

UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA

INSTITUTO DE QUÍMICA

RAFAEL PEREIRA DA SILVA

**Química aplicada à investigação da autenticidade de obras de arte: uma revisão  
bibliográfica**

Uberlândia

2024

RAFAEL PEREIRA DA SILVA

Química aplicada à investigação da autenticidade de obras de arte: uma revisão bibliográfica

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Instituto de Química da Universidade Federal de Uberlândia como requisito parcial para a obtenção do título de bacharel em Química Industrial.

Orientador: Prof. Dr. Rodrigo Alejandro Abarza Muñoz

Uberlândia

2024



## UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA

Coordenação do Curso de Graduação em Química Industrial  
Av. João Naves de Ávila, 2121, Bloco 1A, Sala 1A233 - Bairro Santa Mônica, Uberlândia-  
MG, CEP 38400-902  
Telefone: (34) 3239-4103 - coqin@iqufu.ufu.br



### ATA DE DEFESA - GRADUAÇÃO

Curso de Graduação em:	Química Industrial				
Defesa de:	Trabalho de Conclusão de Curso - QQB056				
Data:	01/04/2024	Hora de início:	09:00	Hora de encerramento:	10:45
Matrícula do Discente:	11811QID039				
Nome do Discente:	Rafael Pereira da Silva				
Título do Trabalho:	Química aplicada à investigação da autenticidade de obras de arte: uma revisão bibliográfica				
A carga horária curricular foi cumprida integralmente?	<input checked="" type="checkbox"/> Sim <input type="checkbox"/> Não				

Reuniu-se no anfiteatro da Pós Graduação do Instituto de Química no Campus Santa Mônica da Universidade Federal de Uberlândia, a Banca Examinadora, designada pelo Coordenador do Curso de Graduação em Química Industrial, assim composta: Prof. Dr. Rodrigo Alejandro Abarza Muñoz - **Orientador**; Prof. Dr. João Flávio da Silveira Petrucci - Titular; Dr. Mario Henrique Palis Santana - Titular e Prof. Dr. Waldomiro Borges Neto - Suplente.

Iniciando os trabalhos, a presidente da mesa, Dr. Rodrigo Alejandro Abarza Muñoz, apresentou a Comissão Examinadora e o candidato, agradeceu a presença do público, e concedeu ao discente a palavra para a exposição do seu trabalho. A duração da apresentação do discente e o tempo de arguição e resposta foram conforme as normas do curso.

A seguir o(a) senhor(a) presidente concedeu a palavra, pela ordem sucessivamente, aos(às) examinadores(as), que passaram a arguir o(a) candidato(a). Ultimada a arguição, que se desenvolveu dentro dos termos regimentais, a Banca, em sessão secreta, atribuiu o resultado final, considerando o(a) candidato(a):

( X ) Aprovado                      Nota:   95   pontos  
( ) Reprovado(a)

Nada mais havendo a tratar foram encerrados os trabalhos. Foi lavrada a presente ata que após lida e achada conforme foi assinada pela Banca Examinadora.



Documento assinado eletronicamente por **Rodrigo Alejandro Abarza Munoz, Professor(a) do Magistério Superior**, em 01/04/2024, às 10:38, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **João Flávio da Silveira Petrucci, Professor(a) do Magistério Superior**, em 01/04/2024, às 10:39, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Mário Henrique Palis Santana, Usuário Externo**, em 02/04/2024, às 16:38, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site [https://www.sei.ufu.br/sei/controlador\\_externo.php?acao=documento\\_conferir&id\\_orgao\\_acesso\\_externo=0](https://www.sei.ufu.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0), informando o código verificador **5277280** e o código CRC **0137F4AA**.

**Referência:** Processo nº 23117.020426/2024-53

SEI nº 5277280

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço aos meus pais, Paula e Vilmar, por terem me dado não somente a vida, mas educação, amor, cuidado, atenção e suporte. Devo a eles a noção do valor do conhecimento como força de transformação da vida.

Agradeço ao meu namorado Felipe e aos meus amigos pela companhia, apoio, e alegria que trouxeram à minha vida. Em especial, agradeço aos colegas de curso Rafaela, Emanuely, Marina, Bruna, Carolina, Gabriel e Marcassa, por terem estado ao meu lado durante nossa formação como químicos; e ao João Lucas e Hanelle por terem promovido a arte na minha vida, contribuindo para a escolha do tema deste trabalho.

Agradeço aos meus professores, por terem sido peça fundamental no desenvolvimento das habilidades necessárias para o exercício da química como profissão. Agradeço especialmente ao professor Rodrigo Muñoz, por ter me orientado e permitido que escrevesse um trabalho sobre um tema do qual me interesse profundamente; e aos professores Celso Rezende, Carolina Gonçalves, Sheila Canobre e Eduardo Richter, docentes das áreas de Química Orgânica, Química Inorgânica, Físico-Química e Química Analítica, respectivamente; pelas oportunidades, ensinamentos e por terem apresentado com primazia conteúdos relevantes para a construção deste trabalho.

Por fim, agradeço a todos que contribuíram para minha educação indiretamente, pelo apoio às políticas voltadas à disseminação do conhecimento e incentivo à educação e bem-estar, sem as quais não teria sido possível chegar ao ensino superior.

“E uma das coisas que aprendi é que se deve viver apesar de. Apesar de, se deve comer. Apesar de, se deve morrer. Inclusive muitas vezes é o próprio apesar de que nos empurra para frente. Foi o apesar de que me deu uma angústia que insatisfeita foi criadora de minha própria vida.”

**Clarice Lispector**

## RESUMO

O crime de falsificação de patrimônio artístico-cultural opera sob uma ideia bastante simples: produzir uma obra e comercializá-la como se fosse pertencente a outro autor, ou originária de outra época/local longínquo; a fins de lucrar com o renome alheio ou apreço por culturas estrangeiras/extintas. Sabe-se que a prática da falsificação de bens é extremamente antiga: desde o surgimento do dinheiro há registros de falsificação e adulteração de produtos. Com o crescimento do comércio de relíquias e obras de arte na era moderna, a falsificação dessa classe de bens ganhou tração, devido às enormes quantias de dinheiro envolvidas nas transações e à obscuridade e falta de transparência inerentes ao mercado de arte. Experts em produção artística e história da arte fazem o possível para conter a disseminação de falsificações a partir da construção de catálogos de obras; análise das técnicas utilizadas e sua coerência com a evidência histórica, dentre outras tratativas, mas têm sucesso moderado devido ao volume de obras suspeitas e qualidade fina de algumas falsificações, dentre outras limitações. Neste contexto, a química surge então como complemento na investigação de falsificação de obras de arte, oferecendo uma visão menos subjetiva, oriunda do robusto embasamento científico dos resultados das análises instrumentais empregadas. Este trabalho busca apresentar exemplos de como a química é utilizada na identificação de falsificações em obras de arte e objetos de interesse histórico-cultural, introduzindo as técnicas utilizadas na investigação forense e seus prós e contras; por meio do estudo de casos reportados na literatura, com o objetivo de compartilhar aplicações menos conhecidas de técnicas de análise comuns, valorizando assim a ciência forense e sua interdisciplinaridade, demonstrando a importância do investimento em ciência e tecnologia no combate ao crime.

Palavras-chave: falsificação de obras de arte; química forense, espectroscopia.

## **ABSTRACT**

The forgery of artistic and cultural heritage operates under a very simple idea: to produce a piece and sell it as if it belongs to another author or came from another distant time or place; making a profit over someone else's name or over the appeal of exotic/foreign cultures. It has been known that the practice of forgery it's extremely old: ever since the invention of currency there's record of faked and counterfeited goods. In the modern era, as the market for relics and artwork grew, the forgery of this type of goods gained traction as a consequence of the enormous amounts of money involved in these transactions and the lack of transparency inherent to the art market. Professional artists and art historians do their best to keep fakes from being commercialized by making artists' artwork catalogs, analysis of the techniques used by the author and its coherence to historical evidence, alongside other endeavors; unfortunately to moderate success, thanks to the volume of suspicious works and fine quality of some forgeries, among other limitations. In this context, chemistry appears as complementary to the investigation of art forgery, offering a less subjective point of view, due to the robust scientific basis of the results obtained in the instrumental analyses employed. This work aims to present examples of how chemistry is used to detect forgeries in artistic, historical, and cultural objects; introducing techniques employed in forensic studies and their pros and cons, by showing case studies, with the objective to share uncommon applications of commonly used analysis techniques, valuing forensic science and its interdisciplinarity, revealing the importance of investing in science and technology to fight crime.

Keywords: art forgery; forensic chemistry, spectroscopy.

## SUMÁRIO

1 - INTRODUÇÃO.....	8
2 - METODOLOGIA.....	10
3 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	10
3.1 - <u>Análise visual macro e microscópica</u> .....	11
3.2 - <u>Análise por datação por radiocarbono</u> .....	17
3.3 - <u>Análise espectroscópica de fluorescência de raios X</u> .....	23
3.4 - <u>Análise espectroscópica vibracional: infravermelho e Raman</u> .....	30
3.5 - <u>Análise por espectroscopia de massas</u> .....	43
3.6 - <u>Análise por datação com termoluminescência</u> .....	52
4 - CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	57
5 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	59

## 1 - INTRODUÇÃO

Para aqueles não habituados ao mercado artístico, a falsificação de obras de arte e artefatos culturais pode parecer um crime de pequena relevância; pois flagrantes raramente são mencionados nos noticiários, além de exigir um grau elevado de destreza para que a falsificação seja crível.

Ainda assim, desde que se tem registro de coleção de obras de arte tem-se registro de falsificações. Conforme a demanda por arte de um determinado período aumenta, rapidamente as peças originais se esgotam e o mercado de arte é preenchido por imitações. Os antigos romanos falsificavam esculturas e vasos cerâmicos para suprir uma demanda por obras gregas e etruscas; enquanto os falsários renascentistas imitavam obras da Roma Antiga para vender aos aristocratas. Já na era moderna houve produção em massa de artefatos da era medieval com tamanha técnica que se tornava praticamente impossível distinguir as falsificações das obras genuínas. Na era contemporânea, a popularização da coleção de arte não apenas para decoração, mas também como investimento levou a uma ampliação da gama de objetos falsificados, atendendo a demanda por arte e artefatos decorativos dos mais variados tipos e origens.

Apesar da arte ser associada à superfluidade graças ao seu caráter ornamental, ao analisar os valores financeiros envolvidos neste tipo de atividade, percebe-se o quão caro pode ser negligenciar a investigação da autenticidade de obras de arte: apenas no ano de 2021 foram movimentados aproximadamente 200 milhões de dólares no mercado de arte brasileiro<sup>[1]</sup>.

A razão pela qual o mercado de arte movimenta quantias exorbitantes anualmente é o caráter de investimento que algumas obras de arte possuem: a relevância de um artista pode aumentar com o passar do tempo, e conseqüentemente aumentar a demanda por obras do mesmo; além do fato de que cada peça tende a ser única, logo há vantagem para o vendedor, que pode exigir um valor de oferta sem concorrência. Assim, obras falsificadas sempre encontram espaço no mercado de arte: o falsificador pode plagiar o artista em demanda e cobrar valores relativamente baixos aos compradores, tornando a peça falsa um investimento atrativo; e geralmente, por estarem interessados apenas no valor comercial das obras, os investidores em arte dificilmente possuem a expertise necessária para identificar obras falsificadas e são alvos fáceis para os criminosos.

Outros fatores que tornam a falsificação de obras de arte possível são características inerentes ao funcionamento do mercado de arte, como a falta de transparência nas transações,

que podem ser realizadas por intermédio de vendedores e galerias, permitindo que os golpistas se escondam por meio de terceiros; a subjetividade dos valores das obras, que podem ser validados por testemunhos pagos ou comprovantes forjados; a facilidade no transporte e armazenamento das peças, sem levantar suspeitas<sup>[2]</sup>; e a falta de legislação específica para esse tipo de crime, que permite que os criminosos recorram ou sejam julgados por crimes menores, como plágio e violação de direitos autorais.<sup>[1]</sup>

Quando considera-se a expansão do comércio online causado pela pandemia de COVID-19, percebe-se que a venda de obras falsas se tornou ainda mais fácil, visto que diferentemente dos leilões de arte convencionais, os leilões realizados pela internet têm critérios mais relaxados quanto à procedência e avaliação da qualidade das obras<sup>[1]</sup>; assim, a falta de regulação deixa o trabalho dos criminosos mais simples e seguro, pois sequer é necessário forjar documentos ou notas fiscais, pelas quais seriam enquadrados em outros crimes. Além disso, as obras de arte falsificadas agravam os esquemas de lavagem de dinheiro e sonegação de impostos já conhecidos do mercado legal de arte: por exemplo, obras de arte falsificadas avaliadas em grandes quantias podem ser doadas para instituições em troca de descontos em impostos para os doadores, abatendo o mesmo valor em que a obra foi avaliada<sup>[3]</sup>.

O impacto da falsificação de bens culturais não se limita apenas aos danos econômicos: quando são erroneamente atribuídas como legítimas, as falsificações prejudicam o conhecimento histórico do contexto que estão inseridas. Desta forma, as obras falsas podem se tornar “falsos positivos” e serem utilizadas como referência para análise de outros objetos artístico-culturais de um mesmo contexto (autor, estilo, técnica, etc), o que possibilita que outras obras falsas sejam legitimadas, deturpando ainda mais a opinião dos especialistas.

Apesar de valioso, o processo de avaliação da autenticidade de uma obra realizado por experts em arte e história está propenso a falha por depender de fatores como familiaridade do profissional com os detalhes do objeto em análise (materiais e técnicas utilizadas naquele período e/ou por aquele artista); ausência de catálogos que identificam todas as obras conhecidas de um artista e manipulações por parte dos negociadores, como bajulação, chantagem e suborno. Por isso é necessário recorrer a outros tipos de análise, menos fundamentados em aspectos subjetivos como a aparência da obra e suscetíveis à influência humana.

O desenvolvimento de instrumentos analíticos mais sofisticados ao longo do séc. XX, como cromatógrafos e espectrômetros, permitiram que as obras fossem investigadas a partir da composição dos materiais com maior facilidade, de modo que até as falsificações mais

meticulosas pudessem ser identificadas. Estima-se que 90% das obras submetidas à análise forense são atribuídas como fraudes; estimativa essa que justifica outra ainda mais agravante: cerca de 50% das obras em circulação no mercado podem ser falsificações.<sup>[4]</sup> Estas estatísticas, associadas aos valores envolvidos no comércio de arte demonstram o quão vantajoso é o investimento em análise forense de patrimônio cultural.

Este trabalho propõe demonstrar como a química contribui para a autenticação de obras de arte por meio de uma revisão da literatura sobre o assunto, e assim valorizar e divulgar aplicações menos conhecidas da química forense, apresentando as técnicas e as peculiaridades das análises destas amostras, além de suas limitações.

## **2 - METODOLOGIA**

Para a elaboração desta revisão bibliográfica foram consultadas notícias e matérias sobre falsificação de obras de arte para a introdução ao assunto. A literatura científica revisada foi buscada em livros de química analítica e química forense, além de artigos encontrados em bancos de dados virtuais, como o portal de periódicos CAPES, pesquisando majoritariamente por termos em inglês, como “art forgery detection”; “art chemical analysis”; “art authentication” e “chemistry in art”.

A revisão foi estruturada de modo a dar ênfase nas técnicas utilizadas para a análise da autenticidade, contando com uma breve introdução teórica à técnica e exemplos de análise em tipos de obra distintos, para reforçar as diferentes aplicações no contexto da autenticação de patrimônio cultural.

## **3 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**

O cerne da aplicação da química na autenticação de obras de arte e objetos históricos está na identificação de materiais incompatíveis com as obras, especialmente aqueles anacrônicos; ou seja, materiais que não pertencem à mesma época que a obra em análise. Isso é possível pois, ao criar uma imitação de obra de um período histórico anterior, os falsificadores têm a sua disposição materiais produzidos muito após a suposta conclusão da obra. Desta forma, caso seja identificada a presença de materiais anacrônicos, é possível argumentar que a obra é falsificada, ou que passou por algum retoque<sup>[5]</sup>.

Outro tipo de material que entrega a verdadeira idade da obra são os produtos da degradação da mesma: ao conhecer como as matrizes (papel, metal, tecido, etc), pigmentos e outros materiais como vernizes e esmaltes decaem com o tempo, é possível determinar

quando a obra foi feita até mesmo em situações onde os falsificadores utilizam artifícios para mascarar a idade de suas falsificações, como remover a tinta de quadros antigos para reutilizar molduras e telas naturalmente envelhecidas e simular o escurecimento de vernizes e o craquelamento de tintas, por uso de agentes químicos e físicos.<sup>[5]</sup>

A análise da composição química de patrimônio cultural, porém, não pode ser feita de forma deliberada; e mesmo que haja suspeita de fraude, as análises realizadas devem causar o menor impacto possível, para evitar danos às obras. Por este motivo é preferível o uso de técnicas de análise não-destrutivas, ou então análises destrutivas que utilizam pouquíssima quantidade de amostra, meticulosamente recolhida de áreas que não afetam a apreciação ou integridade física da obra.

A necessidade de conservar o objeto em análise associada à complexidade da composição das obras (que incluem misturas de materiais de diferentes naturezas químicas, como pigmentos minerais, corantes orgânicos, polímeros; além de impurezas), leva os investigadores a gravitarem em direção às mesmas técnicas, que são usadas de maneira complementar umas às outras, ajustando-as de acordo com as sensibilidades do meio em análise. Por esta razão, apesar de estarem divididos de acordo com o uso de uma determinada técnica, muitos dos estudos abaixo foram realizados com mais de uma técnica citada neste trabalho, que podem não ter sido mencionadas para fins de concisão.

### 3.1 - Análise visual macro e microscópica

A simples observação cuidadosa da obra e sua montagem já é capaz de levantar suspeitas sobre sua autenticidade. No caso da análise de uma falsificação reconhecida<sup>[5]</sup>, os investigadores observaram que a pintura havia sido reforçada com outro tecido, uma prática de restauração comum em pinturas onde a tela está danificada a ponto de não conseguir manter a tinta; porém não foi observado nenhum dano na obra, apresentada abaixo na figura 01, que justificasse tal intervenção.

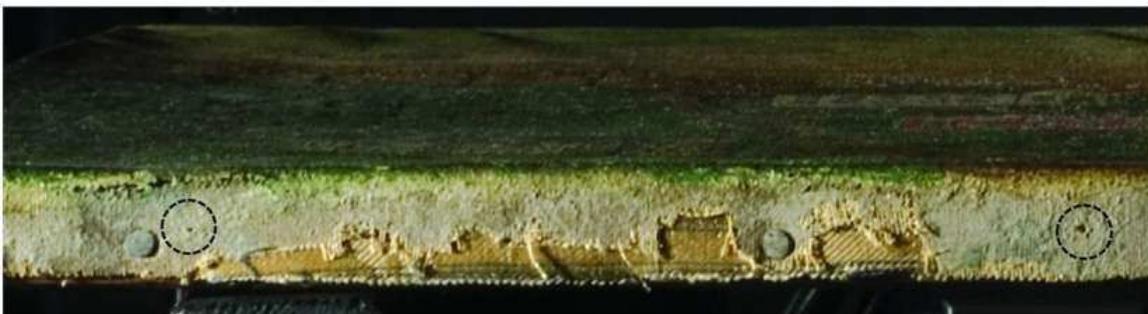
Figura 01 - Fotografia do quadro “Village Scene with Horse and Honn & Company Factory”.



Fonte: SMITH et al [5].

Além disso, ao investigar a parte de baixo do quadro (exposta abaixo na figura 02), onde a tela é presa à madeira, observou-se dois furos de tachas, que indicavam onde a tela havia sido fixada antes do reforço. Tanto os furos originais quanto os furos da refixação, porém, continham a base aplicada para a preparação da tela, o que só seria possível se a tela tivesse sido pintada após reforçar o tecido, o que não faz sentido de um ponto de vista de restauração.

Figura 02 - Parte inferior do quadro. Os círculos pontilhados destacam os furos deixados pelas tachas removidas.



Fonte: SMITH et al [5].

