTIR-TIR em seus estudos sobre os impactos do envelhecimento em aglutinantes e combinações de aglutinante-pigmento comumente utilizados na restauração de pinturas murais. Para isso, foram realizados testes de envelhecimento acelerado em câmaras climáticas, com oscilações diárias de temperatura e umidade, seguidos de exposição à luz UV e visível. O envelhecimento das estruturas orgânicas nos ligantes foi diretamente investigado através do uso da TIR e os resultados do estudo destacaram a importância da seleção adequada de aglutinantes para garantir a durabilidade e reversibilidade das intervenções de restauração. A análise permitiu, por exemplo, a identificação das alterações sofridas pelos aglutinantes e pigmentos devido ao envelhecimento e a análise da interação entre aglutinantes-pigmento, fornecendo informações sobre a durabilidade das camadas de cor.

² O brometo de potássio (KBr) é o material comumente utilizado na preparação da pastilha da amostra. O mesmo é usado como matriz de fundo por sua transparência em relação ao IR. (CHEN, et. al. 2015)

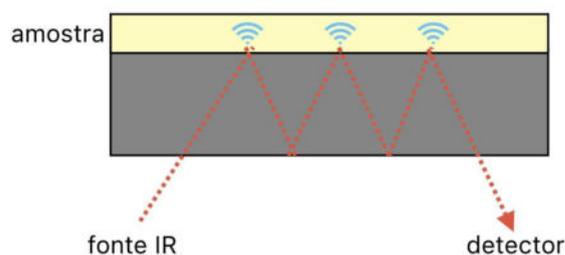
Por sua vez, Azémard *et. al* (2014) investigaram o efeito da fotodegradação na identificação de vernizes naturais através da FTIR. Os pesquisadores criaram *mockups* de vernizes envelhecidos artificial e utilizaram a técnica de TIR e a análise estatística de componentes principais (PCA, do inglês Principal Component Analysis), possibilitando assim a identificação de impressões digitais específicas de diferentes resinas durante as três fases distintas do envelhecimento. Os resultados indicaram que a fotodegradação afeta diretamente as bandas de absorção durante o processo de envelhecimento, resultando na perda de bandas características e na aparição de novas. Ademais, a análise dos espectros IV revelou mudanças significativas nas bandas de absorção características de diferentes resinas após o envelhecimento. O estudo ressalta ainda a importância das reações fotoquímicas na degradação dos vernizes e a necessidade de métodos analíticos precisos para identificar a composição dos vernizes naturais.

2.1.2 Reflexão Total Atenuada (ATR)

No método de reflexão total atenuada (ATR), também chamado de espectroscopia de reflexão interna (IRS) (DERRICK, et al. 1999), uma amostra sólida, em pó ou líquida é colocada em contato do elemento óptico, o cristal ATR³, onde a luz é totalmente refletida internamente e onde a amostra interage com a onda evanescente, representadas pelo símbolo azul na figura 3. Nesse tipo de método, a qualidade do espectro também depende da qualidade do cristal de ATR, bem como do contato da amostra com ele. Devido à pequena profundidade de penetração da radiação de infravermelho, a ATR é ideal para amostras altamente absorventes e para medições de superfícies e filmes finos (GRDADOLNIK, 2002).

³ Há diferentes tipos de cristais de ATR, sendo mais comum os de seleneto de zinco (ZnSe), de germânio (Ge) e de diamante. Sendo o ZnSe o mais utilizado, oferecendo uma faixa de comprimento de onda de 5.100 a 600 cm⁻¹ (Agilent Technologies Inc., s.d.).

Figura 3 – Representação do método ATR sobre uma amostra



Fonte: autoria própria

Ao contrário da TIR, na ATR a radiação IV não é transmitida através da amostra e, conseqüentemente, não há necessidade de preparação da amostra como uma pastilha fina (CHEN, et al. 2015). No entanto, é importante citar embora a posição das bandas de absorção sejam as mesmas, as intensidades delas nos espectros ATR diferem daquelas dos espectros TIR, devido à interação entre os feixes de IV e o cristal ATR e devido a atenuação por espalhamento, em certos casos (CHEN, et al. 2015).

A ATR oferece vantagens, como simplicidade de uso, alta sensibilidade, e possibilidade de análise de amostras sólidas ou semitransparentes. No entanto, também apresenta algumas limitações, como a necessidade de amostras uniformes e planas, e a possibilidade de interferência por superfícies reflexivas, absorção ou por dispersão (DERRICK, et al. 1999).

Prati e colaboradores (2010) empregaram a técnica de ATR em seu estudo acerca da aplicação da espectroscopia FTIR no infravermelho distante (FAR) para a análise de resinas naturais. O estudo abrangeu a análise de resinas de quatro categorias distintas (sesquiterpênicas, diterpênicas, diterpênicas com componentes polimerizados e triterpênicas), além de amostras históricas de pinturas e couro dourado, evidenciando a eficácia da ATR como uma ferramenta complementar para a identificação de resinas naturais e históricas. A pesquisa empregou uma abordagem de verificação de dados através de análise estatística (PCA) visando agilizar o processo de distinção entre as categorias de resinas. Os resultados destacaram que a análise das resinas naturais no FAR permitiu a identificação de bandas específicas, permitindo a distinção, por exemplo, de resinas de mesma categoria como a Pinaceae, em contraposição ao observado nas análises no espectro infravermelho médio (MIR).

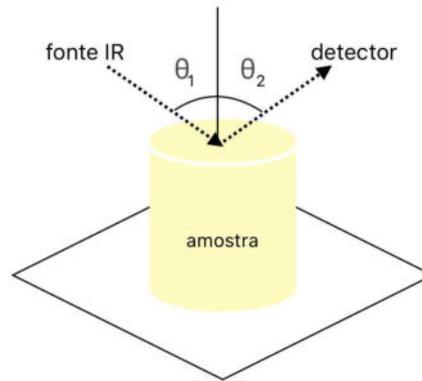
Os estudos sobre a identificação não invasiva de polímeros em coleções de patrimônio cultural realizados por Julianne Bell e colaboradores (2019) avaliam as técnicas de FTIR-ATR e incluem uma comparação entre a aplicação de ATR e ER em objetos museológicos tridimensionais de base polimérica. A pesquisa englobou a investigação de 15 polímeros comuns em coleções museológicas. Seus resultados ilustram que a técnica de ATR, ainda que comumente utilizada na conservação-restauração devido à sua capacidade de registrar espectros de alta qualidade de forma não destrutiva, requer a aplicação de pressão entre o cristal ATR e a amostra, devido à variabilidade em forma, tamanho e fragilidade dos objetos de coleção polimérica, a ATR pode não ser uma abordagem viável. Em tais casos, um espectro de infravermelho pode ser obtido aplicando pressão manualmente ou utilizando um módulo de reflexão externa (ER), eliminando a necessidade de contato direto com o objeto.

2.1.3 Refletância externa (ER)

A ausência de uma padronização na nomenclatura da técnica em questão é notável na literatura, podendo ser referida como refletância externa (HANDKE, 1991), refletância especular (MCCLELLAND et. al, 2020), ou reflexão difusa (ARRIZABALAGA et. al, 2015). É pertinente destacar que a diversidade de terminologia pode gerar ambiguidade e ressaltar a importância de uma clareza conceitual na comunicação científica. Isto posto, neste trabalho a técnica será referida como Refletância Externa (ER).

O método de ER, utilizado na presente análise, mede a refletância da superfície de uma amostra sólida, nela a radiação infravermelha incide em sua superfície e a quantidade de luz refletida é medida e comparada com a quantidade de luz incidente para determinar a refletância da amostra em cada frequência, apresentada na figura 4. Nas medições de ER, o ângulo de reflexão deve ser igual ao ângulo de incidência do feixe (DERRICK, et al. 1999).

Figura 4 – Representação do método ER sobre uma amostra



Fonte: autoria própria

No âmbito da conservação-restauração o método ER é amplamente utilizado em aplicações tais como análise de superfícies, identificação de materiais e filmes finos e caracterização de partículas sólidas. Suas vantagens incluem a não necessidade de preparação prévia da amostra e a possibilidade de uma abordagem *in situ*, i.e. sem a necessidade de coleta de amostra (DERRICK et al.,1999), além de ser apropriado para amostras opacas ou com baixa transparência, que não são adequadas para a análise por TIR ou ATR.

No entanto, há uma série de desafios comumente encontrados com esta técnica que podem dificultar a coleta de espectros de alta qualidade. Estas incluem: a sensibilidade limitada, baixa resolução espectral; e os sinais de Reststrahlen, *i.e.* os espectros resultantes podem apresentar artefatos em função do índice de refração (n) dos vernizes e da rugosidade superficial (RS), o que exige uma etapa de pós-processamento para a reconstituição da fase perdida a partir da relação de Kramers-Kronig (KKT), Figura 5.

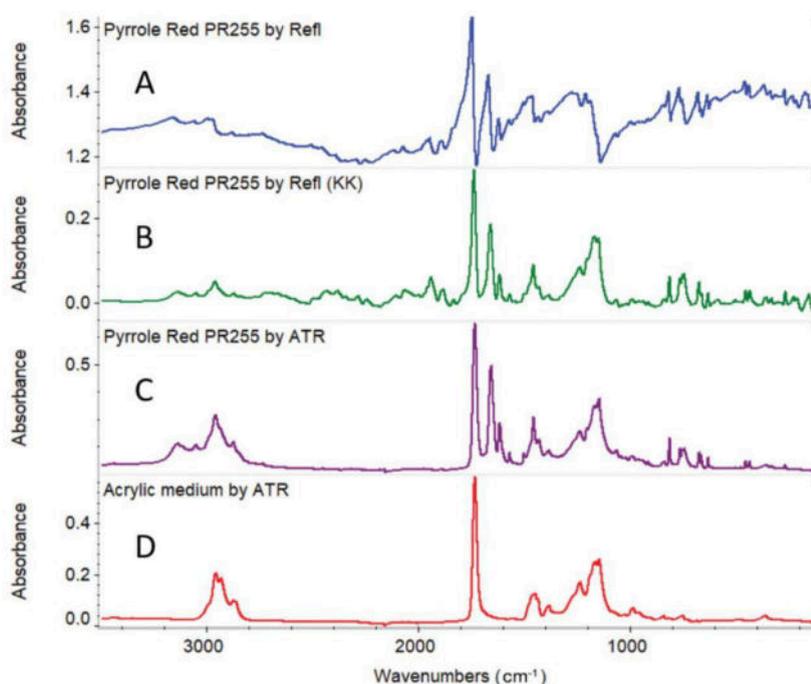
A KKT pode ser compreendida como uma transformação integral aplicada a todo o espectro de reflectância (KORTE et al, 2005), definida como um conjunto de relações matemáticas utilizadas para correlacionar a parte real e imaginária de uma função complexa. Na espectroscopia de infravermelho (IR), a KKT opera sob a ideia de que a parte real e imaginária da função complexa estão inter-relacionadas. A parte real representa a absorção de energia, enquanto a parte imaginária está associada à dispersão.

A aplicação desse algoritmo permite que o índice de refração (n) seja reconstruído a partir do espectro índice de absorção (k). Este último é acessível a

partir de espectros de transmitância por meio de uma avaliação iterativa, levando em consideração a reflexão, a interferência da superfície (KORTE et al, 2005) e outras distorções, como os sinais de Reststrahlen.

O fenômeno de Reststrahlen ocorre quando a radiação infravermelha interage com a amostra e é parcialmente refletida, resultando em artefatos nos espectros (KORTE et al, 2005). A KKT é utilizada para corrigir esses artefatos, melhorando assim a interpretação dos dados.

Figura 5 – Sinais de Reststrahlen transformados por algoritmos de KKT, sendo: (A) Espectro de refletância de uma amostra de tinta acrílica Pyrrole Red; (B) Espectro de refletância após KKT e correção de linha de base; (C) Espectro ATR; (D) Espectro ATR do meio acrílico artístico mostrado para comparação.



Fonte: THERMOFISHER Scientific. Non-contact and non-destructive analysis of artists' paints by reflectance FTIR. 2022.

O estudo de Vetter e Schreiner (2010) discute a aplicação da técnica ER em pinturas. O artigo aborda a análise não destrutiva e sem contato de tintas de artistas por meio da espectroscopia FTIR-ER. Destaca a importância da caracterização detalhada dos componentes das tintas de artistas para autenticação e conservação de pinturas de arte. Os resultados da pesquisa apontam para a eficácia da FTIR-ER na análise de tintas dos artistas, demonstrando a capacidade de identificar componentes como pigmentos sintéticos e ligantes acrílicos. Foram apresentados exemplos de

análises de tintas acrílicas contendo pigmentos como Vermelho Pirrol e Azul de Prússia, mostrando a concordância entre os espectros de reflectância corrigidos e os espectros medidos por ATR. Além disso, a pesquisa ressalta a utilidade da transformação de Kramers-Kronig na produção de espectros convencionais de infravermelho e a distinção entre pigmentos inorgânicos e orgânicos sintéticos com base nas assinaturas espectrais nas regiões de infravermelho médio e distante.

Por sua vez, um estudo dirigido pela ThermoFisher Scientific (s.d.) descreve a utilização de seu dispositivo de FTIR-ER para análise não destrutiva de pigmentos e meios de ligação em pinturas modernas e *mockups* tradicionais. Foram realizadas medições comparativas com amostras minúsculas usando uma célula de diamante para microscopia FTIR de transmissão. A transformação de KKT foi aplicada para obter correspondências precisas com espectros de banco de dados, especialmente para substâncias com bandas estreitas. Os estudos apontaram que o dispositivo permitiu a identificação de pigmentos orgânicos e materiais como calcita ($\alpha\text{-CaCO}_3$) e PVAc nas pinturas modernas, bem como de materiais como branco de chumbo [$\text{Pb}(\text{CO}_3)_2 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$], azurita [$2\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$] e óleo de linhaça nos *mockups*. A análise de FTIR-ER mostrou-se uma técnica complementar viável para a identificação de pigmentos e meios de ligação em arte, superando algumas limitações de distorção espectral na região de impressão digital.

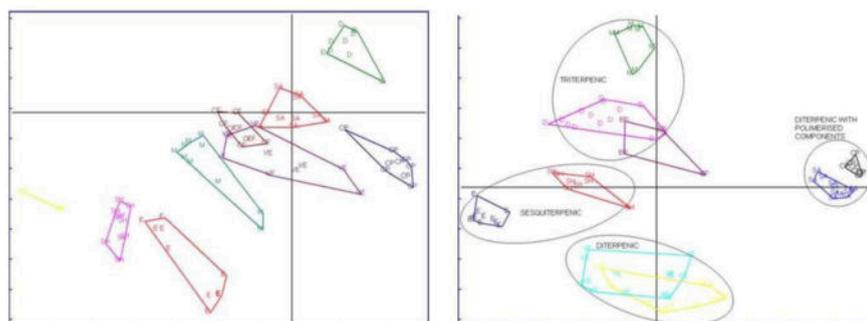
2.2 Identificação de vernizes através da espectroscopia de infravermelho médio

Prati e colaboradores (2010) estudaram a aplicação da espectroscopia na região do infravermelho médio (MIR) e distante (FAR) para a análise de oito resinas naturais classificadas em quatro categorias principais: sesquiterpênicas, diterpênicas, diterpênicas com componentes polimerizados e triterpênicas, nominalmente: Elemi, Shellac, Colofônia, Terebintina de Veneza, Copal, Sandarac, Mastic e Dammar. Além das resinas, o método foi testado também em amostras históricas da pintura “La Battaglia di Cialdiran” do século XVI e de couro dourado do século XVII.

