

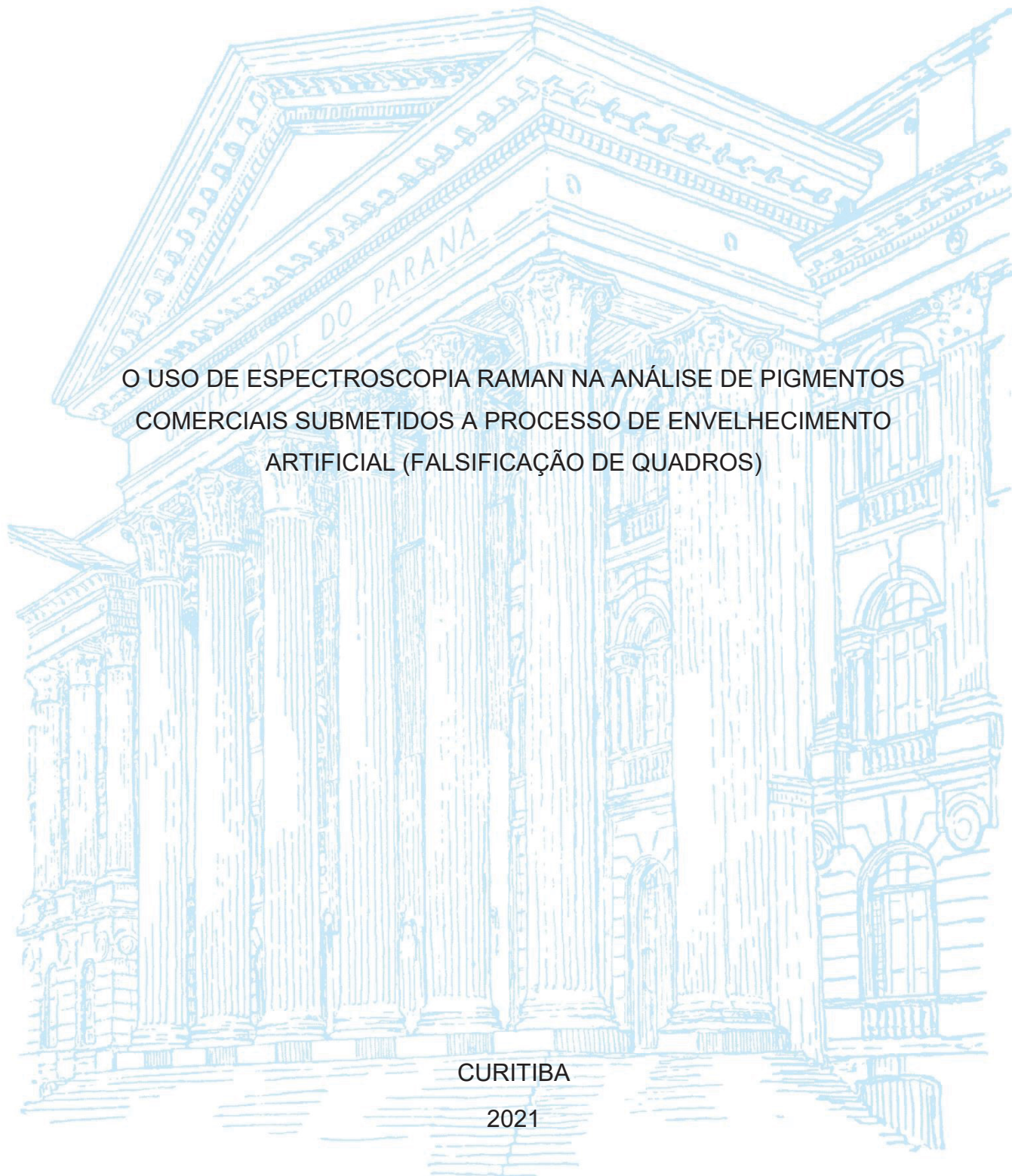
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

CARLA DAMASCENO FELICIANO

O USO DE ESPECTROSCOPIA RAMAN NA ANÁLISE DE PIGMENTOS
COMERCIAIS SUBMETIDOS A PROCESSO DE ENVELHECIMENTO
ARTIFICIAL (FALSIFICAÇÃO DE QUADROS)

CURITIBA

2021



CARLA DAMASCENO FELICIANO

O USO DE ESPECTROSCOPIA RAMAN NA ANÁLISE DE PIGMENTOS
COMERCIAIS SUBMETIDOS A PROCESSO DE ENVELHECIMENTO
ARTIFICIAL (FALSIFICAÇÃO DE QUADROS)

Dissertação apresentada ao curso de Pós-Graduação em Física, Setor de Ciências Exatas, Universidade Federal do Paraná, como parte das exigências para a obtenção do título de Mestre em Física.

Orientador: Prof. Dr. Evaldo Ribeiro

Coorientador: Prof. Dr. Ismael Heisler

Curitiba

2021

Catálogo na Fonte: Sistema de Bibliotecas, UFPR
Biblioteca de Ciência e Tecnologia

F314u Feliciano, Carla Damasceno
O uso de espectroscopia Raman na análise de pigmentos comerciais submetidos a processo de envelhecimento artificial (falsificação de quadros) [recurso eletrônico] / Carla Damasceno Feliciano. – Curitiba, 2021.

Dissertação - Universidade Federal do Paraná, Setor de Ciências Exatas, Programa de Pós-Graduação em Física, 2021.

Orientador: Evaldo Ribeiro.
Coorientador: Ismael Heisler.

1. Raman, Espectroscopia de. 2. Arte - Falsificações. I. Universidade Federal do Paraná. II. Ribeiro, Evaldo. III. Heisler, Ismael. IV. Título.

CDD: 535.846

Bibliotecária: Vanusa Maciel CRB- 9/1928



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
SETOR DE CIÊNCIAS EXATAS
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO FÍSICA - 40001016020P4

TERMO DE APROVAÇÃO

Os membros da Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação em FÍSICA da Universidade Federal do Paraná foram convocados para realizar a arguição da dissertação de Mestrado de **CARLA DAMASCENO FELICIANO** intitulada: **"O uso de espectroscopia Raman na análise de pigmentos comerciais submetidos a processo de envelhecimento artificial (falsificação de quadros)"** - sob orientação do Prof. Dr. **IVALDO RIBEIRO**, que após terem inquirido a aluna e realizada a avaliação do trabalho, são de parecer pela sua **APROVAÇÃO** no rito de defesa.

A outorga do título de mestre está sujeita à homologação pelo colegiado, ao atendimento de todas as indicações e correções solicitadas pela banca e ao pleno atendimento das demandas regimentais do Programa de Pós-Graduação.

CURITIBA, 30 de Julho de 2021.

Assinatura Eletrônica

30/07/2021 17:42:44.0

IVALDO RIBEIRO

Presidente da Banca Examinadora

Assinatura Eletrônica

30/07/2021 17:34:34.0

YARA GALVÃO GOBATO

Avaliador Externo (UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS)

Assinatura Eletrônica

30/07/2021 17:44:08.0

EMERSON CRISTIANO BARBANO

Avaliador Interno (UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ)

Centro Politécnico - Prédio do Setor de Ciências Exatas - 1º Andar - CURITIBA - Paraná - Brasil
CEP 81531-980 - Tel: (41) 3361-3096 - E-mail: posgrad@fisica.ufpr.br

Documento assinado eletronicamente de acordo com o disposto na legislação federal Decreto 8539 de 08 de outubro de 2015.

Gerado e autenticado pelo SIGA-UFPR, com a seguinte identificação única: 103789

Para autenticar este documento/assinatura, acesse <https://www.prgp.ufpr.br/siga/visitante/autenticacaoassinaturas.jsp>
e insira o código 103789

Dedico esta dissertação à minha mãe Telma e ao meu pai Luiz Carlos, que durante estes dois anos me auxiliaram emocionalmente e financeiramente.

Também dedico aos meus avôs Antão Alves Damasceno e Januário Feliciano que infelizmente não puderam estar presente em mais esta conquista da minha vida, mas que sempre me amaram incondicionalmente.

Dedico as mais de 500 mil pessoas que perderam suas vidas pelo COVID-19 e não poderão realizar os seus sonhos.

AGRADECIMENTOS

A Deus pela vida, proteção e amor.

A minha mãe Telma, por ser amorosa, carinhosa e paciente.

Ao meu pai Luiz Carlos pelo carinho e auxílio financeiro.

Ao meu namorado Eduardo por me animar nos dias que eu pensei em desistir.

Ao Centro de Microscopia Eletrônica da UFPR, pelo acesso ao microscópio Raman confocal utilizado neste trabalho.

Ao professor Evaldo, pela confiança, paciência para ensinar e me incentivar a chegar no término deste trabalho.

Ao professor Ismael, por me ajudar no início deste projeto e por estar sempre disposto em ajudar.

A banca que avaliará o meu trabalho.

A minha vó Marcela, por ser muito amável, carinhosa e bondosa.

Ao meu cachorro Tobias que me trouxe alegria e calma nos dias tristes e frustrantes.

Porque aos seus anjos dará ordem a teu respeito, para te guardarem em todos
os teus caminhos.

Salmos 91:11

RESUMO

Na Ciência Forense a análise de obras de arte tem uma grande importância, como na verificação da datação de uma obra, métodos que auxiliem em sua preservação e restauração, e também na análise de autenticidade. O ideal para esse tipo de análise é a utilização de uma técnica que não prejudique a integridade da obra, por esse motivo a Espectroscopia Raman vem ganhando cada vez mais espaço nos laboratórios forenses; por se tratar de uma técnica não destrutiva, ela mantém a integridade total da obra e também não necessita de manipulação do material a ser analisado. Após a grande apreensão de obras de arte pela operação Lava Jato, viu-se a necessidade de utilizar um método de autenticação objetivo, que não permite contestação futura. Além disso, verificou-se a ausência de metodologias que pudessem auxiliar durante a análise dos pigmentos, não verificando apenas a autenticidade deles, mas também que pudessem trazer informações qualitativas a respeito destes pigmentos, como por exemplo a possível data em que estes pigmentos foram empregados no quadro. O presente trabalho tem como objetivo avaliar a possibilidade da utilização da técnica de Espalhamento Micro Raman na detecção de envelhecimento artificial de pinturas, o que é um processo de fraude utilizado por falsificadores para secagem acelerada da tinta, empregando as mesmas técnicas utilizadas por falsificadores de obras de arte.

Palavras-chaves: Espectroscopia Raman. Método de falsificação. Obras de arte.

ABSTRACT

In Forensic Science, the analysis of artworks is of great importance, as in verifying the dating of a piece, methods that help in its preservation and restoration, and also the analysis of authenticity. The ideal for this type of analysis is to use a technique that does not harm the artwork's integrity, for this reason Raman Spectroscopy has been gaining more and more space in forensic laboratories; since it is a non-destructive technique, it maintains the total integrity of the art piece and also does not require manipulation of the material to be analyzed. After the large artwork apprehension by the Lava Jato operation, there was a need to use an objective authentication method which does not allow future contestation. In addition, there was a lack of methodologies that could help during the analysis of the pigments, not only verifying their authenticity, but also that they could bring qualitative information about a given pigment, such as the possible date on which this pigment was used in the painting. The present work aims to evaluate the possibility of using the Micro Raman Scattering technique in the detection of artificial aging of paints, which is a fraud process used by forgers for accelerated drying of paint, employing the same techniques used by forgers of artwork.

Keywords: Raman Spectroscopy. Forgery method. Artwork.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

FIGURA 1- Espalhamento elástico proposto por Rayleigh.....	18
FIGURA 2 – Espalhamento inelástico Stokes e anti-Stoke.....	19
FIGURA 3 – Conjunto de amostras 1,2 e 3: tinta acrílica, óleo, guache e aquarela, feitas em tiras de tela.....	29
FIGURA 4- Tela em tecido de algodão cru.....	35
FIGURA 5- Desenho em Sulfite e Desenho em tela para pintura.....	36
FIGURA 6- Desenho em Sulfite e Desenho em tela para pintura.....	36
FIGURA 7- Desenho em Sulfite e Desenho em tela para pintura.....	36
FIGURA 8- Telas Q1 e Q2 utilizando tinta Guache.....	37
FIGURA 9 – Telas Q1 e Q2 utilizando tinta acrílica.....	38
FIGURA 10- Telas Q1 e Q2 utilizando tinta óleo.....	38
FIGURA 11- Bancada de coleta das amostras, no lado superior direito contém sacos plásticos com a numeração dos pigmentos, utilizados para separar cada amostra em relação ao tempo de permanência no forno, no lado superior esquerdo temos o desenho em sulfite do quadro a óleo e o quadro Q2 após 30 minutos no forno, no meio tem-se as seringas utilizadas para a coleta e papel adesivo para marcação.....	40
FIGURA 12- Quadro 2 – Guache, acrílico e óleo respectivamente, com tratamento térmico excessivo.....	53
FIGURA 13– Quadro 2 – Verso da tela antes e depois do tratamento térmico excessivo.....	53
FIGURA 14 – Comparação do antes e depois de ser exposto a tratamento excessivo do quadro pintado com tinta guache.....	56
FIGURA 15 - Comparação antes e depois de ser exposto a tratamento excessivo do quadro pintado com tinta acrílica...57	57
FIGURA 16 – Comparação do antes e depois de ser exposto a tratamento excessivo do quadro pintado com tinta óleo...58	58

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Pigmentos escolhidos tinta óleo.....	30
Tabela 2 – Pigmentos escolhidos tinta acrílica.....	30
Tabela 3 – Pigmentos escolhidos tinta guache.....	31
Tabela 4 – Pigmentos escolhidos tinta aquarela.....	31
Tabela 5 – Pigmentos utilizados para o quadro a óleo.....	32
Tabela 6 – Pigmentos utilizados para o quadro a acrílica.....	33
Tabela 7 – Pigmentos utilizados para o quadro a guache.....	34
Tabela 8 – Número de tratamento e tempo no forno do quadro 1.....	40

