



## Relatório sumário de estudo técnico e material

### Pintura s/ madeira - *Chafariz D'El Rei*

Escola do Norte?

(c. 1570 - 1580)?

Março/Abril 2017



REPÚBLICA  
PORTUGUESA

CULTURA

**PATRIMÓNIO  
CULTURAL**

Direção-Geral do Património Cultural

LABORATÓRIO JOSÉ DE FIGUEIREDO

## Ficha técnica

---

### Estudo técnico e material de uma pintura sobre madeira – Chafariz D’El Rei

**Entidade adjudicante:** Museu Nacional de Arte Antiga

**Proprietário:** Coleção Berardo

#### Equipa científica

Ana Machado (Química, Laboratório José de Figueiredo | DGPC)  
Ana Manhita (Química, Laboratório HERCULES | UEvora)  
Ana Cardoso (Engenharia de materiais, Laboratório HERCULES | UEvora)  
António Candeias (Química, Laboratório HERCULES | UEvora)  
Lília Esteves (Biologia, Laboratório José de Figueiredo | DGPC)  
Luís Piorro (Fotografia, Laboratório José de Figueiredo | DGPC)  
Sara Valadas (Química, Laboratório HERCULES | UEvora)

#### Coordenação científica

António Candeias  
(Diretor do Laboratório HERCULES e Coordenador Científico do LJF | DGPC)

#### Relatores

Sara Valadas, António Candeias

#### Contactos

António Candeias  
Laboratório HERCULES – Universidade de Évora  
Palácio do Vimioso, Largo Marquês de Marialva, 8, 7000-809 Évora  
Tel. +351 266 706581

Gabriela Carvalho  
Laboratório José de Figueiredo  
R. Janelas Verdes 37, 1200-690 Lisboa  
Tel. +351 213967235

## Nota prévia

---

O presente estudo teve como objetivo o estudo técnico e material do painel *Chafariz d'El Rei*, pertencente à coleção Berardo. O pedido de análises laboratoriais foi efetuado pelo Museu Nacional de Arte Antiga no período em que o referido painel figurou na exposição “A Cidade Global – Lisboa no Renascimento” (24 de Fevereiro a 9 de Abril de 2017) tendo o mesmo dado entrada no Laboratório José de Figueiredo e no Laboratório HERCULES mediante a colaboração científica entre estas duas entidades. Foram efetuados exames de área (fotografia de fluorescência de ultravioleta, reflectografia de infravermelhos, radiografia de raios X) e exames de ponto (análise in-situ por EDXRF e análises laboratoriais de 6 micro-amostras recolhidas em zona de lacuna da camada cromática). O pedido de análises laboratoriais incluiu também a identificação da natureza da madeira do suporte.

As micro-amostras foram preparadas em corte estratigráfico e foi efetuada a sua análise estratigráfica (nº e sequência dos estratos de pintura, cor geral de cada estrato, espessura e cor do grão). A análise combinada por microscopia ótica (M.O.), microespectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), microscopia eletrónica de varrimento acoplada com espectroscopia de raios X por dispersão de energia (SEM-EDS) e pirólise seguida de cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massa (Py-GC-MS) permitiu a identificação de pigmentos e de aglutinantes dos vários estratos de pintura.

## 1. Condições experimentais

---

### 1.1 Exames de área

#### Radiografia de raios X

A aquisição da radiografia realizou-se com uma ampola de raios X de marca Yxlon, modelo SMART 160e/0.4 e captura digital com placas de fósforo Dürr NDT 35/43 e leitura numa unidade de digitalização Scanduerr SXU328. A fim de se realizar a cobertura total da obra foram necessárias algumas exposições.

#### Fotografia de fluorescência ultravioleta

A Fluorescência de Ultra-Violeta foi realizada com uma câmara NIKON D2X, equipada com os filtros de compensação. A maioria dos materiais orgânicos, quando expostos à radiação UV (10 nm a 400nm), absorvem essa radiação e emitem uma fluorescência na região visível do espectro eletromagnético. Este exame permite distinguir diferentes fases de intervenção sobre a camada superficial, podendo ser registada fotograficamente com a utilização de filtros específicos na lente.

#### Reflectografia de infravermelhos

Nesta investigação foi utilizada a câmara digital portátil Osiris equipada com um detector de infravermelhos de alta resolução baseado em matrizes bidimensionais de sensores e com detector de InGaAs, permitindo obter imagens de elevada resolução (4096 x 4096 píxeis) em resposta à radiação compreendida entre os 900 e os 1700 nm. A câmara possui um filtro interno (Schott RG850) que bloqueia a radiação de comprimento de onda inferior a 850 nm.

### 1.2. Exames de ponto

#### EDXRF

A composição elementar das camadas pictóricas foi realizada numa primeira instância com recurso à técnica de espectrometria de fluorescência de raios X por dispersão de energias (EDXRF) utilizando um espectrómetro portátil Bruker Tracer III-SD equipado com um gerador de raios X com ânodo de Ródio e um detetor modelo X-Flash SDD. As

condições aplicadas foram 40 kV, 30  $\mu$ A e 60 segundos de tempo de aquisição. Os espectros obtidos foram tratados com o software ARTAX.