No estudo, foi aplicado o tratamento estatístico de dados por meio da Análise de Componentes Principais (PCA) dos espectros de infravermelho dos vernizes. A PCA é uma técnica multivariada que permite a redução da dimensionalidade dos dados, identificando as principais fontes de variação nos espectros. A partir da PCA, foram selecionados os

componentes principais mais significativos (PC1/ PC2) para a análise estatística dos dados dos espectros MIR e FAR.

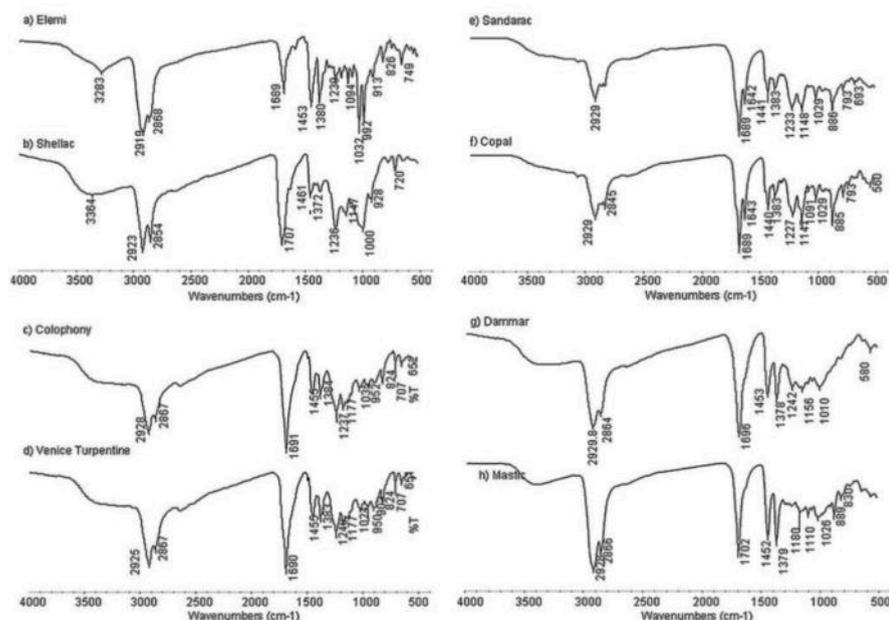
Figura 6 – Exemplo da aplicação do PCA (**esquerda:** PC1 de MIR, **direita:** PC2 de FAR) nos estudos de Prati



Fonte: PRATI, Silvia; SCICUTTO, Giorgia; MAZZEO, Rocco; TORRI, Cristian; FABBRI, Daniele. Application of ATR-far-infrared spectroscopy to the analysis of natural resins. *Analytical Chemistry for Cultural Heritage*. *Anal Bioanal Chem* 399:3081–3091, 2010, p. 3089.

Os espectros de MIR obtidos apontam para perfis extremamente semelhantes entre amostras de natureza similar (*e.g.* sandarac e copal, ambos diterpenos). Foi observado que tais amostras tornaram-se desafiantes em questões de identificação não apenas entre diferentes resinas, mas também em relação a categorias mais genéricas, como sesquiterpenos, diterpenos contendo compostos abietanos, diterpenos contendo ácido polimerizado e triterpenos (PRATI, et al., 2010, pág. 3086).

Figura 7 – espectro MIR obtido em ATR de **a.** elemi, **b.** shellac, **c.** colofônia, **d.** terebentina de Veneza, **e.** sandarac, **f.** copal, **g.** dammar, **h.** mastic

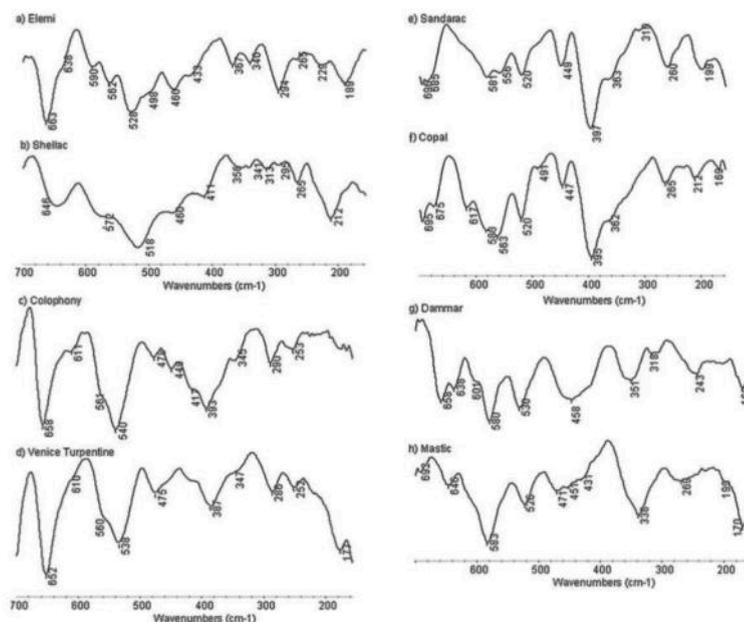


Fonte: PRATI, Silvia; SCICUTTO, Giorgia; MAZZEO, Rocco; TORRI, Cristian; FABBRI, Daniele. Application of ATR-far-infrared spectroscopy to the analysis of natural resins. *Analytical Chemistry for Cultural Heritage*. *Anal Bioanal Chem* 399:3081–3091, 2010, p. 3084.

Em contrapartida, os resultados obtidos nas análises de FAR incluem a identificação de bandas espectrais específicas para cada categoria de resina analisada, permitindo ainda a distinção entre as resinas de mesma natureza, *e.g.* as resinas de elemi e shellac. A identificação relativa dos compostos foi feita através de comparações aproximadas de valores de frequência no modo vibracional realizadas em estudos anteriores de espectroscopia raman, utilizando-se de possíveis transições presentes em ambas as técnicas (PRATI, et al., 2010, pág. 3086).

Foram detectadas a presença de bandas características associadas a resinas em torno de 1.7160 cm^{-1} (banda de estiramento de C=O de ácido carboxílico) e uma absorção a 540 e 393 cm^{-1} sugerindo a presença de uma resina diterpênica sem o componente polimerizado, permitindo a distinção de resinas de Pinaceae (família pertencente ao grupo das coníferas), como colofônia e terebintina de Veneza (PRATI, et al., 2010, pág. 3088). Também foi observado que as análises de FAR permitiram a identificação de camadas superficiais de resina em amostras históricas, que não puderam ser detectadas com análises cromatográficas (GC-MS).

Figura 8 – espectro FAR obtido em ATR de **a.** elemi, **b.** shellac, **c.** colofônia, **d.** terebentina de Veneza, **e.** sandarac, **f.** copal, **g.** dammar, **h.** mastic



Fonte: PRATI, Silvia; SCICUTTO, Giorgia; MAZZEO, Rocco; TORRI, Cristian; FABBRI, Daniele. Application of ATR-far-infrared spectroscopy to the analysis of natural resins. *Analytical Chemistry for Cultural Heritage*. *Anal Bioanal Chem* 399:3081–3091, 2010, p. 3085.

Todavia, a técnica de FAR tem suas desvantagens, como produzir espectros menos intensos e também problemas relacionados à interpretação de seus espectros. Os sinais provenientes da matriz, especialmente de pigmentos à base de silicato, como terra amarela – área presente na pintura “La Battaglia di Cialdiran” – (595 e 397 cm^{-1}) e CaCO_3 (307 cm^{-1}) interferem na leitura dos espectros, sobrepondo-se ao sinal da resina. Esses compostos derivam da camada amarela subjacente, após a compressão da amostra devido ao contato com o cristal ATR, e podem resultar na degradação parcial da amostra, o que pôde ser confirmado por micro FTIR em ATR na faixa MIR diretamente na estratigrafia (PRATI, et al., 2010, pág. 3088).

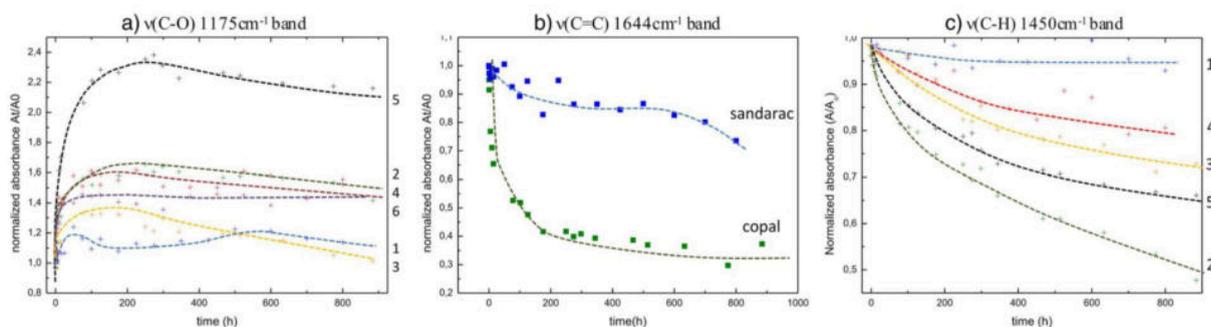
A PCA dos dados espectrais permitiu, por vezes, distinguir entre resinas pertencentes à mesma categoria, embora esteja sujeita à realização de uma avaliação das alterações espectrais na resina derivadas do processo de oxidação e hidrólise que ocorre com o envelhecimento. Pode-se concluir, portanto, que a análise de FAR pode ser utilizada como técnica complementar da espectroscopia Raman e da espectroscopia FTIR tradicional na região MIR (PRATI, et al., 2010, pág. 3091).

Concomitante, Azémard e colaboradores (2014) abordaram em seu estudo o efeito da fotodegradação na identificação de vernizes naturais por meio da espectroscopia na região do infravermelho médio (MIR). Foram utilizadas resinas naturais, como sandarac, copal de Manila, colofônia, terebintina de Veneza, mastic e dammar, que foram analisadas por FTIR

para identificar suas características espectrais e acompanhar o processo de fotodegradação. Nos estudos foram realizadas análises de cromatografia, como a Cromatografia Gasosa acoplada a um Espectrômetro de Massas (GC-MS) para caracterização das resinas históricas de alaúdes e violinos italianos, discutindo também a identificação de vernizes frescos e envelhecidos.

Os resultados apontados no artigo concluíram que a fotodegradação afeta as características de absorção de bandas dos vernizes de várias maneiras durante o processo de envelhecimento acelerado, resultando na perda de muitas bandas de absorção características e a aparição de novas bandas. As mudanças nas características de absorção incluem o aumento da absorbância entre 3200 e 3600 cm^{-1} devido ao aumento das ligações OH, a ampliação da banda de absorção do grupo carbonila (C=O), e a diminuição da absorbância da banda de estiramento C=C em 1644 cm^{-1} (AZÉMARD et al., 2014, pág. 144). Ademais, a pesquisa aponta que novas bandas podem aparecer na região do espectro, indicando a formação de produtos de degradação.

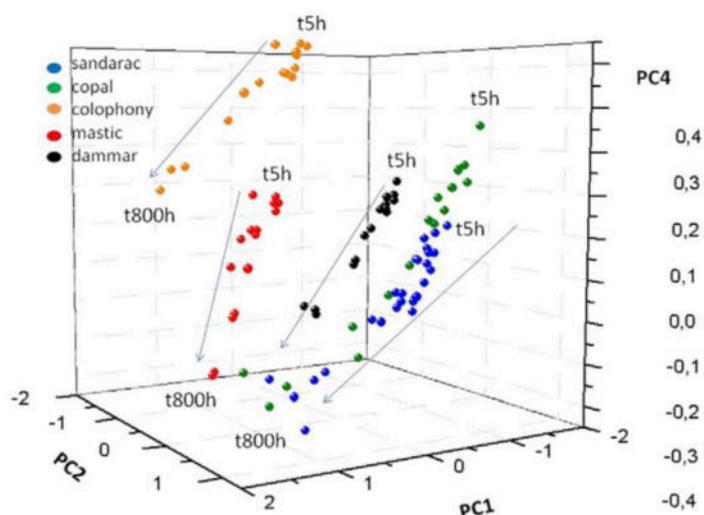
Figura 9 – Evolução cinética de diferentes bandas (a. Banda C-O, b. Banda CC para copal e sandarac, c. Banda C-H) para as resinas relativas à absorbância do verniz fresco (1: sandarac, 2: copal, 3: colofonia, 4: aromaça, 5: vernizes dammar; 6: verniz de óleo de colofônia)



Fonte: AZÉMARD, C.; VIEILLES CAZES, C.; MÉNAGER, M. Effect of photodegradation on the identification of natural varnishes by FT-IR spectroscopy. *Microchemical Journal* 112, 2014, p. 142.

Assim como nos estudos de Prati, foi aplicado o tratamento estatístico PCA dos espectros de infravermelho dos vernizes e a partir do mesmo foram selecionados os componentes principais mais significativos (PC1, PC2 e PC4) para a análise dos dados. Cada ponto no gráfico de PCA representa uma análise de FTIR de um verniz em um determinado momento de irradiação entre 5 e 800 horas.

Figura 10 – Visualização 3D de todos os vernizes alcoólicos por PCA com componentes principais 1, 2 e 4 nos eixos (sandarac: azul, copal: verde, colofonia: laranja, mastique: vermelho, dammar: preto).

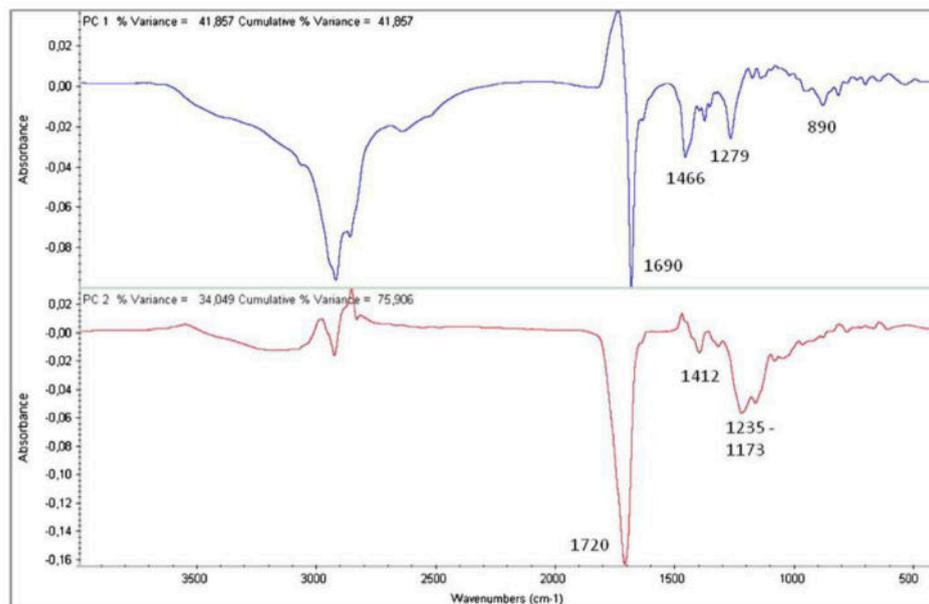


Fonte: AZÉMARD, C.; VIEILLESCHAZES, C.; MÉNAGER, M. Effect of photodegradation on the identification of natural varnishes by FT-IR spectroscopy. *Microchemical Journal* 112, 2014, p. 144.