LISTA DE GRÁFICOS

Gráfico 1 - Comparação entre as amostras do pigmento azul, sem alteração (SA) e com alteração após uma semana (1S) dentro da câmara.....	43
Gráfico 2 - Comparação entre as amostras do pigmento verde, sem alteração (SA) e com alteração após uma semana (1S) dentro da câmara. O aumento da luminescência, com leve modificação da forma de linha em torno de 800cm^{-1} é visível.....	44
Gráfico 3 - Comparação entre as amostras do pigmento rosa, sem alteração (SA) e com alteração após uma semana (1S) dentro da câmara.....	45
Gráfico 4 - Comparação entre as amostras do pigmento laranja, sem alteração (SA) e com alteração após uma semana (1S) dentro da câmara.....	45
Gráfico 5 - Comparação entre as amostras do pigmento branco, sem alteração (SA) e com alteração após uma semana (1S) dentro da câmara.....	46
Gráfico 6 - Comparação entre as amostras do pigmento preto, sem alteração (SA) e com alteração após uma semana (1S) dentro da câmara.....	47
Gráfico 7 - Comparação entre as amostras do pigmento PB29, sem alteração (SA) e com alteração após uma semana (1S) dentro da câmara.....	48
Gráfico 8 - Comparação entre as amostras do pigmento PG7, sem alteração (SA) e com alteração após uma semana (1S) dentro da câmara.....	49
Gráfico 9 - Comparação entre as amostras do pigmento PR122, sem alteração (SA) e com alteração após uma semana (1S) dentro da câmara.....	49
Gráfico 10 - Comparação entre as amostras do pigmento PW6, sem alteração (SA) e com alteração após uma semana (1S) dentro da câmara.....	50
Gráfico 11 - Comparação entre as amostras do pigmento PBK7, sem alteração (SA) e com alteração após uma semana (1S) dentro da câmara.....	51
Gráfico 12 - Pigmento PG17 tinta óleo, sem solvente, comparação entre amostra sem alteração Q1 e com alteração, além da alteração após 30 minutos Q2.....	59
Gráfico 13 - Pigmento PR108 tinta óleo, sem solvente, comparação entre amostra sem alteração Q1 e com alteração, além da alteração após 30 minutos Q2.....	60
Gráfico 14 - Pigmento PR122 tinta óleo, sem solvente, comparação entre amostra sem alteração Q1 e com alteração, além da alteração após 30 minutos Q2.....	61
Gráfico 15 - Pigmento PG7 tinta óleo, sem solvente, comparação entre amostra sem alteração Q1 e com alteração, além da alteração após 30 minutos Q2.....	62
Gráfico 16 - Pigmento PR170 tinta óleo, sem solvente, comparação entre amostra sem alteração Q1 e com alteração, além da alteração após 30 minutos Q2.....	63
Gráfico 17 - Pigmento PV23 tinta óleo, sem solvente, comparação entre amostra sem alteração Q1 e com alteração, além da alteração após 30 minutos Q2.....	64
Gráfico 18 - Pigmento PW6.PW4 tinta óleo, sem solvente, comparação entre amostra sem alteração Q1 e com alteração, além da alteração após 30 minutos Q2.....	65
Gráfico 19 - Pigmento PY35 tinta óleo, sem solvente, comparação entre amostra sem alteração Q1 e com alteração, além da alteração após 30 minutos Q.....	66
Gráfico 20 - Pigmento PB29 tinta óleo, sem solvente, comparação entre amostra sem alteração Q1 e com alteração, além da alteração após 30 minutos Q2.....	67
Gráfico 21 - Pigmento PBK7 tinta óleo, sem solvente, comparação entre amostra sem alteração Q1 e com alteração, além da alteração após 30 minutos Q2.....	67

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	14
1.1 OBJETIVOS.....	16
2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	17
2.1 HISTÓRIA RAMAN.....	17
2.1.1 Espalhamento Raman	17
2.1.1.1 Descrição Clássica.....	19
2.1.2 Luminescência	22
2.2 CIÊNCIA FORENSE.....	23
2.3 OPERAÇÃO LAVA JATO E AS OBRAS DE ARTE	24
2.3.1 Obras de arte apreendidas e início de trabalho na UFPR.....	26
2.4 CLASSIFICAÇÃO DOS PIGMENTOS	27
2.5 FALSIFICAÇÃO DE OBRAS DE ARTE	27
3. METODOLOGIA	29
3.1 AMOSTRAS INICIAIS	29
3.1.1 Tinta Óleo	29
3.1.2 Tinta Acrílica.....	30
3.1.3 Tinta Guache.....	30
3.1.4 Tinta Aquarela.....	31
3.2 TELAS	32
3.2.1 Tinta Óleo	32
3.2.2 Tinta Acrílica.....	33
3.2.3 Tinta Guache.....	34
3.3 PINTURAS EM TELA.....	35
3.4 TRATAMENTO TÉRMICO	39
3.5 COLETA DAS AMOSTRAS	39
3.6 TÉCNICA DE ESPALHAMENTO RAMAN.....	41
4. RESULTADOS	42
4.1 GUACHE	42
4.1.2 Azul	42
4.1.3 Verde	43
4.1.4 Rosa	44
4.1.5 Laranja	45
4.1.6 Branco	46

4.1.7 Preto	47
4.2 ACRÍLICA.....	47
4.2.1 Azul (PB29).....	47
4.2.2 Verde (PG7)	48
4.2.3 Magenta (PR122)	49
4.2.4 Branco (PW6).....	50
4.2.5 Preto (PBK7)	50
4.3 PRIMEIRO TRATAMENTO TÉRMICO	52
4.4 COMPARAÇÃO VISUAL DOS Q1 E Q2 APÓS 30 MINUTOS.	55
4.4.1 Tinta Guache.....	55
4.4.2 Tinta Acrílica.....	56
4.4.3 Tinta Óleo	57
4.5 ESPALHAMENTO RAMAN NOS DIFERENTES PIGMENTOS.....	58
4.5.1 Tinta Óleo	58
4.5.1.1 Óxido Crome Verde (PG17)	59
4.5.1.2 Vermelho Cádmio Púrpura (PR108)	60
4.5.1.3 Magenta (PR122).....	61
4.5.1.4 Verde Esmeralda (PG7).....	61
4.5.1.5 Vermelho Cádmio Escuro (PR170).....	62
4.5.1.6 Violeta Dioxazina (PV23).....	63
4.5.1.7 Branco Titânio/ Cádmio (PW6.PW4).....	64
4.5.1.8 Amarelo Cádmio (PY35)	65
4.5.1.9 Azul Ultramar (PB29).....	66
4.5.1.10 Preto (PBK7).....	67
5. CONCLUSÕES	69
REFERÊNCIAS	70

1. INTRODUÇÃO

Na Ciência Forense, a utilização de técnicas que possibilitem a análise de vestígios em cenas de crime é de grande importância, como em casos de violência sexual em que é possível realizar análises dos fluídos corporais presentes no local ou no corpo da vítima, sendo possível identificar se o fluído em questão se trata de sêmen, saliva, suor ou sangue [1-7]. A diferenciação de sangue humano e de animal também manifesta sua importância, quando através dessa distinção podemos combater casos de crimes violentos contra animais e também no caso de acidentes de trânsito, onde é possível identificar se o sangue presente em pistas ou em um carro batido é do motorista ou do animal [8-11].

Uma técnica que vem ganhando cada vez mais espaço na área forense, é a Espectroscopia Raman, por se tratar de uma técnica não destrutiva e principalmente por não ter a necessidade prévia da preparação da amostra. Além dos casos citados acima, através da técnica de Espalhamento Raman é possível descobrir a concentração de determinadas substâncias encontradas em drogas ilícitas [12,13], como no caso a heroína, e também analisar a composição química de pigmentos presentes em fibras de algodão [14-17], diferenciar materiais presentes nas composições de batons de um mesmo fabricante ou fazer a comparação de uma mesma cor de batom com outras marcas distintas [18,19]. O Espalhamento Raman também pode ser utilizado para a análise de tintas de caneta, carimbos e tintas de impressora, sendo possível autenticar documentos que inicialmente se tem dúvida em relação à sua origem [20-26]. Um ramo da ciência forense que vem ganhando seu espaço através da utilização da Espectroscopia Raman é a da avaliação de obras de arte.

A Operação Lava Jato, encerrada em 2021, teve como principal objetivo acabar com a corrupção presente no país. O que chamou a atenção durante os 7 anos de operação foi o grande número de apreensões de obras de arte, sendo considerada uma das maiores apreensões da história brasileira; estima-se que só em 2016, 230 obras foram colocadas em custódia e que após esta data este número pode ter triplicado, visto que em 2019 houve uma grande apreensão de obras realizada no Rio de Janeiro.

Várias obras foram apreendidas pela Polícia Federal e encaminhadas para o Museu Oscar Niemeyer, localizado na cidade de Curitiba - PR e se mantêm sob a guarda do museu até terem seu destino estabelecido. Estas obras foram adquiridas com intuito de se lavar o dinheiro. Foram escolhidas pois são bens que costumam não chamar muita atenção ao serem adquiridas, diferente de outros tipos de bens, como carros e imóveis. Devido ao grande número de apreensões, o Setor Técnico Científico procurou especialistas em técnicas ópticas, de modo que pudessem auxiliá-los na identificação de pigmentos e na autenticação destas obras, de maneira que não se tenha contestação futura a respeito do laudo realizado, então uma parceria foi firmada junto com duas Universidades, a Universidade Federal do Paraná e a Universidade de São Paulo, de forma na qual as obras foram separadas em duas categorias, a dos pintores que ainda estão vivos e a dos pintores já falecidos, na qual à época ficamos responsáveis pelos pintores que ainda estão vivos, pois como éramos iniciantes neste trabalho, ficaria muito mais fácil se pudéssemos ter informações recebidas diretamente dos artistas.

Após concluir o laudo de 7 obras de arte, período no qual tivemos contato com peritos criminais de vários estados brasileiros, percebeu-se a necessidade de realizar pesquisa na área de aplicações de técnicas ópticas em ciência forense dada a necessidade da perícia criminal em desenvolver métodos para futuro uso nos laboratórios criminais. Em particular, numa conversa do Prof. Evaldo Ribeiro com o perito oficial estadual Pedro Cavalheiro, do IC-SP, especialista em perícia de obras de arte, descobriu-se que a falsificação de obras de arte por envelhecimento acelerado é muito comum entre os falsificadores, mas nenhum trabalho científico ainda havia sido realizado sobre o assunto. O perito oficial Pedro Cavalheiro nos passou uma receita que foi extraída em depoimento de um falsificador que foi preso pela polícia, mas que ainda não havia sido testada na prática por ele para avaliar seu funcionamento. Essa falta de conhecimento poderia ser suprida pelo uso da técnica de espalhamento Raman, e o resultado (positivo ou negativo) seria de impacto científico para a área, sem falar da utilidade social do aparelhamento da perícia criminal no Brasil. Assim surgiu a motivação e os objetivos do presente trabalho.

1.1 OBJETIVOS

O objetivo geral deste trabalho é aplicar a técnica de espalhamento Raman para comparar pigmentos recém-pintados com amostras dos mesmos pigmentos envelhecidas artificialmente e avaliar se a técnica seria de utilidade para fazer tal distinção. Em nosso plano original pré-pandemia isso envolveria a construção de um forno para fazer os procedimentos, pintar telas com pigmentos comerciais para avaliar o processo na própria matriz das obras de arte, e utilizar o espalhamento Raman para avaliar as possíveis diferenças nas telas. Com o surgimento da Pandemia de Covid-19 praticamente junto com o início do trabalho de mestrado, houve muitas dificuldades de seguir o cronograma original do projeto de mestrado.

Os objetivos específicos do projeto original eram:

- Construir um forno com temperatura controlada para avaliar a receita de envelhecimento acelerado de pinturas;
- Avaliar os resultados do forno;
- Pintar telas similares utilizando pigmentos comerciais e realizar o envelhecimento acelerado;
- Utilizar a técnica de espalhamento Raman para avaliar se seria possível detectar mudanças espectrais e, portanto, poder diferenciar os pigmentos com secagem natural dos pigmentos de secagem acelerada.

2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 HISTÓRIA RAMAN

Chandrasekhara Venkata Raman nasceu em Tiruchirappalli, uma cidade do estado de Tamil Nadu na Índia em 7 de novembro de 1888. Quando jovem, Raman mudou-se para a cidade de Visakhapatnam e estudou no colégio de Madras em 1902, graduando -se em 1904, recebendo a medalha de ouro pela Física; já em 1907 formou-se com honras e com os maiores prêmios. Trabalhou até 1917 como assistente de contabilidade, onde renunciou ao cargo para assumir a nova cadeira de Física na Universidade de Calcutá.

Em 1921, deu início aos experimentos sobre o espalhamento inelástico da luz, baseando-se nos trabalhos e estudos de dois físicos, Stokes e Rayleigh. Raman conseguiu conciliar os estudos de ambos sobre o espalhamento elástico e inelástico da luz [27-30].

A descoberta do espalhamento inelástico de luz pelas moléculas rendeu a Raman o Prêmio Nobel de Física em 1930. Hoje, o efeito que leva seu nome é a base da chamada Espectroscopia, que é a técnica escolhida neste trabalho.

2.1.1 Espalhamento Raman

Processos ópticos ocorrem quando a luz incide sobre uma superfície de material, a luz ao incidir sobre esta superfície terá uma fração refletida e outra transmitida. No meio material, parte dessa radiação poderá ser absorvida ou espalhada; ao ser absorvida pelo meio, pode ser dissipada na forma de calor, ou pode ser emitida com uma frequência diferente da frequência incidente sobre o material, o que chamamos de luminescência, porém ao ser espalhada, podemos ter dois tipos de espalhamento, o elástico e o inelástico [31-32].

O espalhamento elástico proposto por Rayleigh ocorre quando a luz monocromática, ao incidir em uma superfície, é espalhada possuindo a mesma frequência da luz incidente, logo possuindo o mesmo valor de energia, já que a energia é proporcional à frequência. Neste caso, o comprimento de onda da radiação não é alterado, mas apenas sua direção de propagação. Para uma radiação de comprimento de onda λ a intensidade da radiação espalhada dependerá da intensidade da radiação incidente e também do ângulo de espalhamento [27-33].

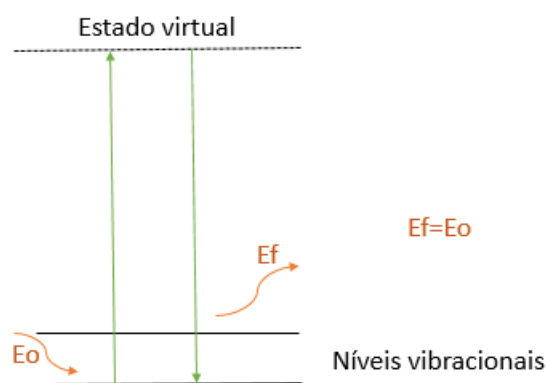


Figura 1. Espalhamento elástico proposto por Rayleigh.

O espalhamento inelástico é caracterizado pela luz monocromática em uma frequência característica que, ao incidir sobre a superfície, será espalhada com uma frequência diferente da radiação incidente. Essa diferença de energia contém informação sobre os modos vibracionais moleculares, e registrando-se a intensidade da radiação espalhada em função do número de onda (como se faz tradicionalmente na área) é possível obter um espectro que é característico de uma dada molécula. Se a energia do fóton espalhado é menor que a do fóton incidente, temos uma transição vibracional do nível mais baixo para o nível mais alto, que chamamos de espalhamento Stokes, porém, se o fóton espalhado possui uma energia mais alta que a do fóton incidente, temos uma transição de um nível vibracional mais alto para um mais baixo, o que chamamos de espalhamento Anti- Stokes [33-39].

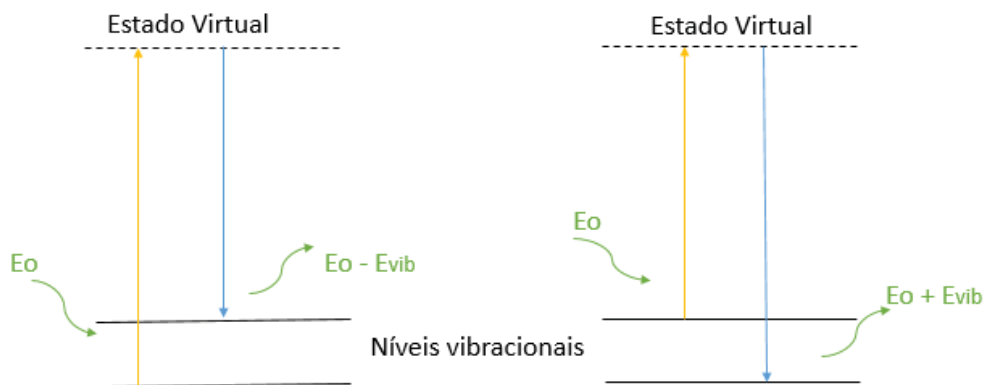


Figura 2. Espalhamento Inelástico Stokes e Anti- Stokes.