### Microscopia ótica (M.O.)

A análise estratigráfica das micro-amostras de pintura foi efetuada através de um microscópio petrográfico de luz refletida da Leica DM2500, modificado para observação dos cortes estratigráficos em campo escuro. O registo fotográfico com luz visível e luz ultravioleta foi efetuado com uma câmara fotográfica digital Leica DFC 290HD, com ampliações de 100, 200 e 500X.

### $\mu$ -FTIR

A técnica de espectroscopia de Infravermelho foi realizada com um espectrómetro Bruker, modelo Tensor 27, na região do infravermelho médio (MIR). O espectrómetro, acoplado ao microscópio Hyperion 3000 é controlado pelo software OPUS 7.2, Copyright© Bruker Optik GmbH 2012, e possui um detetor MCT (*Mercury Cadmium Telluride* - Telureto de Mercúrio e Cádmiio) que permite a aquisição de espectros em diferentes pontos da amostra com resolução espacial de 2  $\mu$ m. As amostras foram analisadas no modo de transmissão utilizando uma objetiva de 15x e uma microcélula de compressão de diamante EX'Press 1.6 mm, STJ-0169. Os espectros de IV foram traçados na região 4000-600  $\text{cm}^{-1}$ , com 64 varrimentos e resolução espectral de 4  $\text{cm}^{-1}$ .

### SEM-EDS

Os cortes estratigráficos foram examinados num microscópio eletrónico Hitachi S3700N com um detetor de raios X por dispersão de energia Bruker XFlash 5010 SDD acoplado. As análises foram realizadas sem recurso à metalização, em baixo vácuo (pressão variável: 30-40Pa), com uma corrente de 20 kV.

### Py-GC-MS

A caracterização por Py-GC-MS foi feita por Hidrólise e Metilação Termicamente assistidas através de pirólise seguida de cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massa (THMGC/MS), utilizando um pirolisador de filamento de platina CDS Pyroprobe 2000™, um cromatógrafo gasoso Agilent 6890N™ equipado com uma coluna HP-5ms™ da Agilent Technologies® e um espectrómetro de massa de impacto electrónico com detector do tipo quadrupólo Agilent 5975N™.

## 2. Apresentação e discussão de resultados

---

### 2.1. Exames de área

Figura 1. fotografia de fluorescência de UV (Luís Piorro, LJJ | DGPC, Lab HERCULES | UEvora)



Figura 2. Reflectografia de IV (Luís Piorro, LJF | DGPC, Lab HERCULES | UEvora)





Figura 3. Radiografia (Luís Piorro, LJF | DGPC, Lab HERCULES | UEvora)



A reflectografia de infravermelhos não permitiu detetar a presença de desenho subjacente, o que parece ir de encontro a uma técnica de execução direta, sem planeamento da composição ao nível do desenho subjacente.

A análise da obra à vista desarmada e o seu registo fotográfico à luz visível e o confronto destas observações/ dados com o exame radiográfico permitiram verificar/ localizar estes processos técnicos diretos.

Em relação ao exame radiográfico foi possível verificar a sobreposição de motivos, sendo evidente uma primeira fase de execução pictórica ao nível das arquiteturas e área de céu, sobre a qual são adicionadas as figuras. Tirando ainda partido de algumas das informações proporcionadas por este exame de área, nomeadamente ao nível das camadas cromáticas, analisaram-se os detalhes dos motivos (p.e. vestes, carnações, Chafariz) executados com pigmentos / misturas de pigmentos compostos com elementos químicos de elevado peso atómico (ex. chumbo) e os detalhes das pinceladas correspondentes à aplicação de pontos/zonas de luz.

A radiação ultravioleta coloca em evidência a existência de reintegrações pontuais que procuram disfarçar pequenas faltas ou abrasões na superfície pictórica e que acompanham a junta e união entre tábuas. A diferente fluorescência destes materiais bem como a sua aplicação localizada indiciam que esta deverá corresponder à intervenção realizada em 1997. Com este exame não foram detetados repintes que cobrissem de forma alargada figuras ou áreas da composição.

## 2.2. Exames de ponto *in-situ* por EDXRF

Na figura 4 apresentam-se os pontos de análise por EDXRF e exemplo dos espectros obtidos. Os elementos identificados são consentâneos com pigmentos utilizados a partir do século XVI. Foi ainda possível confirmar a presença de materiais utilizados a partir do século XVIII, correspondentes a zonas de intervenção.