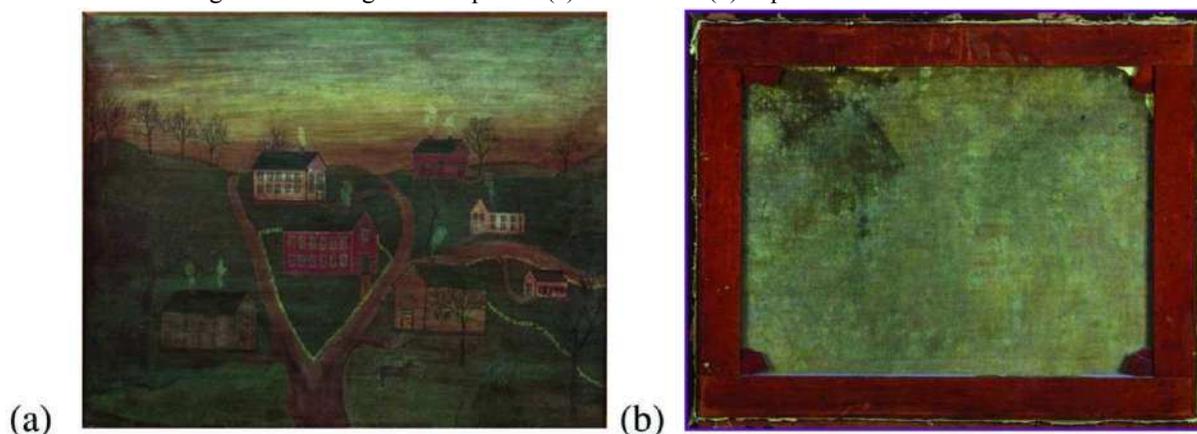
Além da luz visível, é comum que antes de realizar qualquer amostragem em pinturas, os investigadores utilizem luz ultravioleta para iluminar as obras e visualizar restaurações, cuja ausência de brilho em comparação com o restante da pintura revela que aquela porção foi pintada após o restante. Isso ocorre pois, com o passar do tempo, a tinta e os vernizes de uma pintura apresentam fluorescência na região do ultravioleta e os retoques têm menos tempo para manifestar essa característica. Assim os cientistas evitam analisar porções retocadas, e atribuírem como falsos, devido ao anacronismo, elementos da obra que não são de autoria do artista, mas que servem a finalidade de preservar a experiência da mesma<sup>[5]</sup>.

A luz em comprimentos de onda próximo do infravermelho também pode ser utilizada na investigação de pinturas: alguns materiais utilizados na construção de uma pintura são opacos sob luz infravermelha, como por exemplo rascunhos feitos com carvão e algumas tintas pretas. A imagem formada a partir da captura da luz infravermelha transmitida através do quadro revela estes detalhes, que podem ser indicativos da autenticidade de um quadro - quando a prática de rascunhos ou uso de tinta à base de carvão é compatível com o cânone do artista, por exemplo - ou de sua falsificação - como em gravuras que se passam por pinturas, onde há ausência de rascunhos ou retoques.<sup>[5]</sup>

Além das luzes ultravioleta e infravermelha, outro tipo de radiação eletromagnética é utilizado frequentemente nas análises de pinturas: os raios X. A pintura pode ser submetida à uma radiografia, não muito diferente da utilizada na medicina, e a imagem obtida no radiograma indica a presença de elementos que absorvem esse tipo de radiação, como o chumbo presente em pigmentos utilizados antigamente e que foram substituídos por outros pigmentos menos tóxicos, servindo como ponto de referência cronológica.<sup>[5]</sup>

As três radiações citadas foram utilizadas no estudo da falsificação reconhecida apresentada na figura 01, em uma espécie de “engenharia reversa” com a finalidade de identificar indícios de falsificação que podem ser úteis na identificação de fraudes do mesmo estilo ou autor. Na figura 03 abaixo, é possível ver a pintura (a) e o verso do quadro (b) exposto à luz UVA.

Figura 03 - Fotografia do quadro (a) e seu verso (b) expostos à luz ultravioleta.



Fonte: SMITH et al [5].

Pode-se observar que o fraco brilho emitido pela obra é completamente uniforme, sem indício algum de restauração, e que está bastante escurecido, provavelmente devido ao acúmulo de sujeira. Essa uniformidade e fraqueza no brilho não correspondem ao observado em pinturas do século XIX, época a qual a falsificação se propõe a pertencer. Outro indício de inautenticidade é a intensa fluorescência do tecido de reforço no verso do quadro (canto superior direito), que pode ser proveniente de alvejantes adicionados ao tecido para dar uma aparência mais branca. Estes produtos são uma invenção do período pós-guerra, indicando que o reforço foi feito a partir do século XX.<sup>[5]</sup>

Já a fotografia obtida pela captura da luz infravermelha transmitida pela obra, apresentada na figura 04 abaixo, traz poucas informações no que se refere ao status da pintura: não são observados rascunhos, e as marcações sobre a tela são oriundas da tinta preta utilizada, como pode ser visto na silhueta da casa e na linha do horizonte, por exemplo; porém, como a obra se trata de uma pintura de observação que supostamente pertencia a um artista amador, são dados perfeitamente razoáveis, pois os artistas desta natureza não possuem técnicas avançadas que exijam rascunhos.<sup>[5]</sup>

Figura 04 - Fotografia do quadro exposto à luz infravermelha.



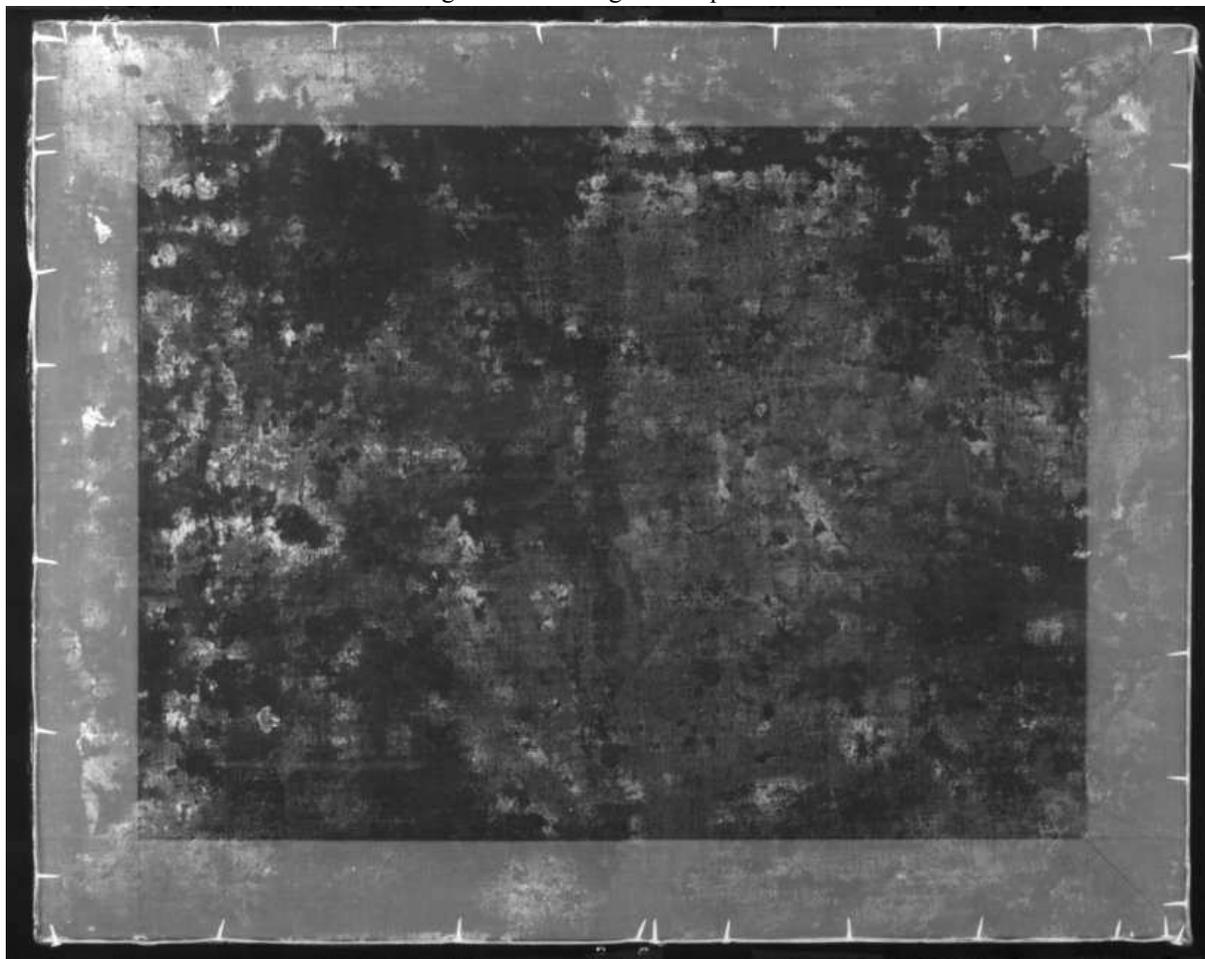
Fonte: SMITH et al [5].

Ainda assim, a fotografia obtida dá ênfase a uma característica estranha da obra: o craquelamento uniforme da tinta. A tinta à óleo tende a rachar em um padrão perpendicular aos cantos do quadro, onde o tecido se encontra mais tensionado, contudo, a obra apresenta um padrão de craquelamento uniforme comumente visto em obras cuja secagem foi acelerada por calor ou secantes, que causam uma contração simultânea da tinta. O autor da falsificação confessou utilizar agentes dessecantes e deixar a pintura exposta à uma luminária por dias, além de simular rachaduras usando um bisturi.<sup>[5]</sup>

Por fim, a radiografia da pintura, exposta na figura 05 abaixo, revelou que não fora usado nenhum pigmento opaco aos raios X, pois não é possível visualizar os elementos da pintura (como a casa e as árvores por exemplo); o que é incoerente com a suposta data da pintura (1860), visto que a tinta branca disponível naquela época era a base do pigmento branco chumbo ( $[2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2]$ ), pois a obtenção do pigmento branco moderno (branco titânio,  $\text{TiO}_2$ ) é datada de 1920, aproximadamente.<sup>[5]</sup> Além disso, observa-se algumas manchas opacas na radiografia, que não tem relação com o que é retratado na pintura. Em depoimento ao FBI, o farsante disse que comprava quadros antigos e removia a pintura, para reutilizar a tela, que tinha uma aparência envelhecida. Concluiu-se então que as manchas

eram restos da tinta contendo metais pesados na pintura original, que aderiram ao tecido e foram detectados pelo instrumento.

Figura 05 - Radiografia da pintura.



Fonte: SMITH et al [5].

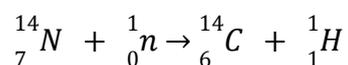
Em outros casos sequer é necessário coletar amostras para analisar o suporte de uma obra: um conjunto de 6 supostos papiros do Egito Antigo foi constatado como falso após análise sob microscópio óptico comum, que revelou que os papiros eram constituídos em parte por papel colorido em uma impressora moderna do tipo *inkjet*, devido aos pequenos pontos de tinta igualmente distribuídos, característicos desse tipo de impressão.<sup>[6]</sup>

A morfologia da fibra que compõe a tela de pinturas também é útil na identificação de falsificações: fibras naturais podem ser diferenciadas de fibras sintéticas, e a forma como as fibras são dispostas no tecido são indicativas da forma de produção. Tanto a natureza da fibra quanto o formato em que ela se encontra são informações relevantes para a determinação do período de origem da pintura.<sup>[7]</sup>

A tinta da pintura também pode ser analisada por microscopia: a quantidade de camadas de tinta pode indicar qual técnica foi utilizada ou até mesmo se houve rascunhos, retrabalhos ou cobertura de uma pintura autêntica com uma falsificação. A morfologia dos pigmentos também é muito útil na identificação de falsificações: uma lasca de tinta de uma única cor pode conter múltiplos pigmentos, que são identificáveis pelo formato e tamanho das partículas, permitindo a diferenciação de pigmentos de uma mesma cor e datação da idade mínima possível para a pintura.<sup>[7]</sup>

### 3.2 - Análise por datação por radiocarbono

Produzido pela interação da radiação solar com gás atmosférico, o carbono-14 é formado pela ejeção de um próton de um átomo de nitrogênio-14 atingido por um nêutron, como indicado abaixo:



Este isótopo de carbono está disponível na atmosfera na proporção de cerca de 1 em 1 trilhão de átomos de carbono. Diferente do carbono-12 e carbono-13, isótopos estáveis e com abundância de cerca de 99% e 1% aproximadamente, o  ${}^{14}\text{C}$  é instável e apresenta decaimento beta na taxa de 13.56 decaimentos/grama/minuto. O  ${}^{14}\text{C}$  formado rapidamente se combina com o oxigênio atmosférico formando  ${}^{14}\text{CO}_2$ , que é incorporado nos seres vivos a partir da fotossíntese, e pela predação de organismos fotossintéticos. Durante sua vida, a alimentação, seja ela autotrófica ou heterotrófica, mantém a concentração de carbono-14 no organismo de seres vivos constante e aproximadamente igual à concentração do isótopo na atmosfera. Com a sua morte, porém, o organismo para de absorver carbono e a concentração do isótopo radioativo começa a cair, com um tempo de meia vida do isótopo de aproximadamente 5700 anos.<sup>[8]</sup>

A datação por radiocarbono consiste em datar uma amostra por meio da sua concentração do isótopo radioativo carbono-14 ( ${}^{14}\text{C}$ ) pela contagem da radiação emitida pela amostra ou pela quantificação do isótopo por espectroscopia de massas, sendo esta última a metodologia empregada nas investigações de autenticidade, pois exige uma quantidade muito menor de amostra, o que permite minimizar os danos ao objeto em estudo.<sup>[9]</sup>

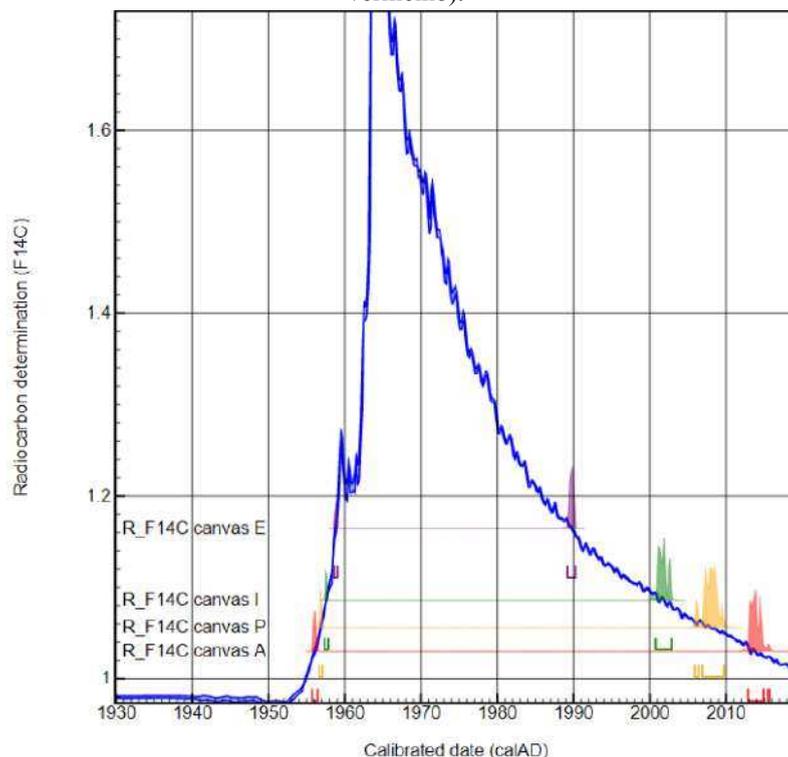
Os materiais de suporte do quadro; madeira e tecido, são compostos de carbono advindo de plantas e podem ser datados pela concentração de carbono-14, de forma que o tempo decorrido entre a morte do organismo e a análise pode ser convertida em uma data e comparada com o tempo de vida dos artistas. Em um caso envolvendo 5 pinturas de estilo

Impressionista; Pontilhista; Expressionista, Abstrato e Contemporâneo (cujo supostos autores foram omitidos à fins de sigilo judicial), foram analisadas rasps da madeira do quadro e fios da fibra que compunha a tela, previamente observada sob microscopia e identificada como fibra natural.<sup>[10]</sup>

As amostras foram tratadas e os teores de isótopo de carbono foram convertidos em datas aproximadas utilizando duas curvas de calibração: uma referente aos valores de  $^{14}\text{C}$  na atmosfera anteriores à década de 1950, e outra referente às décadas posteriores à de 1950. Isso se deve ao período de testes nucleares ao ar livre que ocorreu entre os anos 1950-1960, que praticamente duplicou a quantidade de carbono-14 na atmosfera, gerando um pico de concentração que pode ser utilizado na datação de obras modernas.

Os resultados obtidos para a madeira dos quadros não foram conclusivos, pois a madeira foi cortada em uma data anterior à morte dos supostos artistas nas 5 pinturas analisadas. A datação das fibras da tela, por sua vez, permitiu determinar que 3 das 5 obras analisadas se tratavam de falsificações, pois indicaram que o material vegetal que compunha a fibra foi colhido décadas após a morte dos artistas. As outras pinturas apresentaram resultados inconclusivos: em uma delas não foi possível realizar a datação devido à grande quantidade de cola presente nas fibras, enquanto a outra apresentou como resultado que a fibra precede a morte do suposto autor. A figura 06 ilustra o gráfico obtido para a análise das fibras.<sup>[10]</sup>

Figura 06 - Curva de calibração de  $^{14}\text{C}$  moderna, aplicada para datas pós 1950 (em azul), para as amostras de fibra das pinturas Expressionista (em roxo), Impressionista (em verde), Pontilhista (em amarelo) e Abstrata (em vermelho).



Fonte: adaptado de [10].

É sabido que alguns falsificadores utilizam as molduras e telas de pinturas antigas em seus quadros para que suas falsificações pareçam verdadeiras. Caso haja suspeitas de que essa seja a situação, ou o resultado da datação por carbono-14 seja inconclusivo (múltiplas datas possíveis, grande intervalo em cada data, dentre outros), outra análise instrumental deverá ser empregada, ou então deve-se recorrer à outra amostra de carbono da obra, como pigmentos, vernizes e aglutinantes orgânicos. Como o isótopo de interesse ocorre na natureza na ordem de partes por trilhão e o tempo de vida do mesmo é de cerca de 5700 anos, após algumas dezenas de milhares de anos a concentração do isótopo é nula ou pequena a ponto de ser indeterminável pelos equipamentos disponíveis. É por este motivo que amostras de carbono de origem fóssil não podem ser datadas por carbono-14. Apesar de não retornarem uma concentração de  $^{14}\text{C}$  quando analisadas, as amostras zeradas também oferecem um dado relevante à datação por revelar o uso de substâncias derivadas do petróleo, prática possível apenas após o século XIX.<sup>[10]</sup>

Portanto, antes do preparo das amostras para datação é preciso determinar se elas não são provenientes de carbono fóssil, como é o caso de fibras sintéticas ou aglutinantes plásticos. Por este motivo os estudos envolvendo datação por  $^{14}\text{C}$  frequentemente empregam

outras técnicas como microscopia de luz polarizada e espectroscopias vibracionais ou de fluorescência de raios X. Averiguada natureza do carbono, o preparo da amostra envolve uma etapa de limpeza, com lavagens ácidas e alcalinas (ou neutras, quando a amostra é sensível à acidez/basicidade), para remoção de contaminantes; seguida da incineração do material removido da obra, convertendo-o em gás carbônico; que depois é reduzido à grafite pela exposição a gás hidrogênio em altas temperaturas. O carbono elementar obtido é então submetido ao espectrômetro de massas<sup>[9]</sup>.

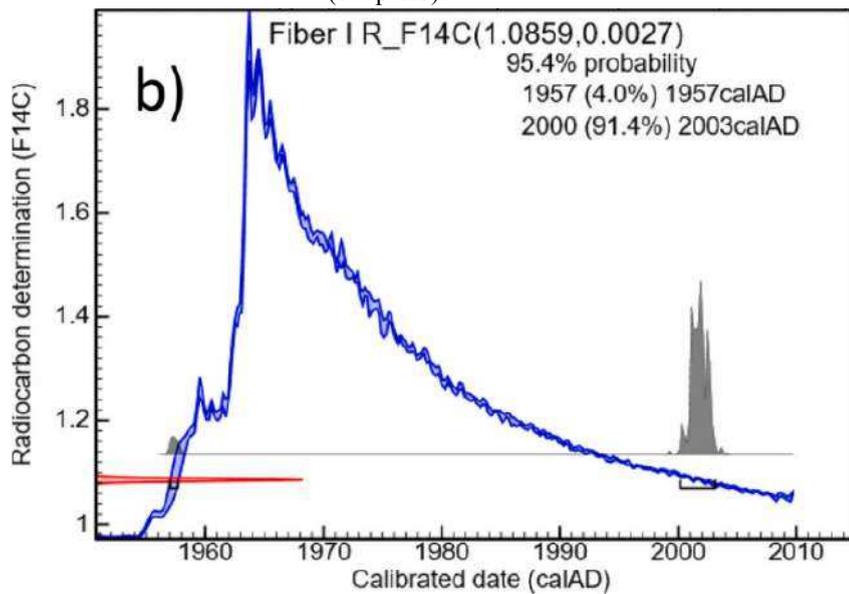
Em uma investigação realizada em duas obras de um conjunto de centenas de pinturas apreendidas por um órgão francês de proteção contra tráfico de patrimônio cultural; sendo as duas obras analisadas um quadro de estilo Impressionista e um de estilo Pontilhista, a datação de  $^{14}\text{C}$  foi aplicada em amostras da madeira do suporte, fibras da tela, aglutinante orgânico, e até mesmo em um fibra de 5 mm encontrada na camada de verniz da pintura Pontilhista, que foi incluída no rol de amostras para avaliar o pincel utilizado no envernizamento da obra, do qual a fibra provavelmente surgiu<sup>[9]</sup>.