O método de espalhamento Raman pode ser descrito tanto da forma clássica quanto da forma quântica.

2.1.1.1 Descrição Clássica

De acordo com a descrição clássica, a intensidade de um campo elétrico de uma onda eletromagnética incidente é dada de acordo com a equação [33, 40-43]:

$$\vec{E} = \vec{E}_0 \cos 2\pi f t \quad (1)$$

Sendo E_0 a amplitude de vibração e ω_0 a frequência do laser. Um momento de dipolo é induzido na molécula pelo campo elétrico como mostra a equação a seguir:

$$\vec{P} = \alpha \vec{E} \quad (1.1)$$

Onde α é uma constante de proporcionalidade chamada de polarizabilidade, esta grandeza está relacionada com o quão suscetível uma molécula é dado um campo elétrico aplicado sobre ela.

Se a molécula estiver vibrando com uma frequência ω_m a distância entre os núcleos é dada pela equação:

$$q = q_0 \cos 2\pi\omega_m t \quad (1.2)$$

onde q é a distância entre os núcleos e q_0 é a amplitude máxima de vibração. Para pequenas amplitudes, a polarizabilidade pode ser descrita através da série de Taylor em função de q . Expandindo, temos:

$$\alpha = \alpha_0 + \left(\frac{d\alpha}{dq}\right)q + \dots \quad (1.3)$$

onde α_0 é a polarizabilidade na posição de equilíbrio, enquanto $\left(\frac{d\alpha}{dq}\right)$ é a taxa de mudança de α em função da variação de q , em relação à sua posição de equilíbrio.

Agora, da equação 1.1, temos:

$$\vec{P} = \alpha \vec{E}$$

Substituindo 1 em 1.1, temos:

$$\vec{P} = \alpha \vec{E}_0 \cos 2\pi f t \quad (1.4)$$

Agora, substituindo 1.3 em 1.1, temos:

$$\vec{P} = \alpha_0 \vec{E}_0 \cos 2\pi f t + \left(\frac{d\alpha}{dq}\right) q \vec{E}_0 \cos 2\pi f t \quad (1.5)$$

Combinando com a equação 1.2, temos:

$$\vec{P} = \alpha_0 \vec{E}_0 \cos 2\pi \omega t + \left(\frac{d\alpha}{dq}\right) q \vec{E}_0 \cos 2\pi f t \cdot \cos 2\pi \omega_m t \quad (1.6)$$

Usando a relação entre os cossenos: $2 \cos(a) \cos(b) = \cos(a + b) + \cos(a - b)$, temos:

$$\vec{P} = \alpha \cdot \vec{E}_0 \cos 2\pi f t + \frac{1}{2} \left(\frac{d\alpha}{dq} \right) q \cdot \vec{E}_0 [\cos(f + \omega_m) t + \cos(f - \omega_m) t] \quad (1.7)$$

O primeiro termo da equação (1.7) contém a frequência da radiação incidente, que descreve o espalhamento elástico, em que a frequência incidente é a mesma que a frequência espalhada, este fenômeno também é conhecido por espalhamento Rayleigh. Já o termo $(f + \omega_m)$ é correspondente ao espalhamento anti-stokes e $(f - \omega_m)$ corresponde ao espalhamento stokes [33- 43].

2.1.1.2 Descrição Quântica

Descrevendo o espalhamento inelástico da luz por fônons, teremos fótons incidentes no material com uma frequência ω_i e espalhados com frequência ω_e .

Quando fótons de luz monocromática no visível são utilizados como fonte de excitação do espalhamento, este espalhamento acontecerá em três fases. Primeiro temos uma transição eletrônica de um estado inicial i para outro intermediário γ pela criação de um par elétron-buraco, isto ocorre por conta da absorção de um fóton pelo material com energia $\hbar\omega_i$. [40-42]

Logo em seguida, o par elétron-buraco é espalhado para outro estado intermediário β , devido à criação ou aniquilação de um fônon com energia $\hbar\omega_\phi$, o espalhamento Raman é um processo no qual há criação ou destruição de fônons. Por fim, temos a transição do estado intermediário β para o estado inicial i , onde temos a recombinação do par elétron- buraco mediante a emissão de um fóton com energia $\hbar\omega_e$. [31-33]

Teremos o processo de espalhamento elástico, apresentado na figura 1, se o fóton emitido tiver a mesma energia do fóton incidente, onde o sistema retorna ao seu estado inicial, e teremos o processo de espalhamento inelástico, se a energia do fóton emitido for menor que a do fóton incidente, neste caso teremos o espalhamento Stokes, mas se a energia do fóton emitido for maior

que a do fóton incidente, temos o espalhamento anti-Stoke, como mostrou a figura 2. [31-32]

A espectroscopia Raman é uma técnica na qual a luz monocromática ao incidir sobre um objeto ou sobre uma amostra é por ele espalhada e, através da análise dessa radiação emitida, podemos descobrir uma gama de informações a respeito do material que estamos analisando, como suas propriedades vibracionais por exemplo. Por se tratar de uma técnica não destrutiva, ou seja, o material analisado não é destruído no processo de medida, é uma técnica muito utilizada quando as amostras são únicas ou serão utilizadas posteriormente. Em nosso caso, dispomos de um Microscópio Raman, que por usar lentes objetivas convencionais dispensa a coleta de grandes porções do material (o que será útil no nosso caso, como descrito mais à frente) [33]. A espectroscopia Raman vem ganhando espaço cada vez maior na Ciência Forense, principalmente pelo fato de não ser necessário que a amostra seja preparada para análise, e pela possibilidade de utilizar amostragem pequena (traços ou microvestígios, na linguagem forense).

2.1.2 Luminescência

É comum em situações envolvendo componentes orgânicos que o material, ao ser excitado pelo laser usado na técnica Raman, apresente emissão luminosa característica, chamada luminescência. No caso das tintas, existem duas possibilidades. A primeira é que a luminescência tenha origem nos componentes da tinta que não são o pigmento em si (solvente, fixador) mas também são materiais orgânicos, ou pode ser a emissão luminosa do pigmento caso o laser de excitação tenha energia superior à banda de emissão do pigmento. Em nosso caso, o laser mais adequado ao estudo dos pigmentos por espalhamento Raman seria no infravermelho. Porém devido a todos os contratemplos ocasionados devido à piora no quadro de infectados pela COVID-19 em nosso estado, não pudemos fazer uso do equipamento do Centro de Microscopia Eletrônica (CME) da UFPR por um longo tempo. As medidas foram

realizadas com um laser de 532 nm, e isso significa que pigmentos amarelos, laranjas e vermelhos têm grande chance de apresentar luminescência forte e suficiente para mascarar o espectro Raman [38].

2.2 CIÊNCIA FORENSE

Usualmente a Ciência Forense é conhecida como o conjunto de todos os conhecimentos e métodos analíticos pelos quais são possíveis desvendar crimes e contravenções diversas. Embora muito divulgado pela mídia (inclusive gerando séries televisivas sobre o assunto), a aplicação da ciência forense em crimes graves (assassinatos, estupros etc.) não é a única, nem a mais frequente. Vários crimes administrativos envolvendo transferência de recursos financeiros, logística de transporte de materiais ilícitos etc. também usam as ferramentas da ciência forense, e até se pode dizer que com mais frequência pois os métodos envolvidos nem sempre requerem o uso de laboratórios com equipamentos sofisticados e caros.

A Ciência Forense se beneficia de especialidades bem diversas, envolvendo ciências naturais, biológicas, sociais e econômicas, dentre as mais comuns. Em alguns casos elas dão origem a áreas específicas dentro de suas ciências, mas desenvolvidas com aplicações forenses. Algumas delas são:

- Balística forense;
- Química forense;
- Contabilidade forense;
- Computação forense;
- Odontologia forense;
- Antropologia forense;
- Biologia forense (também dividida em várias subáreas: botânica, entomologia, bioquímica, hematologia, genética, histologia);
- Geologia forense;
- Medicina forense (traumatologia, psiquiatria, toxicologia, tanatologia);
- Engenharia forense.

Nota-se que a Física, em particular, não é um dos ramos mais comentados, embora englobe a balística e os estudos de colisões veiculares. E mesmo o uso de técnicas ópticas diversas (que seriam possíveis) ainda não são muito utilizadas, embora apropriadas para investigações em microvestígios de cenas de crime. A química forense tem grande destaque na comunidade pela utilização do espalhamento Raman como identificador de espécies químicas e pigmentos; como é uma técnica que, a nível de estudo de moléculas, é amplamente utilizada pela comunidade de químicos [30], foi natural o surgimento de vários departamentos de química forense pelo mundo. Conforme será comentado a seguir, o Departamento de Física da UFPR iniciou uma linha de pesquisa em ciência forense, especificamente no uso das diversas técnicas ópticas (que ainda não são utilizadas comumente) para aplicações forenses.

2.3 OPERAÇÃO LAVA JATO E AS OBRAS DE ARTE

Como amplamente divulgado na imprensa brasileira, a Operação Lava Jato foi um conjunto de investigações de competência da Polícia Federal do Brasil (com destaque para a Superintendência da Polícia Federal do Paraná, em Curitiba) que teve como objetivo a apuração de esquema de lavagem de dinheiro e propinas envolvendo inúmeras figuras públicas, empresas estatais e particulares.

A primeira etapa teve início em 2009, com a investigação de crimes de lavagem de recursos financeiros relacionados a um ex-deputado paranaense e dois doleiros. Após 4 anos, em julho de 2013, a investigação realizou interceptações telefônicas, onde foram identificadas quatro organizações criminosas, lideradas por doleiros, que foram alvo das seguintes ações: Operação Lava Jato, Operação Dola Vita, Operação Bidone e Operação Casa Blanca.

Nas medidas iniciais da Lava Jato, mais de 80 mil documentos foram apreendidos pela Polícia Federal, além de diversos equipamentos de informática, que foram encaminhados para análise, junto com as conversas que haviam sido interceptadas. Aqui começam os trabalhos do Setor Técnico

Científico, utilizando os preceitos da Ciência Forense para levantar todos os dados possíveis sobre os materiais coletados.

Desde seu início até a conclusão, a Operação Lava Jato passou por 78 fases, sendo que a primeira fase leva o nome da Operação e as fases seguintes são as operações a ela vinculadas.

Ao longo das 78 operações realizadas, houve um grande destaque para o número de obras que foram apreendidas nos últimos anos. Estima-se que foram apreendidas aproximadamente 600 obras de arte durante o período que as operações ocorreram. Operações vinculadas à Operação Lava Jato foram feitas e através delas diversas obras de artes foram apreendidas, o que aponta que o emprego de obras de arte vem sendo recorrente como uma forma de lavagem de dinheiro.

A escolha de obras de arte neste esquema pode ocorrer pelo fato da valorização dada a uma certa obra e também pelo valor que pode se obter em um leilão, e também pela falta de critérios técnicos para se dizer se estas obras são verdadeiras ou falsas, pois o mercado de vendas não é regulado da forma como deveria ser. A aquisição de uma obra de arte chamaria menos atenção do que a compra de qualquer outro bem material, como por exemplo uma casa ou um iate.

Há várias formas de se lavar dinheiro através de obras de arte, o criminoso pode por exemplo comprar uma tela barata de um autor desconhecido e dizer que pagou um alto valor pela obra, outra forma de lavagem pode ocorrer na venda de um quadro, o criminoso pode vender a obra por um valor baixo e depois declarar que ela foi vendida por um valor bem maior, e outro jeito que pode se esconder a lavagem é escondendo o verdadeiro dono da obra, na qual um terceiro efetua o pagamento da obra, mas quem desfrutará dela é o agente corrupto.

2.3.1 Obras de arte apreendidas e início de trabalho na UFPR

Após o grande número de apreensões, viu-se a necessidade de buscar técnicas nas quais fossem possíveis analisar a autenticidade das obras. Antigamente, o trabalho era realizado por especialistas em arte, onde estes através de análises visuais determinavam se uma obra era verdadeira ou não; mas a Polícia Federal percebeu que apenas uma análise visual não era o suficiente, e que era necessária a utilização de um método que não sofresse contestações futuras e que mantivesse a integridade da obra em questão, então o Setor Técnico Científico da Superintendência da Polícia Federal no Paraná, com sede em Curitiba, buscou nas Universidades pessoas habilitadas em técnicas ópticas, de preferência não destrutivas, como a Técnica de Espectroscopia Raman. Foi realizada uma parceria entre a Setor Técnico da Polícia Federal (STPF) e duas Universidades: a Universidade de São Paulo (USP) e a Universidade Federal do Paraná (UFPR). Como houve um grande número de apreensões, as obras foram divididas em duas categorias, a primeira categoria está relacionada aos pintores já falecidos e a segunda categoria foi relacionada aos pintores que ainda estão vivos. Nós da UFPR ficamos à época responsáveis pelas obras relacionadas aos pintores que ainda estavam vivos e a USP ficou responsável pelos artistas já falecidos, pelo fato de virem trabalhando com a técnica de Espectroscopia Raman em obras de arte há mais tempo e já terem expertise em história da arte.

Entre 2017 e 2020 foram analisadas, no Centro de Microscopia Eletrônica da UFPR, diversos pigmentos de 7 obras cuja autoria estava sendo questionada pela Setor Técnico da Polícia Federal, sendo duas obras do pintor Fernando Lucchesi e cinco obras do pintor e diplomata Sérgio Telles. A análise destes trabalhos fez com que se abrisse um leque de oportunidades na área de pesquisa de física aplicada à ciência forense, onde alunos tanto da graduação, do mestrado e do doutorado viram maneiras de analisar diversos tipos de pigmentos de modo a criar futuramente um banco de dados nacional para auxiliar o trabalho da polícia.

2.4 CLASSIFICAÇÃO DOS PIGMENTOS

O grande número de variedades de pigmentos no mercado artístico levou ao desenvolvimento de um código internacional de classificação dos pigmentos, o que permite reprodutibilidade na confecção de tintas (sejam artísticas ou para outras finalidades como residenciais e automobilísticas). Esse código faz parte do *Colour Index* desenvolvido e mantido pela *Society of Dyers and Colourists* [43] e pela *American Association of Textile Chemists and Colorists* [44]. Esse índice traz informações sobre o composto, quais seus nomes fantasia mais conhecidos, e indica o *Colour Index Generic Name* (CIGN) que é o que vamos utilizar como identificação dos pigmentos presentes nas tintas artísticas. Há sites ligados ao mundo da pintura artística que disponibilizam a lista de pigmentos do *Colour Index* [45]. O CIGN consiste do prefixo “P” (de *pigment*), seguido por uma letra (ou dupla de letras) que identifica a cor, como por exemplo “R” para vermelho, “G” para verde e “BK” para preto. Após esse identificador, vem um número que ordena os pigmentos de uma dada cor. Por exemplo, PB29 consiste do pigmento azul número 29, que é conhecido universalmente como azul ultramarino. Seus outros nomes-fantasia e composição química podem ser encontrados na literatura [55]. Para a Física os conceitos leigos de cor e tonalidade são subjetivos (dependem da percepção do observador humano), por isso escolhemos trabalhar com os CIGN.

2.5 FALSIFICAÇÃO DE OBRAS DE ARTE

Há diversas formas de falsificação de pinturas, a mais comum delas é a reprodução de uma certa obra com tela e tintas modernas, seguida de um processo de envelhecimento acelerado. A tinta à óleo, empregada na grande maioria das pinturas antigas tradicionais, leva perto de 20 anos para secar completamente, e tempos ainda maiores dependendo da espessura da tinta empregada. As técnicas utilizadas pelos falsificadores são tão imperceptíveis visualmente, que acabam muitas vezes enganando peritos em obras de arte.