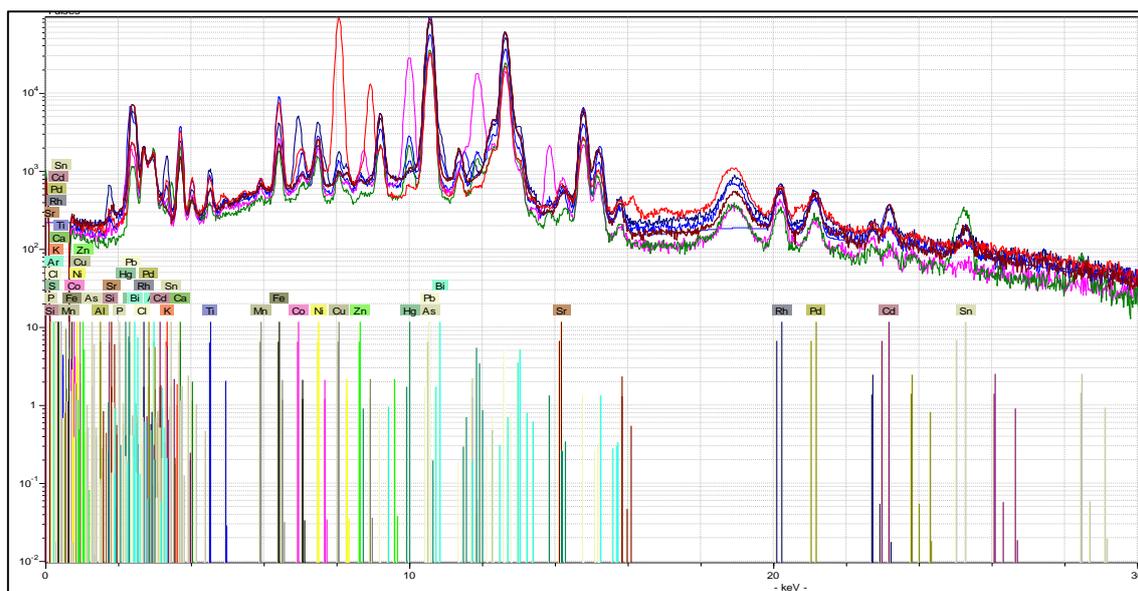


Figura 4. Pontos de análise e exemplo de espectros obtidos por EDXRF

### 2.3. Análise de microamostras

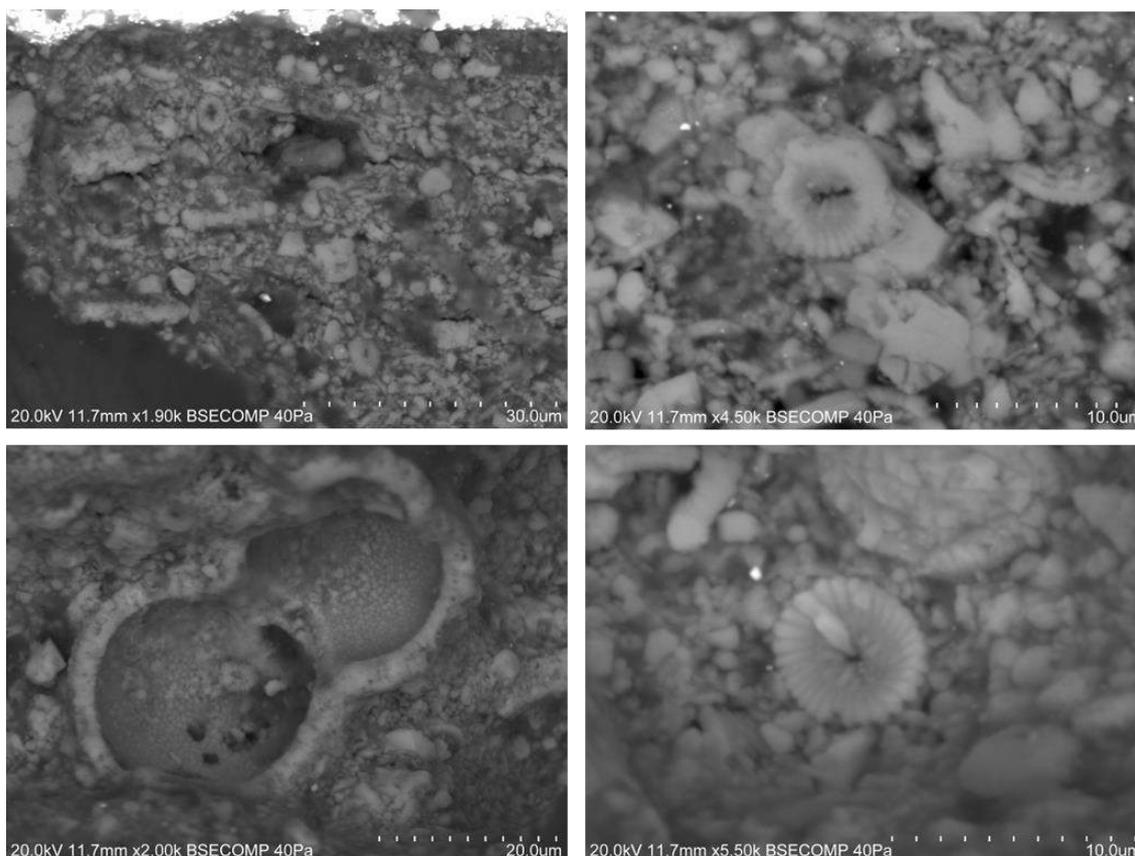
Na figura 5 apresentam-se os locais de amostragem de microamostras para análise estratigráfica e de materiais constituintes da policromia.