As fibras foram examinadas sob microscopia e foi atestado que eram naturais, e a amostra de tinta foi submetida à espectroscopia de fluorescência de raios X, sendo detectado ZnO, pigmento branco coerente com a produção dos supostos autores. As amostras da pintura impressionista (madeira do quadro, tinta da pintura e fibra da tela) foram submetidas à datação e as duas primeiras retornaram dados inconclusivos, pois foram obtidos vários intervalos, dentre os quais um coincide com o período de trabalho do artista. Como discutido anteriormente, a reutilização do quadro (tanto pelo artista quanto pelos falsificadores) juntamente com a possibilidade da madeira processada em quadro ser antiga (o que retornaria uma data muito anterior à da produção do quadro), tornam a interpretação dos resultados provenientes da amostra de madeira mais difícil. Já as amostras removidas das camadas pictóricas podem estar contaminadas por vernizes aplicados em restaurações, e conseqüentemente, exibir resultados maiores, se contaminada com vernizes sintéticos, que vão “diluir” a concentração de  $^{14}\text{C}$ ; ou resultados variados, caso tenham sido contaminadas por vernizes naturais.<sup>[10]</sup>

Os resultados provenientes das análises de fibras são mais interessantes pela tendência do material vegetal a ser processado em tecido num período mais curto, reduzindo o tempo entre a morte do organismo e a provável produção da pintura. No caso da pintura analisada, foi obtida uma concentração do isótopo radioativo equivalente a 106% da concentração fixada como “Carbono Moderno”, que se refere a concentração do isótopo na atmosfera em 1950; indicando que o material orgânico que deu origem à tela estava vivo após o pico

causado pelos testes nucleares. Por este motivo a terceira amostra teve seu teor correspondido a datas utilizando a curva de calibração moderna, que foi atualizada pelos pesquisadores utilizando os valores de carbono-14 atmosférico registrados na França na última década. Graças ao perfil da curva de calibração, exposta na figura 07, foram obtidas duas prováveis datas, sendo elas 1957 e 2000-2003, ambas posteriores à morte do artista a qual a obra supostamente pertencia, logo concluiu-se que a obra impressionista era falsificada.<sup>[9]</sup>

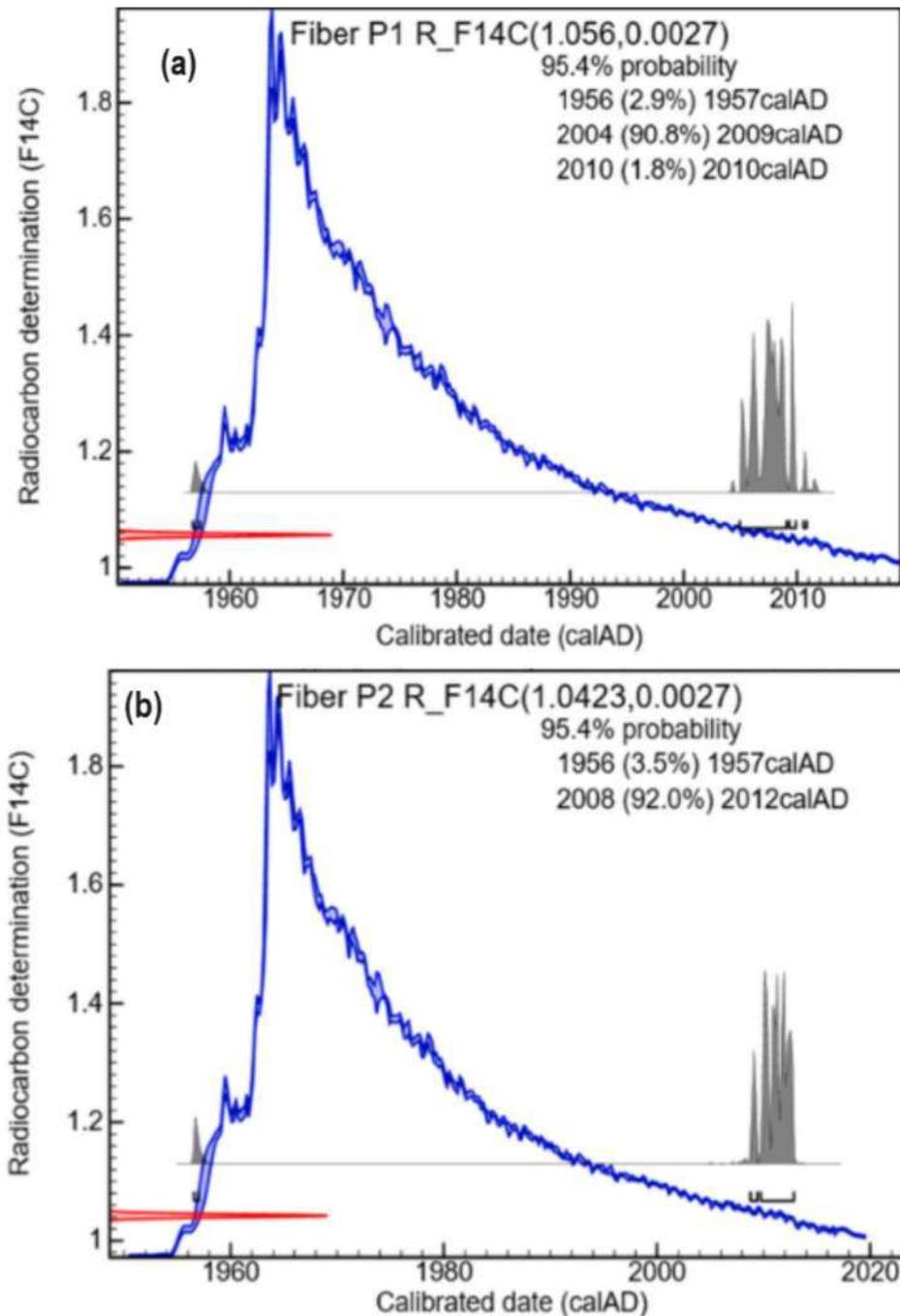
Figura 07 - Curva de calibração de  $^{14}\text{C}$  moderna (em azul) para amostra da fibra da tela impressionista (em preto).



Fonte: adaptado de [9].

Assim como foi observado para a pintura impressionista, o resultado da amostra da madeira do quadro da pintura Pontilhistas não retornou um resultado satisfatório. Porém, tanto a fibra da tela, quanto a fibra encontrada na camada de verniz indicaram concentração de  $^{14}\text{C}$  superior à de 1950 e foram datadas como tendo origem em 1956-57/2004-10 e 1956-57/2008-2012, respectivamente; como pode ser visto na figura 08.

Figura 08: Curva de calibração de  $^{14}\text{C}$  moderna (em azul) para amostra da fibra da tela pontilhista (a) e para amostra da fibra encontrada na camada de verniz da pintura (b).



Fonte: adaptado de [9].

É importante salientar que a fibra encontrada na camada de verniz poderia ter sido um contaminante de um tratamento posterior, o que não foi o caso pois não havia sinal de restaurações na obra. De toda forma, tal qual a pintura Impressionista, a tela da obra Pontilhista é posterior à morte do suposto autor, pois os níveis de carbono-14 encontrados equivalem ao de períodos pós testes nucleares.

### 3.3 - Análise espectroscópica de fluorescência de raios X

A espectroscopia de fluorescência de raios X utiliza de radiação para realizar uma análise elemental da obra: ao serem excitados pelos raios X, os elétrons das camadas mais internas dos átomos podem ser ejetados, fazendo com que os elétrons mais externos ocupem a vacância deixada pelos elétrons do cerne, e emitam a energia excedente na forma de raios X, com frequências características daquele elemento, que são detectadas e registradas de acordo com a intensidade da resposta em função da energia do raio emitido pelo aparelho, servindo não apenas como técnica de análise qualitativa como também de análise quantitativa, a partir da intensidade de cada pico espectral.<sup>[11]</sup>

Essa técnica é muito utilizada nos estudos de conservação e autenticação de patrimônio cultural devido à sua simplicidade, velocidade e baixo custo analítico; além da possibilidade de analisar a amostra sem destruí-la e da portabilidade de alguns equipamentos, que podem ser levados para museus ou depósitos onde se encontram os artefatos, eliminando o risco de danificar as obras durante o transporte; porém em consequência da sua menor robustez, os espectrômetros portáteis apresentam uma sensibilidade de 10 a 100 vezes menor que a dos equipamentos laboratoriais, além de não ser possível remover interferentes do meio analítico, como o gás argônio, presente na atmosfera, que é excitado e detectado como se fizesse parte da amostra.<sup>[11]</sup>

Contudo, os ganhos referentes à mobilidade do equipamento compensam os ônus; na análise de pinturas grandes, por exemplo, é possível analisar a totalidade da obra subdividindo-a em áreas menores, e desta forma, mapear os elementos na obra, de maneira não destrutiva; enquanto a análise utilizando outros modelos mais sofisticados de espectrômetro de fluorescência de raios X de laboratórios exigiria que inúmeros espectros fossem coletados, pois a área analisada pelo equipamento de bancada é cerca de 400x menor; e a pintura pode não caber no equipamento, impossibilitando a análise elementar em toda a extensão da obra, visto que seria necessário coletar amostras e estas são removidas de pontos estratégicos (geralmente as regiões já afetadas pelo envelhecimento) para minimizar o impacto na obra.<sup>[11]</sup>

Apesar de não serem diretamente associados ao crime de falsificação, os estudos de conservação de obras artístico-culturais e artefatos arqueológicos são importantes aliados nas investigações de autenticidade, pois contribuem indiretamente fornecendo referências, desde compostos detectados em obras de um determinado período, localidade ou autor; exemplos de metodologia experimental utilizada na análise de patrimônio cultural; e detalhes sobre produtos da degradação de obras autênticas. Em uma dessas examinações pré-conservação, a

pintura ilustrada na figura 09, de autoria do mestre holandês do séc. XVII Gijsbert Gillisz d'Hondecoeter, foi submetida a múltiplas análises químicas, dentre elas a espectroscopia de fluorescência de raios X (XRF).

Figura 09 - Fotografia do quadro “Cock and Hens in a Landscape” antes de sua restauração.



Fonte: BRADLEY et al [12].

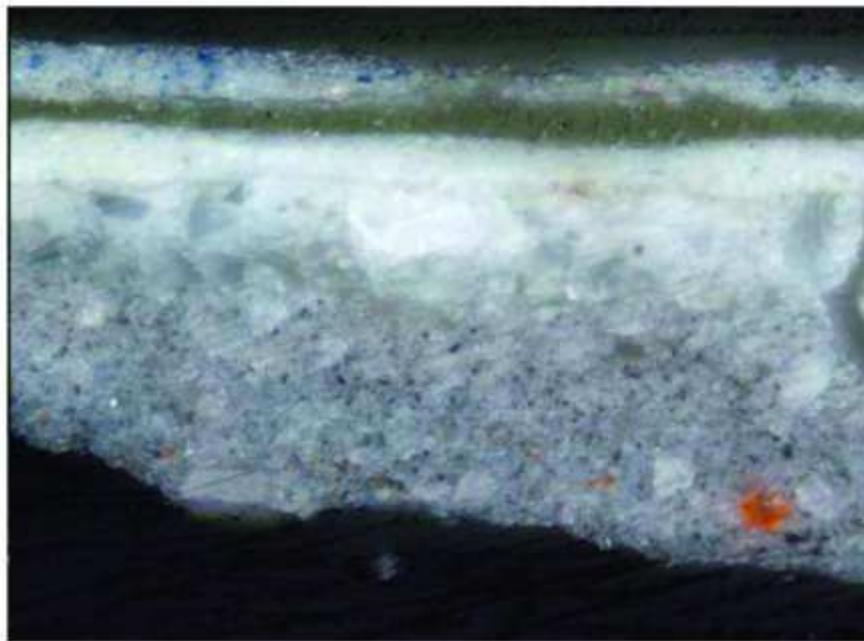
Após ser analisada sob luz ultravioleta e microscopia óptica e eletrônica, foi constatado que a pintura passou por diversas manipulações e processos de restauração que prejudicaram a apreciação da obra. Dentre as alterações estão a remoção de quase um terço da área original do quadro, prática comumente aplicada no passado para adequar o quadro às dimensões desejadas pelo colecionador. Além disso, muitas porções da pintura original foram recobertas, tanto por necessidade de encobrir defeitos causados pelo tempo, como por escolhas estilísticas, como adicionar verniz colorido para imitar obras envelhecidas e pintar uma planta sobre um crânio animal; simbólico da filosofia *memento mori*.<sup>[12]</sup>

A presença de íons metálicos, em especial o chumbo proveniente da tinta branca aplicada tanto na pintura quanto na camada de preparo, deram origem à curtos riscos horizontais escuros na pintura graças a reações entre o óleo usado como veículo e o pigmento

branco chumbo, que é básico o bastante para saponificar os ácidos graxos do óleo, formando carboxilatos de chumbo. Os sabões de chumbo levam à perda da opacidade por consumirem o pigmento branco na camada base, o que faz com que a pintura pareça mais transparente.<sup>[12]</sup>

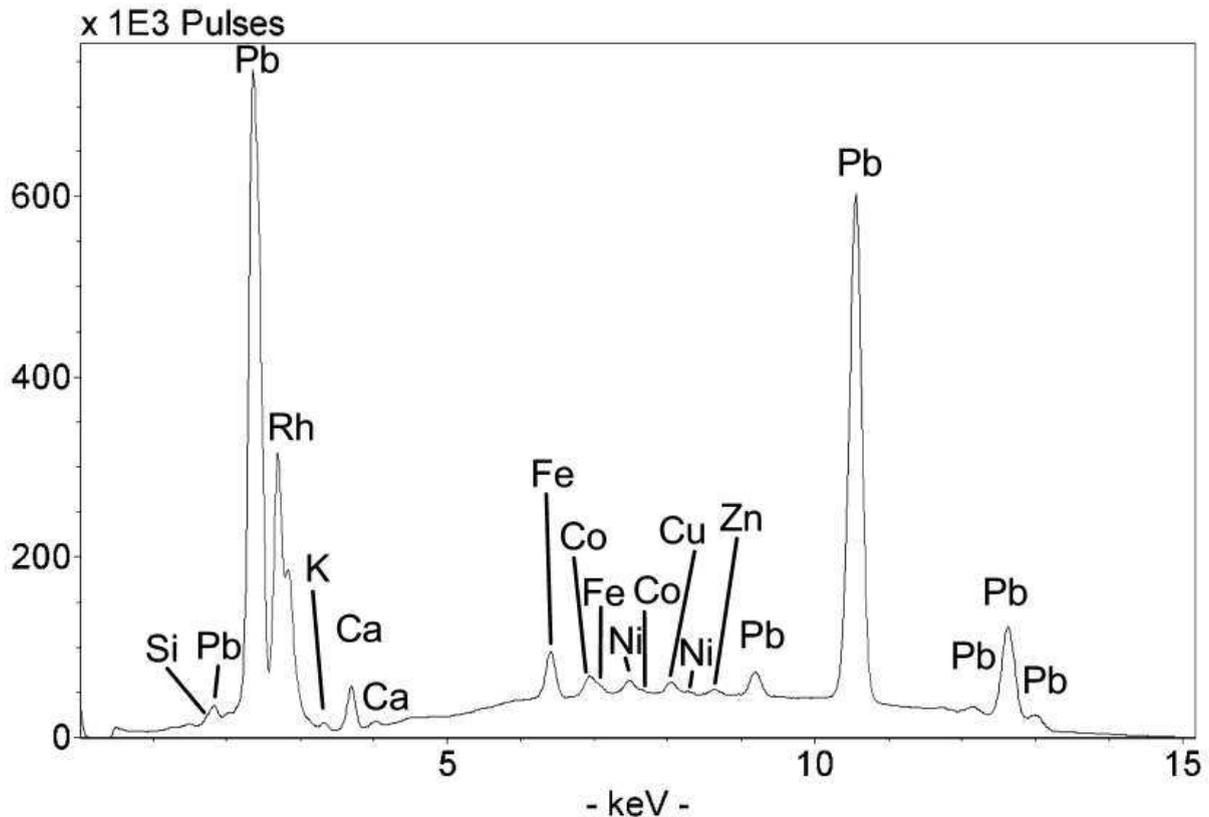
A análise por espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) detectou a presença de azul da Prússia no céu da pintura. Como o pigmento foi descoberto no século XVIII, sabe-se que este foi adicionado após a conclusão da obra, o que foi confirmado pela observação de uma camada extra de tinta, aplicada acima do verniz original, ao analisar um fragmento sob microscopia. Tanto o formato dos fragmentos azuis observado por microscópio, quanto o espectro de XRF, apresentados nas figuras 10 e 11, respectivamente, permitiram a identificação do esmalte, composto por pó de vidro colorido por óxido de cobalto, como pigmento azul originalmente empregado na obra.<sup>[12]</sup>

Figura 10 - Imagem de microscópio da amostra de tinta do céu da pintura.



Fonte: BRADLEY et al [12].

Figura 11 - Espectro de fluorescência de raios X da amostra de tinta do céu da pintura.



Fonte: BRADLEY et al [12].

Sabe-se que o esmalte tende a descolorir, assumindo uma cor acinzentada, devido à substituição dos íons potássio (contra carga) por prótons, alterando a basicidade e desestabilizando o complexo metálico, que muda de geometria, e conseqüentemente de banda de absorção.<sup>[13]</sup>

A remoção dos vernizes e retoques de uma pequena área do céu demonstrou que o pigmento estava em boas condições. Após as avaliações realizadas, foi decidido que os retoques excessivos e vernizes adicionados seriam removidos, e que após a limpeza e nova envernização, novas restaurações mais discretas e fíeis à visão original do artista seriam adicionadas. Os danos mais graves como os causados pelos sabões de chumbo foram mascarados, mas não completamente encobertos, e danos menores, visíveis apenas em grande proximidade à pintura, não foram restaurados, pois a mesma ficaria exposta em um ponto um pouco mais elevado de uma galeria. Assim, foi mantido também o aspecto envelhecido natural da obra, cujo resultado final de restauração pode ser visto na figura 12.<sup>[12]</sup>

Figura 12 - Fotografia do quadro “Cock and Hens in a Landscape” após sua restauração.



Fonte: BRADLEY et al [12].

Além da camada pictórica, outra região muito analisada por espectroscopia de fluorescência de raios x são as partes metálicas. Diversos tipos de artefatos culturais são compostos parcialmente ou inteiramente por metais, como por exemplo moedas, jóias, talheres, esculturas, entre outros. A variedade de objetos, matérias-primas e culturas que produziram esses objetos os tornam interessantes aos olhos dos falsificadores, que têm muitas opções para trabalhar. A espectroscopia por fluorescência de raios X possibilita conhecer a composição e a proporção dos elementos na obra, revelando características como qual liga metálica foi utilizada, impurezas ou mesmo elementos traço presente nas ligas metálicas modernas.