Através do PCA, foram identificadas impressões digitais específicas de diferentes resinas. Essas impressões digitais incluem a identificação do tipo de resina (diterpênica ou triterpênica) com base na especificidade da absorção de CH, bem como a combinação de bandas de absorção específicas e não específicas para uma família de resinas. Essas informações podem ser utilizadas na identificação dos tipos de vernizes, permitindo a distinção entre resinas frescas e envelhecidas. Além disso, a presença e intensidade de certas bandas de absorção estão relacionadas ao nível de oxidação da resina ou do óleo, fornecendo critérios úteis para a identificação dos vernizes

Foi observado que a fotodegradação provocou uma padronização dos espectros, tornando a identificação das resinas mais desafiadora. Entretanto, mesmo após 800 horas de irradiação, os resultados mostraram que as bandas de absorção de CH entre 2700 e 3100 cm^{-1} e a banda de absorção do grupo carbonila foram as mais úteis para identificar as diferentes resinas. Além disso, a região do espectro entre 1550–1900 cm^{-1} foi destacada como pertinente para discriminar vernizes de diferentes composições e condições de envelhecimento por meio da PCA (AZÉMARD et al., 2014, pág. 146). Esses resultados destacaram a importância da espectroscopia MIR e do tratamento estatístico dos dados para a identificação e caracterização de vernizes naturais, especialmente em diferentes estados de envelhecimento.

Figura 11 – Espectros de componentes principais de PC1 e PC2 da análise dos vernizes alcoólicos.



Fonte: AZÉMARD, C.; VIEILLES CAZES, C.; MÉNAGER, M. Effect of photodegradation on the identification of natural varnishes by FT-IR spectroscopy. *Microchemical Journal* 112, 2014, p. 145.

2.3. Atribuição dos sinais do espectro de MIR e a abordagem de non-target

O espectro de infravermelho médio (MIR) registra as absorções de energia de grupos funcionais no intervalo de número de onda ($\bar{\nu}$) entre 4000 a 400 cm^{-1} , e a atribuição dos sinais característicos requer um grande conhecimento do material estudado ou a utilização de ferramentas técnico-científica que possibilitem a identificação dos mesmos.

Na presença de repositórios comparativos de dados, ou na viabilidade de sua criação para a análise de amostras complexas, a interpretação e identificação dos componentes de uma amostra são facilitadas e respaldadas por fontes embasadas. Entretanto, no contexto da conservação-restauração, a escassez de espectros disponíveis para comparação, que também incorporem as características metodológicas essenciais para determinadas investigações, representa uma lacuna significativa. A limitada disponibilidade técnico-científica e as barreiras de acesso a bancos de dados específicos constituem obstáculos que dificultam a realização dessas leituras de maneira eficiente.

Nesse contexto, a abordagem de *non-target fingerprint* (NTA), implementada nesta pesquisa, surge como uma estratégia viável para determinação dessas características. Ao analisar o espectro como um todo, sem pré-seleção de componentes específicos, permite-se uma compreensão abrangente dos materiais presentes na amostra. No entanto, a interpretação

direta dos espectros pode ser desafiadora devido à sobreposição de bandas e à presença de múltiplos componentes.

A utilização de ferramentas matemáticas, como a Principal Component Analysis (PCA), possibilita a extração de informações desses dados complexos. A PCA, uma técnica estatística aplicada na redução da dimensionalidade de conjuntos de dados (MACKIEWICZ,; RATAJCZAK, 1993), neste caso, dos espectros, destaca variações significativas nos dados, facilitando a identificação de padrões. O processo de PCA envolve a centralização dos dados, o cálculo da matriz de covariância, a obtenção dos autovetores e autovalores, a seleção dos componentes principais e a projeção dos dados nesses componentes. Essa abordagem não apenas simplifica a interpretação dos dados, mas também auxilia na identificação de componentes-chave responsáveis pelas variações observadas.

A combinação da abordagem de *non-target fingerprint* com a PCA auxilia na análise de espectros de infravermelho para amostras complexas. Essa metodologia proporciona uma visão abrangente da composição molecular, permitindo uma compreensão mais profunda da interação entre os materiais ao longo do tempo.

2.4. A pinacoteca do Museu D. João VI

O Museu D. João VI, criado em 1979 pelo então diretor da Escola de Belas Artes, Almir Paredes, integra o Sistema de Museus, Acervos e Patrimônio (SIMAP) da Universidade Federal do Rio de Janeiro - UFRJ e destaca-se como uma instituição de importância histórica. Sua pinacoteca, localizada no prédio da Reitoria, na Ilha do Fundão, emerge como uma coleção reconhecida por sua diversidade e amplitude. Não apenas é um espaço dedicado à apreciação artística, mas também exerce papel fundamental na preservação e promoção da história do ensino artístico no Brasil.

Figura 12 – Museu Dom João VI



Fonte: CARVALHAES, Renata da Silva. Museu Dom João VI. Uma reserva técnica acessível. 2014. Monografia do Curso de Especialização em Acessibilidade Cultural. Faculdade de Medicina da Universidade Federal do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro. 2014

Uma parte significativa do acervo do MDJ VI teve origem no Museu Nacional de Belas Artes (MNBA), tornando-se um repositório para obras que não foram selecionadas para seu acervo. Contudo, a pinacoteca do MDJ VI não é apenas um depósito de obras de arte, mas uma plataforma que contribui ativamente para o ensino artístico no Brasil. Ao abrigar uma coleção abrangente, a instituição oferece uma rica fonte de aprendizado para estudantes e pesquisadores, solidificando-se como um pilar no desenvolvimento cultural e educacional para as gerações presentes e futuras do país.

No âmbito desta pesquisa, vale ressaltar que as obras do MDJ IV selecionadas para as análises (Figuras 13 a 23) passaram recentemente por processos de restauro. Esse aspecto ganha relevância, pois os resultados deste estudo podem oferecer informações adicionais sobre a composição dos vernizes para a equipe do museu.

Figura 13 – Obras do MDJ VI: registro 0019



Fonte: acervo pessoal

Figura 14 – Obras do MDJ VI: registro 0029



Fonte: acervo pessoal

Figura 15 – Obras do MDJ VI: registro 0035



Fonte: acervo pessoal

Figura 16 – Obras do MDJ VI: registro 0056



Fonte: acervo pessoal

Figura 17 – Obras do MDJ VI: registro 1759



Fonte: acervo pessoal

Figura 18 – Obras do MDJ VI: registro 3270



Fonte: acervo pessoal

Figura 19 – Obras do MDJ VI: registro 3043



Fonte: acervo pessoal

Figura 20 – Obras do MDJ VI: registro 3076



Fonte: acervo pessoal

Figura 21 – Obras do MDJ VI: registro 3202



Fonte: acervo pessoal

Figura 22 – Obras do MDJ VI: registro 11869



Fonte: acervo pessoal

Figura 23 – Obras do MDJ VI: registro 0090



Fonte: acervo pessoal

Essas obras selecionadas fazem parte de um acervo composto por cerca de 3.653 peças museológicas (480 pinturas) e 6.221 documentos. Este acervo detém uma significativa relevância para com a preservação da memória da produção artística brasileira nos séculos XIX e XX. Visto que a instituição desempenhou um papel crucial não apenas na formação de artistas, mas também no âmbito geral das artes visuais, na organização de exposições, salões e na concessão de prêmios.

3. OBJETIVOS

3.1 Objetivo geral:

- Estudar, através da espectroscopia na região do infravermelho médio, as superfícies de pinturas naturalmente envelhecidas pertencentes ao acervo do Museu D. João VI (MDJ VI).

3.2 Objetivos específicos:

- Comparar os espectros dos vernizes e agrupá-los a partir de análises *non-targeted* (NTA) de *fingerprint*;
- Verificar a eficiência de algoritmos utilizados por *softwares* de edição de espectros para a correção dos Sinais de Reststrahlen através da Transformação de Kramers-Kronig (KKT);
- Identificar os vernizes originais utilizados nas 11 pinturas escolhidas, pertencentes ao MDJ VI.

3.3 Objetivos colaterais:

- Colaborar com a catalogação do MDJ VI;
- Formar mão de obra especializada na área do FT-IR;
- Contribuir para com a multidisciplinaridade na área da conservação-restauração.

4. METODOLOGIA

4.1 Seleção das amostras

As obras foram selecionadas após uma reunião do Laboratório de Estudos em Ciências da Conservação (LECiC) com a equipe do MDJ VI, chegando ao total de 11 obras selecionadas para a coleta de amostras.

4.2 Aquisição de dados

Os dados foram obtidos através do espectrômetro de reflectância frontal “ALPHA II” da *Bruker Corporation*, em espectros de absorbância com a padronização de 256 acumulações (*scans*) na faixa entre 4000-400 cm^{-1} .

4.3 Análise de *non-targeted fingerprinting*

Os dados brutos (*raw data*) dos vernizes foram classificados e agrupados segundo suas similaridades de perfil através da análise *non-targeted* (NTA) para determinação dos pontos de *fingerprinting* dos espectros, *i.e* a faixa onde cada grupo funcional apresenta mais bandas de absorção/transmissão.

4.4 Identificação dos vernizes

Os vernizes foram identificados a partir dos resultados obtidos na etapa anterior, a NTA *fingerprinting*, associados à comparações com a literatura existente e análises laboratoriais com uma série de resinas em um *mockup*. Foram analisadas oito resinas em solução de xileno 10%: Damar, MS2A, Ketone N, Laropal A81, Regalrez 1094, Paraloid-B48N, Paraloid-B67 e Paraloid-B72.

4.5 *Softwares* Analíticos e tratamento dos sinais dispersivos

Foram utilizados os *softwares* OPUS, da *Bruker Corporation*, e OMNIC, da Thermo Fisher Scientific, na busca de examinar a capacidade dos mesmos em corrigir de maneira satisfatória os sinais dispersivos apresentados na coleta de algumas amostras.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Agrupamento dos Espectros Brutos

O uso da análise de *non-target fingerprint* (NTA) dos espectros apontou para uma separação das amostras em três grupos distintos (v. tabela II e Figura 24). Nessa fase preliminar os espectros foram analisados como um todo, sem pré-seleção de componentes específicos.

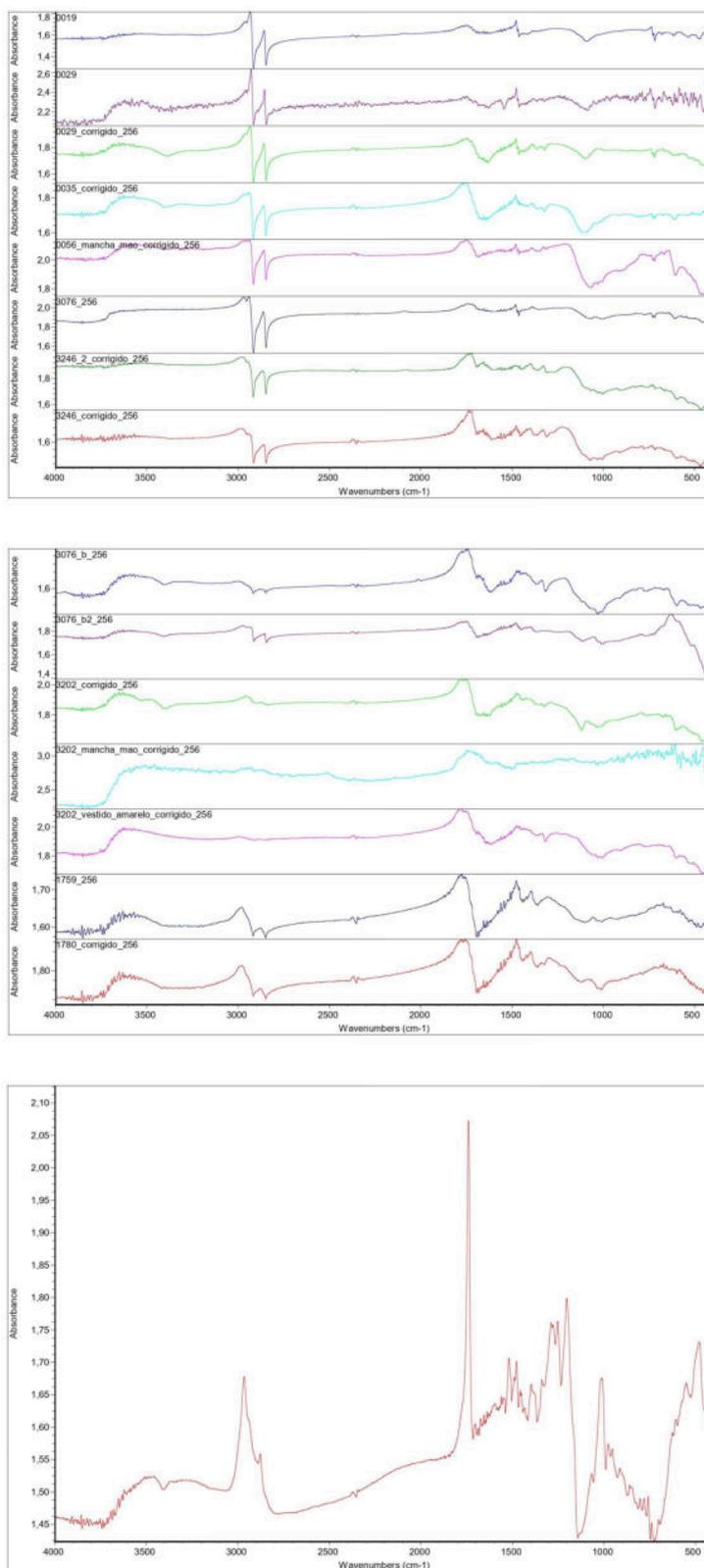
Durante a análise preliminar foi possível observar que uma das amostras retiradas da obra 3202, onde havia uma mancha, apresentou um espectro significativamente diverso dos demais analisados na mesma peça. Essa variação espectral sugere que a mesma pode ser resultado de um processo de degradação do material.

Tabela II – Relação entre grupos e amostras

	Registro	Data
Grupo 1	0019	1851
	0029	1898
	0035	18__
	0056	s/d
	3246	19__
	3076	18__
Grupo 2	3076b	s/d
	3202	18__
	1759	s/d
	1780	17__
Grupo 3	3226	1999

Fonte: autoria própria

Figura 24 – Agrupamento dos espectros por NTA: a) Grupo 1 (superior) ; b) Grupo 2 (meio); c) Grupo 3 (inferior).