#Amostra	Cor	Local	# local de análise <i>in-situ</i> XRF
CDR1	branco	barco	XRF1
CDR2	branco	cavalo	XRF27
CDR3	azul	rio	XRF6
CDR4	azul	Cé u	XRF55, XRF56
CDR5	amarelo	cereal	XRF17, XRF18
CDR6	amarelo	cântaro	XRF39

Figura 5. Pontos de amostragem e correspondência com as análises de EDXRF

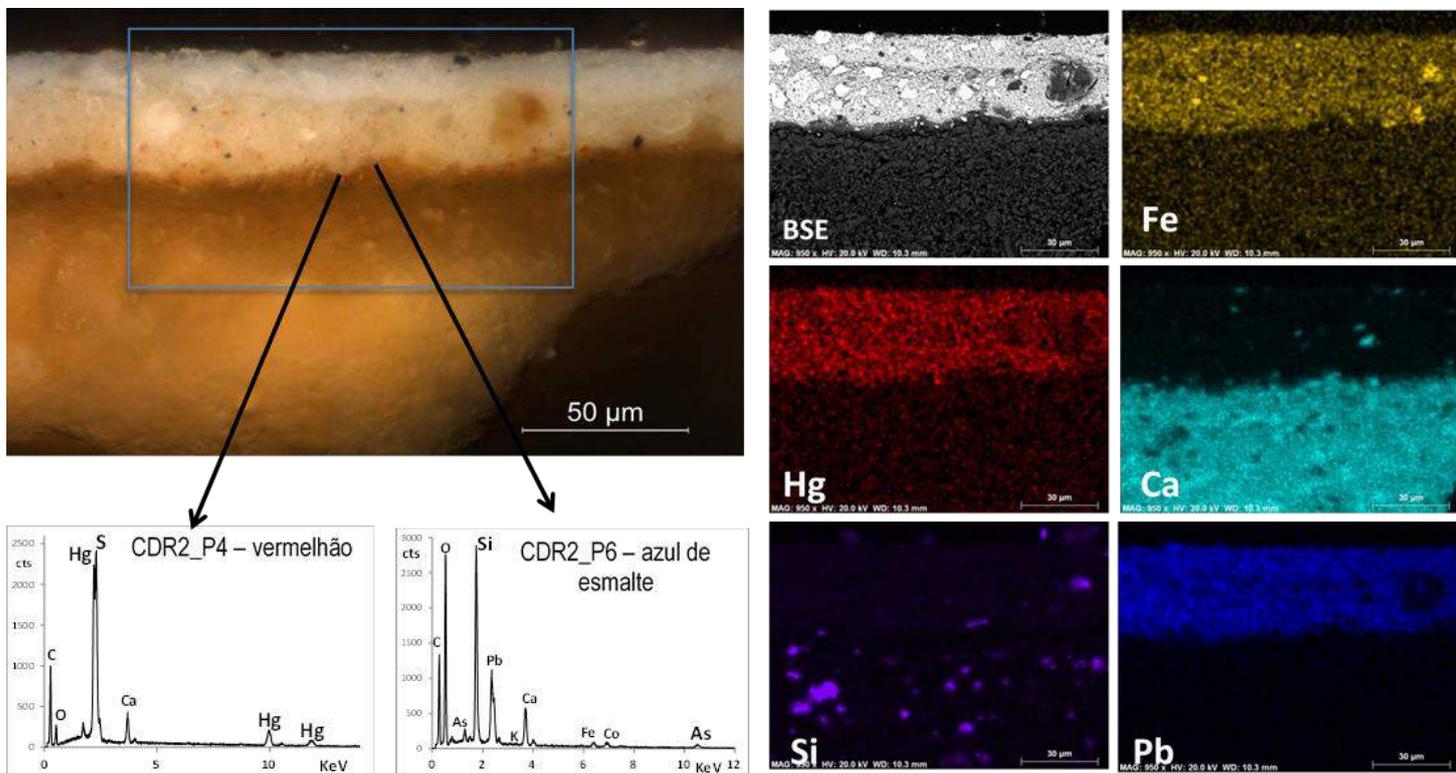
Embora não tenha sido viável desemoldurar a pintura, foi possível recolher uma amostra de madeira de uma área acessível. Observação ao microscópio ótico permitiu verificar que o suporte é de casquinha (*Pinus sylvestris*), típico do Norte da Europa. Sobre o suporte de madeira foi aplicado um estrato preparatório de cor clara à base de cré. A identificação de cré foi realizada através da análise dos estratos preparatórios por microscopia eletrónica de varrimento (em modo de eletrões retrodifundidos -BSE) que permitiu verificar a presença de cocólitos típicos deste tipo de material (Figura 6).