Por exemplo, o ouro disponível atualmente no mercado raramente tem origem em minas, se tratando na realidade de ouro reaproveitado, que é refinado e vendido. Por este motivo, obras de ouro falsificadas são frequentemente descobertas devido à presença de elementos provenientes de soldas metálicas, que permanecem em quantidades pequenas no ouro moderno, mesmo após ser retrabalhado. Além disso, graças ao desenvolvimento de melhores métodos de purificação do ouro, as falsificações podem conter o metal em uma

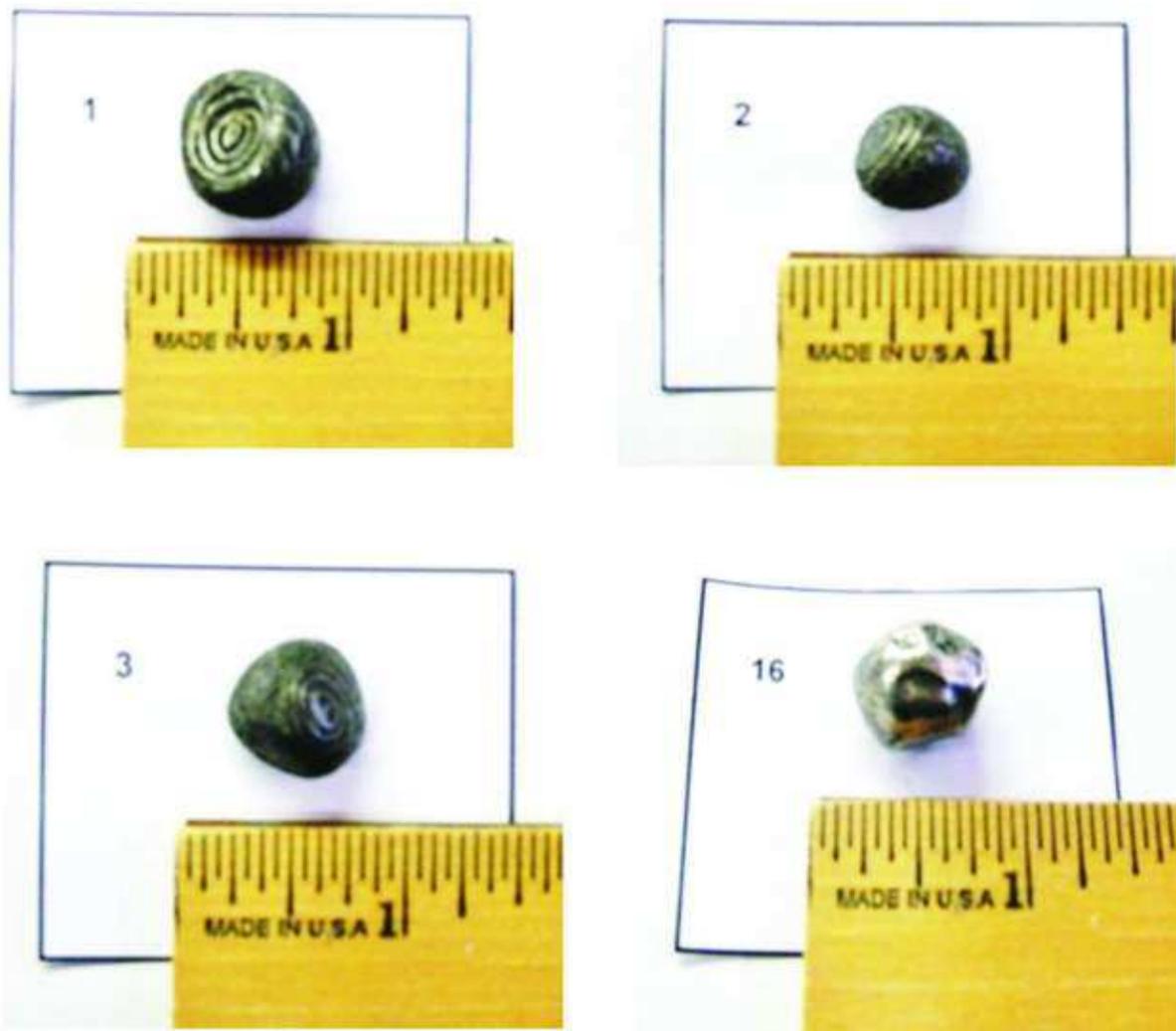
qualidade muito superior à que se observa em objetos autênticos, revelando uma possível fraude. A espectroscopia de fluorescência de raios X também permite identificar as falsificações a partir da detecção de mercúrio na superfície do objeto: este metal é utilizado no tratamento das obras falsas na tentativa de imitar o fraco brilho observado em objetos metálicos antigos.<sup>[14]</sup>

Além do ouro, objetos de prata e cobre também são muito falsificados. Para a prata, a forma mais comum de identificar as imitações é a comparação com a composição de artefatos autênticos de procedência semelhante, como moedas da região, por exemplo; pois para serem viáveis financeiramente, as peças de prata falsificadas possuem menores concentrações do metal nobre. Já as obras de cobre falsificadas são geralmente descobertas pelos níveis de zinco, pois em análises de objetos da antiguidade, não se encontra cobre ou liga de cobre contendo mais do que 1% de zinco. A partir do império romano, porém, o uso de hemimorfita ( $Zn_4Si_2O_7(OH)_2H_2O$ ) na produção de cobre fez com que o zinco aparecesse em ligas em concentrações de até 30%. Já em meados do século 18 a obtenção de zinco metálico se tornou viável, de forma que ligas cobre-zinco (como o latão) com teores de zinco acima de 30% pudessem ser fabricadas<sup>[14]</sup>.

Outros metais presentes na liga de cobre podem dar indícios de quais minerais foram utilizados e quais processos foram envolvidos na produção da liga, informações que podem ser comparadas com registros históricos e disponibilidade de minérios em certas regiões, auxiliando o processo de autenticação. Além da composição da liga, os produtos da deterioração do metal também podem ser importantes para determinação: ao longo do tempo, o cobre e as ligas que o contém ficam encobertos por pátina, produto da reação do metal com compostos da atmosfera, formando cloretos, carbonatos e nitratos de cobre<sup>[14]</sup>.

A espectroscopia de fluorescência de raios X foi utilizada na investigação de 15 moedas históricas tailandesas, chamadas de *bullet coins* em inglês ou *photduang* em tailandês. Esse tipo de moeda esteve em circulação por cerca de 600 anos, até ser desmonetizado em 1904. Na figura 13, são apresentadas 3 das quinze moedas, juntamente com a moeda autêntica, enumerada como a 16ª amostra.

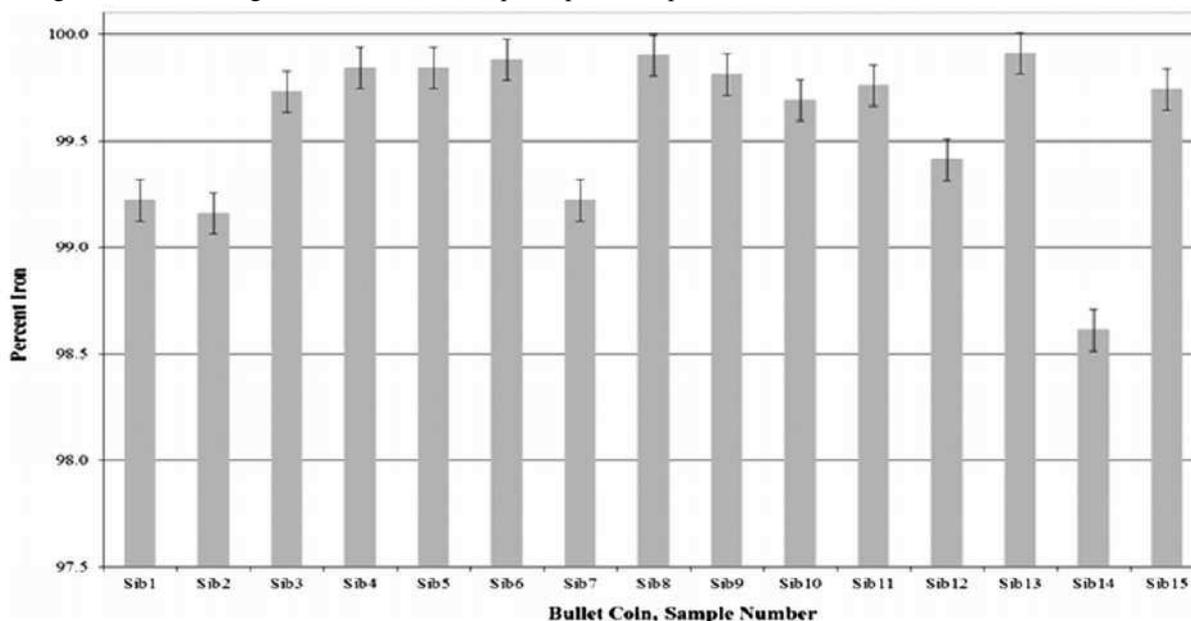
Figura 13 - Fotografia de três moedas tailandesas suspeitas de falsificação (enumeradas 1; 2; e 3) em conjunto à uma moeda legítima (16).



Fonte: GARSHOTT et al [15].

O metal das quinze moedas teve sua concentração dos elementos Cu, Zn, Sn, Pb, Fe, Ni, Co, As, Sb, Bi, Au, Pt, Pd e Ag medida e os resultados obtidos foram comparados com as concentrações de uma moeda autêntica. Como mostrado na figura 14, as quinze moedas são compostas basicamente de ferro, sendo que as moedas tailandesas eram feitas majoritariamente de prata.<sup>[15]</sup>

Figura 14 - Porcentagem de ferro detectada por espectroscopia de fluorescência de raios X nas 15 moedas.



Fonte: GARSHOTT et al [15].

Como descrito anteriormente, as falsificações de artefatos de metais nobres sempre contêm quantidades menores desses elementos do que artefatos genuínos. As quinze moedas falsas continham menos de 1% de prata, e muito provavelmente toda a prata detectada é oriunda de impurezas dos metais empregados na fabricação; enquanto a moeda genuína apresentou composição de prata acima de 90%. Até mesmo a concentração de cobre, frequentemente utilizado em falsificações devido ao baixo custo e a tendência a perder sua cor característica em ligas metálicas, foi encontrado em maior porcentagem na moeda autêntica do que nas falsas.<sup>[15]</sup>

Outro achado interessante do estudo é que a concentração dos elementos traço varia bastante entre as moedas falsificadas, o que sugere que as moedas foram feitas separadamente ou com metais de origem diferente. Por se tratar de moedas que foram retiradas de circulação para a introdução de uma nova moeda, é seguro dizer que estas falsificações foram feitas antes do século XX, seja para o uso direto no comércio ou para a troca por dinheiro genuíno no período de transição de moedas.<sup>[15]</sup>

### 3.4 - Análise espectroscópica vibracional: infravermelho e Raman

A espectroscopia vibracional é provavelmente a técnica mais utilizada pelos pesquisadores envolvidos na investigação da autenticidade de obras de arte e patrimônio histórico-cultural. Isso se deve à possibilidade de preservar a obra, visto que são necessárias

amostras muito pequenas; além de oferecer informações preciosas sobre as ligações químicas presentes no analito, auxiliando na elucidação dos constituintes da obra.

Duas técnicas diferentes de espectroscopia vibracional são aplicadas extensivamente no estudo forense de patrimônio cultural: a espectroscopia de absorção no Infravermelho e a espectroscopia Raman. Ambas as técnicas partem de um princípio básico: ao receber energia de radiação eletromagnética da região do infravermelho, as ligações químicas sofrem deformações tanto nos eixos quanto nos ângulos de ligação. O que as difere é a informação coletada após esse fenômeno.

Na espectroscopia de absorção no infravermelho, é a quantidade de radiação absorvida em um certo comprimento de onda que é observada. Conforme a radiação emitida varre a faixa de comprimento de onda do infravermelho, a energia em alguns comprimentos de onda específicos é absorvida pelas moléculas, cujas ligações vibram enquanto sofrem deformações. Um detector mede a energia transmitida pela amostra, registrando uma queda na transmitância no comprimento de onda da absorção de energia, e a partir dos comprimentos de onda em que houve absorção e do auxílio de tabelas que documentam a faixa de comprimento de onda em que certas ligações vibram, os cientistas determinam quais ligações estão presentes na amostra.

Já a espectroscopia Raman detecta uma diferença do espalhamento de energia de uma molécula energizada em um comprimento de onda específico. Ao interagir com a radiação em forma de laser monocromático, a maior parte da radiação sofre espalhamento elástico (ou espalhamento Rayleigh), isso é, a radiação recebida é espalhada em todas as direções com o mesmo comprimento de onda incidente. Porém, uma pequena fração da radiação espalhada sofre uma alteração de comprimento de onda em decorrência da energia absorvida pelo movimento vibracional da molécula. Esse espalhamento inelástico, chamado também de espalhamento Raman, é único para cada composto químico, funcionando como uma impressão digital de uma substância.<sup>[16]</sup>

A escolha entre qual das técnicas de espectroscopia vibracional utilizar é feita considerando múltiplos fatores, como por exemplo, o que torna a substância ativa sob a análise: para que um composto seja ativo no infravermelho, este deve apresentar mudança no momento de dipolo em algum dos modos de vibração de alguma ligação química na sua estrutura; enquanto para que o composto seja ativo na espectroscopia Raman é preciso que ele apresente mudança de polarizabilidade durante a vibração da molécula. De modo alternativo é possível reformular a regra de seleção por uma regra de exclusão: se uma

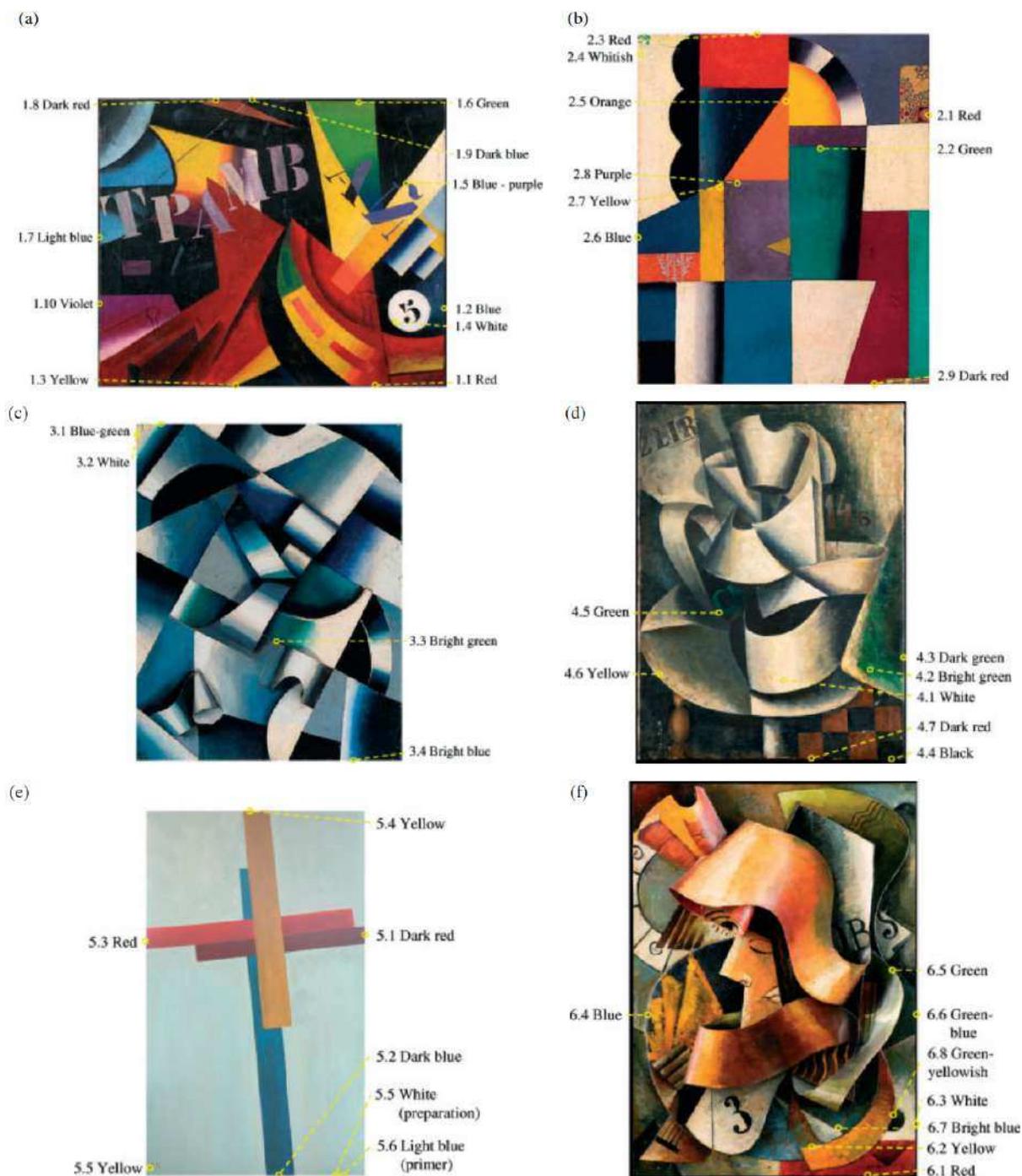
molécula apresentar simetria, nenhum modo de vibração é simultaneamente ativo no infravermelho e no Raman.<sup>[17]</sup>

Outros aspectos como o limite inferior dos espectros, resolução, interferência, custo dos equipamentos e manutenção dos mesmos, e necessidade ou não de preparar amostras são muito relevantes para a escolha entre as espectroscopias vibracionais. As vantagens da espectroscopia de absorção no infravermelho sobre a espectroscopia Raman são a imunidade à fluorescência da amostra, que impede a análise por espectroscopia Raman, pois o efeito Raman é fraco; e os menores custos de equipamento e manutenção, apesar de uma queda nos custos dos instrumentos Raman nos últimos anos.<sup>[16]</sup>

De modo geral, a espectroscopia Raman é mais eficiente e moderna, e graças ao efeito Raman ressonante, que é causado quando o laser utilizado coincide com uma banda de absorção de uma substância colorida e intensifica as vibrações das ligações associadas ao grupo cromofórico, a espectroscopia Raman é mais interessante para o estudo de obras de arte e patrimônio histórico-cultural, por possibilitar uma melhor análise de corantes e pigmentos. Pelas características citadas, a aplicação dessa análise no contexto dos estudos de autenticidade é muito propícia e diversos artigos se baseiam total e unicamente na espectroscopia Raman para determinar se uma obra é falsa ou não. Sabe-se, porém, que estas e outras técnicas instrumentais são comumente aplicadas em conjunto nas análises, visto que as informações oferecidas por cada uma delas são diferentes e se complementam, fortalecendo a solidez da conclusão da investigação.<sup>[16]</sup>

Numa investigação envolvendo seis pinturas atribuídas à artista soviética Liubov Popova (1889-1924), a espectroscopia Raman foi empregada para avaliar anacronismos nos pigmentos utilizados, após detalhes como a presença da assinatura da artista nas pinturas (que não tinha esse hábito) e duvidosos documentos de comprovação de origem levantaram as suspeitas quanto à autenticidade das obras. Para a análise os investigadores removeram diversas amostras de tinta dos quadros utilizando um bisturi oftalmológico, em pontos meticulosamente escolhidos para a obtenção do máximo de informações possíveis quanto à paleta de cores das pinturas, as obras e os pontos dos quais foram removidas as amostras, representados na figura 15.<sup>[18]</sup>

Figura 15 - Pontos de coleta de amostras de tinta para análise por microscopia Raman das pinturas “Tramway 5” (a), “Painterly Architectonics” (b), “Volumetric Spatial Relief” (c), “Jug on the Table” (d), “Suprematist Painting” (e) e “Relief Painting” (f), atribuídas à Liubov Popova.



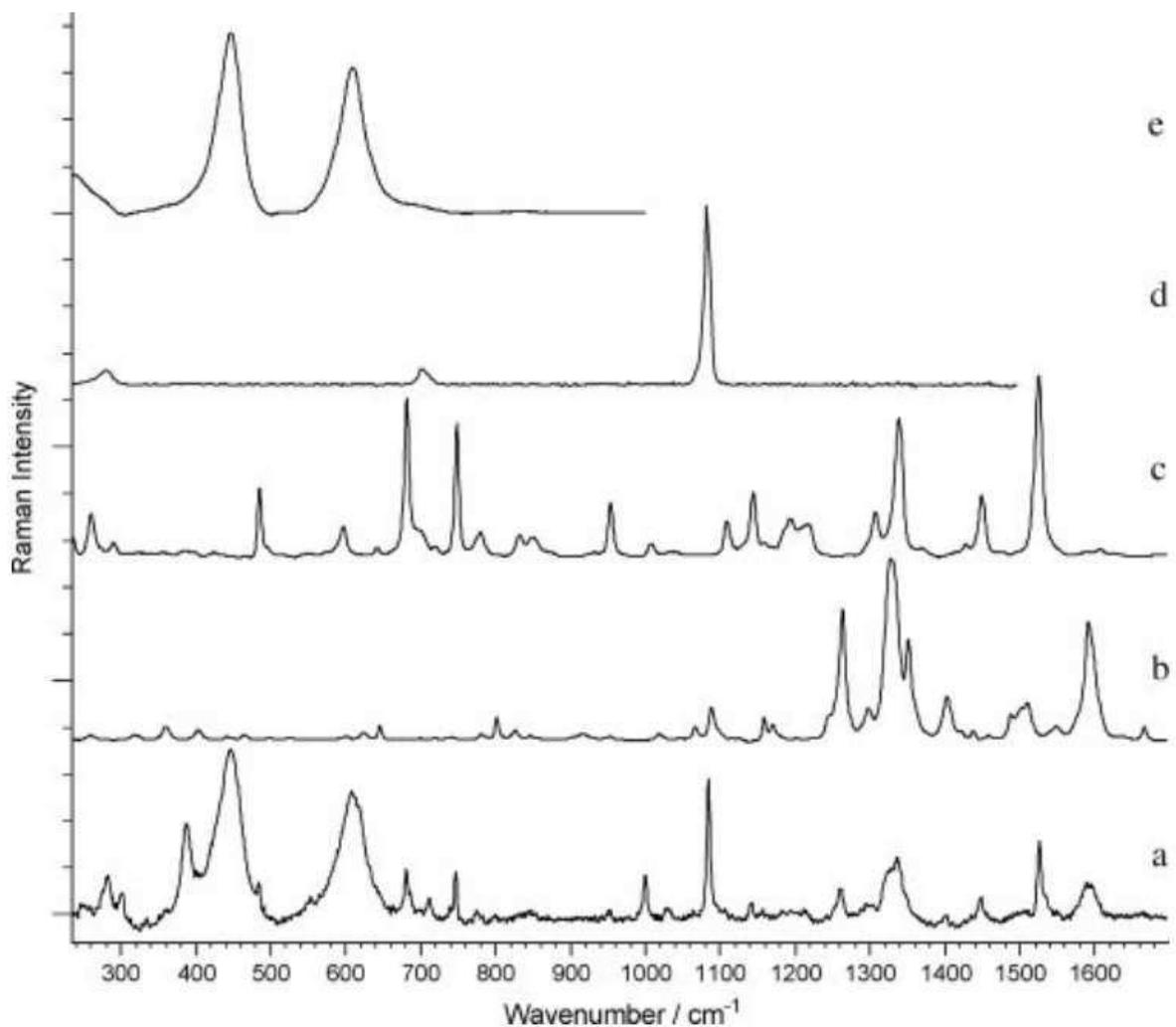
Fonte: SAVERWINS, S [18].