Geralmente a análise de uma obra de arte ocorre através de um estudo cronológico da vida e do trabalho de determinado autor, como por exemplo a

verificação da forma como o quadro foi pintado, pois cada pintor tem uma forma de pincelar o quadro, além da análise visual das cores empregadas, pois uma característica em comum entre os pintores é a de utilizar os mesmos pigmentos em seus quadros.

Conforme comentado na introdução, o contato do Prof. Evaldo Ribeiro com o Perito Oficial Pedro Cavalheiro discorreu sobre métodos de falsificação e o perito nos enviou uma receita que foi extraída em depoimento de um falsificador preso pela polícia. Assim, como descrito nos objetivos, a primeira parte do projeto original consistiria na montagem e caracterização de um forno, depois no teste da receita para uma tela recém pintada.

3. METODOLOGIA

3.1 AMOSTRAS INICIAIS

As amostras iniciais do projeto foram preparadas para o primeiro teste de envelhecimento. Consistem de tintas e uma tela (cortada em tiras retangulares) adquiridas em lojas especializadas em pinturas artísticas.

Escolheram-se de quatro diferentes tipos de pigmento: aquarela, guache, acrílica e óleo. As tintas aquarela e guache são do fabricante Acrilex, geralmente utilizada nos primeiros anos do ensino fundamental. Já as tintas acrílicas e óleo são do fabricante Corfix, mais utilizadas por profissionais da área artística.

As amostras foram pintadas em forma de uma pincelada nas tiras retangulares (todas de uma mesma tela), e foram denominadas como conjunto de amostras 1, 2 e 3, como mostra a figura 3.



Figura 3. Conjunto de amostras iniciais 1, 2 e 3: tinta acrílica, óleo, guache e aquarela, feitas em tiras de tela.

3.1.1 Tinta Óleo

Foram escolhidos para este trabalho 9 pigmentos da tinta óleo inicialmente para serem trabalhados individualmente sobre a tela. A tabela 1 mostra os pigmentos utilizados.

Tabela 1. Pigmentos escolhidos da tinta óleo.

CIGN	Nome Fantasia
PB29	Azul Ultramar
PBK7	Preto
PG7	Verde Esmeralda
PO13	Laranja
PR101/PBK7	Marrom
PR122	Magenta
PR170	Vermelho Cádmio Escuro
PW6/PW4	Branco Titâneo
PY35	Amarelo Cádmio

3.1.2 Tinta Acrílica

Para o trabalho com tinta acrílica, foram utilizados 7 pigmentos, como mostra a tabela 2.

Tabela 2. Pigmentos escolhidos da tinta acrílica.

CIGN	Nome Fantasia
PY65	Amarelo Cádmio Escuro
PB29	Azul Ultramar
PW6	Branco Titânio
PR122	Magenta
PBK7	Preto
PG7	Verde Esmeralda
PR170	Vermelho da China

3.1.3 Tinta Guache

Foram utilizados todos os pigmentos presentes na caixa de tintas guache, totalizando 12 tipos diferentes de pigmentos, como mostra a tabela a seguir.

Tabela 3. Pigmentos escolhidos da tinta guache.

CIGN	Nome Fantasia
-	Azul Claro
-	Azul Escuro
-	Amarelo
-	Branco
-	Rosa Claro
-	Rosa Escuro
-	Laranja
-	Verde Claro
-	Verde Escuro
-	Preto
-	Marrom
-	Vermelho

3.1.4 Tinta Aquarela

Da mesma forma como fizemos para as tintas a guache, também utilizamos todos os pigmentos presentes na tinta aquarela, totalizando 12 cores.

Tabela 4. Pigmentos escolhidos da tinta aquarela.

CIGN	Nome Fantasia
-	Azul Claro
-	Azul Escuro
-	Amarelo
-	Branco
-	Rosa Claro
-	Rosa Escuro
-	Laranja
-	Verde Claro
-	Verde Escuro
-	Preto
-	Marrom
-	Vermelho

3.2 TELAS

As amostras consistem de tintas e telas comerciais adquiridas em lojas especializadas da área de pintura artística.

As tintas escolhidas são os óleos e os acrílicos do fabricante Corfix, uma das poucas que indicam em seus produtos os códigos internacionais de pigmentos, já que essas duas mídias são as mais encontradas nas pinturas profissionais. Por curiosidade, utilizamos também tintas guache do fabricante Acrilex, por comparação e curiosidade pessoal, já que como não há indicação dos códigos dos pigmentos poderíamos identificá-los através do espalhamento Raman. As listas das tintas, separadas por tipo, seguem na sequência.

3.2.1 Tinta Óleo

A tinta óleo geralmente é composta por solventes, dentre eles o óleo de linhaça. Costuma a ser um pigmento de difícil utilidade, pois devido à sua composição, geralmente é necessário solvente específico para a limpeza do pincel após o seu uso, o que geralmente não é feito pelos pintores; em sua grande maioria, eles sobrepõem as cores nos pinceis e continuam a pintura.

Para este trabalho, fizemos uso de 11 pigmentos, apresentados na tabela 5.

Tabela 5. Pigmentos utilizados para o quadro a óleo.

Numeração	CIGN	Nome Fantasia
36	PY35	Amarelo Cádmio
44	PR108	Vermelho Cádmio Púrpura
65	PBK7	Preto
68	PB29	Azul Ultramar

73	PG7	Verde Esmeralda
80	PG17	Óxido cromo verde
86	PB15.3	Azul Ftalocianina
102	PW6/PW4	Branco Titâneo
119	PV23	Violeta Dioxazina
120	PR122	Magenta Quiracridona
130	PR170	Vermelho Cádmio Escuro

3.2.2 Tinta Acrílica

Assim como a tinta a óleo, a tinta acrílica também é muito utilizada por pintores, mas nos tempos modernos. Esta tinta é feita geralmente à base de resina acrílica, e diferente da tinta a óleo, ela é facilmente solúvel em água e de secagem rápida.

Utilizamos 22 pigmentos distintos de tinta acrílica para a confecção deste trabalho, os códigos e os nomes fantasias são apresentados na tabela 6.

Tabela 6. Pigmentos utilizados para o quadro com tinta acrílica.

Nome	CIGN	Nome Fantasia
48	PY3	Amarelo Limão
50	PY1/PW6	Amarelo Claro
59	PR146/PV23	Carmin
60	PR122	Magenta
63	PR101	Terra Siena Queimada
65	PBK7	Preto
66	PB29/PW6	Azul Cobalto
68	PB29	Azul Ultramar
73	PG7	Verde Esmeralda
78	PY13/PG7/PBK7	Verde Vessie
80	PG17	Óxido Cromo Verde
81	PV23	Violeta Permanente
85	PB29/PW6/15.1/PY74	Azul Cerúleo
86	PB15.1	Azul Ftalocianina
88	PY83/PB15.3	Verde de Hooker
94	PY83/PG7/PR83	Stil Grain Pardo
102	PW6	Branco Titânio
106	PW6/PR122	Laca Orquídea

108	PW6/PB29	Azul Hortência
124	PY65	Amarelo Cádmio Escuro
129	PR112	Vermelho Cádmio
134	PB15.3/PG7	Azul Turquesa

3.2.3 Tinta Guache

Das três tintas utilizadas neste trabalho, a guache é a mais fácil dentre todas para se lidar, composta boa parte por água, esta tinta é frequentemente utilizada em escolas, pois não é tóxica e também possui fácil remoção. Sua embalagem não possui o código dos pigmentos, assim pretende-se identificar os pigmentos presentes, além de verificar uma possível mudança aos tratarmos quadros pintados com a receita de envelhecimento acelerado. A tabela 7 mostra as cores utilizadas.

Tabela 7. Pigmentos utilizados para o quadro pintado a Guache.

Número	Nome Fantasia
1	Verde Escuro Grama
2	Rosa Claro Entrada
3	Marrom Tronco
4	Verde Claro Folhas
5	Azul Escuro Casa
6	Rosa Escuro Porta
7	Vermelho Telhado
8	Laranja Sol
9	Amarelo Sol
10	Preto Aves
11	Branco Quadro
12	Azul Claro Céu

3.3 PINTURAS EM TELA

Foram utilizadas para este trabalho 6 telas simples, próprias para pintura artística e profissional no tamanho 20 x 20 cm, da fabricante Luarte, composto por madeira de pinus e tecido de algodão cru. Na figura 4 é mostrado o quadro utilizado para realizar as pinturas



Figura 4. Tela em tecido de algodão cru

Após adquirir as telas, escolhemos uma composição para os quadros a serem pintados de maneira a utilizar os pigmentos disponíveis para cada tipo de tinta e podermos reproduzir as telas quantas vezes fossem necessárias, para fins de comparação. Os desenhos foram próprios e realizados em folha de sulfite, e em seguida passado para os quadros utilizando papel carbono. Para cada tipo de tinta foi escolhido um desenho diferente. Os desenhos foram feitos todos no mesmo dia, e os quadros foram também desenhados no mesmo dia, sob as mesmas condições ambientais, conforme comentado mais abaixo. As figuras 5, 6 e 7 ilustram o procedimento de transferência do padrão para as telas.

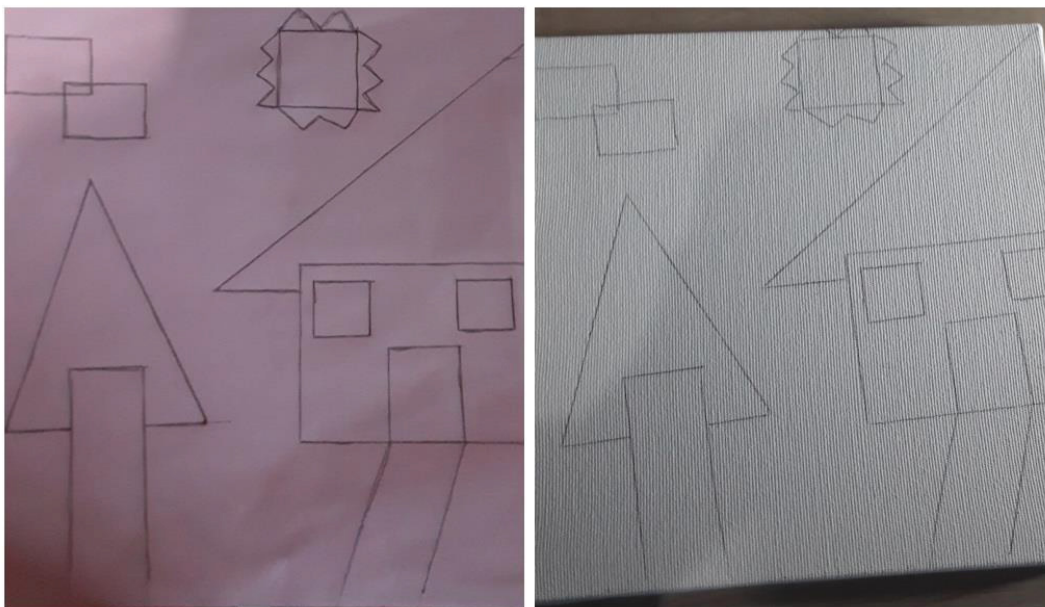


Figura 5. Desenho em Sulfit e Desenho em tela para pintura.

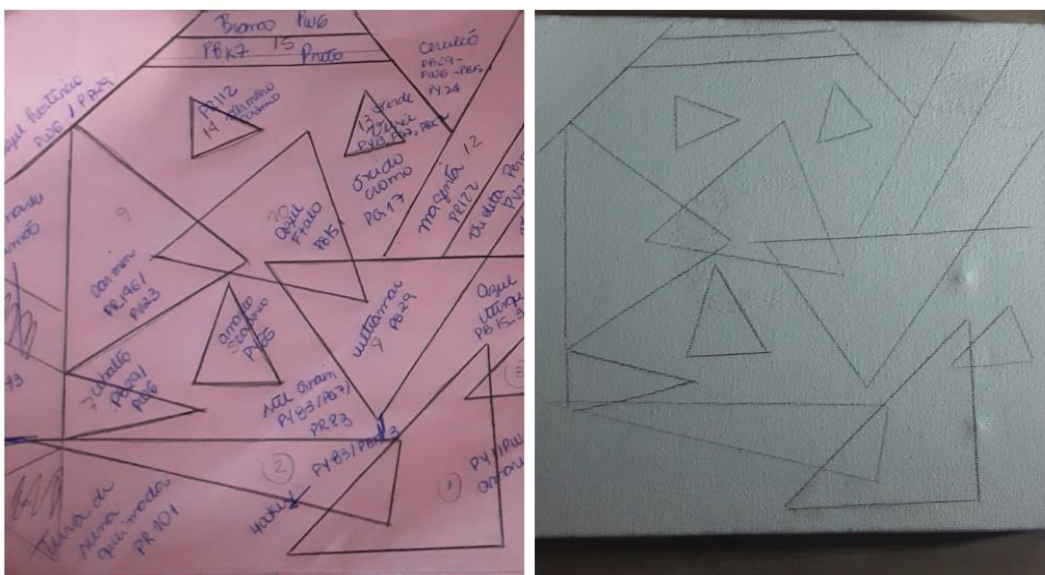


Figura 6. Desenho em Sulfit e Desenho em tela para pintura.

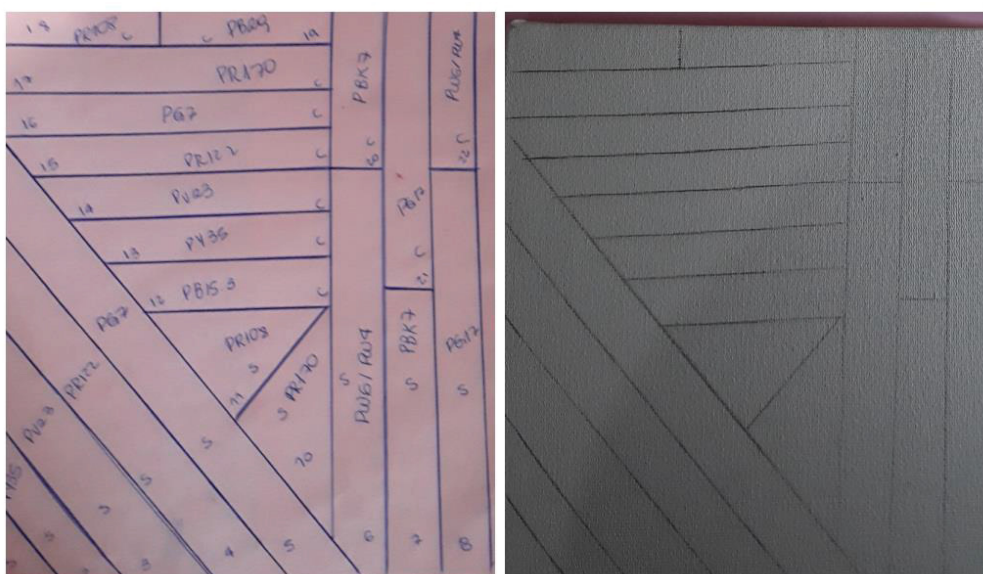


Figura 7. Desenho em Sulfit e Desenho em tela para pintura.