**Figura 6.** Micrografias por SEM (BSE) da camada de preparação revelando a presença de cocólitos e microfósseis marinhos (preparação à base de cré).

A análise EDS (pontual e mapas elementares composicionais) e a análise de grupos funcionais através de  $\mu$ -FTIR permitiu corroborar a natureza deste estrato ( $\text{CaCO}_3$ ). Este Em algumas zonas da pintura são visíveis as marcas da passagem do pincel durante a aplicação deste estrato, as quais atravessam vários motivos (Figura 7). Este tipo de preparação à base de cré é típica da pintura Flamenga e do Norte da Europa embora tenha sido detetada em pintura portuguesa por mestres de naturalidade flamenga ou com influência nórdica.

Sobre a preparação é aplicado um estrato muito fino ( $< 11 \mu\text{m}$ ) de cor bege / alaranjada, detetado na maioria dos cortes estratigráficos analisados relativos a micro-amostras recolhidas em áreas distintas da pintura (zona de rio, zona central da composição e zona de céu). Neste estrato foram detetadas várias misturas pictóricas, todas elas contendo em comum o pigmento branco de chumbo, calcite, vermelhão e aluminossilicatos de ferro (ocres e Úmbria), tendo sido ainda detetado em algumas zonas a presença do pigmento azul de esmalte (Figura 8). Este tipo de primadura corada aparece no final do século XVI, época de transição entre a preparação de cor branca, utilizada até ao século XVI, e a preparação escura utilizada a partir do XVII.



Sobre este estrato são geralmente aplicadas uma a duas camadas de cor (consultar anexos), não se tendo verificado a presença de estratos pictóricos intermédios com funcionalidades de modelação ou pré-modelação da cor, verificando-se assim uma técnica pictórica simplificada, num processo direto de aplicação da cor.

Em relação aos pigmentos, verificou-se a utilização de misturas de diferentes pigmentos, designadamente, branco de chumbo, ocres, amarelo de chumbo e estanho, vermelhão, azurite, azul de esmalte, umbria e carvão. Não foram recolhidas micro-amostras de áreas de cor verde e vermelha, mas as análises pontuais por EDXRF permitem a identificação de mercúrio nas zonas vermelhas, identificativo da utilização de vermelhão, e de cobre, identificativo de pigmentos verdes à bases deste elemento. De acordo com a cronologia de utilização dos pigmentos verificou-se que a paleta cromática se enquadra nos materiais utilizados no período entre os séculos XV e XVII. A presença do pigmento azul de esmalte coloca esta pintura a partir da segunda metade do século XVI. Os pigmentos constituintes das camadas pictóricas apresentam características morfológicas (por M.O.) semelhantes às encontradas em cortes estratigráficos de pinturas típicas deste período. Verificou-se ainda que o pigmento azul de esmalte apresenta um processo de descoloração acentuado, o que se sugere um processo natural de alteração química típica deste pigmento.

A análise dos aglutinantes por  $\mu$ -FTIR e Py-GC-MS (Figura 9) permitiu verificar a presença de óleo de linho como meio aglutinante das camadas pictóricas (análise efetuada em estratos preparatórios e pictóricos de duas amostras). A razão ácido oleico/ácido esteárico (O/S), indicativa do grau de envelhecimento de um aglutinante lipídico apresenta o valor de 0.01, o que está de acordo com a presença de um aglutinante lipídico bastante envelhecido em todas as amostras analisadas.