A partir das 45 amostras examinadas, foram detectados pigmentos inorgânicos naturais, como o sulfato de bário ( $\text{BaSO}_4$ ), proveniente da barita; pigmentos inorgânicos sintéticos, como o azul da Prússia ( $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ ); e pigmentos orgânicos sintéticos. Esta última classe de compostos empregados exige maior atenção, pois a maior parte dos corantes orgânicos sintéticos utilizados em pinturas foram descobertos em meados do século XX, e

muitos não estavam disponíveis para uso comercial até a década de 1950, quase 30 anos após a morte da suposta autora.<sup>[18]</sup>

Nas seis obras foram identificados pigmentos orgânicos disponíveis comercialmente somente após a morte de Popova, como o verde e o azul de ftalocianina (disponíveis desde meados de 1930), corante azo amarelo (disponíveis desde 1957), e até mesmo uma variedade de pigmento inorgânico (óxido de titânio IV do tipo rutilo) que só estava disponível na Europa após 1945, como pode ser observado na figura 16, em um espectro composto de um fragmento de tinta branca removido de uma das obras.

Figura 16 - Espectro Raman composto da amostra branca de “Painterly Architectonics” (a), e dos pigmentos PY74 (b), PB15 (c), giz (d) e TiO<sub>2</sub> - rutilo (e).



Fonte: SAVERWINS, S [18].

Os diversos anacronismos identificados na análise da tela por espectroscopia Raman também foram confirmados pela datação de carbono-14, cujo resultado obtido foi entre 1957-1958. Além disso, em duas das obras analisadas foram encontrados exatamente os

mesmos compostos, o que indica que as falsificações provavelmente foram produzidas no mesmo ateliê, visto que com a ampla variedade de corantes disponíveis, dificilmente se trataria de uma coincidência.<sup>[18]</sup>

Ainda que tenha sido capaz de elucidar a inautenticidade das obras sem o auxílio de outros equipamentos, a espectroscopia Raman apresenta algumas limitações neste tipo de análise: por exemplo, uma das amostras coletada em dos quadros apresenta cor roxa, mas seu espectro indicou apenas um pigmento branco e um azul, pois provavelmente outros compostos presentes e responsáveis pela tonalidade observada não são detectáveis pela técnica, ou então não foram coletados na amostragem. Além disso, a técnica é altamente dependente de bibliotecas digitais de espectros de compostos conhecidos para que sejam comparados com os espectros obtidos.<sup>[18]</sup>

Apesar disso a espectroscopia Raman se mostrou especialmente adequada para a investigação citada pois foi possível identificar os pigmentos utilizados sem interferência de outros elementos da pintura, como o veículo da tinta e aditivos como carbonato e sulfato de cálcio, que são misturados à tinta para dar volume, visto que os pigmentos orgânicos têm alta capacidade de tingimento, logo estão presentes em baixas quantidades na tinta. A baixa concentração de pigmentos e presença de aditivos impediriam que as obras fossem analisadas por outras técnicas como as espectroscopias de absorção no infravermelho e transformada de Fourier (FTIR) e fluorescência de raios X, por exemplo.<sup>[18]</sup>

É importante salientar que nem sempre é necessário coletar amostras para análise. Com o desenvolvimento da microscopia Raman e FTIR objetos suficientemente pequenos podem ser analisados a partir da coleta da radiação de interesse pelo caminho óptico de um microscópio, permitindo uma seleção precisa da área em que se deseja obter o espectro vibracional e até mesmo a geração de imagens, por meio da filtragem da radiação detectada, de modo que a substância de interesse apareça como pontos luminosos.<sup>[16]</sup>

A microscopia Raman foi utilizada em um estudo de selos emitidos pelo serviço postal de Maurício (antigamente chamado de Ilhas Maurícias), quando o arquipélago era colônia britânica, no século XIX. Por serem raríssimos (o mais raro da coleção sendo avaliado em cerca de 1 milhão de euros), é de interesse dos filatelistas que haja um método simples e eficaz de investigação da autenticidade destes objetos, e por este motivo, cientistas do University College London se propuseram a analisar os pigmentos de uma série de selos, a fim de elencar distinções que elucidassem examinações futuras.

O selos estudados foram o de 1 e 2 centavos emitidos em 1847, expostos respectivamente na figura 17 (a) e (b); uma reprodução feita em 1913 do selo de 2 centavos;

cinco selos do tipo Britannia emitidos entre 1858-1862 em diferentes fundos coloridos de acordo com o valor de cada selo, sendo eles: verde (4 centavos); vermelho (6 centavos), magenta (9 centavos); além de um selo azul, na figura 17 (c) e um castanho-avermelhado, os quais foram emitidos, mas nunca postos em circulação; e por fim duas falsificações do selo azul do tipo Britannia.

Figura 17 - Alguns dos selos analisados por espectroscopia Raman.



Fontes: (a) e (b): adaptado de MAURITIUS “Post Office” stamps. In: WIKIPÉDIA, a enciclopédia livre. Disponível em: [https://en.wikipedia.org/wiki/Mauritius\\_\"Post\\_Office\"\\_stamps](https://en.wikipedia.org/wiki/Mauritius_\). Acesso em: 25 fev. 2024.

(c) : adaptado de Imperial Stamps LTD. Disponível em: <https://imperiumstamps.co.uk/product/mauritius-1858-62-unissued-britannia-in-blue-sg-31-mounte>. Acesso em 25 fev. 2024.

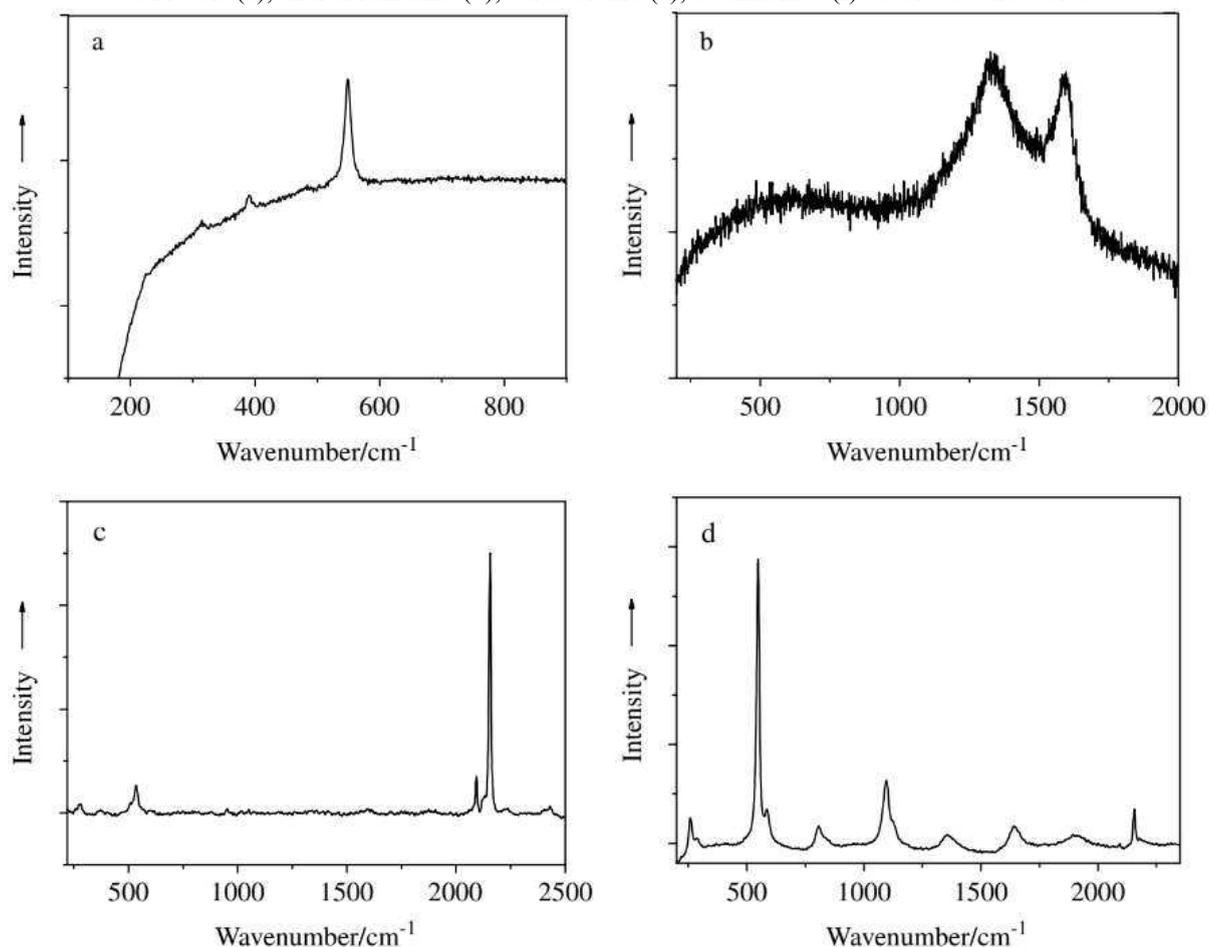
Para os selos de 1 e 2 centavos emitidos em 1847 foram detectados os pigmentos vermelho chumbo ( $Pb_3O_4$ ) e azul da Prússia ( $Fe_4([Fe(CN)_6]_3)_3$ ), respectivamente. Como o selo de 1 centavo foi usado, também apresentava uma marca preta de cancelamento, a qual o espectro indica ser um material à base de carbono. A reprodução do selo azul apresentou o mesmo espectro Raman do original, indicando o uso do mesmo pigmento. Já nas duas falsificações do selo de 2 centavos não foi observado espectro devido à fluorescência da amostra. Sabe-se que os selos originais e a reprodução foram feitos usando um processo de gravura *intaglio*, onde uma placa metálica é talhada e a tinta aplicada é retida nos sulcos e transferida ao papel no contato; enquanto as falsificações foram feitas por fotogravura e continham um filme brilhante na superfície, que impediu o acesso do laser do espectrômetro ao pigmento.<sup>[19]</sup>

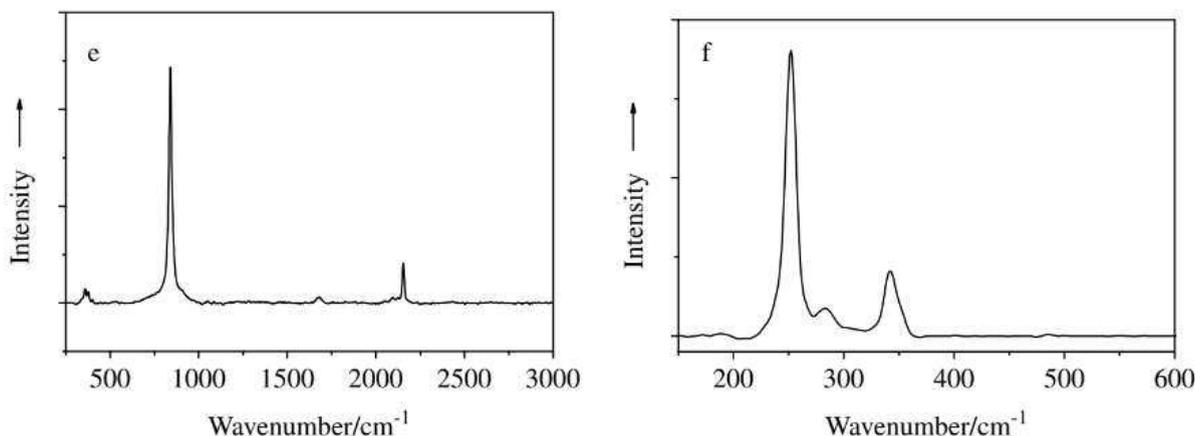
O selo azul do tipo Britannia retornou um espectro similar ao do selo de 1 centavo de 1847, indicando que o mesmo pigmento foi utilizado. Já para o selo verde de 4 centavos obteve-se um espectro contando bandas atribuíveis ao azul da Prússia e ao amarelo cromo ( $PbCrO_4$ ), mistura comumente conhecida como verde cromo. O espectro do selo de 6

centavos corresponde ao pigmento vermelho china (HgS), ou vermelhão, como também é chamado. Os selos castanho-avermelhado e magenta não retornaram espectros Raman devido à interferência da fluorescência.<sup>[19]</sup>

Apesar de possuírem o mesmo pigmento, os selos azuis (1c de 1847; reprodução de 1913; e o do tipo Britannia não-circulado) possuem diferentes tonalidades. Ao examinarem os selos com um microscópio, foram observados cristais azuis depositados entre as fibras do papel nos selos de 1 centavo e no do tipo Britannia. Com o espectro de um desses cristais determinou-se que o pigmento azul ultramarino ( $\text{Na}_8[\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}]\text{S}_n$ ) foi adicionado ao papel, provavelmente para evitar o amarelamento do mesmo. Todos os selos do tipo Britannia e os selos de 1847 continham esse pigmento, enquanto a reprodução e as falsificações não. Todos os espectros observados nos selos são apresentados na figura 18.<sup>[19]</sup>

Figura 18 - Espectros Raman dos pigmentos vermelho chumbo (a); pigmento preto à base de carbono (b); azul da Prússia (c); azul ultramarino (d); verde cromo (e); e vermelhão (f) observados nos selos.





Fonte: CHAPLIN, T. D. [19].

Além de identificar as falsificações, a espectroscopia Raman também se demonstrou útil nas investigações de adulteração destes selos. O selo azul do tipo Britannia pode ser adulterado para o selo verde (que é mais raro) pela aplicação de uma solução de amarelo cromo na sua superfície. A microscopia óptica e a microscopia Raman revelam na adulteração os pequenos defeitos de coloração observados nas bordas e zonas onde os corantes não se misturam homogeneamente; pois os selos verdes originais são feitos com os pigmentos azul e amarelo misturados em solução, permitindo uma melhor homogeneização dos mesmos e melhor tingimento do papel.<sup>[19]</sup>

Mesmo com a popularização e difusão da espectroscopia Raman na investigação da autenticidade de patrimônio cultural, a espectroscopia de absorção no infravermelho com Transformada de Fourier ainda é muito utilizada, apesar das desvantagens apresentadas anteriormente. Apesar de também identificar pigmentos assim como a espectroscopia Raman, as técnicas de IR também permitem estudar outros tipos de materiais relevantes para a avaliação das obras, como óleos, gomas, ceras, resinas e polímeros usados como vernizes ou aglutinantes em pinturas; e produtos de degradação de metais, como por exemplo a pátina formada em artefatos de cobre autênticos.<sup>[20]</sup> A pátina possui composição química conhecida (normalmente carbonatos e cloretos de cobre), além de uma estrutura específica (longos cristais paralelos à superfície) que a torna difícil de reproduzir em falsificações, pois, assim como utilizam mercúrio nos objetos de ouro, alguns falsificadores tentam forjar a idade das fraudes criando pátinas falsas, essas porém contêm outras composições (sulfetos e hidróxidos de cobre) e estruturas cristalinas.<sup>[14]</sup>

A capacidade de caracterizar materiais, seja pela identificação de um composto em específico (como é o caso dos corantes ou pigmentos), mas também pela categorização de classes de substâncias, como resinas, vernizes, aglutinantes, aditivos inorgânicos, entre

outros; cuja disponibilidade em dado período histórico ou localidade permite tirar conclusões a respeito da autenticidade do objeto em análise.

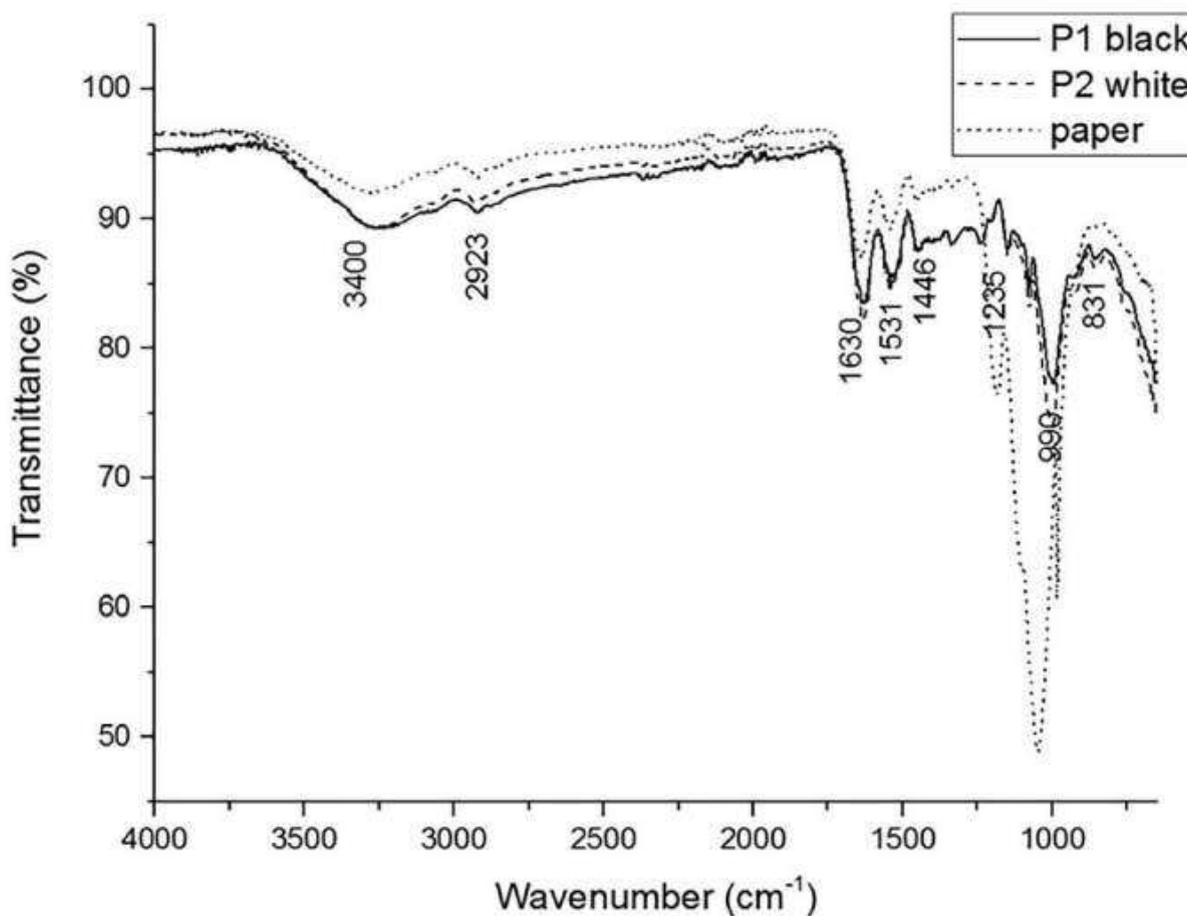
Pesquisadores do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN) investigaram um conjunto de 48 fotografias em preto e branco dos palacetes da cidade de São Paulo, utilizando técnicas de microscopia, fluorescência de raios X e absorção no infravermelho. no intuito de datar as fotos, de maneira a não só autenticar o material, mas também determinar o método de produção e fornecer informações relevantes para a conservação desses objetos.<sup>[21]</sup> Um exemplo de fotografia examinada e o espectro de absorção no infravermelho de pontos pretos, brancos e do verso do papel foram obtidos e estão dispostos nas figuras 19 e 20, respectivamente.

Figura 19 - Exemplo de fotografia analisada pelo estudo. P1 e P2 representam os pontos pretos e brancos, respectivamente, que foram submetidos às análises.



Fonte: ZAMBONI, C. D. [21].

Figura 20 - Espectro ATR-FTIR comparando pontos pretos, brancos e papel fotográfico.



Fonte: ZAMBONI, C. D. [21].