Para não termos nenhum tipo de divergência na confecção dos quadros, as pinturas feitas com o mesmo pigmento foram realizadas no mesmo dia e nas mesmas condições. Logo, ao se pintar determinada cor em um quadro, fazia-se o mesmo no segundo quadro, tentando utilizar a mesma quantidade de pigmento. Os quadros foram denominados por Q1 (quadro 1) e Q2(quadro 2).

Para o quadro pintado utilizando tinta a guache, o desenho escolhido foi o de uma paisagem, fazendo uso de formas geométricas, contendo uma árvore, uma casa, uma entrada e um gramado, além de duas nuvens no céu, sol e três pássaros, conforme mostrado na figura 8.



Figura 8. Telas Q1 e Q2 utilizando tinta Guache.

Assim como feito para os pigmentos a guache, a tela feita com tinta acrílica também foi elaborada utilizando formas geométricas, contendo vários triângulos e alguns retângulos na diagonal. Para realizar a pintura, foi utilizado mais de um pincel para que não houvesse contaminação de amostra neste caso. Este é o quadro que possui mais pigmentos, totalizando 22 tipos diferentes de tintas empregadas em sua criação, conforme mostra a figura 9 a seguir.

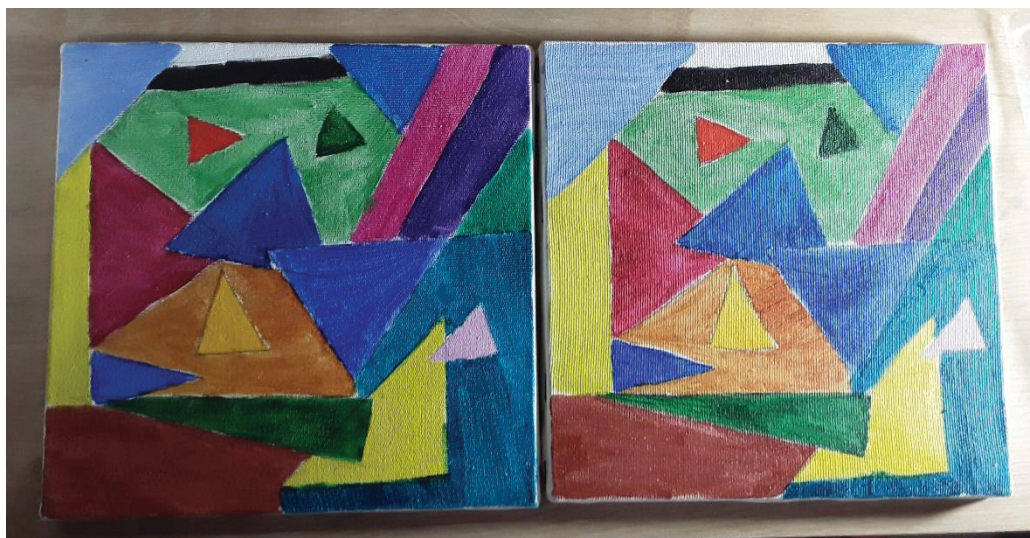


Figura 9. Tela Q1 e Q2 utilizando tinta acrílica

Para a confecção do quadro pintado com tinta a óleo, utilizamos 11 pigmentos, pintados duas vezes em locais diferentes da tela, sendo uma parte sem solvente e uma parte com cobertura de óleo de linhaça, que é muito utilizado por pintores para que a obra tenha uma secagem mais rápida. Devido à sua composição, foi quase impossível utilizar água para retirar as tintas que sobravam após a pintura, por esse motivo utilizamos 6 pincéis diferentes para a pintura. Porém em alguns pigmentos, como é o caso do branco, fica visualmente nítida a mistura com outro pigmento, no caso o verde. Na parte inferior do quadro utilizamos apenas os pigmentos e na parte superior utilizamos além da tinta também o solvente de óleo de linhaça pintado sobre as tintas, como mostra a figura 10.

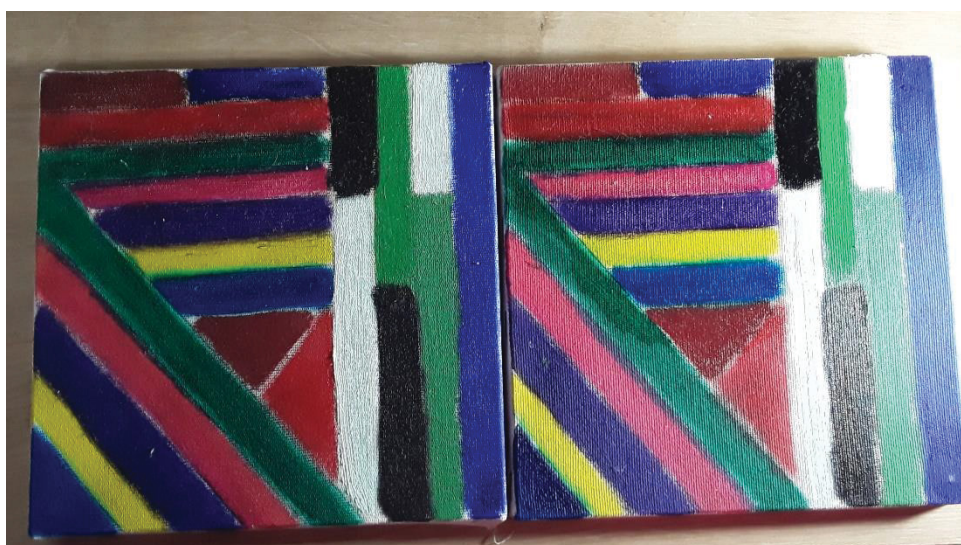


Figura 10. Telas Q1 e Q2 utilizando tinta a óleo

3.4 TRATAMENTO TÉRMICO

Conforme comentado no capítulo anterior, junto com a receita de envelhecimento acelerado recebeu-se um método para a construção de um forno que fosse apropriado para realizar este procedimento. Porém devido aos problemas enfrentados decorrentes da piora no quadro de infectados pela COVID-19 em todo o Estado, não pudemos realizar a construção deste forno dada a restrição de uso dos laboratórios do Departamento. Dessa maneira, optamos por modificar um forno comercial, de modo que ele ficasse similar ao forno que geralmente é utilizado por falsificadores. O forno foi adaptado de forma que as telas pudessem ficar a 35 cm da fonte de calor, com uma placa metálica impedindo a incidência direta do infravermelho do ponto de geração de calor. Assim, todo quadro colocado à mesma distância receberia a mesma quantidade de calor que os outros. Porém ao fazermos testes com um termopar (multímetro Minipa com termopar tipo K acoplado), vimos que a parte frontal do forno alcançava temperatura 10 °C maior que a parte central e traseira. O planejamento, portanto, foi de realizar um rodízio de quadros, para que todos pudessem receber a mesma quantidade de calor ao longo das 12 horas de tratamento. A cada 2 horas faríamos as coletas de amostra, e os quadros seriam reposicionados dando sequência ao rodízio. A temperatura indicada na receita era de 200 °C para o processo de envelhecimento acelerado.

3.5 COLETA DAS AMOSTRAS

Para realizar a coleta das amostras, seguimos o mesmo método que os peritos utilizam para extrair amostras das obras de arte já analisadas no Grupo de Propriedades Ópticas anteriormente. A raspagem é realizada com o auxílio de agulhas hipodérmicas modelo 13 x 0,45. Após certo tempo de tratamento dentro do forno, o quadro foi retirado e as raspagens foram feitas. A própria proteção plástica da ponta das agulhas é usada para preservar o material coletado. Depois de realizadas as coletas, os quadros retornavam ao forno para

a continuação do tratamento. A figura 11 mostra a bancada de coleta de amostras, com as agulhas já utilizadas separadas e catalogadas.

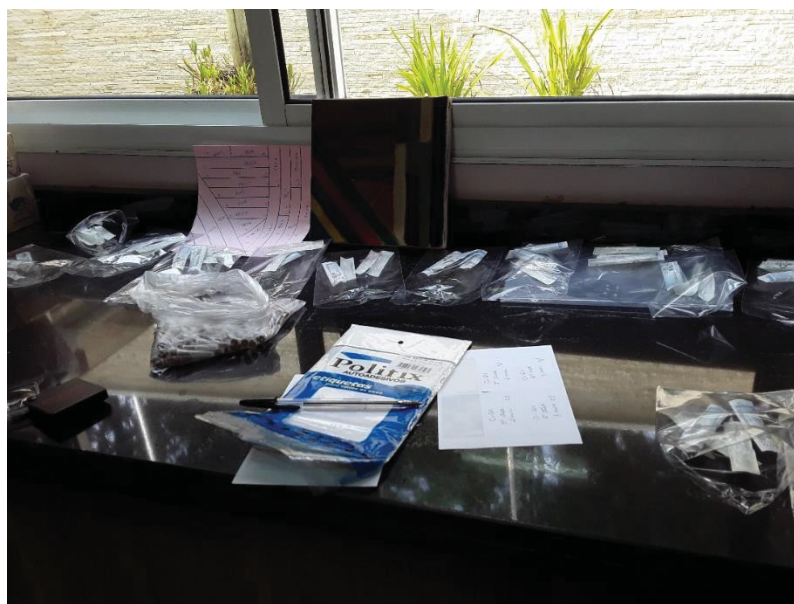


Figura 11. Bancada de coleta das amostras, no lado superior direito temos sacos plásticos com a numeração dos pigmentos, utilizados para separar cada amostra em relação ao tempo de permanência no forno, no lado superior esquerdo temos o desenho em sulfite do quadro a óleo e o quadro Q2 após 30 minutos no forno. No meio tem-se as seringas utilizadas para a coleta e papel adesivo para marcação.

Em nosso planejamento faríamos 7 coletas: sem tratamento, 2 h, 4 h, 6 h, 8 h, 10 h, e 12 h. Como será discutido na seção de resultados, esses intervalos foram modificados para: sem tratamento, 3 min, 5 min, 7 min, 10 min, 15 min, 20 min e 30 min, correspondendo a 8 amostragens para cada pigmento para cada tipo de tinta. A tabela abaixo indica os tempos utilizados.

Tabela 8. Número de tratamentos e tempo no forno do quadro 1.

Tratamento	Tempo no forno (min)	Tempo total (min)
1º	2	2
2º	3	5
3º	2	7
4º	3	10
5º	5	15
6º	5	20
7º	10	30

3.6 TÉCNICA DE ESPALHAMENTO RAMAN

Os experimentos de Espalhamento Raman foram realizados por meio de um microscópio confocal *Raman Witec Alpha 300*, com excitação de um laser operando em 532 nm e focalizado por uma lente de 50x. A luz espalhada é coletada pela própria lente e transferida via fibra óptica para um monocromador de 30 cm acoplado a uma câmara CCD apropriada para a região do visível. A aquisição dos espectros se deu com tempos da ordem de 1 a 5 segundos, com repetição de 10 vezes. Cada amostragem de pigmentos (agulha) foi medida em (no mínimo) três pontos diferentes para teste de consistência. Este equipamento localiza-se no Centro de Microscopia Eletrônica da UFPR.

4. RESULTADOS

Neste capítulo são apresentados os resultados obtidos e analisados até o presente momento. As amostras iniciais foram projetadas para avaliar se haveria mudança significativa no comportamento dos pigmentos, e antes de construir o forno descrito nos objetivos utilizamos, via colaboração com um estudante da Profa. Dra. Lucimara Stolz Roman, do DFis, uma câmara de envelhecimento acelerado desenvolvida para testar dispositivos semicondutores orgânicos [46]. Embora naquele trabalho não fosse possível dizer qual a taxa de aceleração de envelhecimento (uma hora na estufa equivale a quantas horas de exposição ao ambiente usual), o tratamento poderia ser suficiente para induzir modificações nas amostras. Em seguida, serão apresentados os resultados do tratamento segundo a receita de falsificação comentada no capítulo 2.

4.1 GUACHE

4.1.2 Azul

Na comparação realizada entre as amostras da tinta guache azul sem alteração e com a alteração após 1 semana na câmara (GRÁFICO 1), verifica-se a presença de picos semelhantes em ambas amostras em $589,1\text{ cm}^{-1}$, 671 cm^{-1} , com menor intensidade em $754,6\text{ cm}^{-1}$ e com maior intensidade em $1347,6\text{ cm}^{-1}$, $1444,1\text{ cm}^{-1}$ e $1526,9\text{ cm}^{-1}$. A comparação com os espectros das tintas à óleo indica que este azul é baseado no azul de ftalocianina, PB15.3.

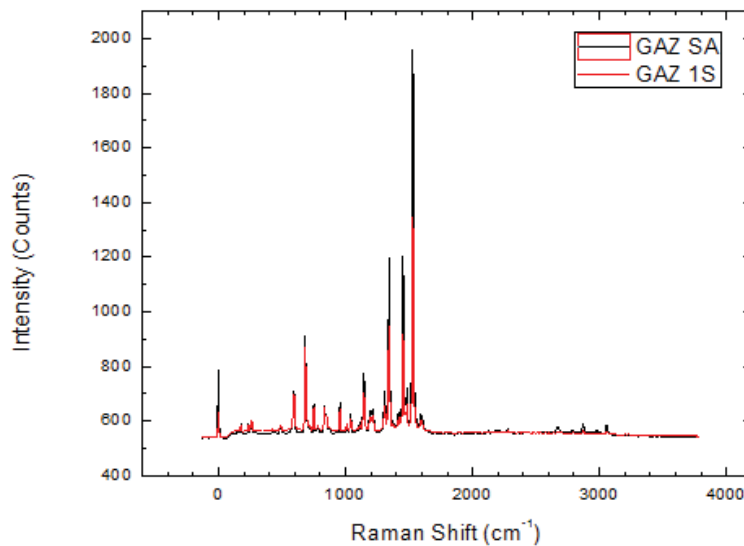


Gráfico 1. Comparação entre as amostras do pigmento azul, sem alteração (SA) e com alteração após uma semana (1S) dentro da câmara.

4.1.3 Verde

Já a comparação do pigmento verde (GRÁFICO 2), apresenta um aumento pronunciado de luminescência no espectro do pigmento após o tratamento de uma semana. Este aumento não é homogêneo, pode-se ver do Gráfico 2 que há uma modificação mais pronunciada do background do espectro Raman por volta de 800 cm^{-1} . Já os picos característicos do pigmento são os mesmos em ambos os espectros, apresentando picos principais em: $692,0\text{ cm}^{-1}$, $1105,7\text{ cm}^{-1}$, $1147,1\text{ cm}^{-1}$, $1202,3\text{ cm}^{-1}$, $1284,9\text{ cm}^{-1}$, $1340,2\text{ cm}^{-1}$, $1395,3\text{ cm}^{-1}$, $1519,0\text{ cm}^{-1}$ e $1547,0\text{ cm}^{-1}$. Este espectro característico Raman é compatível com o pigmento verde de ftalocianina, de código PG7.

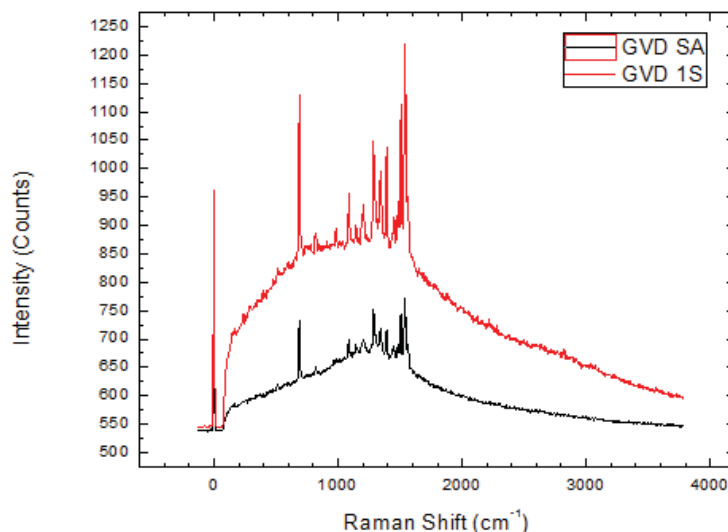


Gráfico 2. Comparação entre as amostras do pigmento verde, sem alteração (SA) e com alteração após uma semana (1S) dentro da câmara. O aumento da luminescência, com leve modificação da forma de linha em torno de 800 cm^{-1} é visível.