Fonte: autoria própria

Na análise espectral são observadas principalmente a região do grupo funcional (4000-1500 cm^{-1}), usada para identificar grupos funcionais específicos, como hidroxilas, carboxilas, aldeídos, aminas, cetonas, nitro e ésteres; e a região da impressão digital (1500-500 cm^{-1}), usada para identificar e comparar os padrões únicos de um composto, que podem ser usados para identificação e confirmação da presença de um composto específico (v. Tabela III).

Tabela III — Frequência de absorção de alguns grupos funcionais

Ligação	Função	Faixa de absorção (cm^{-1})
-O-H	Álcool, fenol, enol, ácido carboxílico	3650 – 3200, aguda aberta
-R ₂ NH	Aminas secundárias, 1 banda	3400 – 3140, média
-NH ₂	Aminas primárias, 2 bandas	3400 – 3350, média
-C-H	Em alcanos	2962 – 2853, forte
-C-H	Em alcenos	3095 – 3010
-CO-C-H	Em aldeídos	2900 – 2800, 2700 – 2775
-C≡C-, C≡N	Alcinos e nitrilas	2500 – 2000
R ₂ C=O	Em carbonilas	1630 – 1850
H ₂ C=CH ₂	Em alcenos	1680 – 1650
-C=C-	Em aromáticos	1600 – 1650, 1450 – 1500

Fonte: SILVERSTEIN, R.M.; WEBSTER, F.X.; KIEMLE, D.J. Spectrometric Identification of Organic Compounds. 7th ed. New York, John Wiley & Sons, 2005.

No grupo 1, é possível observar similaridades significativas nos sinais entre ~2800-2900 cm^{-1} e no intervalo de ~1200 a ~1800 cm^{-1} , com alguns espectros apresentando alterações na intensidade e deslocamento das bandas principais. Os picos predominantes foram identificados em ~2950, ~2800, ~1750, ~1450 e ~1200 cm^{-1} , correspondendo às vibrações dos grupos metila, metileno, grupos carbonilas, como aldeídos e cetonas, grupos metileno (-CH₂) ou grupos de anéis aromáticos, e forte absorção C-O de ésteres, respectivamente.

No grupo 2, os picos principais foram identificados em ~2980, ~2850, ~1770-1750, ~1550, ~1470 e ~1050 cm^{-1} , associados às vibrações dos grupos CH₃, CH₂, C=O de grupos carbônicos, como aldeídos, cetonas, ésteres e ácidos, grupos C=C indicando compostos

aromáticos, e grupos C-H e C-O presentes em álcoois, éteres, ésteres e ácidos. Ademais, amostras retiradas de diferentes locais da obra 3202 apresentam diminuições significativas nos picos entre $\sim 2980\text{-}2850\text{ cm}^{-1}$.

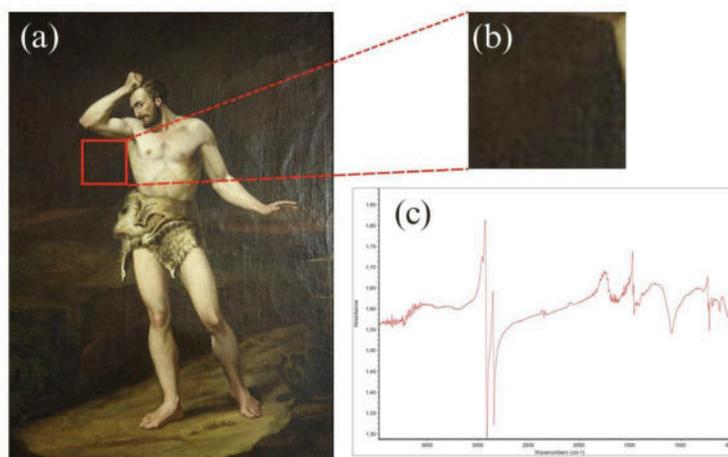
Por outro lado, uma das amostras não apresentou similaridades com as demais, destacando-se por padrões espectrais distintos, representando assim um grupo monoelementar (grupo 3), onde sua análise espectral encontra-se demonstrada no próximo subtópico.

5.2 Análise Espectral⁴

5.2.1 Grupo 1

Para uma análise mais detalhada, foi selecionada uma amostra de cada grupo. Para o grupo 1, que apresenta obras datadas no geral entre 1800 e 1900, foi selecionada a amostra 0019 (Figuras 25 e 26).

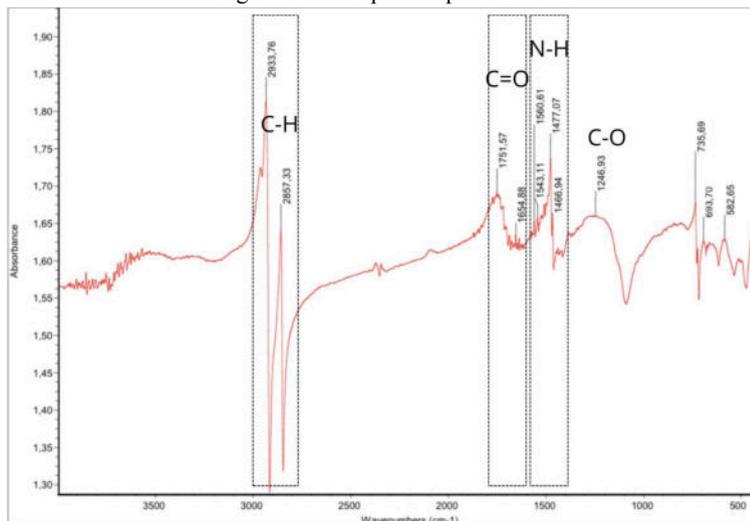
Figura 25 – Grupo 1: a) Amostra 0019; b) local de retirada da amostra; c) espectro resultante



Fonte: autoria própria

⁴ A análise espectral das amostras coletadas levam em conta a possível interferência de sinais de outras camadas da pintura.

Figura 26 – Grupo 1: espectro 0019



Fonte: autoria própria

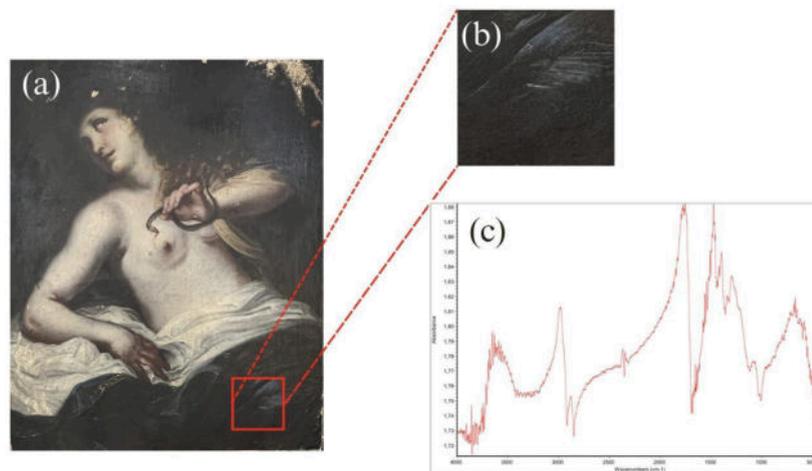
A princípio, foram analisados os principais picos observados na região dos grupos funcionais (4000 - 1500 cm⁻¹), sendo eles: ~2930 cm⁻¹ e ~2850 cm⁻¹, atribuídos às vibrações de estiramento das ligações C-H em grupos alifáticos; ~1750 cm⁻¹ e ~1650 cm⁻¹, associados à vibração de estiramento da ligação C=O em grupos carbonila, como aldeídos, cetonas e ésteres; e ~1560 cm⁻¹ e ~1470 cm⁻¹, relacionados às vibrações de flexão das ligações N-H em amidas.

Em seguida, foram analisados os principais picos na região de *fingerprint* (impressão digital, entre 1500-500 cm⁻¹), sendo eles: ~1240 cm⁻¹, atribuído à vibração de estiramento das ligações C-O em ésteres, e ~730 cm⁻¹ e 690 cm⁻¹, correspondentes às vibrações de flexão fora do plano dos anéis aromáticos.

5.2.2 Grupo 2

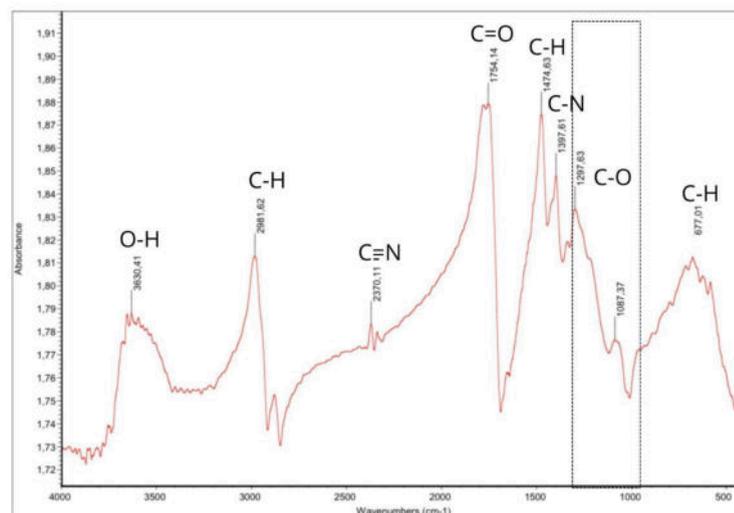
O grupo 2, representado pela amostra 1780 (Figuras 27 e 38), apresenta obras datadas de 1700 a 1800.

Figura 27 – Grupo 2: a) Amostra 1780; b) local de retirada da amostra; c) espectro resultante



Fonte: autoria própria

Figura 28 – Grupo 1: espectro 1780



Fonte: autoria própria

Nas análises da região dos grupos funcionais para o grupo 2, foram identificados os seguintes picos: $\sim 3630\text{ cm}^{-1}$, associado às vibrações de estiramento das ligações O-H em grupos hidroxila, como álcoois e ácidos carboxílicos; $\sim 2980\text{ cm}^{-1}$, correspondente à vibração de estiramento das ligações C-H em grupos alifáticos; $\sim 2370\text{ cm}^{-1}$, vinculado à vibração de estiramento da ligação C \equiv N em nitrilas; e um pico em $\sim 1750\text{ cm}^{-1}$, atribuído à vibração de estiramento da ligação C=O em grupos carbonila, como aldeídos, cetonas e ésteres.

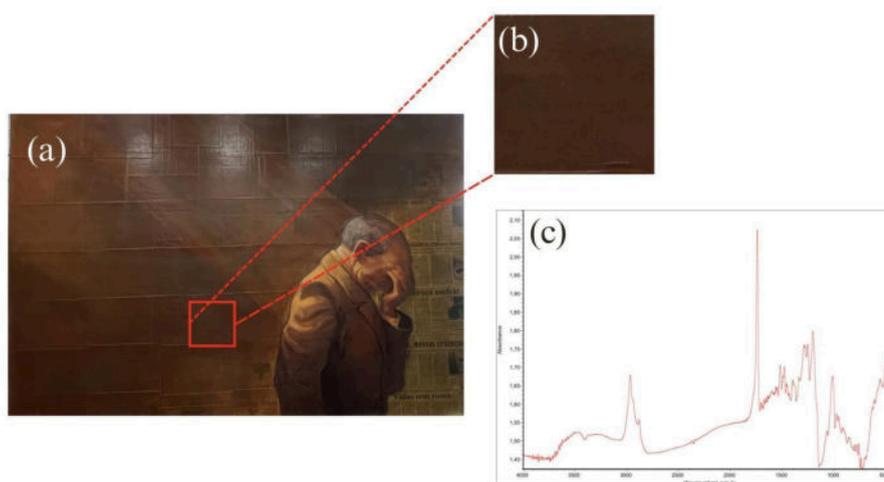
Além das absorções nas bandas: $\sim 1470\text{ cm}^{-1}$, atribuída às vibrações de flexão das ligações C-H em grupos alifáticos; $\sim 1390\text{ cm}^{-1}$, estiramento das ligações C-N em

aminas; $\sim 1290\text{ cm}^{-1}$, estiramento das ligações C-O em ésteres; $\sim 1080\text{ cm}^{-1}$, estiramento das ligações C-O em álcoois e éteres; e $\sim 670\text{ cm}^{-1}$, correspondente à vibração de flexão das ligações C-H em grupos alifáticos.

5.2.3 Grupo 3

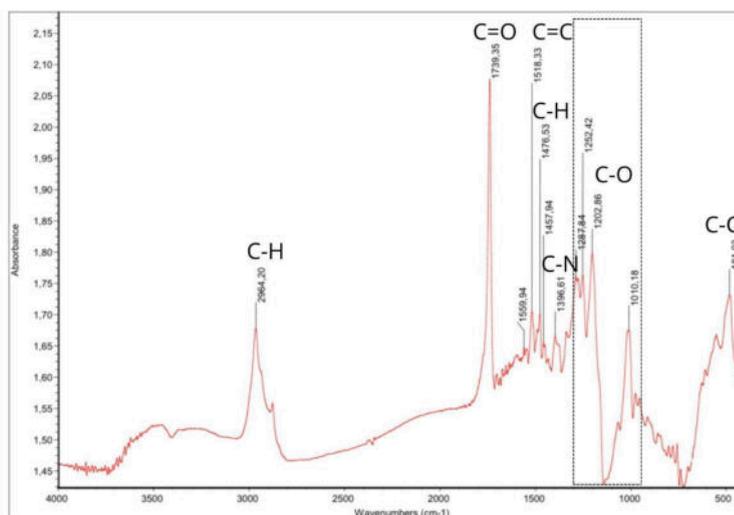
O grupo 3, grupo monoelementar que não apresentou similaridades com nenhuma outra amostra, é representado pela amostra 3226 (Figuras 29 e 30).

Figura 29 – Grupo 3: a) Amostra 3226; b) local de retirada da amostra; c) espectro resultante



Fonte: autoria própria

Figura 30 – Grupo 1: Amostra 3226



Fonte: autoria própria

No estudo da região dos grupos funcionais no grupo 3 foram observados os seguintes picos: $\sim 2960\text{ cm}^{-1}$, associado à vibração de estiramento das ligações C-H em grupos alifáticos, como os grupos metil e metileno; $\sim 1740\text{ cm}^{-1}$, atribuído à vibração de estiramento da ligação C=O em grupos carbonilas, como aldeídos, cetonas e ésteres; e $\sim 1550\text{ cm}^{-1}$ e 1510 cm^{-1} , correspondente à vibração de estiramento de ligações C=C em anéis aromáticos ou sistemas conjugados;

Por sua vez, na região de *fingerprint*: $\sim 1470\text{ cm}^{-1}$ e 1450 cm^{-1} , relacionados à vibração de flexão das ligações C-H em grupos alifáticos, como os grupos metil e metileno; $\sim 1390\text{ cm}^{-1}$, atribuído à vibração de estiramento das ligações C-N em aminas ou à vibração de flexão das ligações C-H em grupos metílicos; $\sim 1280\text{ cm}^{-1}$, $\sim 1250\text{ cm}^{-1}$ e 1200 cm^{-1} , que estão relacionados à vibração de estiramento das ligações C-O em álcoois, éteres ou ésteres; $\sim 1010\text{ cm}^{-1}$, atribuído à vibração de estiramento das ligações C-O em álcoois ou éteres; e $\sim 480\text{ cm}^{-1}$, associado à vibração de estiramento das ligações C-Cl em compostos halogenados.