O espectro obtido é composto por picos provenientes da vibração de ligações comumente observadas em compostos orgânicos como O-H, C-H, N-H e C-O. Os picos foram atribuídos ao Collodion (comumente empregados em filmes fotográficos numa emulsão contendo também cloreto de prata, composto responsável pelo escurecimento do filme atingido por luz), além de gelatina (aplicada em forma de emulsão com barita ( $\text{BaSO}_4$ ) para proteger o papel dos solventes da camada fotossensível); e celulose (base do papel fotográfico). O Collodion foi criado em 1889 e usado na produção de filmes fotográficos até 1930. Neste período de tempo, observa-se uma semelhança entre a estética arquitetônica dos palacetes das fotos e as construções registradas nos censos demográficos da cidade de São Paulo. [21]

Os materiais identificados foram confirmados na análise por fluorescência de raios X, pela detecção de elementos como bário, enxofre e prata, advindos das emulsões de barita e Collodion; além de cloro, ferro, cálcio, potássio e estrôncio, proveniente de fixadores como cloreto de ferro, cálcio e estrôncio ( $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{CaCl}_2$  e  $\text{SrCl}_2$ ), e antioxidantes como metabisulfato de potássio ( $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_5$ ). A microscopia foi utilizada para observar se os grãos da fotografia não

seguiram algum padrão indicativo de outro processo produtivo, como pontos de carbono e marcas de gravura, que não foram encontrados; indicando que de fato o processo envolvendo Collodion foi empregado.<sup>[21]</sup>

Em outro caso, a espectroscopia de absorção no infravermelho por transformada de Fourier foi fundamental para a determinação da inautenticidade de um conjunto de pinturas falsificadas. Apesar de se assemelharem a uma obra conhecida, as imitações e cópias nem sempre são feitas com más intenções; às vezes as mesmas se referem apenas a estudos de estilo ou têm seu status de imitação explicitado no momento da venda. A acusação de falsificação é considerável quando se adiciona assinaturas, novas camadas de tintas à velhas pinturas ou atribui-se a obra a algum artista famoso em função de características da obra que são comumente vistas no cânone do suposto autor. As três obras analisadas são expostas nas figuras 21 (a), 22 (a) e 23, juntamente com obras semelhantes às das escolas de arte belgas e holandesas dos séculos XVII-XVIII, com exceção da terceira, que não remete especificamente a nenhuma obra do mesmo período.<sup>[22]</sup>

Figura 21 - Pinturas “Card Players”, supostamente de autoria de David Teniers (a); e “Card Players in a Inn” de autoria do mesmo (b).



Fonte: SHABUNYA-KLYACHKOVSKAYA et al [22].

Figura 22 - Pinturas “Pumpkin Trading”, de suposta autoria de Louis de Moni (a); e “Hunter Conversing with a Stove”, de autoria do mesmo (b).



Fonte: SHABUNYA-KLYACHKOVSKAYA et al [22].

Figura 23 - Pintura temática do gênero, supostamente produzida por um artista das escolas de arte belgas/holandesas do século XVII-XVIII.

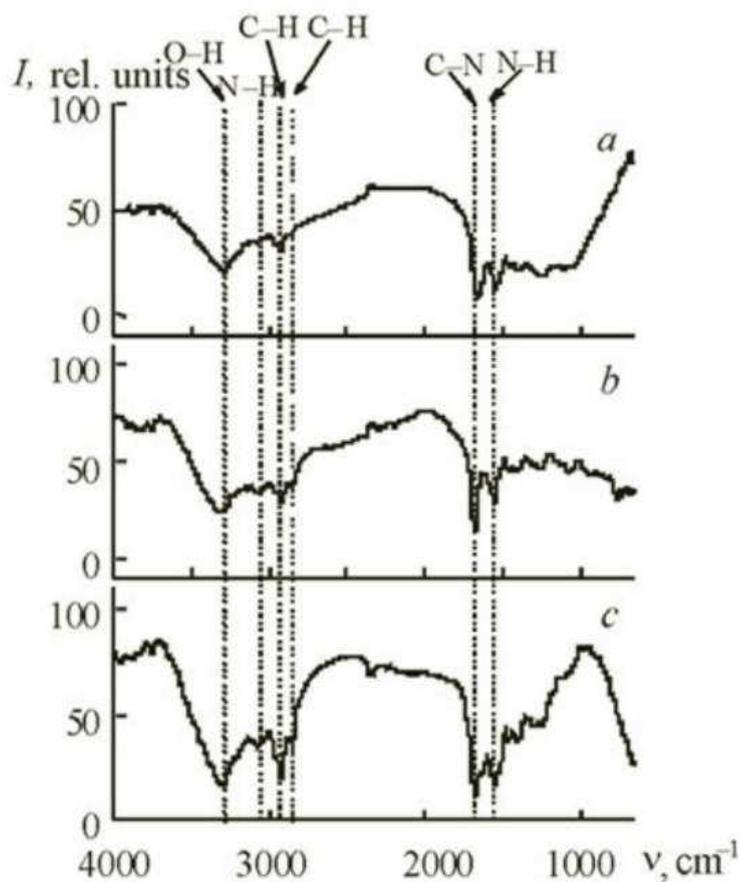


Fonte: SHABUNYA-KLYACHKOVSKAYA et al [22].

Numa análise estilística das três pinturas foi constatado que as mesmas continham múltiplas características incoerentes com as pinturas autênticas do mesmo período e região. O processo produtivo dos quadros, isto é, as técnicas utilizadas na sua construção iam de antemão à tradição, como o uso de um tom diferente na camada de preparação e o uso de múltiplas camadas de tinta na pintura, enquanto as obras autênticas das escolas belgas e holandesas do séc. XVII-XVIII apresentam uma camada só.<sup>[22]</sup>

Por meio da análise espectroscópica vibracional foi possível concluir que as três são reproduções do estilo ao qual supostamente pertenciam, e que as assinaturas nos quadros são falsificadas. Nos espectros obtidos, expostos em conjunto na figura 24, foram identificados diversas vibrações como as causadas pela presença de ligações de hidrogênio do tipo O-H, grupamentos amida primárias secundárias e terciárias (C-N; N-H de amida primária e N-H de amida secundária) e ligações de carbonos alifáticos, que caracterizam o aglutinante utilizado nas tintas como uma poliamida sintética, material disponível apenas do século XX em diante.<sup>[22]</sup>

Figura 25]4 - Espectro de absorção no infravermelho das pinturas “Card Players” (a), “Pumpkin Trading” (b) e sem autor (c).



Fonte: adaptado de [22].

### 3.5 - Análise por espectroscopia de massas

A espectroscopia de massas também pode ser aplicada no campo da autenticação de patrimônio cultural, partindo do princípio da identificação de compostos cuja cronologia é incongruente com a suposta origem da obra. Graças à ampla aplicação da técnica para identificação de compostos orgânicos nas mais variadas áreas, desde controle de qualidade industrial e ambiental a investigações forenses envolvendo resíduos<sup>[23]</sup>, a técnica se popularizou e proporcionou um maior desenvolvimento da mesma para a análise de patrimônio cultural.

A técnica na sua forma mais comum consiste em analisar a razão massa/carga ( $m/z$ ) de fragmentos moleculares formados durante uma ionização. Estes fragmentos são acelerados por ímãs que selecionam apenas o fragmento de  $m/z$  de interesse para aquele intervalo, fazendo uma varredura de uma faixa de  $m/z$  durante a análise. Assim, é obtido um espectro que plota a abundância relativa (a abundância de todos os fragmentos é definida a partir da proporção dela em comparação com o fragmento mais detectado, cuja abundância é definida para 100%) em função da razão  $m/z$ .

Devido às características da estrutura da molécula, a ionização não ocorre de forma completamente aleatória: apesar de múltiplas ligações poderem ser desfeitas e produzirem fragmentos de diferentes valores, alguns fragmentos são mais estáveis e conseqüentemente são formados em maior quantidade. Outros fragmentos se rearranjam e produzem mais fragmentos. Na melhor das hipóteses, a ionização ocorre sem desfazer nenhuma ligação, levando à formação de íon radicalar com a mesma massa que o composto inicial, fragmento esse comumente denominado como íon molecular.

A partir da massa dos átomos pode-se propor estruturas para os íons detectados e para os radicais eliminados, e por conseqüência identificar a molécula por meio da sua estrutura. A espectroscopia de massas é comumente empregada em associação a técnicas cromatográficas como a cromatografia líquida de alta performance (HPLC em inglês) e cromatografia gasosa, devido à necessidade de separar os compostos de misturas para que fragmentos de diferentes componentes da amostra não atrapalhem a elucidação estrutural. Essa combinação de técnicas é extremamente útil na autenticação de patrimônio cultural, pois as amostras analisadas são divididas em seus componentes, que em seguida já são caracterizados.<sup>[24]</sup>

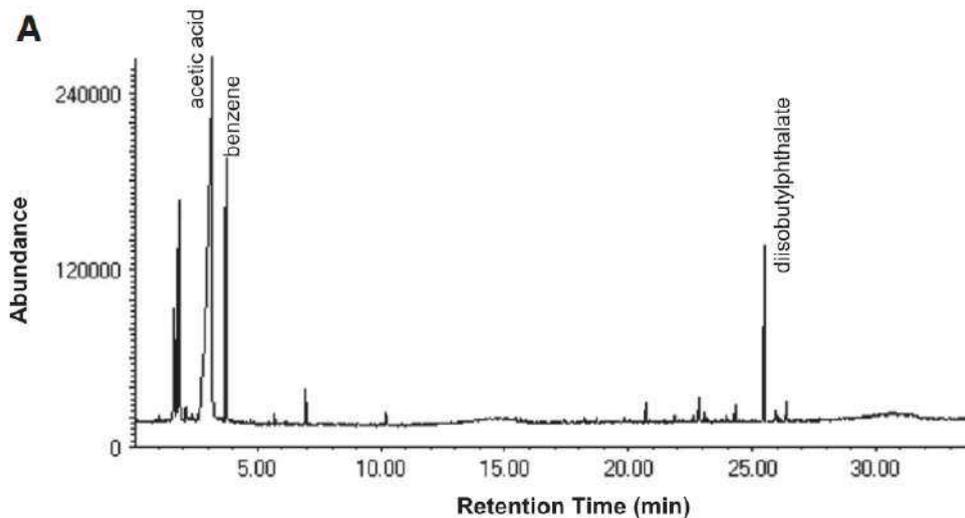
Os cientistas do Laboratório de Ciências da Conservação da Universidade Federal de Minas Gerais (LACICOR-UFMG) contribuíram em um caso judicial envolvendo 10 obras de pintores renomados como Cândido Portinari e Juan Miró examinando amostras da camada base das pinturas com técnicas analíticas instrumentais, dentre elas, a pirólise associada à

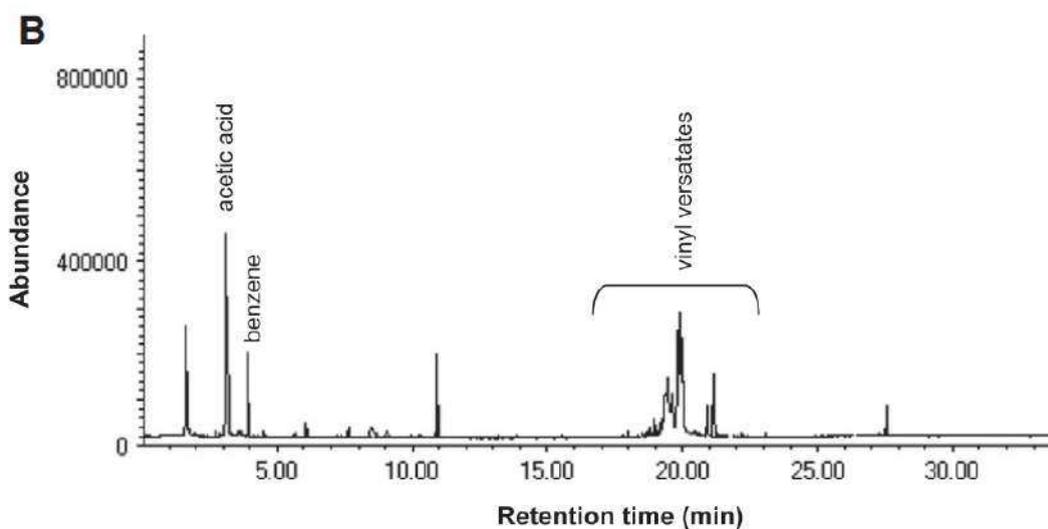
cromatografia gasosa e espectroscopia de massas (Py-GC/MS). A camada de base da pintura é um interessante ponto de análise pois, justamente por ser a primeira camada do quadro, não pode ser adulterada posteriormente, logo, caso qualquer composto anacrônico seja identificado nesta camada é possível inferir que todo o restante também é falso, pois mesmo que o restante da pintura não contenha pigmentos e aglutinantes anacrônicos, esta porção foi produzida após a base.<sup>[25]</sup>

A análise por espectroscopia FTIR das amostras identificou em algumas delas a presença de branco titânio ( $\text{TiO}_2$ ) como pigmento na base, o que por si só definiu algumas das pinturas como falsificações, já que alguns dos supostos autores, como Camille Pissarro (1830-1903) e Juan Gris (1887-1927) faleceram antes da popularização do pigmento, que ocorreu na década de 1930. Devido à identificação de outros pigmentos e aglutinantes historicamente coerentes e à dificuldade em caracterizar compostos orgânicos semelhantes ou misturas de compostos por FTIR, as amostras foram submetidas à separação por pirólise-cromatografia gasosa (eliminando os interferentes inorgânicos) e caracterizadas por espectroscopia de massas.<sup>[25]</sup>

Dois dos pirogramas obtidos, apresentados na figura 25, apresentam os picos de maior abundância nas razões  $m/z$  iguais a 43, 45 e 60, que correspondem a fragmentos do ácido acético, e 78, correspondente ao benzeno. Ambos os fragmentos mencionados são característicos da degradação térmica do poliacetato de vinila (PVA), e foram identificados nos pirogramas de todas as pinturas estudadas; juntamente com picos característicos de plastificantes como versatatos de vinila (b) e diisobutil ftalato (a).<sup>[25]</sup>

Figura 25 - Pirogramas obtidos da camada base de duas pinturas.





Fonte: adaptado de [25].

As tintas à base de PVA só se tornaram disponíveis no mercado no fim dos anos 1940, e exigiam a adição de plastificantes para a formação de um filme durante a aplicação, devido à sua dureza enquanto resina pura. Ftalatos eram comumente usados como plastificantes externos até a adição dos plastificantes internos, como os versatatos e outros ésteres vinílicos, às tintas de PVA. Os compostos anacrônicos, juntamente com informações históricas dos processos e materiais artísticos usados pelos artistas aos quais as pinturas supostamente pertenciam, levaram à conclusão de que cinco das dez pinturas eram inequivocamente falsas.

As pinturas restantes exigem investigações posteriores, pois os materiais identificados são condizentes com o período de vida dos seus supostos autores, porém a composição da base delas ter sido semelhante entre pinturas feitas por artistas trabalhando em locais e épocas diferentes ainda é motivo de dúvida quanto à autenticidade destas obras.<sup>[25]</sup>

Nem toda contribuição à literatura sobre investigação de autenticidade de patrimônio cultural está diretamente relacionada a um crime de falsificação. Em alguns casos são realizadas pesquisas que avaliam a adequação de métodos analíticos às particularidades da pesquisa envolvendo objetos artístico-culturais. A espectroscopia de massas por tempo de voo com análise em tempo real (DART-MS) e a espectroscopia de massas com plasma indutivamente acoplado e ablação de laser (LA-ICP-MS) foram utilizadas em dois estudos realizados para determinar a capacidade das técnicas em detectar corantes naturais empregados no tingimento de fibras<sup>[26]</sup> e relações entre composições elementares de tintas artísticas<sup>[27]</sup>; respectivamente.

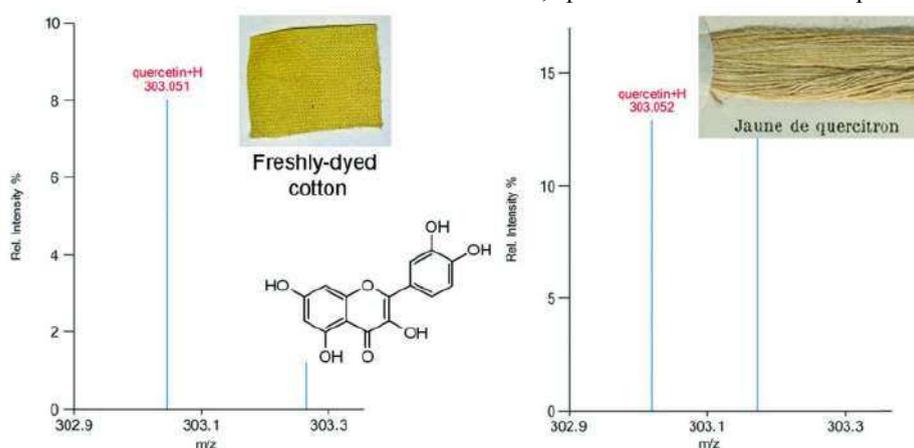
A espectroscopia de massas do tipo DART possui como método de ionização um tubo com três câmaras, a primeira responsável pela ionização de gás nitrogênio ou hélio, gerando

um plasma contendo íons, elétrons e moléculas metaestáveis; a segunda contendo um eletrodo que filtra os íons de polaridade indesejada e uma terceira também equipada com um eletrodo e com aquecimento opcional. Ao sair da terceira câmara o gás passa pelo amostrador do espectrômetro de massas ou pela superfície de interesse e em seguida é direcionado ao analisador.<sup>[28]</sup> Nos experimentos realizados, o analisador de massa escolhido para a operação foi o por tempo de voo. Neste tipo de análise os íons são acelerados por um potencial conhecido e percorrem um tubo até o detector, e a partir da energia inicial, tempo de chegada ao detector e distância percorrida é possível determinar a massa dos íons.<sup>[24]</sup>

Nos estudos dos corantes orgânicos foram comparados espectros obtidos de amostras padrão de algodão tingidas com soluções dos corantes e mordente alúmen para fixação das cores; fibras provenientes do apêndice de um tratado francês do século XIX sobre tingimento de fibras chamado *Traité des Matières Colorantes du Blanchiment et de la Teinture du Coton*; e o corante em pó puro e com adição de ácido fórmico para avaliar o efeito da hidrólise ácida no sinal obtido. Os corantes analisados são os oriundos da cúrcuma (*Curcuma longa*), sândalo (*Santalum album*), carvalho negro oriental (*Quercus velutina*) e catechu (*Areca catechu*).<sup>[26]</sup>

Os corantes da cúrcuma (curcumina, demetoxicurcumina e bisdemetoxicurcumina) foram detectados na análise do pó e das amostras tingidas. Já entre os principais corantes do sândalo (sandalinas A e B, pterocarpina e homopterocarpina) apenas as pterocarpinas foram detectadas, tanto no pó quanto nas fibras tingidas. O corante quercetina, oriundo do carvalho negro oriental, foi detectado nas fibras tingidas, mas somente em sua forma não glicosídica, e no pó hidrolisado com ácido fórmico, indicando apenas a forma hidrolisada é observável. O espectro obtido para a quercetina está exposto na figura 26.<sup>[26]</sup>

Figura 26 - Espectros de massas DART das amostras tingidas com casca de carvalho negro oriental. À esquerda: espectro referente à amostra preparada para o estudo, apresentada acima do seu espectro. À direita: espectro referente à amostra da tratado francês do séc. XIX, apresentada acima do seu espectro.



Fonte: GEIGER, J.; ARMITAGE, R. A.; e DEROO, C. S [26].