4.1.4 Rosa

O pigmento rosa foi um dos que mais apresentou modificações (GRÁFICO 3) após o tratamento. Diferentemente dos espectros obtidos para os outros pigmentos, este não apresentou picos Raman, apenas luminescência em 1858 cm^{-1} e em 2793 cm^{-1} na amostra sem alteração e em menor intensidade em 1704 cm^{-1} e em 2717 cm^{-1} no pigmento que sofreu o tratamento. Como a excitação das medidas Raman usa o laser de 532 nm , é natural que os pigmentos amarelos, laranjas e vermelhos (em alguns casos, até alguns verdes mais claros) apresentem bandas de fotoluminescência (PL), que encobrem completamente o sinal Raman, ordens de grandeza mais fraco. Porém em outros trabalhos do Grupo (tese de doutorado de Matheus Radaelli, em andamento) mostrou-se que a forma de linha da PL pode diferenciar 7 diferentes pigmentos comerciais vermelhos sem ambiguidade, de forma que o resultado do gráfico 3 mostra que o envelhecimento na câmara do DINE altera significativamente a intensidade (embora em PL ela não seja muito relevante) mas em particular a intensidade relativa dos dois picos indicados, com grande diminuição da banda em torno de 2700 cm^{-1} . No momento, não temos este espectro em nossos bancos de dados para poder identificá-lo.

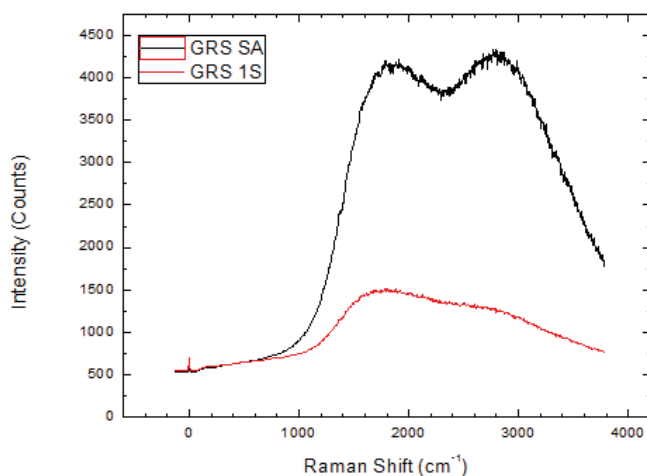


Gráfico 3. Comparação entre as amostras do pigmento rosa, sem alteração (SA) e com alteração após uma semana (1S) dentro da câmara.

4.1.5 Laranja

Na análise realizada neste pigmento (GRÁFICO 4), encontram-se presentes picos em $1242,6 \text{ cm}^{-1}$, $1294,5 \text{ cm}^{-1}$, $1550,2 \text{ cm}^{-1}$ e em $1602,2 \text{ cm}^{-1}$. Além disso, ambos os espectros apresentam luminescência em $2101,7 \text{ cm}^{-1}$ na amostra tratada e em $2358,5 \text{ cm}^{-1}$ na amostra que não sofreu tratamento. O deslocamento da banda de PL é o efeito mais visível do processo de envelhecimento acelerado.

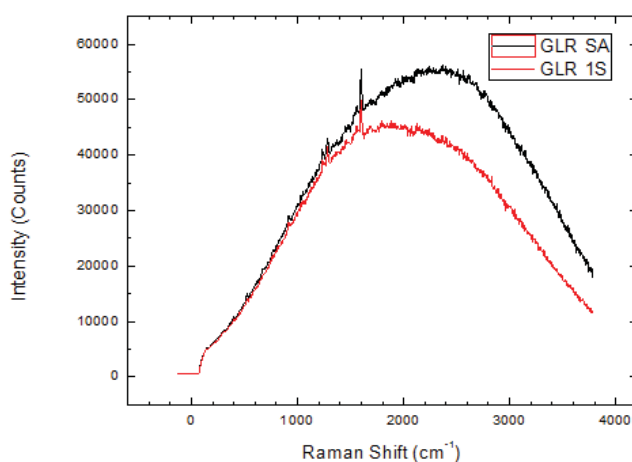


Gráfico 4. Comparação entre as amostras do pigmento laranja, sem alteração (SA) e com alteração após uma semana (1S) dentro da câmara.

4.1.6 Branco

Não houve mudanças no espectro Raman do pigmento branco (GRÁFICO 5), apresentando picos característicos em ambos os espectros em $243,3\text{ cm}^{-1}$, $448,0\text{ cm}^{-1}$ e em $601,9\text{ cm}^{-1}$, o que o identificam como o branco de TiO_2 (PW6). Já a PL aumentou e se deslocou na amostra tratada, indo para $2434,9\text{ cm}^{-1}$.

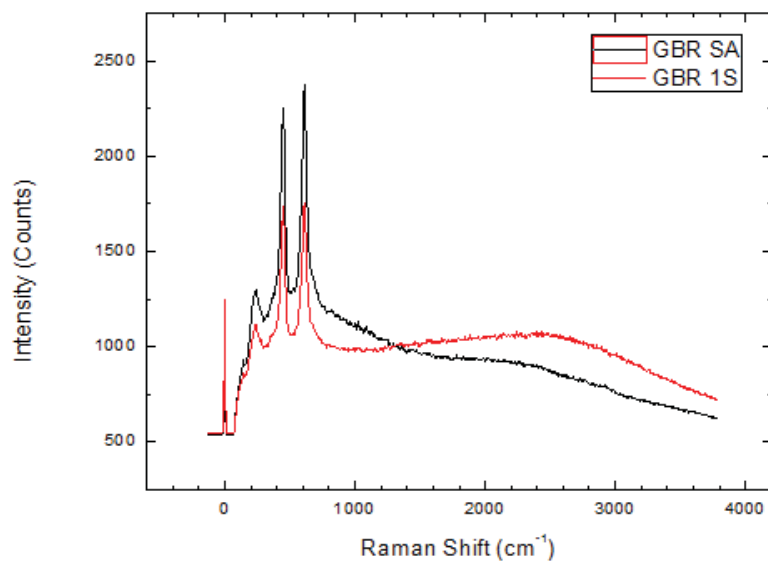


Gráfico 5. Comparação entre as amostras do pigmento branco, sem alteração (SA) e com alteração após uma semana (1S) dentro da câmara.

4.1.7 Preto

O pigmento preto apresenta bandas características de carbono (GRÁFICO 6), com bandas em $1370,9\text{ cm}^{-1}$ e $1603,2\text{ cm}^{-1}$, apresentando uma maior intensidade na amostra tratada. Esse espectro é característico do pigmento PBk7, e não foi observada nenhuma modificação significativa após uma semana de permanência na estufa ambiental.

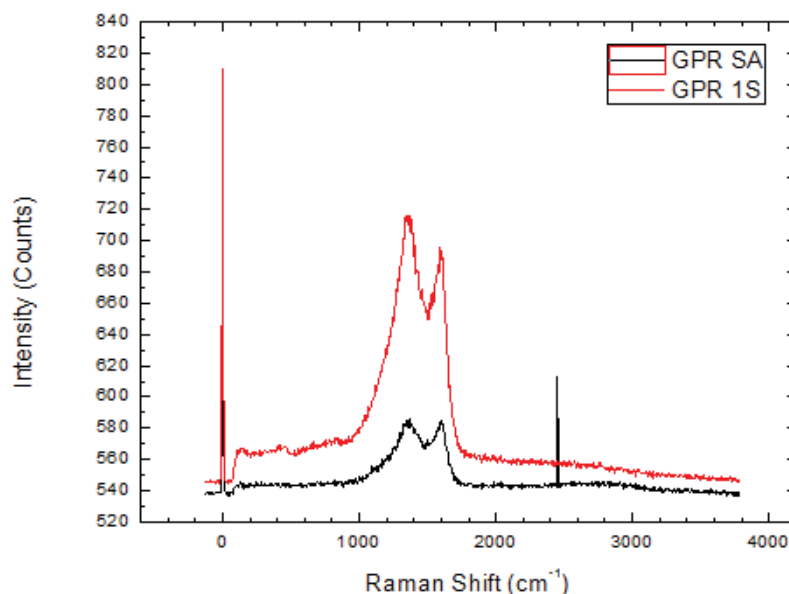


Gráfico 6. Comparação entre as amostras do pigmento preto, sem alteração (SA) e com alteração após uma semana (1S) dentro da câmara.

4.2 ACRÍLICA

4.2.1 Azul (PB29)

Partindo para a análise das acrílicas, encontramos na comparação entre as amostras do PB29 conhecido como azul ultramar (GRÁFICO 7), uma luminescência em $2704,3\text{ cm}^{-1}$ na amostra sem tratamento, este mesmo fenômeno não foi encontrado na amostra tratada. Ambos os espectros apresentaram bandas características do azul ultramar em $268,8\text{ cm}^{-1}$, $550,9\text{ cm}^{-1}$ e $817,2\text{ cm}^{-1}$. A presença da banda na amostra não tratada não é comum, usualmente o pigmento apresenta um espectro similar à curva vermelha.

Suspeitamos de alguma contaminação ou presença de impureza exatamente no ponto da coleta.

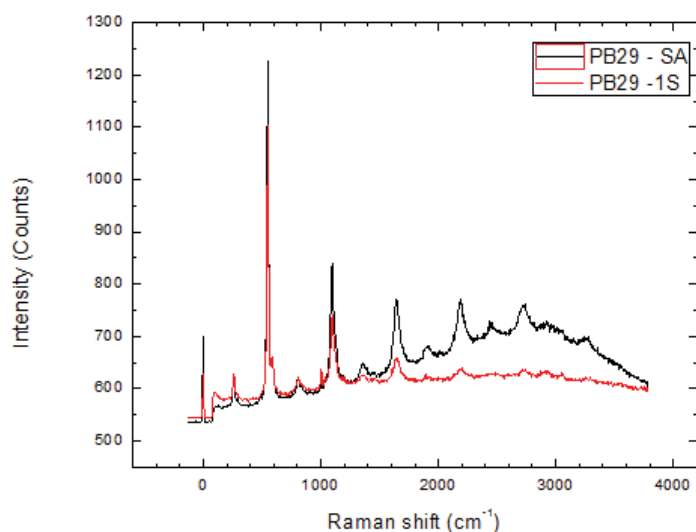


Gráfico 7. Comparação entre as amostras do pigmento PB29, sem alteração (SA) e com alteração após uma semana (1S) dentro da câmara.

4.2.2 Verde (PG7)

O pigmento PG7 é conhecido pelo nome fantasia de verde esmeralda (GRÁFICO 8). A amostra sem alteração apresentou o espectro característico desse pigmento com bandas em $716,4 \text{ cm}^{-1}$, $1204,3 \text{ cm}^{-1}$, $1294,5 \text{ cm}^{-1}$, $1358,2 \text{ cm}^{-1}$, $1409,1 \text{ cm}^{-1}$, 1512 cm^{-1} e $1537,5 \text{ cm}^{-1}$. Já a amostra tratada não apresentou boa parte desses picos, mas apresentou picos em $716,4 \text{ cm}^{-1}$, 1512 cm^{-1} e $1537,5 \text{ cm}^{-1}$ em menor intensidade se comparado com a amostra sem tratamento. Este verde sofreu grande variação na intensidade de espalhamento, pois nota-se um aumento pronunciado do pico do laser (espalhamento Rayleigh, no zero da escala horizontal), o que só acontece quando o sinal Raman é muito fraco. Curiosamente este mesmo verde foi identificado na tinta guache e a modificação naquela mídia foi em termos da forma de linha da PL em vez de se refletir nos picos Raman.

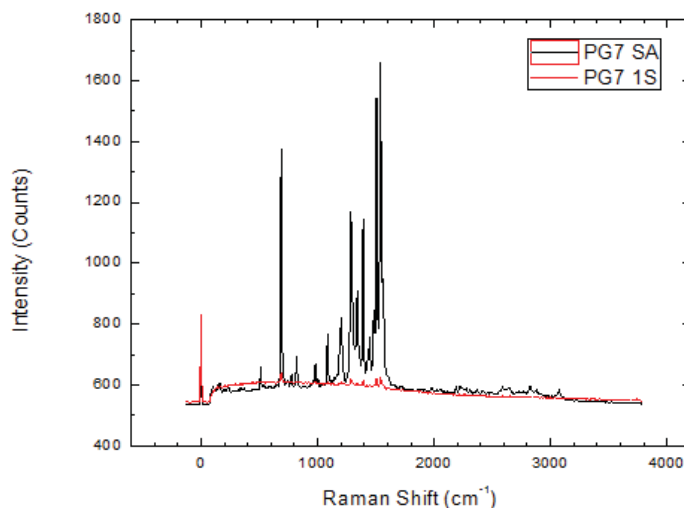


Gráfico 8. Comparação entre as amostras do pigmento PG7, sem alteração (SA) e com alteração após uma semana (1S) dentro da câmara.

4.2.3 Magenta (PR122)

Assim como ocorreu na tinta a guache rosa, na acrílica não foi diferente (GRÁFICO 9). Encontramos apenas um fraco pico Raman em $1575,6 \text{ cm}^{-1}$ em ambos os espectros, mas ele é dominado pela presença de forte luminescência em ambas as amostras. Nota-se um pequeno deslocamento pois na amostra sem alteração temos luminescência em 3423 cm^{-1} e na amostra tratada em 3012 cm^{-1} .

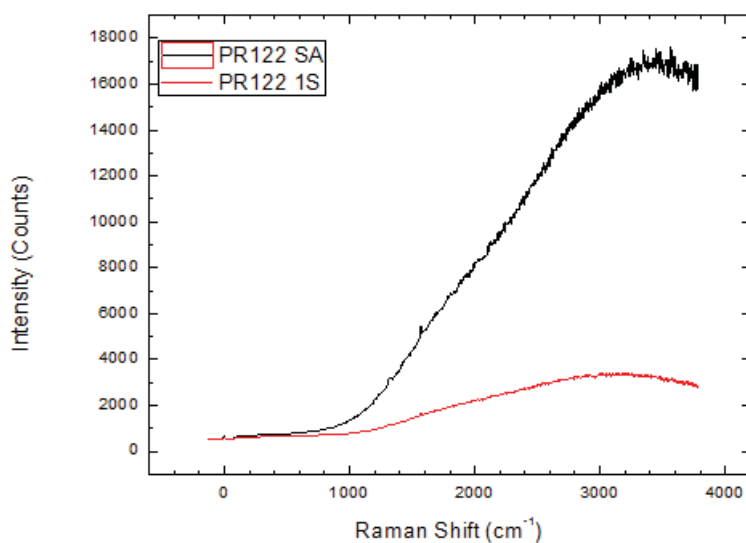


Gráfico 9. Comparação entre as amostras do pigmento PR122, sem alteração (SA) e com alteração após uma semana (1S) dentro da câmara.