A detecção de bandas de C-N pode indicar que a composição do verniz aplicado inclui polímeros sintéticos ou resinas modificadas com aditivos, diferenciando de obras que utilizam vernizes naturais, ou indicando que passaram por restauração prévia. Entretanto, ainda que possa haver algumas suspeitas, devido a complexidade e possível interferência de outras camadas da pintura, nenhuma confirmação sobre a identidade dos vernizes pôde ser firmada com base somente nesses resultados, sendo necessário uma comparação com uma biblioteca ou banco de dados específicos de materiais artísticos adquiridos por meio da ER.

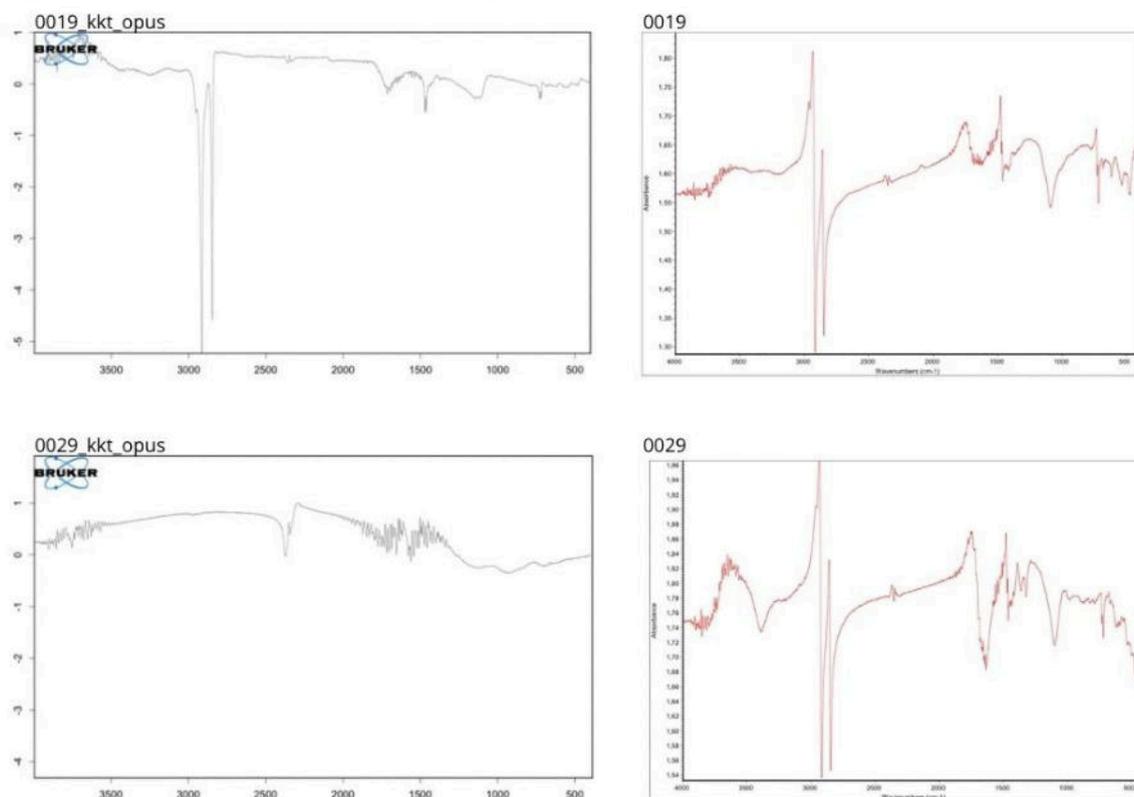
5.3 Os Diferentes Algoritmos para a Transformação de Kramers-Kronig

Diferentemente de outros métodos de aquisição, a ER, como supracitado, necessita de uma etapa de pós-processamento espectral. Ainda que o KKT apresente-se como um procedimento útil para a correção de artefatos resultantes desse modo de aquisição, os resultados nem sempre se apresentam confiáveis e passíveis de comparação com a literatura existente.

Os espectros tratados pelo *software* OPUS (Bruker), demonstraram resultados inconsistentes. Embora o algoritmo de KKT funcionasse adequadamente para determinados espectros, falhava em outros, ainda que as amostras pertencessem ao mesmo grupo (Figura

31a e 31b). Essa variabilidade sugere uma falha no algoritmo de correção do OPUS, que pode ser influenciado por fatores específicos das amostras ou pela natureza intrínseca dos espectros brutos.

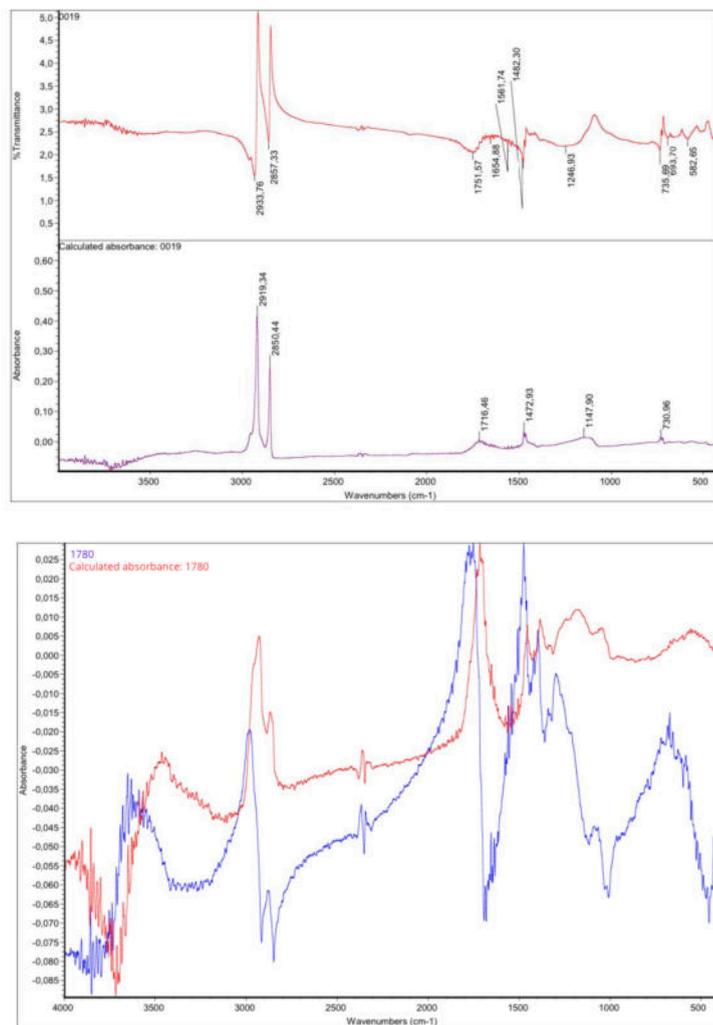
Figura 31 – Variabilidade de resultados do algoritmo de KKT do OPUS: a) Amostra 0019; b) Amostra 0029



Fonte: autoria própria

Os espectros tratados pelo OMINIC (ThermoFisher), por sua vez, apresentaram alterações nas informações espectrais, incluindo deslocamento e desaparecimento de picos, caso exemplificado nas Figuras 32a e 32b. Tais distorções podem ser atribuídas à qualidade inicial dos espectros adquiridos em ER, visto que espectros de baixa qualidade, quando processados pelo algoritmo, resultam igualmente em espectros de baixa qualidade, dificultando assim a comparação com dados obtidos por outras técnicas de FTIR.

Figura 32 – Deslocamento e desaparecimento de picos após KKT no OMINIC: a) amostra 0019; b) amostra 1780



Fonte: autoria própria

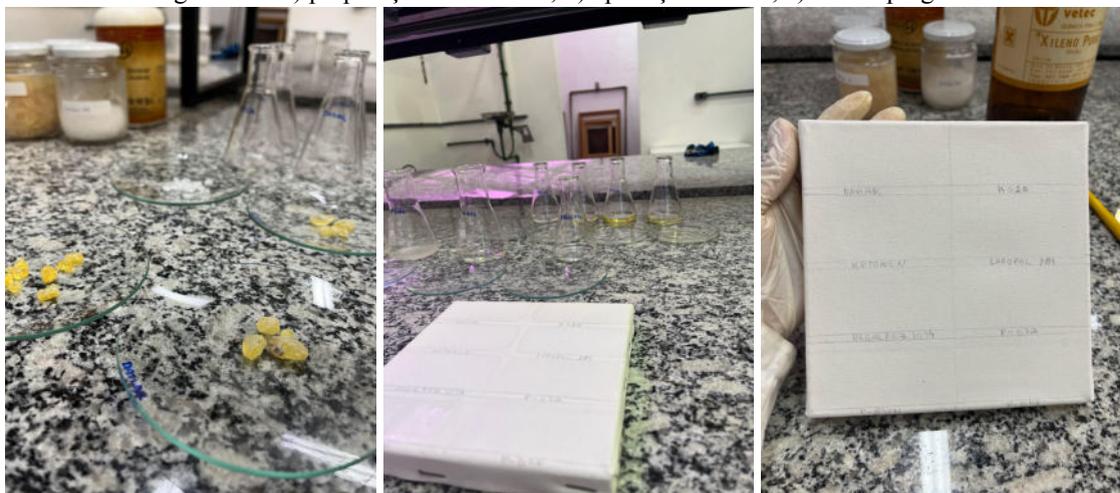
A Transformação de Kramers-Kronig dos *softwares*, embora resolva os sinais dispersivos, afetam também outras regiões do espectro, impactando diretamente nos resultados finais das análises. A KKT mostra-se limitada quanto à aplicação em espectros complexos.

5.4 Análise Alternativa dos Espectros Brutos

Dada a inconsistência dos resultados obtidos através dos dois *softwares*, optou-se pela análise direta dos espectros brutos em comparação com dados coletados de *mockups* (Figura 33) produzidos no Laboratório de Estudos em Ciências da Conservação (LECiC). Foram analisadas oito resinas: Damar, MS2A, Ketone N, Laropal A81, Regalrez 1094, Paraloid-B48N, Paraloid-B67 e Paraloid-B72. Esta abordagem visava uma correlação mais

precisa e confiável, sem a introdução de algoritmos de pós-processamento, já que os dados do *mockup* foram coletados sob a mesma metodologia das amostras musealizadas.

Figura 33 – a) preparação das resinas; b) aplicação na tela; c) tela impregnada



Fonte: autoria própria

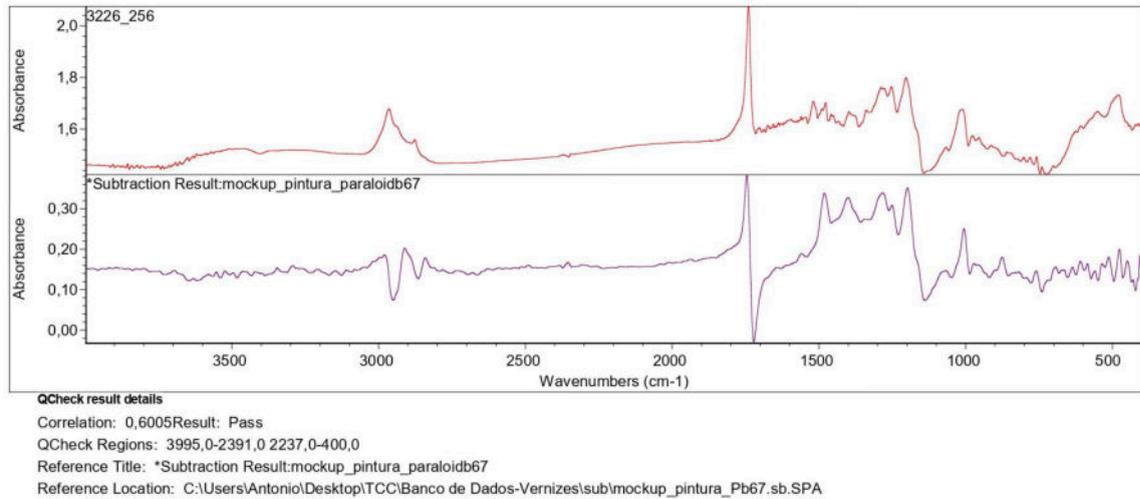
Para fins analíticos, deve-se levar em conta também que os dados foram coletados em amostras frescas das resinas (v. Apêndice I), apresentando, portanto, divergências quando comparadas aos vernizes já envelhecidos das amostras coletadas. Os espectros em ER dessas resinas passaram pela subtração do espectro da tela na qual foram aplicadas, visando minimizar interferências dos sinais do suporte durante as investigações. Após essa subtração, os espectros foram submetidos a uma verificação de correlação espectral⁵ com um representante de cada grupo de vernizes.

A análise por correlação apresentou taxas baixas de correspondência, possivelmente derivadas da diferença de temporalidade dos *mockups* e das amostras coletadas. Ainda que essa técnica de comparação tenha uma confiabilidade relativa, seus resultados corroboraram com o que foi passado pela direção do museu de que nenhuma obra havia passado por intervenção posterior.

Entretanto, foi possível observar que o grupo 3 apresentou taxas mais altas de compatibilidade com polímeros sintéticos, nesta etapa, mais especificamente o Paraloid-B67 (Figura 33), acentuando a hipótese sintética ou de restauro anterior da amostra. Ademais, para o grupo 1 e o grupo 2, os resultados foram ínfimos, mas os dados completos das três maiores correspondências de cada grupo encontram-se no Apêndice II.

⁵ Através da ferramenta de verificação de composição da amostra (QCheck) do OMINIC, com o uso de um espectro de referência para a análise.

Figura 34 – Análise de correlação da mostra 3226 (grupo 3) com o Paraloid-B67



Fonte: autoria própria

Dado o exposto, é importante notar que a identificação exata do componente das amostras coletadas por FTIR-ER não pode ser feita apenas com base nos espectros, sendo assim, faz-se necessário a adoção de ferramentas de análise multivariada (*e.g.* PCA) para a distinção exata dos grupos de vernizes. Entretanto, essas análises fogem ao escopo do presente trabalho.

6. CONCLUSÃO

Ao explorar a análise não invasiva por FTIR, fica evidente a relevância do diálogo sobre teoria e prática dentro das análises químicas. A partir desta abordagem, é possível analisar que embora fundamentalmente os conceitos sejam viáveis, deve-se levar em consideração a reflexão e a interferência da superfície na amostra para compreender e interpretar os resultados obtidos através da espectroscopia, contribuindo para uma compreensão mais aprofundada do patrimônio estudado.

A análise por FTIR-ER auxilia na obtenção de informações sobre a composição química dos materiais utilizados, bem como na autenticação, preservação e interpretação correta das obras. Por outro lado, as complexidades dos procedimentos posteriores à coleta impactam diretamente em sua utilização frequente. Embora na teoria tenha vantagens promissoras, como a aplicação *in-situ* para obras de grande porte, as etapas posteriores à coleta do espectro exigem uma maior disponibilidade técnico-científica.