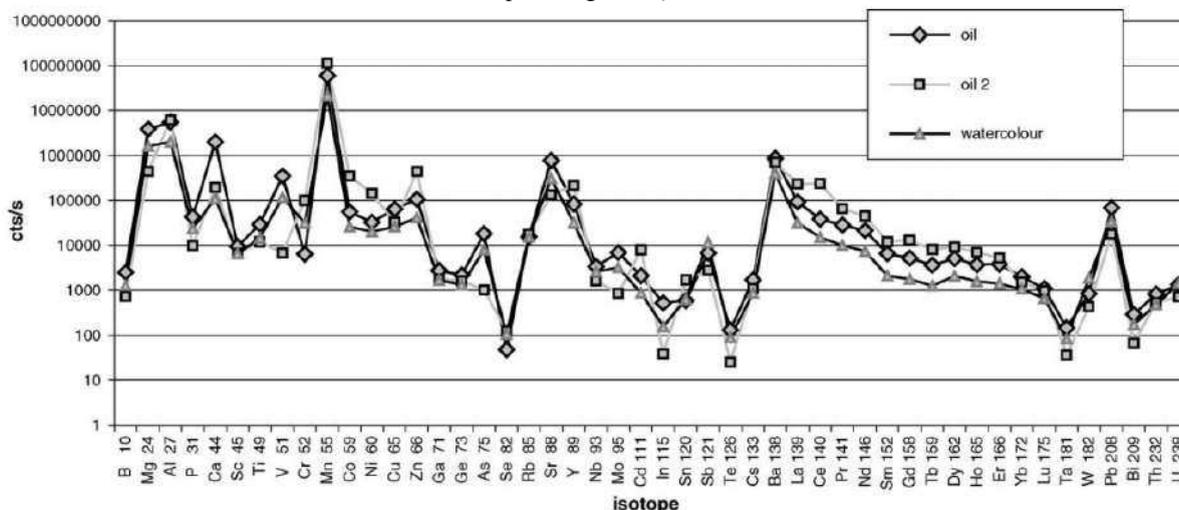
Por fim, a catequina do catechu foi identificada na análise do pó puro, mas as amostras tingidas não apresentaram pico correspondente ao composto, ou apresentaram picos pouco intensos e pouco fiéis ao padrão. A derivatização *in situ* pela adição de um agente sililante (MSTFA, abreviação em inglês para *N*-trimetilsilil-*N*-metil trifluoroacetamida) no próprio tubo de ionização permitiu detectar a catequina em forma de galato sililado. Os pesquisadores envolvidos concluíram que a DART-MS é capaz de determinar corantes naturais em fibras com pouca ou nenhuma manipulação das amostras.<sup>[26]</sup>

A espectroscopia LA-ICP-MS, por sua vez, foi utilizada em um estudo no intuito de criar um catálogo do perfil elemental de tintas comerciais de cores comuns produzidas por diferentes marcas, de forma que fosse possível diferenciar entre elas a partir das relações de abundância entre elementos presentes, e posteriormente datar obras de artistas cujas pinturas não possuem data definida a partir da comparação dos elementos na tinta destas obras com a tinta de obras de data conhecida. Além disso foram testados os efeitos do veículo da tinta e do suporte da pintura na análise, além da viabilidade de um dispositivo portátil para a coleta de amostra que possibilitasse diminuir o dano causado à obra pela amostragem tradicional.<sup>[27]</sup>

Convencionalmente, a coleta da amostra para esse tipo de técnica é feita removendo pequenos pedaços da camada de tinta da pintura, que são submetidos a um laser que reduz a amostra a pequenas partículas e a passa para o estado gasoso. Em seguida, estas partículas são ionizadas por um plasma de argônio, e depois seguem ao espectrômetro de massas para identificação da razão *m/z*. Essa metodologia foi utilizada para a análise de 44 tintas, de cores vermelha, amarela, marrom e branca, de seis marcas, fabricadas por 5 empresas diferentes; sete obras da pintora australiana Kathleen O'Connor; e em uma obra sem título de Francis Ryan, para comparação com a metodologia do dispositivo proposto no artigo, que coleta o particulado gerado por laser em filtros, posteriormente levados ao laboratório para análise no espectrômetro de massas, eliminando a necessidade de levar a obra ou amostras removidas manualmente até o equipamento.<sup>[27]</sup>

Por meio da análise do mesmo pigmento com diferentes veículos (pigmento em dois óleos distintos e aquarela) foi observada a possibilidade de determinar qual tinta foi utilizada mesmo que o veículo empregado seja diferente, pois a relação entre os espectros obtidos para os três veículos, apresentada na figura 27, são mais semelhantes entre si do que com tintas de outras marcas ou cores.<sup>[27]</sup>

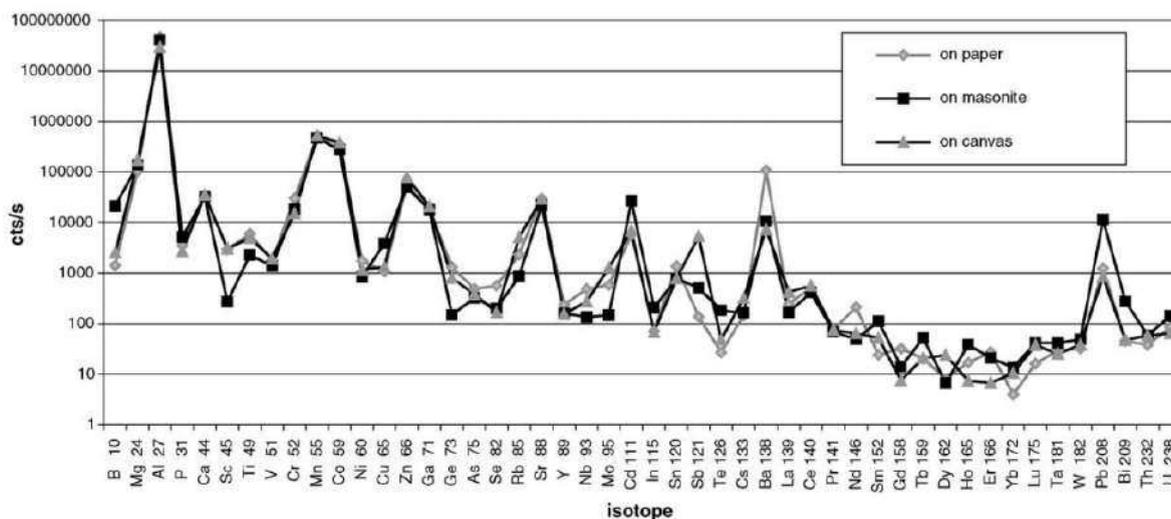
Figura 27 - Espectro de massas comparativo entre amostras de tintas a óleo e aquarela de cor âmbar cru do mesmo fabricante (pontos losangulares e triangulares) e tinta a óleo de mesma cor de outro fabricante (pontos quadrangulares).



Fonte: SMITH et al [27].

A mesma conclusão foi obtida quando o efeito do suporte da pintura foi analisado por meio da espectrometria de massas da mesma tinta aplicada em tela, papel e masonita. No espectro, apresentado na figura 28, percebe-se que o efeito do substrato na análise foi mais perceptível que o efeito do veículo, devido aos aditivos inerentes ao material, como  $BaSO_4$  no papel, mas ainda assim, o perfil elemental é semelhante entre os meios, e a influência deles no espectro é facilmente identificada. Caso a comparação entre tinta desconhecida e conhecida seja feita utilizando dados obtidos de pinturas com o mesmo tipo de suporte, a influência do mesmo também se tornaria irrelevante.<sup>[27]</sup>

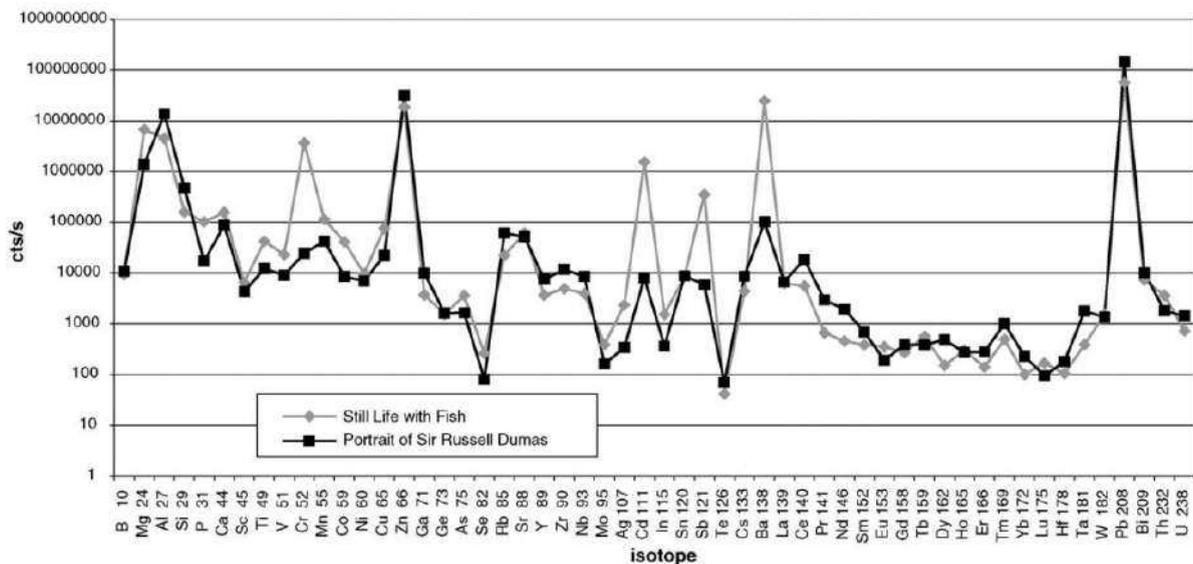
Figura 28 - Espectro de massas comparativo entre amostras de tinta à óleo de vermelho de alizarina aplicada em papel (pontos losangulares), masonita (pontos quadrangulares) e tela (pontos triangulares).



Fonte: SMITH et al [27].

Uma pintura da artista mencionada anteriormente foi datada pela comparação do espectro obtido com outros espectros de perfis elementares de amostras de tintas provenientes de outras pinturas da autora, sendo detectada a maior semelhança em uma obra encomendada à pintora em 1962. O espectro da figura 29 compara as amostras azuis dos quadros, indicando um perfil muito semelhante entre as tintas. A amostra de um dos quadros, porém, demonstra uma quantidade muito maior de cromo, cádmio, antimônio e bário, contudo concluiu-se que a maior detecção destes elementos ocorreu em função da mistura de tintas de diferentes cores, que é praticamente inevitável durante a pintura de um quadro.<sup>[27]</sup>

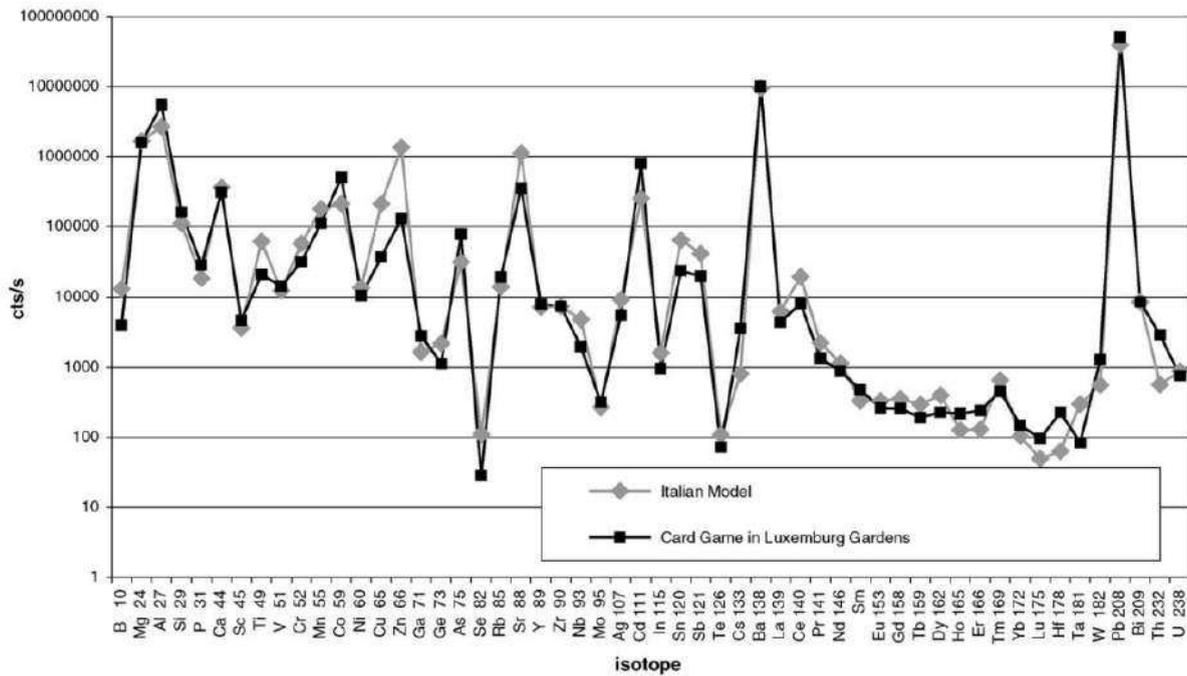
Figura 29 - Espectro de massas comparativo entre amostras de tinta azul dos quadros “Still Life with Fish” (pontos losangulares) e “Portrait of Sir Russell Dumas” (pontos quadrangulares).



Fonte: SMITH et al [27].

Outras duas pinturas, cujos temas abordados se relacionam à uma viagem à Luxemburgo realizada por Kathleen O’Connor, foram analisadas e o espectro obtido, apresentado na figura 30, indica que foram produzidas com as mesmas tintas.

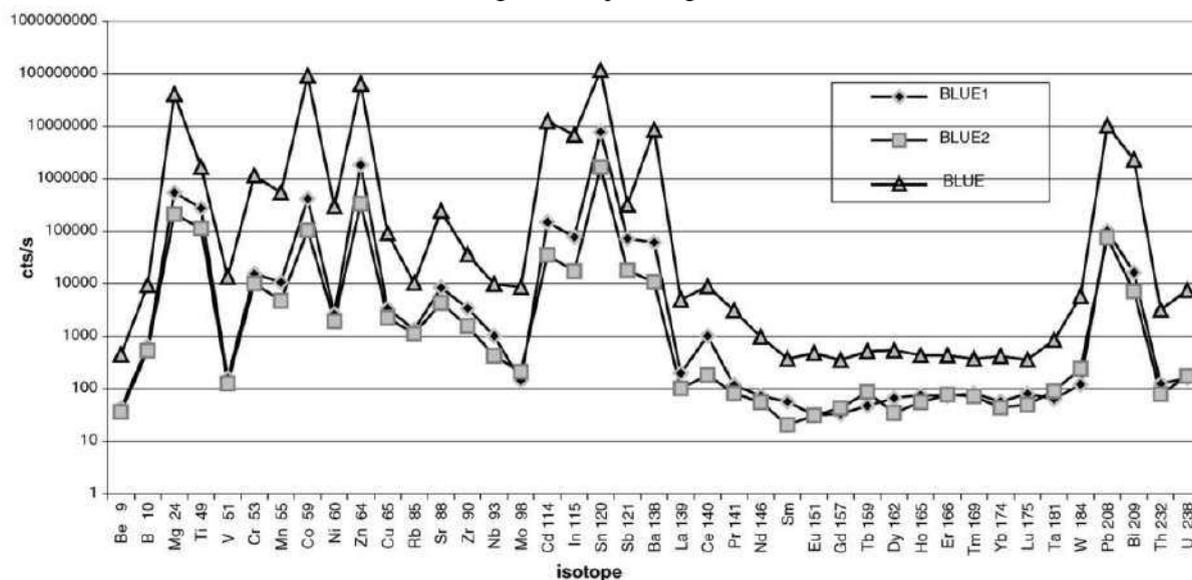
Figura 30 - Espectro de massas comparativo entre amostras de tinta marrom das pinturas “Italian Model” (pontos losangulares) e “Card Game in Luxemburg Gardens” (pontos quadrangulares).



Fonte: SMITH et al [27].

Por fim, o dispositivo de amostragem *in situ* desenvolvido pelos autores do artigo foi aplicado na análise de uma pintura de Francis Ryan, datada de 2003. A partir do espectro obtido, apresentado na figura 31, observou-se que a amostra advinda do protótipo mantinha as mesmas relações elementares observadas nas amostras coletadas manualmente, porém com menor intensidade, devido à menor quantidade de particulado e perda de eficiência no acoplamento dos equipamentos. Assim foi concluído que o método de amostragem elaborado pelos autores é representativo e tem potencial para ser utilizado em investigações futuras.<sup>[27]</sup>

Figura 31 - Espectro de massas comparativo entre amostras de tinta azul coletadas pelo método convencional de ablação (pontos triangulares) e coletadas com o protótipo desenvolvido pelos pesquisadores (pontos losangulares e quadrangulares).



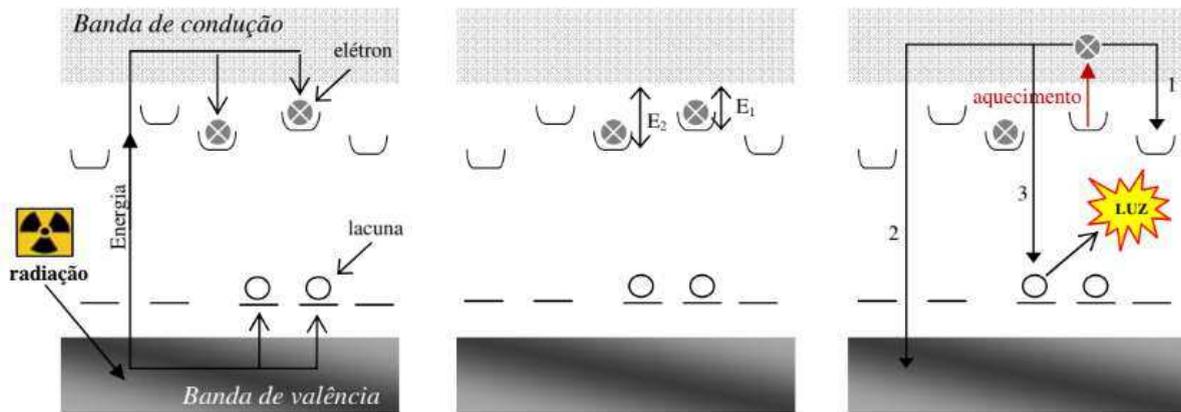
Fonte: SMITH et al [27].

### 3.6 - Análise por datação com termoluminescência

A datação por termoluminescência é muito útil na investigação da autenticidade de obras de arte e patrimônio cultural, especialmente nas análises de cerâmicas, cujo baixo teor de matéria orgânica tende a impossibilitar a datação por carbono-14, por exemplo. O princípio por trás da técnica é a capacidade de capturar elétrons livres que materiais cristalinos possuem: elétrons excitados por interação com radiação ionizante são elevados da banda de valência à banda de condução e ao retornarem podem ser capturados por “armadilhas” na estrutura do cristal, como interstícios e sítios positivamente carregados, que agem como estados de energia metaestáveis com meia vida entre alguns minutos e milhões de anos<sup>[29]</sup>.

Estes elétrons presos se excitam novamente ao absorverem radiação em forma de luz ou calor, e podem cair em outra armadilha ou então serem realocados para outros sítios deficientes em elétrons na estrutura, chamado centros de recombinação, liberando a energia excedente em forma de luz, daí o nome termoluminescência. A intensidade da luz emitida pela amostra é detectada e plotada em função da temperatura, e a curva de emissão obtida reflete a quantidade de armadilhas energéticas pelo número de picos, e a quantidade de energia absorvida pela intensidade da luz detectada. O esquema na figura 32 ilustra o processo descrito.<sup>[29]</sup>

Figura 32 - Esquema ilustrativo do processo responsável pelo fenômeno da termoluminescência.



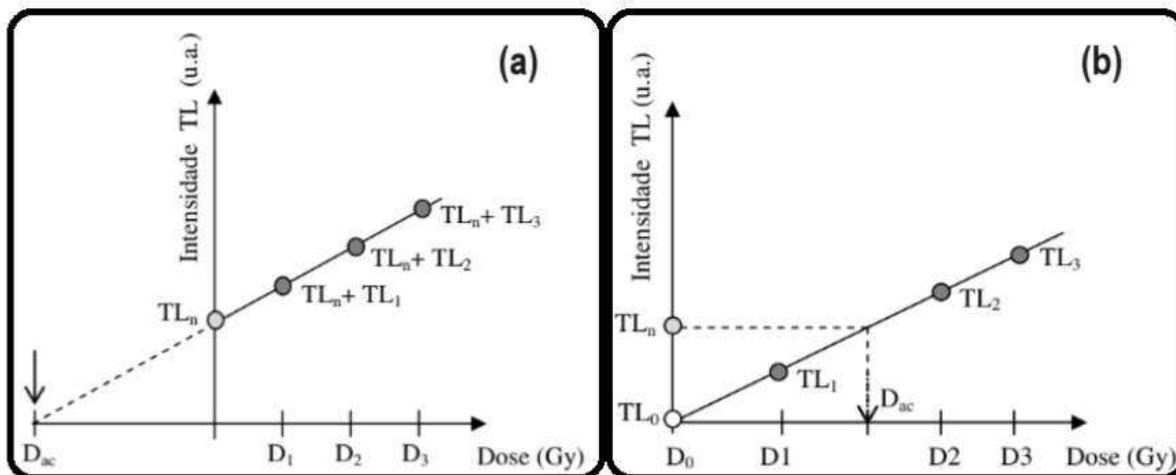
Fonte: adaptado de [29].

Este fenômeno é relevante para a análise de cerâmicas pois ao serem produzidas, a quantidade de energia recebida pela argila durante a queima é suficiente para liberar toda a energia acumulada pelos elétrons presos, efetivamente “zerando” a radiação acumulada pela peça. Assim, quando a cerâmica é analisada, é possível determinar quando ela foi produzida, a partir da quantidade de radiação liberada no reaquecimento da cerâmica. Para calcular a idade da peça é necessário apenas saber a quantidade de energia que a cerâmica acumulou e dividir pela taxa de acumulação de radiação pelo material.<sup>[29]</sup>

A quantidade de radiação acumulada pode ser analisada de algumas formas diferentes.<sup>[30]</sup> Os dois métodos mais utilizados são o de doses aditivas e o de doses regenerativas. Em ambos os métodos a amostra geralmente é dividida em diversas alíquotas que são irradiadas com doses conhecidas de radiação gama em laboratório, e têm sua termoluminescência comparada com uma alíquota da amostra em seu estado natural. No método das doses aditivas as alíquotas são divididas e são irradiadas com quantidades progressivas de energia, e em seguida tem sua termoluminescência medida. Assim, obtém-se uma curva de calibração da termoluminescência em função da radiação, sendo possível determinar a radiação natural (amostra original, com 0 adição) pela extrapolação da curva até a abscissa do gráfico.<sup>[29]</sup>

Já no método das doses regenerativas a amostra e/ou suas alíquotas têm sua termoluminescência medida e em seguida recebem calor até que a radiação acumulada seja zerada. Em seguida são adicionadas doses progressivas às alíquotas zeradas de forma a montar uma curva de termoluminescência em função da radiação adicionada. O valor de termoluminescência da amostra original tem equivalência com um ponto da curva obtida, cujo valor na abscissa corresponde ao da radiação acumulada pela amostra.<sup>[29]</sup> Exemplos dos gráficos obtidos em ambos os métodos estão representados na figura 33.