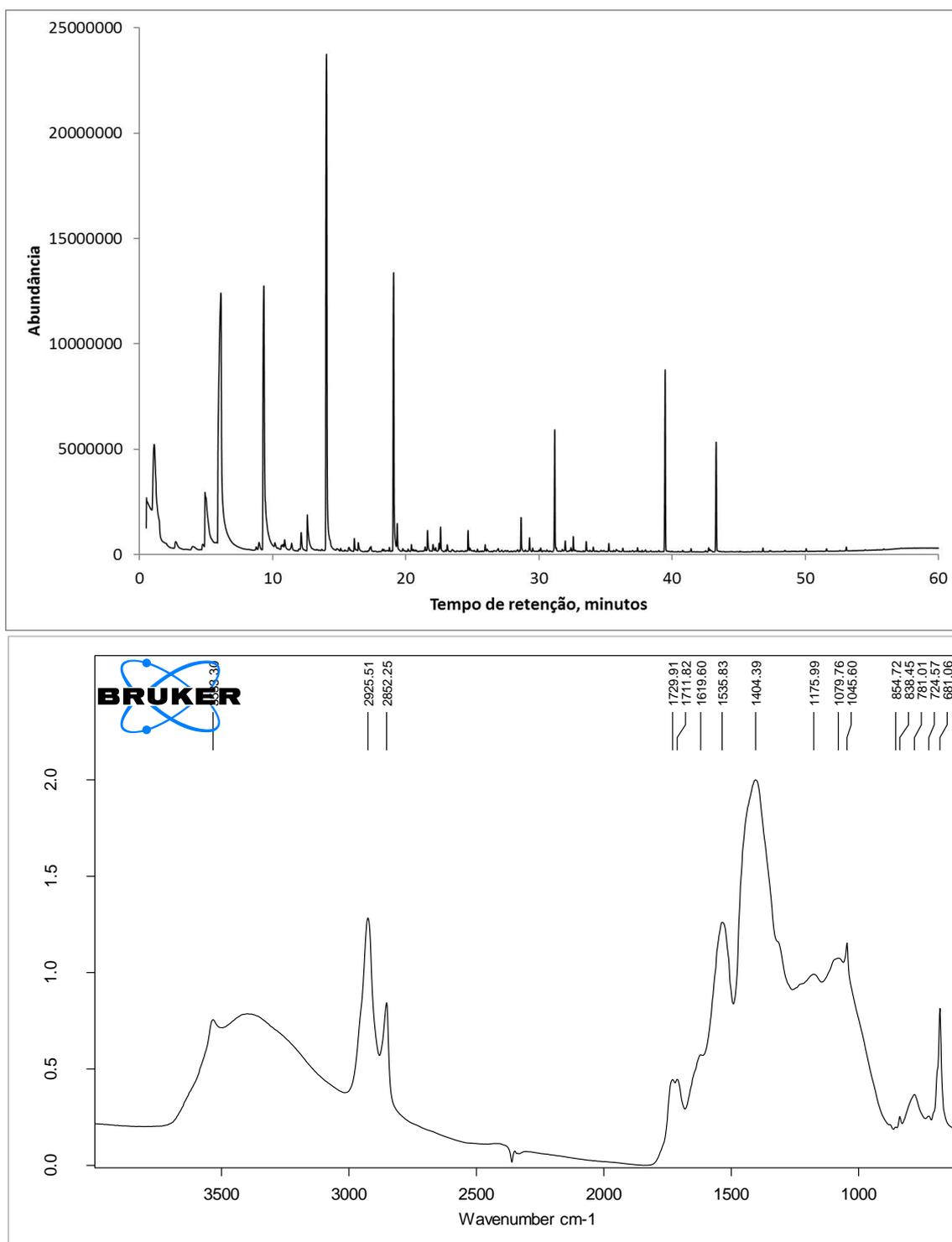


Figura 9. análise de meios aglutinantes (amostra CDR4 , estrato de cor azul): a) espectro  $\mu$ -FTIR revelando a presença de branco de chumbo (hidrocerussite, carboxilatos de chumbo), Silicatos (pigmento azul de esmalte, detetado através de M.O. e SEM-EDS), aglutinados a óleo; b) pirograma obtido na análise do estrato de cor azul revelando a utilização do óleo de linho.

### 3. Considerações finais

---

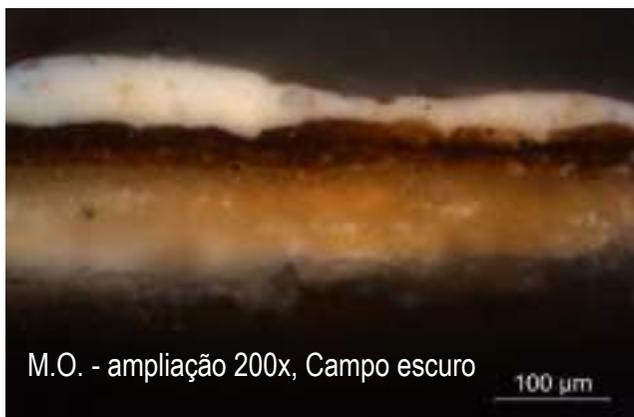
O estudo analítico através de M.O., SEM-EDS,  $\mu$ -FTIR e Py-GC-MS permitiu concluir que não existem dados que coloquem em causa a cronologia proposta no âmbito da História de Arte (finais do Séc. XVI) Estes resultados são consentâneos com o estudo realizado em 2001 ao mesmo painel por um laboratório espanhol.

No que diz respeito à análise dos materiais constituintes e da forma como estes são aplicados esta obra terá sido executada muito provavelmente por pintor de influência ou naturalidade do norte da Europa a partir da 2<sup>a</sup> metade do século XVI, época em que se verifica o uso generalizado do pigmento azul de esmalte e se começam a utilizar imprimaduras coradas. Por outro lado, este estudo aponta para uma realização da obra anterior ao século XVIII, quer pela ausência de materiais utilizados a partir desta data, quer pela presença de pigmentos que começaram a ter um uso menos recorrente (como o amarelo de chumbo e estanho). Adicionalmente, processos técnicos diretos (aplicação direta da tinta) aliados à ausência de vestígios de planeamento da composição não sugerem tratar-se de uma cópia / tentativa de imitação de um eventual modelo pré-existente.