4.2.4 Branco (PW6)

O pigmento PW6, conhecido por branco titânio (GRÁFICO 10) apresentou picos característicos deste pigmento em ambos os espectros em $243,3\text{ cm}^{-1}$, $448,0\text{ cm}^{-1}$ e $527,3\text{ cm}^{-1}$. Além disso, apresentou bandas em 2936 cm^{-1} e 3063 cm^{-1} em ambos os espectros, com uma mudança de intensidade relativa dessas bandas na amostra tratada.

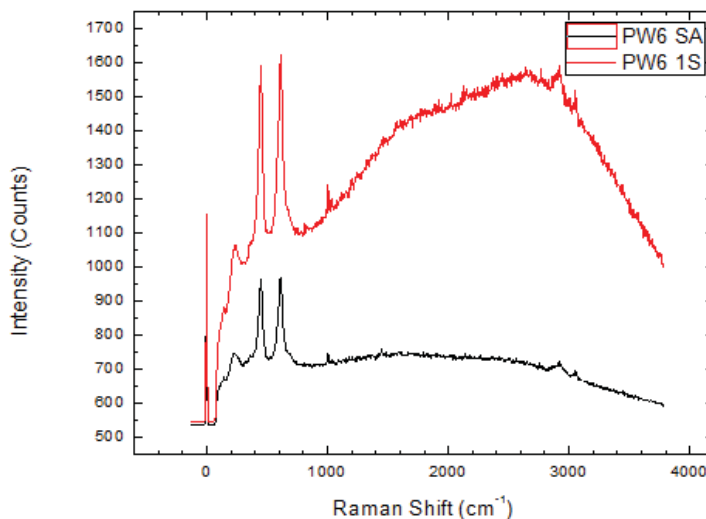


Gráfico 10. Comparação entre as amostras do pigmento PW6, sem alteração (SA) e com alteração após uma semana (1S) dentro da câmara.

4.2.5 Preto (PBK7)

No Gráfico 11, vemos que o pigmento PBK7 mostrou-se intenso apenas na amostra em que o tratamento foi feito. O espectro da amostra sem o tratamento está fraco e ruidoso, porém apresenta os dois picos característicos do Carbono. Apesar dessa diferença, o que é notável é o surgimento de uma forte banda de PL em torno de 2500 cm^{-1} , que não deveria aparecer (vide gráfico 6). Mas comparando com o sinal do laser, vemos que ambos os espectros são relativamente pouco intensos, diferentemente do que foi encontrado na tinta guache.

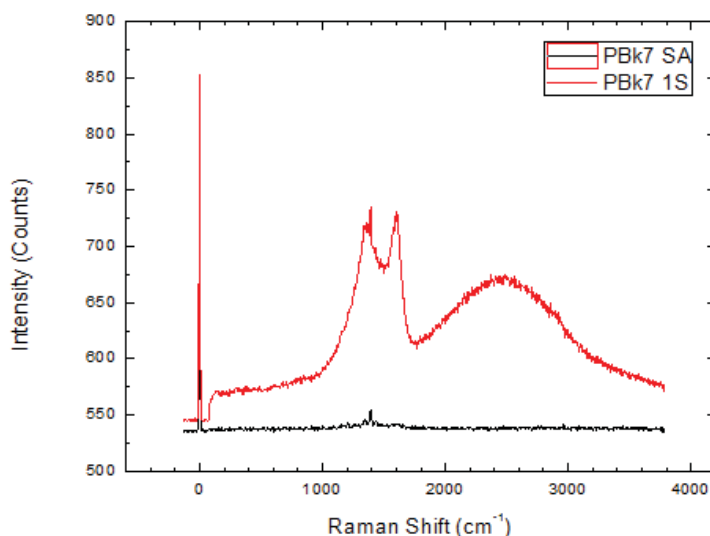


Gráfico 11. Comparação entre as amostras do pigmento PBK7, sem alteração (SA) e com alteração após uma semana (1S) dentro da câmara.

Esses resultados se mostraram promissores. Verificamos algumas alterações significativas especialmente relacionadas com a forma e a posição das bandas de PL associadas aos pigmentos laranjas e vermelhos, e o surgimento de bandas adicionais em pigmentos que não as possuíam originalmente. Assim, acreditamos que os experimentos de espalhamento Raman poderiam identificar sinais de envelhecimento acelerado em pinturas, provenientes de fraude. Com exceção de um caso (o PG7 da tinta acrílica), os picos Raman dos pigmentos não foram alterados. Isso sugere que as modificações poderiam ser relacionadas aos solventes e aglutinantes, que são componentes obrigatórios em todo tipo de tinta, e isso poderia ser verificado mediante sucessivas exposições das amostras ao ambiente da câmara de envelhecimento do DINE. Porém nesta altura do projeto o Centro Politécnico foi fechado e o acesso às facilidades foi restrito devido à pandemia de COVID-19. Como a situação se manteve assim por muito tempo, foi possível realizar a análise de todas as medidas tiradas um pouco antes do fechamento do Centro de Microscopia Eletrônica (onde se localiza o equipamento Raman que utilizamos), o que foi apresentado acima. Mas na impossibilidade de continuar com os envelhecimentos da maneira acima descrita, buscamos iniciar a

construção do forno descrito nos objetivos. Ele seria baseado na estrutura elétrica de um forno comercial residencial portátil, que controlaria temperatura até 250 °C, que está disponível para desmonte e adaptação. Episódios de bandeira vermelha(maior restrição de circulação de pessoas) impediram acesso aos materiais que iríamos utilizar e como o prazo da qualificação se aproximava, decidimos adaptar um forno comercial (conforme descrito no capítulo 3) para acomodar os parâmetros da receita de secagem acelerada de tinta à óleo (falsificação de idade) comentada no capítulo 2. Na sequência apresentam-se os resultados dessa segunda abordagem.

4.3 PRIMEIRO TRATAMENTO TÉRMICO.

Como a ideia inicial era utilizar o quadro 1 (Q1) como sendo o quadro original e o quadro 2 (Q2) como um quadro supostamente falsificado, decidimos recolher as amostras dos quadros originais, enquanto os quadros que seriam tratados utilizando a receita de falsificação ficariam expostos à temperatura de 200° C durante 12 horas, realizando pausas a cada 2 horas para realizarmos a coleta das amostras. Assim sendo, ligamos o forno e esperamos alguns minutos para que esse chegasse à temperatura esperada para iniciarmos os experimentos.

Após 30 minutos no forno, o cheiro de queimado tomou conta do ambiente, e logo percebemos que os quadros intitulados como Q2 haviam sido aquecidos muito além do desejado durante esses minutos iniciais do experimento. Os resultados podem ser vistos nas figuras 12 e 13.

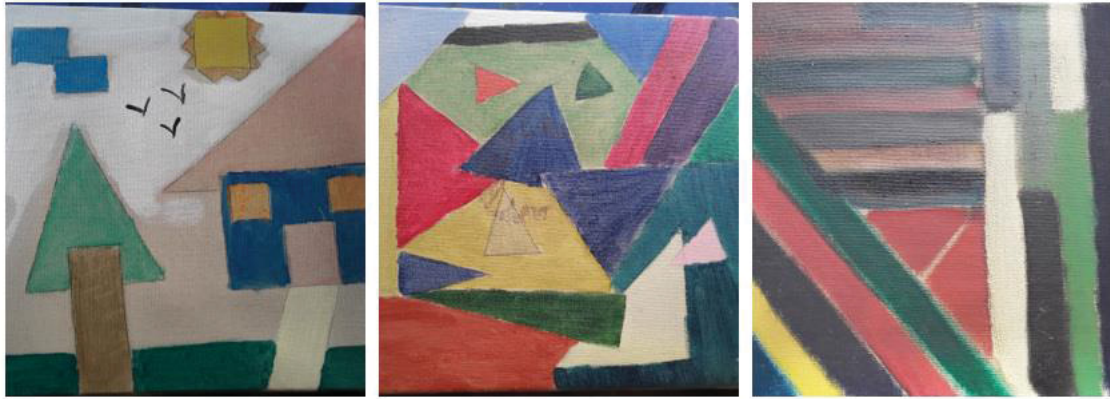


Figura 12. Quadro 2- Guache, Acrílico e Óleo respectivamente, com tratamento térmico excessivo.



Figura 13. Quadro 2- Verso da tela antes e depois do tratamento térmico excessivo.

Após retirar do forno, percebemos que a receita fornecida pelo falsificador estava incorreta e dessa forma seria inviável utilizar novamente os Q2 de maneira a acelerar seu processo de envelhecimento para realizar a comparação com os Q1. Logo, ou o tempo foi extremamente aumentado ou a temperatura estava muito exagerada na receita. Considerando os efeitos de tempo e temperatura nos Q2, a primeira ideia é que a temperatura é que foi indicada

errada, para disfarçar a metodologia empregada pelo falsificador que deu o depoimento aos policiais.

Como tínhamos feito apenas dois quadros para o trabalho, optamos então por iniciar o processo de envelhecimento dos Q1, visto que só os utilizaríamos para realizar a comparação com a primeira amostragem deles em relação aos Q2. A análise visual dos quadros tratados a 200 °C por 30 minutos (figura 12), revelou que a temperatura excessiva acelerou muito o processo de secagem dos pigmentos, inclusive modificando claramente a tonalidade de diversos deles. As mudanças foram particularmente mais drásticas para a tinta guache que foram apresentadas nas figuras 8 e 12.

Modificações nas outras tintas de maior interesse também ocorreram, assim como escurecimento muito grande do fundo da tela (veja figuras 13). Embora a receita estivesse errada, e já dispo de dos quadros Q2 tratados por 30 minutos, resolveu-se manter o tratamento a 200 °C por uma questão de consistência e diminuir os tempos de exposição de modo a se ter pigmentos expostos a condições menos drásticas. Assim, esse primeiro tratamento térmico não foi de todo ruim pois pudemos determinar que houve clara modificação dos pigmentos em função da temperatura e o estudo da evolução dessa mudança poderia ser realizado.

A partir deste momento, ao invés de usar o Q1 como parâmetro de obra autenticada e o Q2 como falsificada, optou-se em realizar o tratamento térmico dos Q1 até que eles ficassem visualmente igual ao seus respectivos Q2, pois como retiramos suas amostras antes de colocá-lo no forno, teríamos o parâmetro inicial e o final que foi coletado logo que o quadro 2 saiu do forno.

No total, colhemos 456 amostras em ambos os quadros, sendo 57 amostras do quadro 1 sem alteração, 57 amostras do quadro 2 com alteração após 30 minutos exposto ao calor e 342 amostras do quadro 1 que ficou exposto por 30 minutos em intervalos que foram citados na tabela 8.

4.4 COMPARAÇÃO VISUAL DOS Q1 E Q2 APÓS 30 MINUTOS.

4.4.1 Tinta Guache

Ao se analisar visualmente os quadros Q1 e Q2 antes e depois do tratamento expositivo durante 30 minutos no forno é grande a diferença apresentada. Inicialmente o quadro Q1 apresentava cores bem definidas em sua pintura. Após transcorridos os 30 minutos do quadro Q2 no forno em uma temperatura de 200 °C é possível notar grandes mudanças nos aspectos de quase todos os pigmentos. As exceções são o azul empregado nas paredes da casa e o verde usado na grama, que se mostraram mais resistentes ao calor. O pigmento rosa claro utilizado para fazer a calçada sumiu por completo, permanecendo em seu lugar apenas o pigmento branco ao fundo, o que pode indicar que este tipo de pigmento pode ser uma mistura de outros dois pigmentos distintos, o que poderemos verificar ao se realizar o espectro Raman desta amostra. O pigmento laranja, utilizado para pintar as duas janelas da casa mostrou uma descoloração mais avançada do lado esquerdo da pintura, apresentando pontos marrons em forma de relevo sobre a janela, e até o momento não conseguimos fazer a identificação do que pode ter acontecido ali, porém acreditamos ser algum tipo de reação do material ao ter entrado em contato com uma fonte alta de calor. Com o envelhecimento sendo realizado de forma muito precoce, houve uma distinção no fundo do quadro onde havia sido pintado de branco e a parte que havia apenas a fibra da tela, mudando totalmente a coloração, como pode ser visto na figura 14.



Figura 14. Comparação do antes e depois de ser exposto a tratamento excessivo do quadro pintado com tinta guache.

4.4.2 Tinta Acrílica

Assim como a tinta a guache, a tinta acrílica mostrou grandes mudanças visualmente após um dos quadros ser exposto na temperatura e tempos já mencionados. Fica muito aparente a modificação realizada neste quadro, pois diferente do que houve com o quadro a guache, o quadro acrílico não aparentou estar queimado, mas sim envelhecido, a maioria das suas cores ficaram desbotadas, como se tivesse passado um longo período de tempo. Vale ressaltar, que os tons de amarelo foram os que mais foram modificados durante este tratamento, como por exemplo o PY3 (amarelo limão) em comparação com PY83/PG7/PR83 (stil grain pardo) que ao se olhar no quadro parecem ser o mesmo pigmento, além disso, a tinta PY1/PW6 (Amarelo claro) perdeu quase toda a sua cor, ficando mais próximo ao branco, o que faz sentindo, visto que ele é uma mistura do pigmento branco de titâneo (PW6) com o pigmento PY1 ainda não estudado por nós. Com este envelhecimento, podemos destacar também a

alteração ao se comparar visualmente os pigmentos PB15.1 (Azul de ftalocianina) e PB29 (Azul ultramar), como apresenta a figura 15.

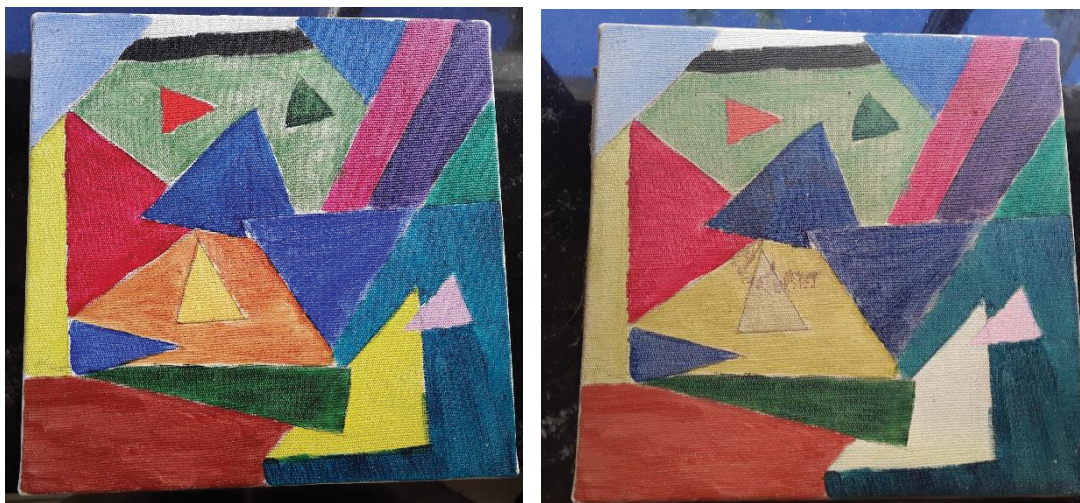


Figura 15. Comparação do antes e depois de ser exposto a tratamento excessivo do quadro pintado com tinta acrílica.