Figura 33 - Gráficos genéricos dos métodos de determinação da dose acumulada. Em (a) tem-se o gráfico obtido ao usar o método das doses aditivas e em (b) tem-se o gráfico obtido ao usar o método das doses regenerativas.



Fonte: adaptado de [29].

O método das doses regenerativas é o mais indicado para análise da termoluminescência de cerâmicas contendo quartzo (cristal termoluminescente mais comum das argilas), devido à tendência à não-linearidade observada nas curvas de calibração da estimativa de dose acumulada. Isso ocorre porque em doses baixas as armadilhas instáveis podem ser preenchidas e aumentar a intensidade da termoluminescência acima do esperado em um comportamento linear, enquanto em doses altas pode haver a saturação das armadilhas, de forma que se observe um plateau ao invés do aumento linear da intensidade.<sup>[29]</sup>

Estimada a radiação acumulada pela amostra, é preciso determinar a taxa de radiação anual do local onde a amostra foi encontrada. A dose anual pode ser dividida em dose interna (radiação proveniente do próprio material cerâmico) e dose externa (proveniente do ambiente). A presença de radionuclídeos no corpo da amostra é responsável pela dose interna, onde considera-se a contribuição das radiações alfa e beta, visto que a radiação gama tem alto poder de penetração e tem efeito desprezível no interior da amostra. Já a dose externa considera majoritariamente o efeito da radiação gama emitida pelos radionuclídeos externos à cerâmica e da radiação gama cósmica, pois as partículas alfa não penetram na cerâmica e as partículas beta afetam somente cerca de 2 mm da camada superficial da amostra, de forma que um tratamento químico com ácido fluorídrico é capaz de eliminar a parte que foi afetada pelas radiações menos penetrantes, facilitando os cálculos.<sup>[29]</sup>

A quantificação dos radionuclídeos presentes na amostra e no solo de onde ela foi retirada por ser feita por meio de dosímetros termoluminescentes, como os detectores à base de germânio hiperpuro e iodeto de sódio; ou até mesmo por espectroscopia de massas. Já a

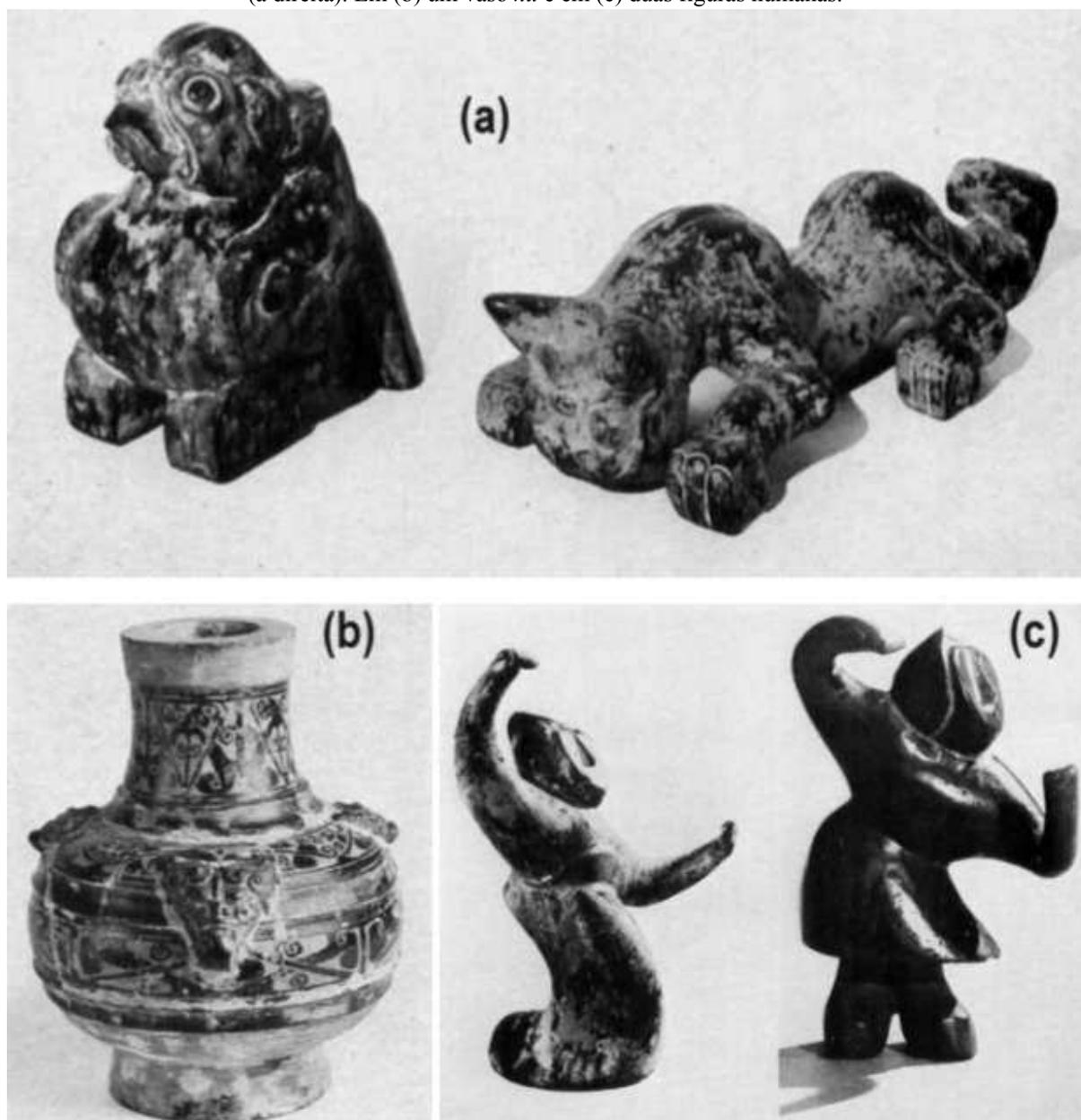
radiação cósmica incidente é medida *in situ* ou então é considerado um valor médio, baseado em pesquisas já realizadas na região da coleta da amostra.<sup>[30]</sup>

Para os fins de investigação da autenticidade, a datação por termoluminescência indica se um artefato cerâmico é falso não só pela idade calculada para aquela peça, determinação esta que exige um certo esforço; mas também por um parâmetro mais simples, a intensidade da resposta termoluminescente; pois por exemplo, um artefato milenar não pode apresentar termoluminescência de intensidade praticamente nula, visto que pôde absorver energia por um longo período de tempo. Nestes casos, a obtenção de uma faixa de tempo em que a obra falsa foi produzida é relevante apenas se houver interesse em identificar a procedência da mesma, visto que algumas falsificações podem ter centenas de anos e ser de interesse histórico.

Em um estudo envolvendo 22 cerâmicas supostamente escavadas em proximidade ao vilarejo de Hui Hsien, na província chinesa de Honan entre os anos 400 e 200 AC, a datação por termoluminescência foi utilizada após outras análises, como difração de raios X aplicada em pigmentos e resinas no revestimento da obra, retornaram resultados que poderiam ser atribuídos a restaurações<sup>[31]</sup>.

Descobertas por volta da década de 1940, as cerâmicas Hui Hsien atraíram a atenção de colecionadores de antiguidades e pouco tempo depois, reproduções já eram fabricadas na China e vendidas como tal para atender a demanda pelas peças. A falta de registros envolvendo a escavação destas cerâmicas, em combinação com sua simplicidade material e o alto interesse por mais artefatos desta natureza levantaram suspeitas em relação à autenticidade. Exemplos das cerâmicas estudadas, expostos nas figuras 34, ilustram um conjunto de obras que contém louças, esculturas representando humanos e animais, e reproduções de peças de bronze em tamanho real ou miniatura. As peças emprestadas aos pesquisadores para sua datação vieram de coleções americanas, inglesas e chinesas, mais um indício da popularidade e disseminação desse tipo de artefato.<sup>[31]</sup>

Figura 34 - Algumas cerâmicas do estilo Hui Hsien. Em (a) uma escultura de uma coruja (à esquerda) e um tigre (à direita). Em (b) um vaso *hu* e em (c) duas figuras humanas.



Fonte: adaptado de [31].

Os resultados da dose de radiação acumulada pelos objetos demonstrou que nenhuma das cerâmicas apresentou absorção energética que justificasse uma idade de mais de 2000 anos. Para ilustrar os resultados, se considerada a peça que continha a maior quantidade de radiação acumulada, a dose anual de acúmulo de energia teria de ser quase 10 vezes menor que a dose anual mínima estimada pela análise das cerâmicas. Além disso, a produção da peça cuja datação retornou o menor resultado coincide com a “descoberta” deste grupo de cerâmicas, o que levou os autores a questionarem se há algum artefato desta classe que seja genuíno, tamanha a ausência de dados sólidos sobre as obras.<sup>[31]</sup>

#### 4 - CONSIDERAÇÕES FINAIS

É possível concluir que a falsificação de patrimônio cultural é um crime que ocorre em uma frequência muito maior e de formas muito mais diversificadas do que se espera inicialmente, dada a quantidade de exemplos encontrados na revisão da literatura; os quais representam uma pequena porção dos resultados obtidos na pesquisa; que por sua vez inclui apenas os casos publicados em artigos científicos, pois nem toda falsificação precisa ser submetida à análise química para que sua inautenticidade seja descoberta e nem toda obra analisada por cientistas é necessariamente relatada em artigo. Assim, sequer as falsificações confirmadas são contabilizadas em sua totalidade. A estimativa do número de falsificações tende a aumentar ainda mais devido às obras suspeitas que não foram investigadas propriamente por outros motivos, como a falta de recursos, por exemplo; e devido às falsificações tão recentes e/ou bem executadas cujas suspeitas quanto à autenticidade sequer surgiram.

Observa-se limitações em relação à viabilidade da execução de estudos, por motivos que surgem da falta de consciência da problemática da falsificação de patrimônio cultural, tanto em relação ao dano financeiro causado à propriedade pública e/ou privada dos envolvidos no comércio das obras falsificadas; quanto em relação ao dano causado aos artistas e à sociedade, que têm sua produção e história deturpadas para o ganho individual. Se por desconhecimento for julgada como desnecessária, os esforços voltados à autenticação são desvalorizados, de modo que os investimentos necessários passam a ser vistos como supérfluos.

As análises mencionadas exigem instrumentos específicos, cuja obtenção, operação e manutenção envolvem custos relativamente altos, inviáveis para instituições de pequeno porte. A cooperação entre entidades interessadas em investigar falsificações se faz necessária para que se possa realizar ensaios em diferentes equipamentos, aspecto fundamental para a obtenção de resultados satisfatórios. Pode-se observar este comportamento a partir das referências deste trabalho, visto que a maior parte da pesquisa referida foi realizada por meio de cooperação entre diferentes entidades, desde departamentos de química, de física, e de artes e humanidades de universidades a museus de arte públicos e privados e institutos responsáveis por fiscalizar crimes envolvendo patrimônio cultural.

Apesar da interdisciplinaridade atingida por esse nível de colaboração, a quantidade limitada de pessoal especializado na investigação de crimes contra patrimônio cultural é um dos fatores responsáveis pela baixa resposta ao problema em questão. A Polícia Federal brasileira, por exemplo, tinha apenas 10 peritos especializados em obras de arte até 2021,

quando foi realizado um projeto de especialização de peritos para melhor equipar o estado brasileiro contra esse tipo de atividade criminosa. No país existem poucos centros de estudo de autenticação, preservação e conservação de obras de arte e patrimônio cultural em geral. A referência no país é o Laboratório de Ciências da Conservação da Universidade Federal de Minas Gerais, que colabora constantemente com galeristas e a polícia nos casos envolvendo patrimônio cultural no Brasil, oferecendo gratuitamente análises da autenticidade a instituições públicas, e realizando estudos para entidades privadas sob pagamento, além de manter cursos de graduação e pós na área de conservação, formando profissionais úteis nas investigações da autenticidade de obras de arte.<sup>[32]</sup>

Seja por aspectos culturais ou políticos, a falta de investimento em educação, ciência e tecnologia em combinação com um desafeto generalizado no que diz respeito à arte, faz do combate contra a falsificação de patrimônio cultural no Brasil um grande desafio. Este trabalho cumpre o objetivo de conscientizar uma pequena parcela da população a respeito dos danos causados pelo crime de falsificação de patrimônio cultural por meio da divulgação das aplicações da química no combate dessa prática, com o propósito de interessar um público apto a contribuir para a solução deste problema.

## 5 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] REINA, E. **Brasil precisa de lei específica sobre falsificação de quadros**. Disponível em: <<https://www.conjur.com.br/2022-dez-24/brasil-lei-especifica-falsificacao-quadros>>. Acesso em: 23 fev. 2024.
- [2] JEONG, J. **Artful Transactions: Corruption in the Market for Fine Arts and Antiques**. Disponível em: <<https://globalanticorruptionblog.com/2016/08/22/artful-transactions-corruption-in-the-market-for-fine-arts-and-antiques/>>. Acesso em: 23 fev. 2024.
- [3] SAYS, M. DEN L. **Infamous Piracy: How the Lucrative Market for Forgeries is Transforming the World of Fine Art**. Disponível em: <<https://itsartlaw.org/2014/07/30/infamous-piracy-how-the-lucrative-market-for-forgeries-is-transforming-the-world-of-fine-art/>>. Acesso em: 23 fev. 2024.
- [4] **Concealed Masterpieces: The Intersection of Taxation and the Art Market | Tax Notes**. Disponível em: <<https://www.taxnotes.com/featured-analysis/concealed-masterpieces-intersection-taxation-and-art-market/2022/09/23/7f3ks>>. Acesso em: 23 fev. 2024.
- [5] SMITH et al. What's Wrong with this Picture? The Technical Analysis of a Known Forgery. In: LANG et al. **Collaborative Endeavors in the Chemical Analysis of Art and Cultural Heritage Materials**. Washington: Oxford University Press, 2012. cap. 1, p. 1-21.
- [6] CLARK, R. J. H. **Raman microscopy as a structural and analytical tool in the fields of art and archaeology**. Journal of Molecular Structure, v. 834-836, p. 74–80, maio 2007.
- [7] MCCRONE, W. C. **Artful Dodgers: Virtuosos of art forgery meet the master of scientific detection**. The Sciences, v. 41, n. 1, p. 32–37, 2 jan. 2001.
- [8] **Radiocarbon Dating**. Disponível em: <<https://www.geo.arizona.edu/Antevs/ecol438/radiocarbon.html#:~:text=Radiocarbon%20dating%20is%20achieved%20by>>. Acesso em: 24 fev. 2024.
- [9] BECK, L. et al. **Detecting recent forgeries of Impressionist and Pointillist paintings with high-precision radiocarbon dating**. Forensic Science International, v. 333, p. 111214, 1 abr. 2022.
- [10] BECK, L. **Ion Beam Analysis and 14C Accelerator Mass Spectroscopy to Identify Ancient and Recent Art Forgeries**. Physics, v. 4, n. 2, p. 462–472, 26 abr. 2022.
- [11] NASCIMENTO-DIAS, B. L. DO; OLIVEIRA, D. F.; ANJOS, M. J. DOS. **A utilização e a relevância multidisciplinar da fluorescência de raios X**. Revista Brasileira de Ensino de Física, v. 39, n. 4, 29 mai. 2017.
- [12] BRADLEY et al. Scientific Examination and Treatment of a Painting by Gijsbert Gillisz d'Hondecoeter in the Mauritshuis. In: LANG et al. **Collaborative Endeavors in the**

**Chemical Analysis of Art and Cultural Heritage Materials.** Washington: Oxford University Press, 2012. cap. 2, p. 23-49.

[13] UFFELMAN et al. Handheld XRF Analyses of Two Veronese Paintings. In: LANG et al. **Collaborative Endeavors in the Chemical Analysis of Art and Cultural Heritage Materials.** Washington: Oxford University Press, 2012. cap. 3, p. 50-73.

[14] RIEDERER, Josef. The Detection of Art Forgeries with Scientific Methods. In: WILLIAMS et al. **Forensic Science Progress.** Berlin: Springer-Verlag, 1986. cap 5, p. 153-168.

[15] GARSHOTT et al. Chemical Composition of a Series of Siamese Bullet Coins: A Search for Contemporary Counterfeits. In: LANG et al. **Collaborative Endeavors in the Chemical Analysis of Art and Cultural Heritage Materials.** Washington: Oxford University Press, 2012. cap. 11, p. 185-196.

[16] BRANCO et al. **Química Forense sob Olhares Eletrônicos.** Campinas: Millenium, 2005.

[17] ATKINS, P; DE PAULA, J. **Físico-Química.** v. 1, 8 ed. Rio de Janeiro: LTC, 2010.

[18] SAVERWYNS, S. **Russian avant-garde... or not?** A micro-Raman spectroscopy study of six paintings attributed to Liubov Popova. *Journal of Raman Spectroscopy*, v. 41, n. 11, p. 1525–1532, 13 abr. 2010.

[19] CHAPLIN, T. D. et al. **Identification by Raman microscopy of pigments on early postage stamps: distinction between original 1847 and 1858–1862, forged and reproduction postage stamps of Mauritius.** *Journal of Raman Spectroscopy*, v. 35, n. 7, p. 600–604, 28 jun. 2004.

[20] DERRICK, M. R.; DUSAN STULIK; LANDRY, J. M. **Infrared spectroscopy in conservation science.** Los Angeles: Getty Conservation Institute, 1999.

[21] ZAMBONI, C. B. et al. **Non-destructive analysis in the study of historical photographs by pXRF and ATR-FTIR spectroscopies.** *Journal of Forensic Sciences*, v. 66, n. 3, p. 1048–1055, 13 fev. 2021.

[22] SHABUNYA-KLYACHKOVSKAYA, E. V. et al. **Detection of Forgeries of Dutch and Flemish Paintings of the XVII–XVIII Centuries by means of Spectroscopic Techniques.** *Journal of Applied Spectroscopy*, v. 80, n. 6, p. 922–929, jan. 2014.

[23] VIEIRA, G. **Espectrometria de massa - entenda como funciona a análise.** Disponível em: <<https://c2lab.com.br/espectrometria-de-massa-entenda-como-funciona-a-analise/>>. Acesso em: 26 fev. 2024.

[24] SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F. X.; KIEMLE, D. J. **Spectrometric identification of organic compounds.** 7 ed Hoboken: John Wiley & Sons, 2005.

- [25] SCHOSSLER et al. **Scientific analysis and historical aspects as tools in the legal investigation of paintings: A case study in Brazil.** Science & Justice, v. 54, n. 6, p. 465–469, 1 dez. 2014.
- [26] GEIGER, J.; ARMITAGE, R. A.; e DEROO, C. S. Identification of Organic Dyes by Direct Analysis in Real Time-Time of Flight Mass Spectrometry. In: LANG et al. **Collaborative Endeavors in the Chemical Analysis of Art and Cultural Heritage Materials.** Washington: Oxford University Press, 2012. cap. 6, p. 123-129.
- [27] SMITH, K. et al. **Detecting art forgeries using LA-ICP-MS incorporating the in situ application of laser-based collection technology.** Talanta, v. 67, n. 2, p. 402–413, 15 ago. 2005.
- [28] CODY, R. B.; LARAMÉE, J. A.; DURST, H. D. **Versatile New Ion Source for the Analysis of Materials in Open Air under Ambient Conditions.** Analytical Chemistry, v. 77, n. 8, p. 2297–2302, abr. 2005.
- [29] AZEVEDO, R. L. **DATAÇÃO POR TERMOLUMINESCÊNCIA DE CERÂMICAS DO SÍTIO ARQUEOLÓGICO ALDEIA DO CARLOS (PI).** Dissertação (Mestrado em Ciências Nucleares) - Departamento de Energia Nuclear, Universidade Federal de Pernambuco. Recife, 2011.
- [30] LIAN, O. B. **LUMINESCENCE DATING | Thermoluminescence.** Elsevier eBooks, p. 643–652, 1 jan. 2013.
- [31] FLEMING, S. J.; SAMPSON, E. H. **THE AUTHENTICITY OF FIGURINES, ANIMALS AND POTTERY FACSIMILES OF BRONZES IN THE HUI HSIEN STYLE.** Archaeometry, v. 14, n. 2, p. 237–244, ago. 1972.
- [32] ABREU, A. DE. **O país das falsificações.** Disponível em: <<https://piaui.folha.uol.com.br/materia/o-pais-das-falsificacoes/>>. Acesso em: 26 fev. 2024.