A região de impressão digital, por exemplo, é particularmente útil para a identificação de um composto desconhecido, desde que comparado com um espectro de referência, pois o padrão exclusivo de bandas nesta região pode ser usado para confirmar a identidade do composto. Dessa forma, embora seja viável acessar ou criar um banco de dados de amostras de resinas usando ER, isso depende de várias outras variáveis. Portanto, a identificação baseada apenas na utilização deste método torna-se complexa.

Por sua vez, a utilização de *softwares* de correção espectral para dados de refletância externa apresenta limitações significativas, como demonstrado pelos resultados inconsistentes e alterações espectrais observadas com o OPUS e o OMNIC, indicando a necessidade de desenvolvimento desses *softwares* e algoritmos de pós-processamento de modo a ficarem mais eficientes e menos sensíveis à qualidade inicial dos dados de entrada. Tornando-se, portanto, uma opção para a identificação das amostras, desde que o espectro resultante das transformações matemáticas permitam a comparação de espectros de ER com outras técnicas de aquisição de dados.

No caso das amostras em questão, também seria útil a adoção de ferramentas de análise multivariada (e.g. PCA) para distinguir com mais exatidão a existência de grupos de vernizes quimicamente assemelhados.

É bastante claro, entretanto, que, embora seja uma técnica de triagem importante, a espectroscopia na região do infravermelho médio não é, por si só, capaz de resolver a identidade de alguns materiais, sobretudo aqueles naturalmente envelhecidos, sendo necessário outras ferramentas adicionais. Nesse contexto, é necessário que esforços sejam enviados na direção da construção de bibliotecas confiáveis de espectros de infravermelho médio que sejam capazes de correlacionar a impressão digital de materiais usados em arte.

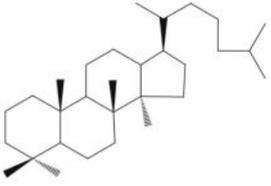
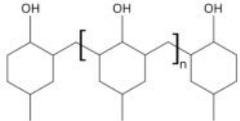
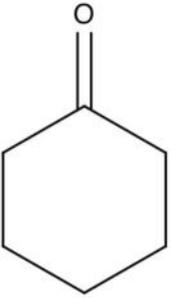
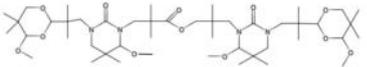
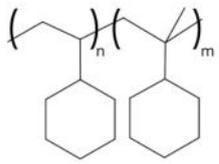
REFERÊNCIAS

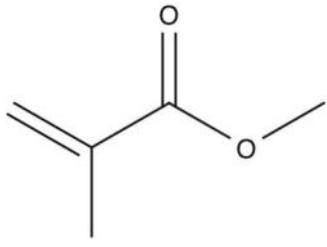
1. AGILENT Technologies Inc. Accessorio Atr De Seleniuro De Cinc Para El Sistema Ftir Agilent Cary 630. Disponível em: <<https://www.agilent.com/cs/library/flyers/public/5991-6930ES.pdf>> Acesso em: 12 fev 2024.
2. ARRIZABALAGA, Iker; GÓMEZ-LASERNA, Olivia; CARRERO, José Antonio; BUSTAMANTE Julen; RODRÍGUEZ, Azibar; ARANA, Gorka; MADARIAGA, Juan Manuel. Diffuse reflectance FTIR database for the interpretation of the spectra obtained with a handheld device on built heritage materials. *Anal. Methods*, Issue 3, 2015. Page 801 to 1222
3. AZÉMARD, C.; VIEILLESCHAZES, C.; MÉNAGER, M. Effect of photodegradation on the identification of natural varnishes by FT-IR spectroscopy. *Microchemical Journal* 112, 2014, p. 137–149.
4. BELL, Julianne, NEL, Petronella, STUART, Barbara. Non-invasive identification of polymers in cultural heritage collections using portable FTIR spectroscopy. *Heritage Science*, 2019. 7:95. <https://doi.org/10.1186/s40494-019-0336-0>
5. CHEN Y, ZOU C, MASTALERZ M, HU S, GASAWAY C, TAO X. Applications of Micro-Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) in the Geological Sciences--A Review. *International Journal of Molecular Sciences*, 2015.
6. DERRICK, Michele R; STULIK, Dusan; LANDRY, James R. *Infrared Spectroscopy in Conservation Science*, Los Angeles: The Getty Conservation Institute, 1999.
7. EBERLIN, Samara; FACCHINI, Gustavo; EBERLIN, Samir; PINHEIRO, Ana Lúcia T. A.; DA SILVA, Michelle Sabrina; PINHEIRO, Adriano da Silva; COSTA, Adilson Metodologia alternativa para o estudo dos efeitos da radiação infravermelha-A sobre a pele humana *Surgical & Cosmetic Dermatology*, vol. 8, núm. 2, 2016, p. 115-120 Sociedade Brasileira de Dermatologia Rio de Janeiro, Brasil
8. ESCOLA DE BELAS ARTES – UFRJ | EBA. Museu D. João VI. Rio de Janeiro. Disponível em: <https://eba.ufrj.br/museu-d-joao-vi/>. Acesso em: 04 dez 2023.
9. FIGUEIREDO JUNIOR, J.C.D. Química aplicada à conservação e restauração de bens culturais : uma introdução. Belo Horizonte: São Jerônimo, 2012.
10. GARGANO, M.; BONIZZONI, L.; GRIFONI, E.; MELADA, J.; GUGLIELMI, V.; BRUNI, S.; LUDWIG, N. Multi-analytical investigation of panel, pigments and varnish of The Martyrdom of St. Catherine by Gaudenzio Ferrari (16th century). *Journal of Cultural Heritage*, 46, 289–297, 2020.
11. GRDADOLNIK, Jože. ATR-FTIR Spectroscopy: Its Advantages and Limitations. *Acta Chim. Slov.* 2002, 49, 631–642.
12. GUERRERO-PÉREZ, M. Olga; PATIENCE, Gregory S. Experimental methods in chemical engineering: Fourier transform infrared spectroscopy—FTIR. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 98:25–33, 2020.
13. HANDKE, M.; MILOSEVIC, M.; HARRICK, N.J. External reflection Fourier transform infrared spectroscopy: theory and experimental problems. Elsevier Science Publishers B.V., 1991. 0924-2031.
14. KORTE, Ernst Heiner; RÖSELER, Arnulf. Infrared reststrahlen revisited: commonly disregarded optical details related to $n < 1$. *Anal Bioanal Chem* (2005) 382: 1987–1992 DOI 10.1007/s00216-005-3407-x

15. LEITE, J. G. Aplicação das Técnicas de Espectroscopia FTIR e de Micro Espectroscopia Confocal Raman à Preservação do Patrimônio. s.l.:s.n. 2008.
16. LI, Zhongsheng; FREDERICKS, Peter M.; RINTOUL, Llew; WARD, Colin R. Application of attenuated total reflectance micro-Fourier transform infrared (ATR-FTIR) spectroscopy to the study of coal macerals: Examples from the Bowen Basin, Australia, *International Journal of Coal Geology*, Volume 70, Issues 1–3, 2007, Pages 87-94.
17. MAĆKIEWICZ, Andrzej; RATAJCZAK, Waldemar. Principal components analysis (PCA). *Computers & Geosciences*, 19(3). 1992. 303–342.
doi:10.1016/0098-3004(93)90090-r
18. MALLÉGOL, J.; GONON, L.; LEMAIRE, J.; GARDETTE, J.-L. Long-term behaviour of oil-based varnishes and paints 4. Influence of film thickness on the photooxidation. *Polymer Degradation and Stability*, 72(2), 191–197, 2001.
19. MCCLELLAND, Arthur; BULAT, Elena; BERNIER, Brenda; MURPHY, Erin L. Specular Reflection FTIR: A Non-Contact Method for Analyzing Coatings on Photographs and Other Cultural Materials, *Journal of the American Institute for Conservation*, 59:2, 2020. 123-136, DOI: 10.1080/01971360.2019.1660546
20. PRATI, Silvia; SCICUTTO, Giorgia; MAZZEO, Rocco; TORRI, Cristian; FABBRI, Daniele. Application of ATR-far-infrared spectroscopy to the analysis of natural resins. *Analytical Chemistry for Cultural Heritage. Anal Bioanal Chem* 399:3081–3091, 2010.
21. ROPRET, P.; ZOUBEK, R.; SKAPIN, A. Sever; BUKOVEC, P. Effects of ageing on different binders for retouching and on some binder–pigment combinations used for restoration of wall paintings. *ELSEVIER INC. - Materials Characterization* 58. 2007. 1148–1159. doi:10.1016/j.matchar.2007.04.027
22. SKOOG, WEST. *Fundamentos da Química Analítica*. Tradução da 8ª edição norte-americana. Ed. THOMSON.
23. SILVERSTEIN, R.M.; WEBSTER, F.X.; KIEMLE, D.J. *Spectrometric Identification of Organic Compounds*. 7th ed. New York, John Wiley & Sons, 2005.
24. THERMOFISHER Scientific. Non-contact and non-destructive analysis of artists' paints by reflectance FTIR. 2022. Disponível em:
<https://assets.thermofisher.com/TFS-Assets%2FMMSD%2FAApplication-Notes%2Fnon-contact-non-destructive-analysis-artists-paints-reflectance-FTIR-an53474.pdf>. Acesso em: 10 fev 2024.
25. VETTER, Wilfried; SCHREINER, Manfred . Characterization Of Pigment-Binding Media Systems - Comparison Of Non-Invasive In-Situ Reflection Ftir With Transmission Ftir Microscopy. e-PS, 2011, 8, 10-22. ISSN: 1581-9280 web edition, 2010. Disponível em:
<http://www.morana-rtd.com/e-preservationscience/2011/Vetter-12-07-2010.pdf>. Acesso em: 10 fev 2024.

APÊNDICE I

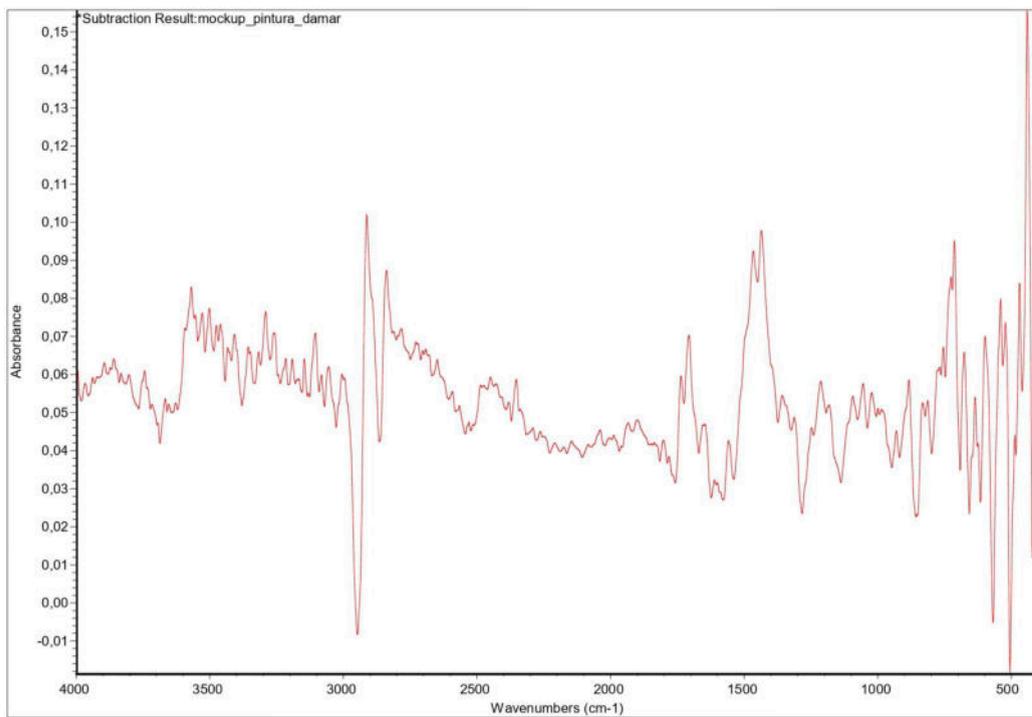
Resinas e estruturas químicas:

Resina	Composição Química	Estrutura
Damar	Triterpenóides	
MS2A	Cicloexanonas	
KetoneN		
Laropal A81	Aldeídos	
Regalrez 1094	Hidrocarbonetos	

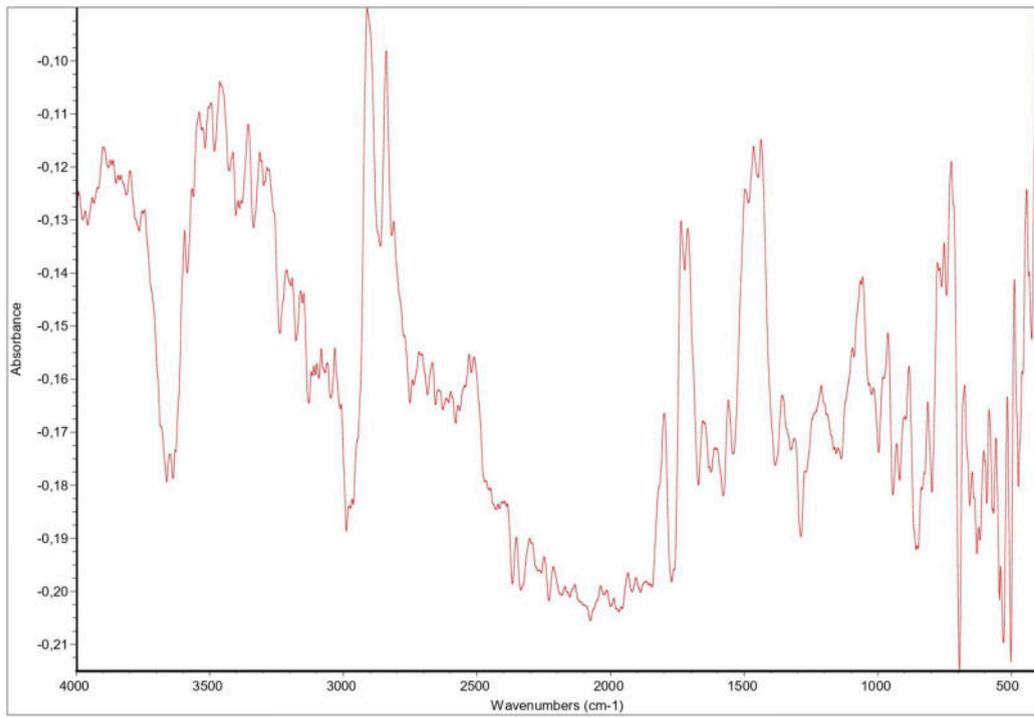
Paraloid-B48N	Acrilato e metil metacrilato	
Paraloid-B67		
Paraloid-B72		

Banco de Dados de Resinas:

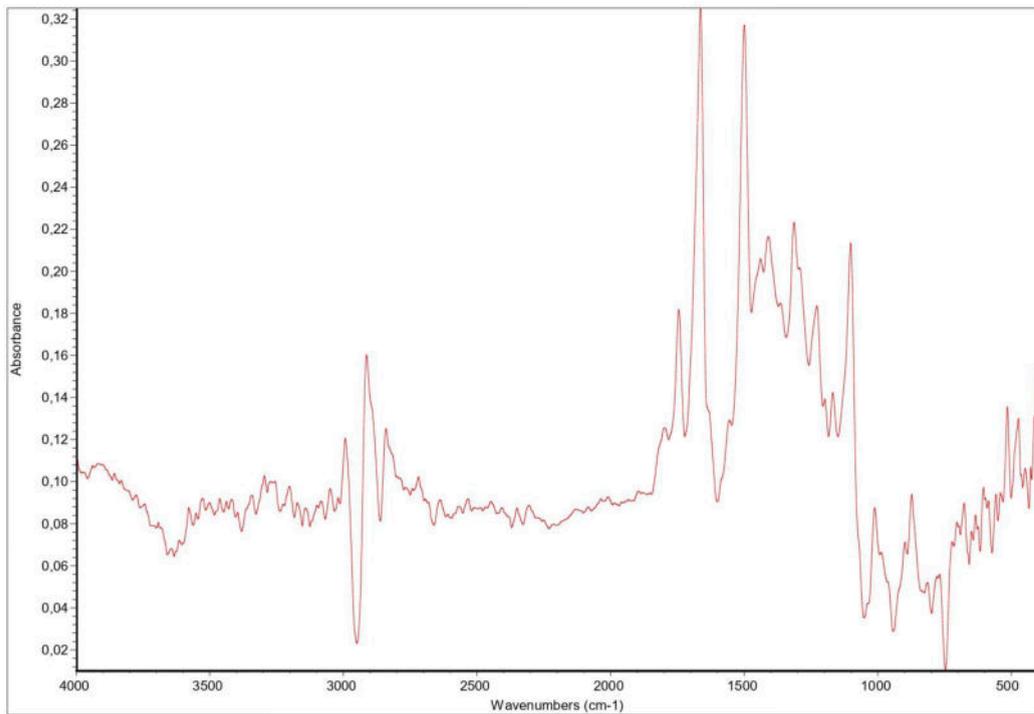
Damar



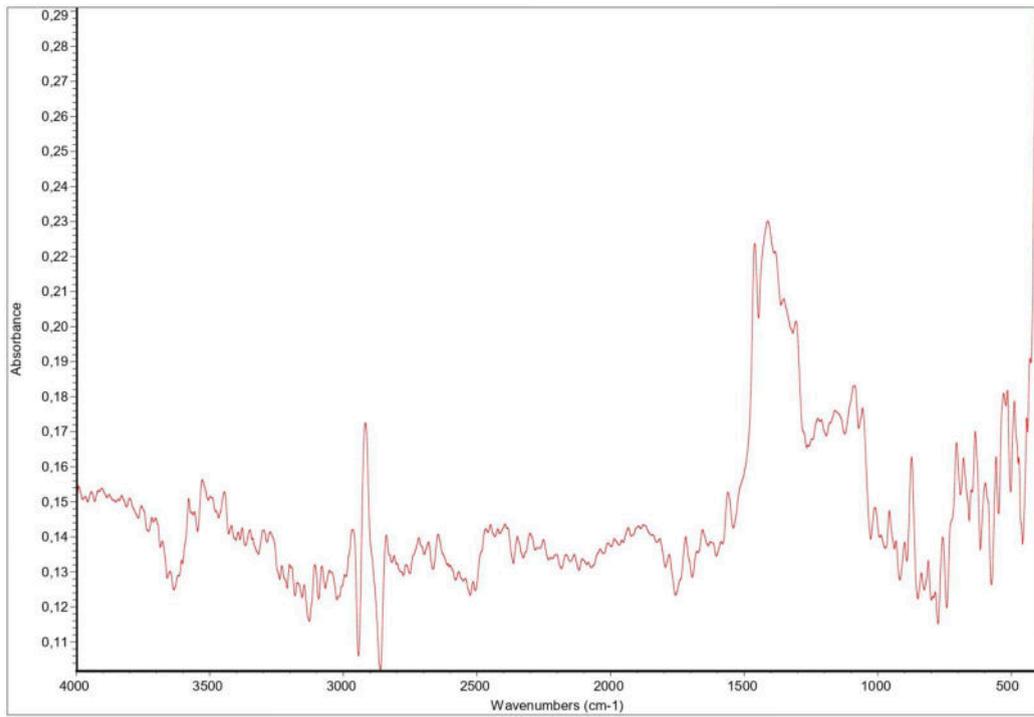
Ketone N



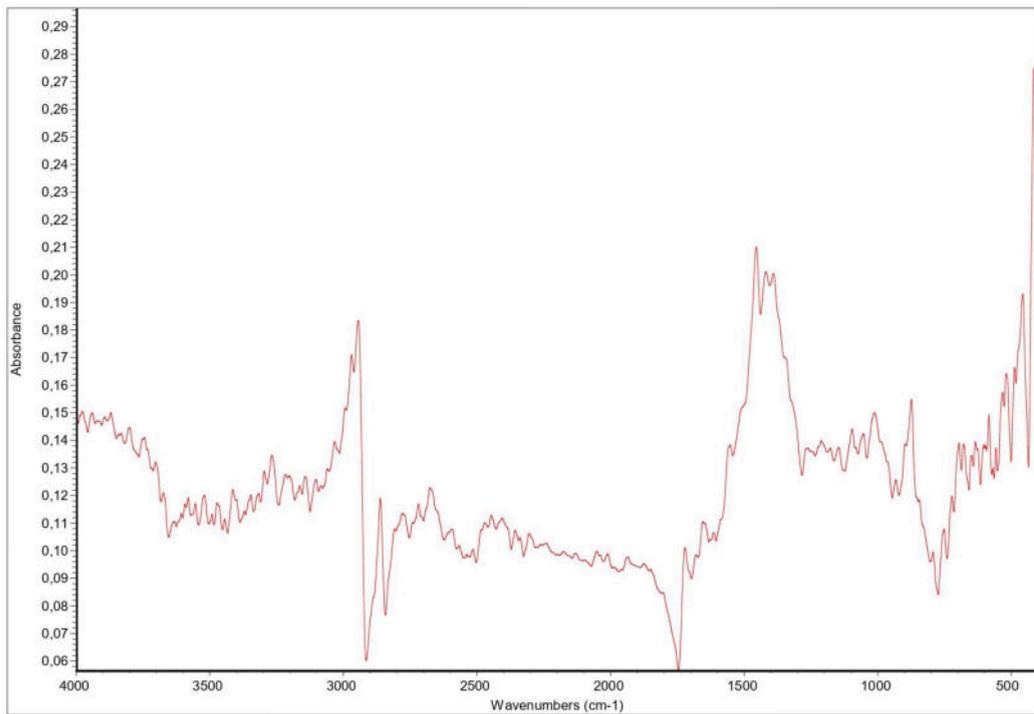
Laropal A81



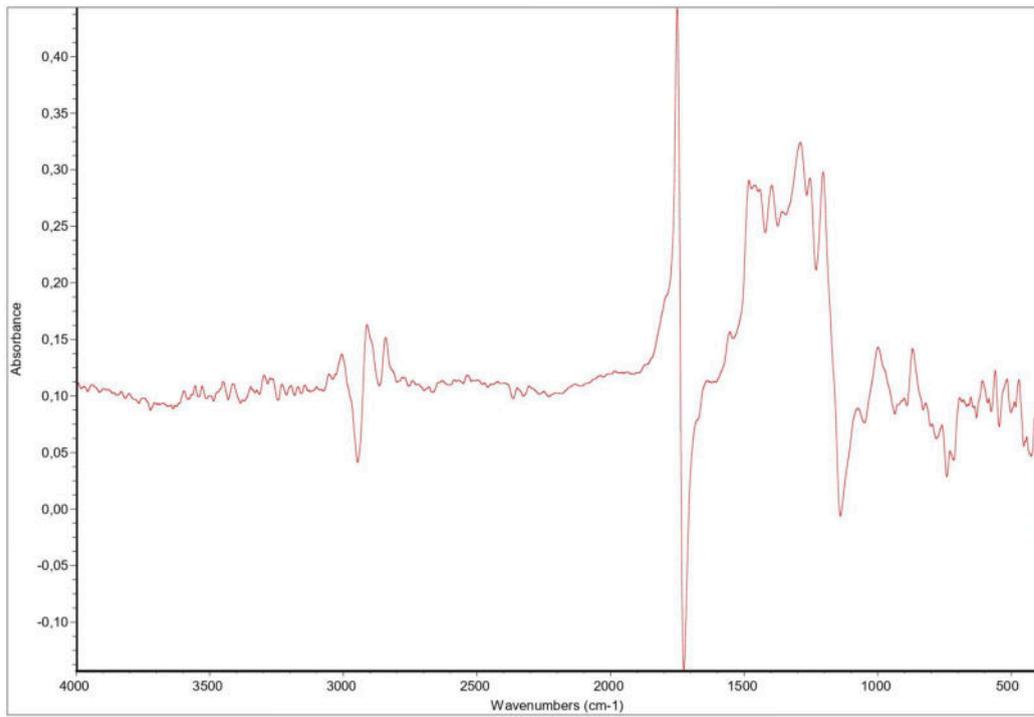
MS2A



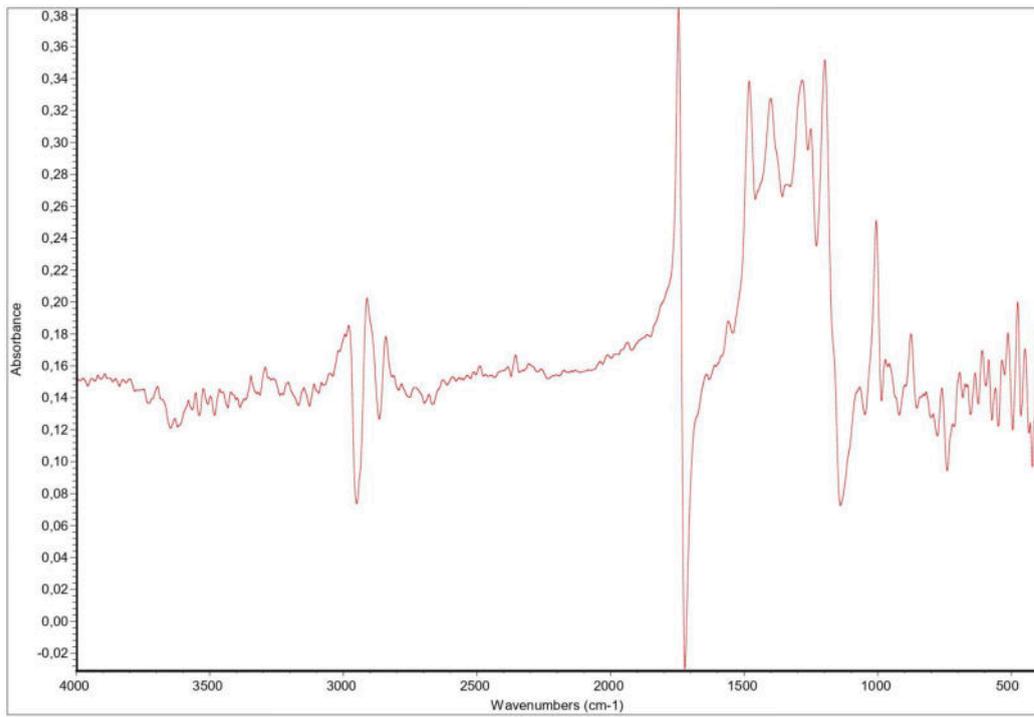
Regalrez 1094



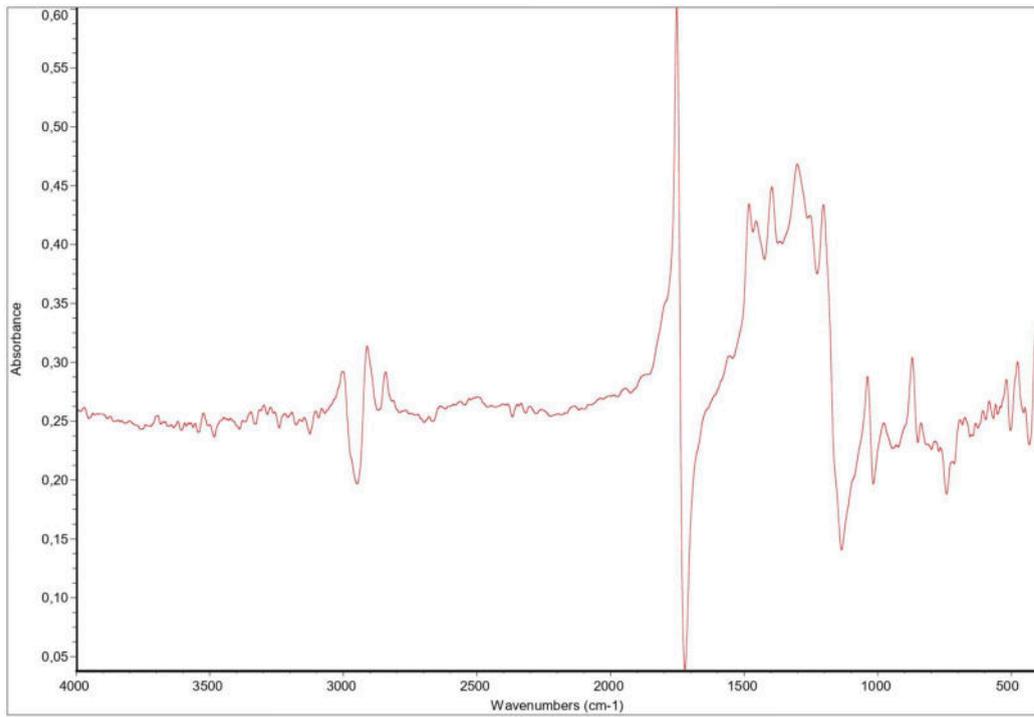
Paraloid-B48N



Paraloid-B67



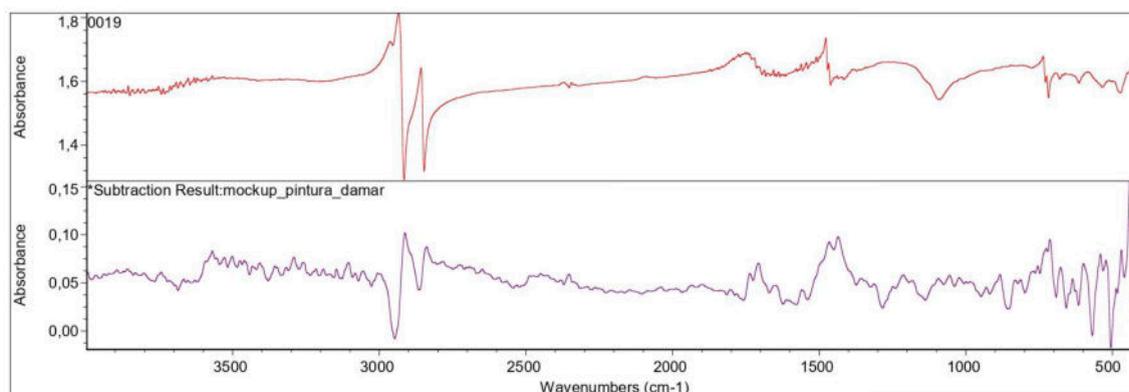
Paraloid-B72



APÊNDICE II

Resultados de Correlação Espectral das Amostras com o Banco de Dados:

0019 – Damar



QCcheck result details

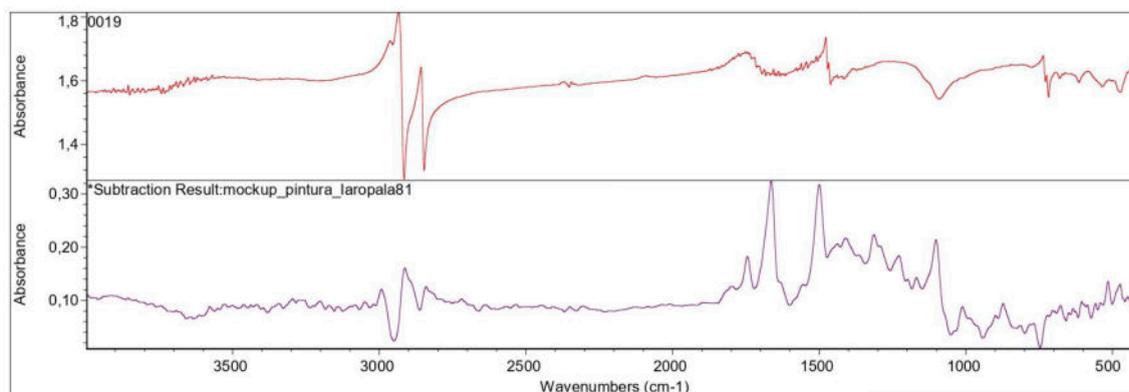
Correlation: 0,2254 Result: Pass

QCcheck Regions: 3995,0-2391,0 2237,0-400,0

Reference Title: *Subtraction Result:mockup_pintura_damar

Reference Location: C:\Users\Antonio\Desktop\TCC\Banco de Dados-Vernizes\sub\mockup_pintura_damar.sub.SPA

0019 – Laropala A81



QCcheck result details

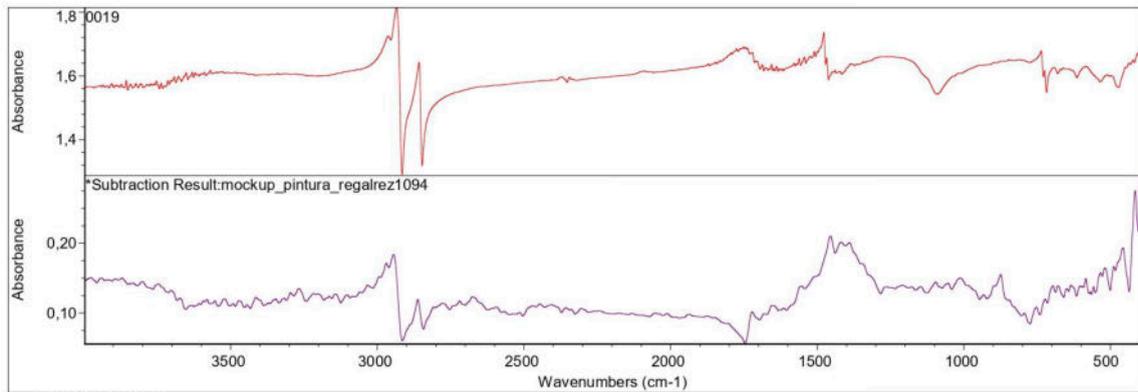
Correlation: 0,2177 Result: Pass

QCcheck Regions: 3995,0-2391,0 2237,0-400,0

Reference Title: *Subtraction Result:mockup_pintura_laropala81

Reference Location: C:\Users\Antonio\Desktop\TCC\Banco de Dados-Vernizes\sub\mockup_pintura_laropala81.su

0019 – Regalrez 1094



QCheck result details

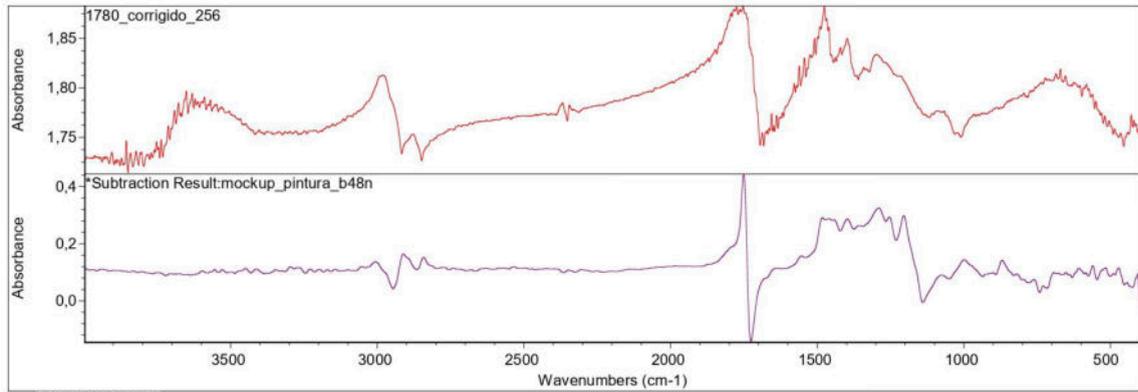
Correlation: 0,2156Result: Pass

QCheck Regions: 3995,0-2391,0 2237,0-400,0

Reference Title: *Subtraction Result:mockup_pintura_regalrez1094

Reference Location: C:\Users\Antonio\Desktop\TCC\Banco de Datos-Vernizes\sub\mockup_pintura_regalrez109

1780 – Paraloid-B48N



QCheck result details

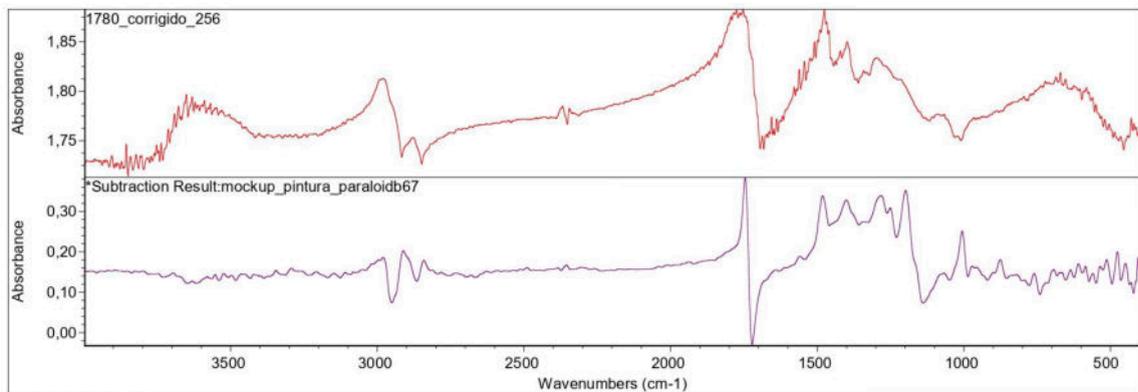
Correlation: 0,0761Result: Pass

QCheck Regions: 3995,0-2391,0 2237,0-400,0

Reference Title: *Subtraction Result:mockup_pintura_b48n

Reference Location: C:\Users\Antonio\Desktop\TCC\Banco de Datos-Vernizes\sub\mockup_pintura_Pb48n.sub.SPA

1780 – Paraloid-B67



QCheck result details

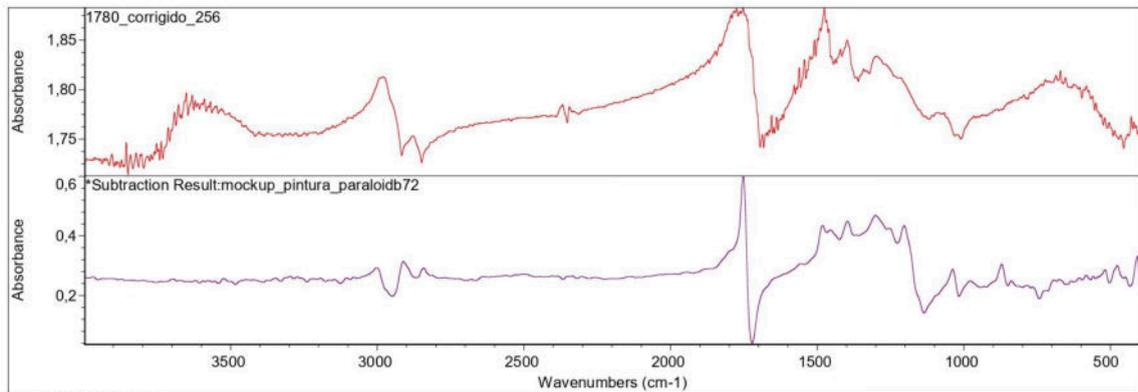
Correlation: 0,0746Result: Pass

QCheck Regions: 3995,0-2391,0 2237,0-400,0

Reference Title: *Subtraction Result:mockup_pintura_paraloidb67

Reference Location: C:\Users\Antonio\Desktop\TCC\Banco de Datos-Vernizes\sub\mockup_pintura_Pb67.sb.SPA

1780 – Paraloid-B72



QCheck result details

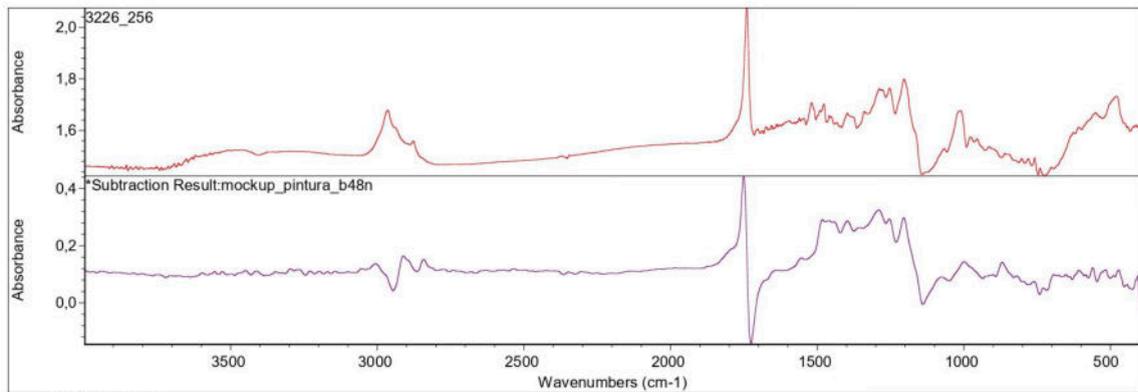
Correlation: 0,0786Result: Pass

QCheck Regions: 3995,0-2391,0 2237,0-400,0

Reference Title: *Subtraction Result:mockup_pintura_paraloidb72

Reference Location: C:\Users\Antonio\Desktop\TCC\Banco de Dados-Vernizes\sub\mockup_pintura_Pb72.sub.SPA

3226 – Paraloid-B48N



QCheck result details

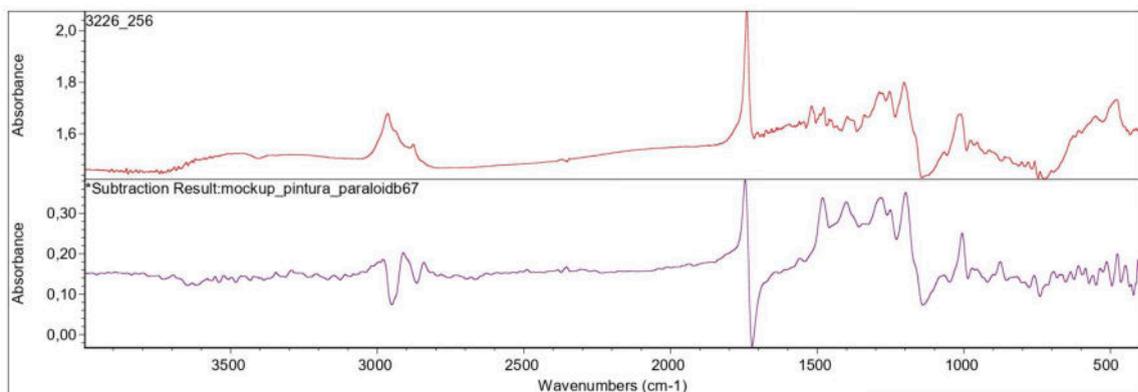
Correlation: 0,2896Result: Pass

QCheck Regions: 3995,0-2391,0 2237,0-400,0

Reference Title: *Subtraction Result:mockup_pintura_b48n

Reference Location: C:\Users\Antonio\Desktop\TCC\Banco de Dados-Vernizes\sub\mockup_pintura_Pb48n.sub.SPA

3226 – Paraloid-B67



QCheck result details

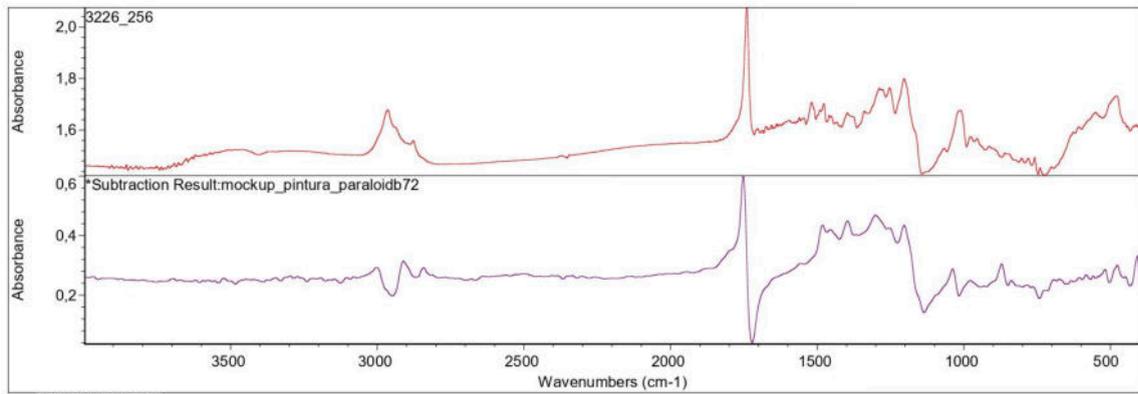
Correlation: 0,6005Result: Pass

QCheck Regions: 3995,0-2391,0 2237,0-400,0

Reference Title: *Subtraction Result:mockup_pintura_paraloidb67

Reference Location: C:\Users\Antonio\Desktop\TCC\Banco de Dados-Vernizes\sub\mockup_pintura_Pb67.sb.SPA

3226 – Paraloid-B72



QCheck result details

Correlation: 0,1845Result: Pass

QCheck Regions: 3995,0-2391,0 2237,0-400,0

Reference Title: *Subtraction Result:mockup_pintura_paraloidb72

Reference Location: C:\Users\Antonio\Desktop\TCC\Banco de Dados-Vernizes\sub\mockup_pintura_Pb72.sub.SPA