# **Anexo**

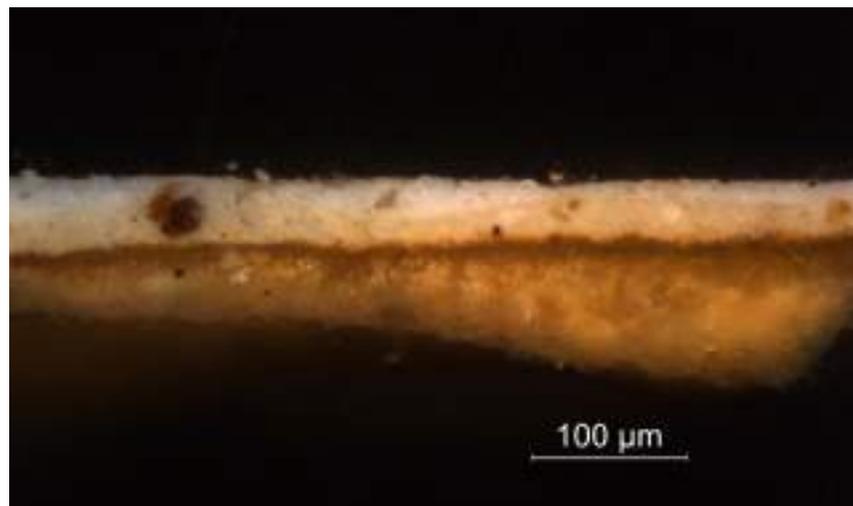
**fichas sumárias por microamostra**

amostra CRD1 - branco, barco



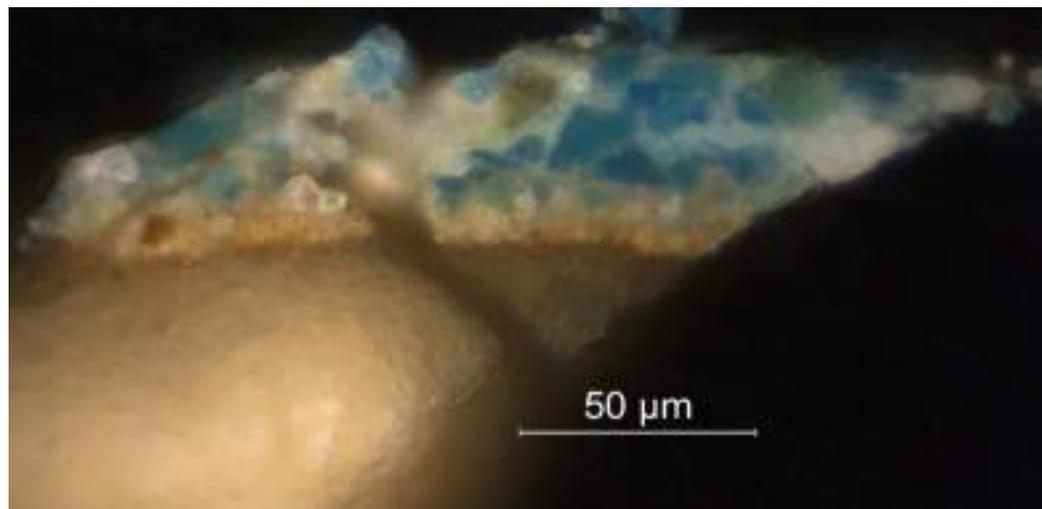
Nº Camada	Cor	Espessura (μm)	Materiais identificados	Observações
5	branca	22-57	> Branco de chumbo (hidrocerussite + carboxilatos de chumbo); gesso (vestígios); amarelo de crómio (vestígios), óleo	estrato entra nas fissuras de <i>craquelet</i> + presença do pigmento amarelo de crómio – repinte
4	castanha	18	Matriz > orgânica (óleo + proteína), carvão animal (fosfato de cálcio), branco de chumbo, aluminossilicatos de ferro (ocres), calcite	Possivelmente também posterior
3	castanha	20	branco de chumbo, calcite, aluminossilicatos de ferro (ocres), Úmbria, amarelo de estanho e chumbo, pigmento verde/azul à base de cobre	
2	branca	< 7	branco de chumbo, calcite, vermelhão, aluminossilicatos de ferro (ocres), azul de esmalte	
1	creme (preparação)	< 97	Cré, gesso (vestígios), óleo	

amostra CRD2 - branco, cavalo



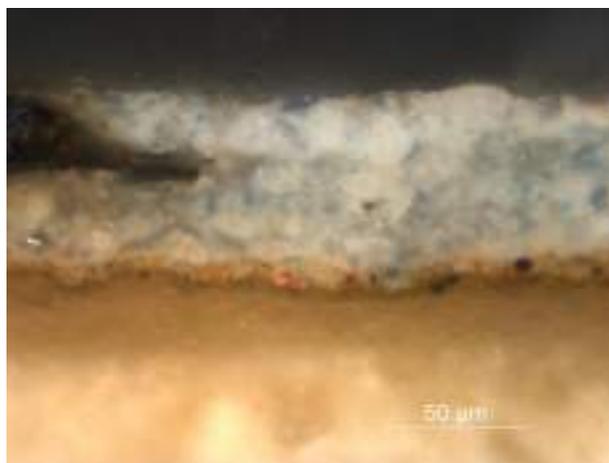
Nº Camada	Cor	Espessura (µm)	Materiais identificados	Observações
4	branca	30	> Branco de chumbo (cerussite, hidrocerussite); calcite, aluminossilicatos de ferro (ocres), carvão animal (vest.), óleo	granulometria diferente da amostra CDR1
3	branca	11	> branco de chumbo, calcite, ocre amarelo, Úmbria	
2	translúcida	4-11	branco de chumbo, calcite, vermelhão, ocres, Úmbria, azul de esmalte	
1	creme (preparação)	< 89	cré	

amostraCRD3 - azul, rio



Nº Camada	Cor	Espessura (µm)	Materiais identificados	Observações
3	azul	38	branco de chumbo (cerussite, hidrocerussite, carboxilatos de chumbo), azurite, azul de esmalte, calcite (vest.), óleo	Azurite de granulometria grosseira; azurite em maior abundância do que o vidro de esmalte
2	creme	7	branco de chumbo, calcite, vermelhão	
1	creme (preparação)	< 68	Cré, gesso (vest.), óleo	

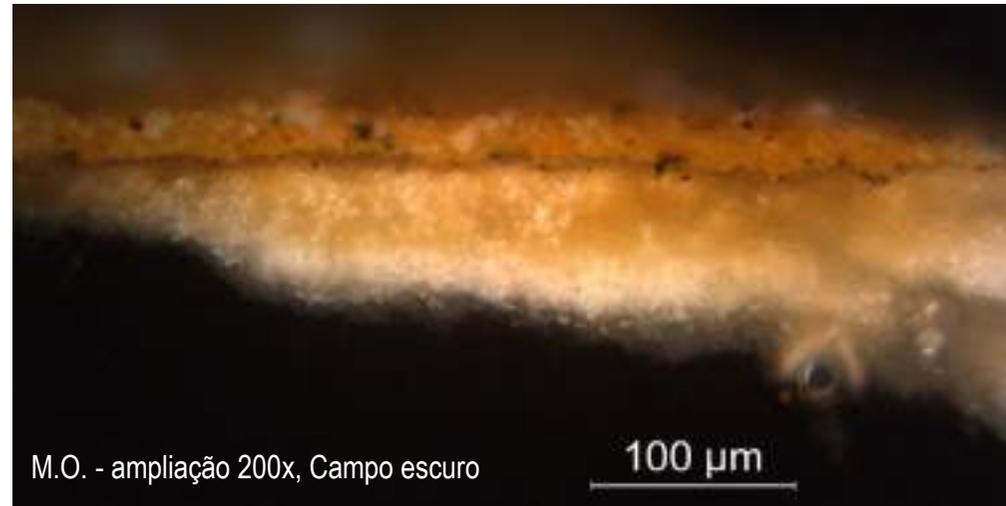
amostra CRD4 - azul, céu



Nº Camada	Cor	Espessura (µm)	Materiais identificados	Observações
5	azul clara	24	branco de chumbo (hidrocerussite, carboxilatos de chumbo), azul de esmalte, carvão vegetal, óleo	2 aplicações deste estrato - C5 - C3
4	translúcida	—	orgânica (óleo)	
3	azul clara	37	branco de chumbo (hidrocerussite, carboxilatos de chumbo), azul de esmalte, carvão vegetal, óleo	
2	creme	8-10	branco de chumbo, aluminossilicatos de ferro e de manganês (ocres, Úmbria), vermelhão	
1	creme (preparação)	< 131	Cré, gesso (vest.), silicatos, óleo	

amostra CRD5 - amarelo/ castanho claro, cereal

---



Nº Camada	Cor	Espessura (µm)	Materiais identificados	Observações
3 ?	amarela	7	branco de chumbo (hidrocerussite, carboxilatos de chumbo), aluminossilicatos de ferro e de manganês (ocres, Úmbria), vermelhão, calcite, pigmento verde/ azul à base de cobre	1 ou 2 estratos?
2	amarela	15		Foram detetados materiais de intervenção num outro fragmento analisado (azul da Prússia, resina)
1	creme (preparação)	< 87	Cré, gesso (vest.), silicatos	Foi detetada a presença de resina num outro fragmento analisado apontando para material de intervenção (detetado também no(s) estrato(s) de cor amarela).

### amostraCRD6 - amarelo, cântaro



Nº Camada	Cor	Espessura (µm)	Materiais identificados
5	Verniz + pigmento (intervenção)	6	> orgânica, branco de chumbo, calcite, amarelo de estanho e chumbo, aluminossilicatos de ferro (ocres)
4	branca	7	branco de chumbo, vermelhão, amarelo de estanho e chumbo, aluminossilicatos de ferro (ocres), carvão vegetal, calcite



3	branca	10-30	branco de chumbo, vermelhão, aluminossilicatos de ferro (ocres), amarelo de estanho e chumbo, calcite
2	creme	10	> branco de chumbo, aluminossilicatos de ferro (ocres), calcite
1	creme (preparação)	< 97	Cré, gesso (vest.), silicatos, óleo, proteína