4.4.3 Tinta Óleo

O quadro a óleo foi pintado pelo mesmo pigmento duas vezes, a diferença é que na parte de cima utilizamos um solvente comumente utilizado por pintores, visto que a tinta a óleo é muito espessa. Através da figura 16 é notável que a parte onde está presente o solvente sofreu uma secagem muito mais rápida que a parte onde este produto não foi utilizado, ficando aparente que nas regiões onde o solvente foi passado alguns pigmentos ficaram difíceis de identificar apenas a olho nu, pois ficaram muito escuros, como o caso PR108 (Vermelho Cádmio Púrpura) canto superior esquerdo, PB29 (Azul ultramar), PR170 (Vermelho Cádmio Escuro), PG7 (Verde Esmeralda), PR122 (Magenta Q) e os demais pigmentos abaixo deste.



Figura 16. Comparação do antes e depois de ser exposto a tratamento excessivo do quadro pintado com tinta óleo.

4.5 ESPALHAMENTO RAMAN NOS DIFERENTES PIGMENTOS

Uma vez coletadas as amostras, uma negociação do Prof. Evaldo com a diretoria do Centro de Microscopia Eletrônica permitiu a realização das medidas do presente projeto. Devido à pandemia, os técnicos continuam em trabalho remoto e não poderiam estar no Centro. Como o professor Evaldo é operador do equipamento, o acesso foi permitido. Dado o grande número de amostras, em primeiro lugar foram medidas quase todas as amostras da tinta a óleo que são de maior interesse para o projeto. Na sequência apresentamos os resultados dessas análises para os diversos pigmentos descritos nas tabelas do capítulo 3.

4.5.1 Tinta Óleo

Devido à pandemia da COVID, apenas uma pessoa poderia se dirigir até o laboratório para operar o equipamento, o que ocasionou um grande atraso na análise das amostras. Tanto o quadro Q1 quanto o quadro Q2 foram pintados duas vezes pelo mesmo pigmento, a diferença se deu que na parte de cima de ambos os quadros foi utilizado um solvente a base de óleo de linhaça, porém devido aos imprevistos impostos pela pandemia, só tivemos tempo neste

momento de medir as tintas a óleo sem o solvente para que pudéssemos embasar um resultado. A análise será feita a seguir.

4.5.1.1 Óxido Crome Verde (PG17)

Todos os espectros apresentaram luminescência intensa, exceto a amostra do pigmento tratado durante 20 minutos no forno (GRAFICO 12), que apresentou os picos Raman característicos em $136,7\text{ cm}^{-1}$, $282,9\text{ cm}^{-1}$, 356 cm^{-1} , $554,4\text{ cm}^{-1}$, $621,8\text{ cm}^{-1}$, $1011,33\text{ cm}^{-1}$, $1094,8\text{ cm}^{-1}$, $1199,2\text{ cm}^{-1}$, $1449,0\text{ cm}^{-1}$, $1543,8\text{ cm}^{-1}$, $1647,4\text{ cm}^{-1}$, $2906,6\text{ cm}^{-1}$. Picos em $1543,8\text{ cm}^{-1}$ e $2906,6\text{ cm}^{-1}$ também são vistos nos espectros das amostras de 10 e 15 minutos, porém não são identificados nos demais espectros. Verifica-se também que a luminescência das amostras possui seus centros em locais distintos, exceto nas amostras de 5, 10 e 15 minutos que são semelhantes, porém em menor intensidade. A luminescência encontrada no espectro original (Q1) foi muito modificada. Houve deslocamento e o surgimento de mais uma banda de PL, e sua intensidade ocultou os picos Raman identificados em Q1. Essa modificação, pelo menos aparentemente, é maior que o que foi obtido com a câmara do DINE.

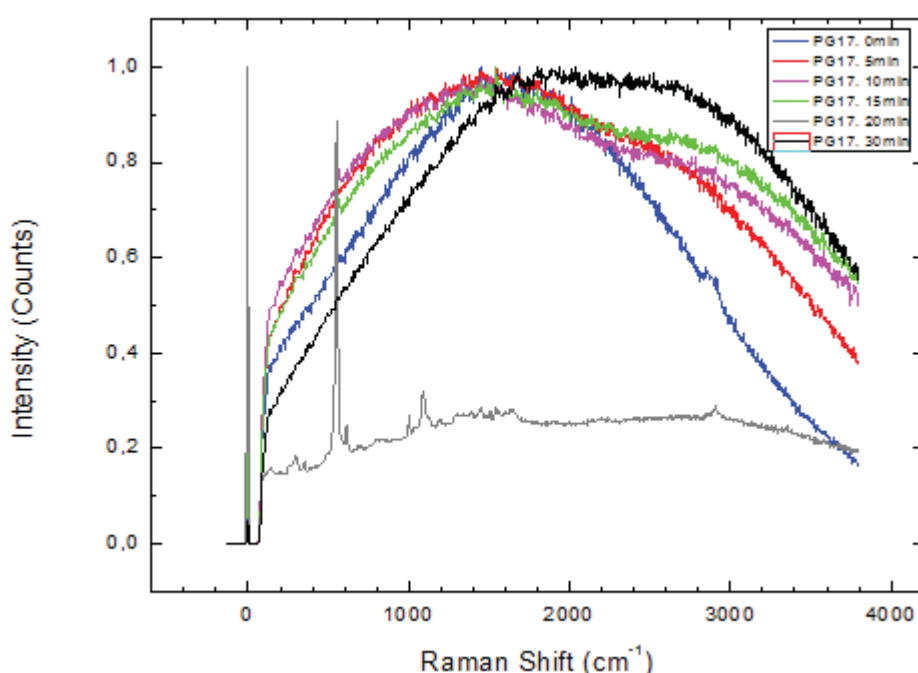


GRÁFICO 12. Pigmento PG17 tinta óleo, sem solvente, comparação entre amostra sem alteração Q1 e com alterações, além da alteração após 30 minutos no Q2.

4.5.1.2 Vermelho Cádmio Púrpura (PR108)

Os espectros do pigmento PR108 (GRÁFICO 13) apresentam apenas luminescência, por efeito da excitação em 532 nm, e está presente em todas as amostras, em 2705 cm^{-1} na amostra sem tratamento, 2409 cm^{-1} na amostra após 5 minutos de tratamento, 3050 cm^{-1} após 10 minutos, 2486 cm^{-1} após 15 minutos, 2230 cm^{-1} após 20 minutos e 2384 cm^{-1} após 30 minutos, todos deslocadas, o que indica uma possível mudança na coloração da amostra após exposta ao calor ou uma modificação devido ao aglutinante da tinta. Verifica-se também uma leve diminuição no alargamento da banda das amostras após o tratamento.

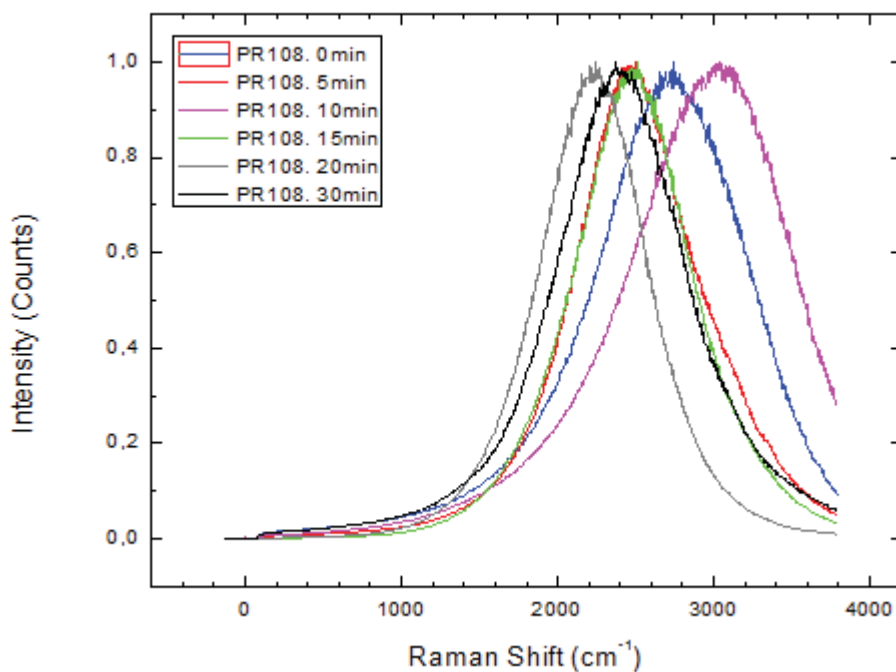


GRÁFICO 13. Pigmento PR108 tinta óleo, sem solvente, comparação entre amostra sem alteração Q1 e com alterações, além da alteração após 30 minutos no Q2.

4.5.1.3 Magenta (PR122)

Este pigmento apresenta picos característicos em $311,8 \text{ cm}^{-1}$ presente em quase todas as amostras, exceto na amostra tratada após 20 minutos no forno (GRÁFICO 14). Além disso, apresenta um pico em $688,1 \text{ cm}^{-1}$ presente apenas nas amostras sem tratamento, com tratamento de 5 e 15 minutos. Agora os picos presentes em $1241,6 \text{ cm}^{-1}$, $1327,3 \text{ cm}^{-1}$ e em $1573,1 \text{ cm}^{-1}$ estão presentes em todas as amostras. Verificou-se também um alargamento assimétrico da banda de PL, além do deslocamento em relação a amostra sem tratamento.

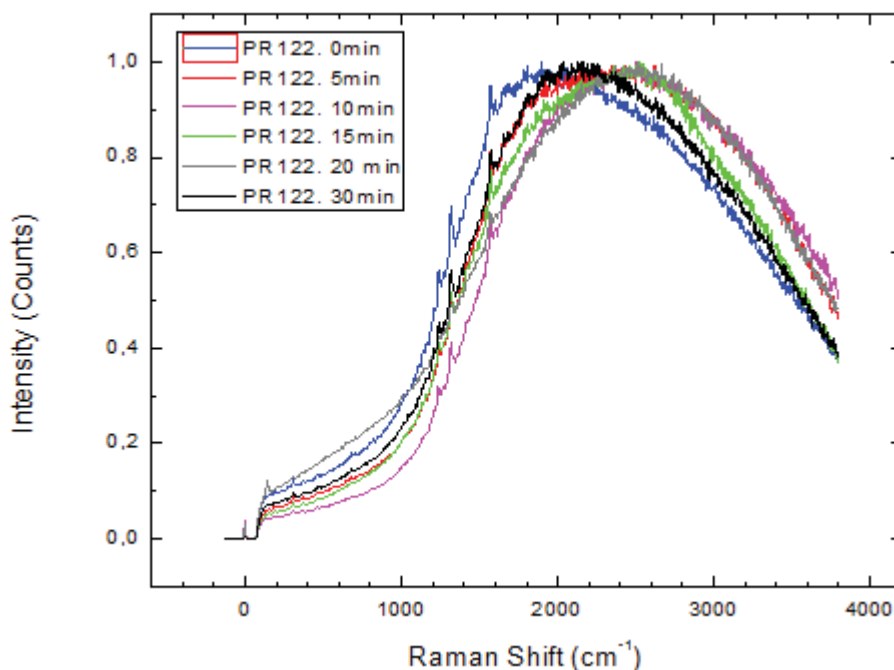


GRÁFICO 14. Pigmento PR122 tinta óleo, sem solvente, comparação entre amostra sem alteração Q1 e com alterações, além da alteração após 30 minutos no Q2.

4.5.1.4 Verde Esmeralda (PG7)

O pigmento PG7 (GRÁFICO 15) apresentou semelhança entre os espectros. Assim como no espectro sem alteração, os demais espectros apresentaram picos em $144,5 \text{ cm}^{-1}$, $162,7 \text{ cm}^{-1}$, $512,0 \text{ cm}^{-1}$, 690 cm^{-1} , $775,8 \text{ cm}^{-1}$, $824,9 \text{ cm}^{-1}$, $977,7 \text{ cm}^{-1}$, $1088,1 \text{ cm}^{-1}$, $1204,5 \text{ cm}^{-1}$, $1290,6 \text{ cm}^{-1}$, $1345,7 \text{ cm}^{-1}$, $1394,9 \text{ cm}^{-1}$, $1450,0 \text{ cm}^{-1}$, $1504,7 \text{ cm}^{-1}$ e $1535,6 \text{ cm}^{-1}$, porém nem todos estes

picos podem ser encontrados na amostra tratada após 5 minutos, além disso, apresenta-se um background nas amostras sem tratamento e com tratamento de 10, 15, 20 e 30 minutos, já a amostra de 5 minutos teve seus picos cobertos por uma luminescência. Em particular, a modificação do background de PL é muito similar ao que foi medido anteriormente para as amostras tratadas na câmara do DINE, e acreditamos que isso é uma indicação de que o processo de secagem artificial pode levar a variações no espectro Raman que seriam detectadas via modificações na PL e não exatamente nos picos Raman.

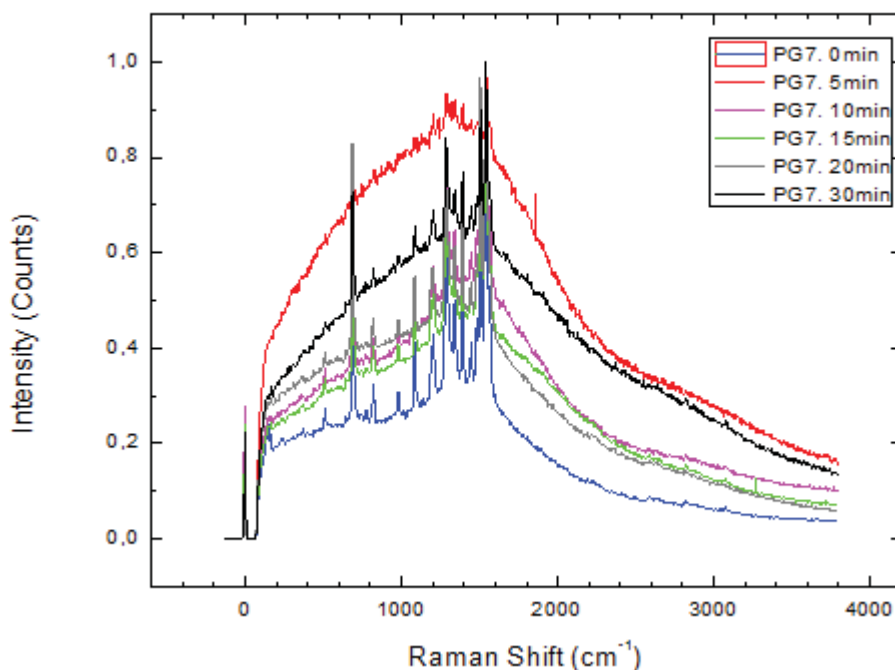


GRÁFICO 15. Pigmento PG7 tinta óleo, sem solvente, comparação entre amostra sem alteração Q1 e com alterações, além da alteração após 30 minutos no Q2.

4.5.1.5 Vermelho Cádmio Escuro (PR170)

O pigmento PR170 possui picos característicos do pigmento em todas as amostras (GRÁFICO 16) em $1358,0 \text{ cm}^{-1}$ e em $1371,6 \text{ cm}^{-1}$, porém este último está presente apenas nas amostras sem tratamento e com tratamento após 5, 20 e 30 minutos. Além disso, todos os espectros apresentaram luminescência,

porém com centros distintos para cada amostra tratada. Verificamos deslocamento e alargamento assimétrico da PL das amostras após o tratamento, exceto da amostra com tratamento após 5 minutos, que curiosamente apresentou uma luminescência mais estreita, embora similar à amostra sem tratamento.

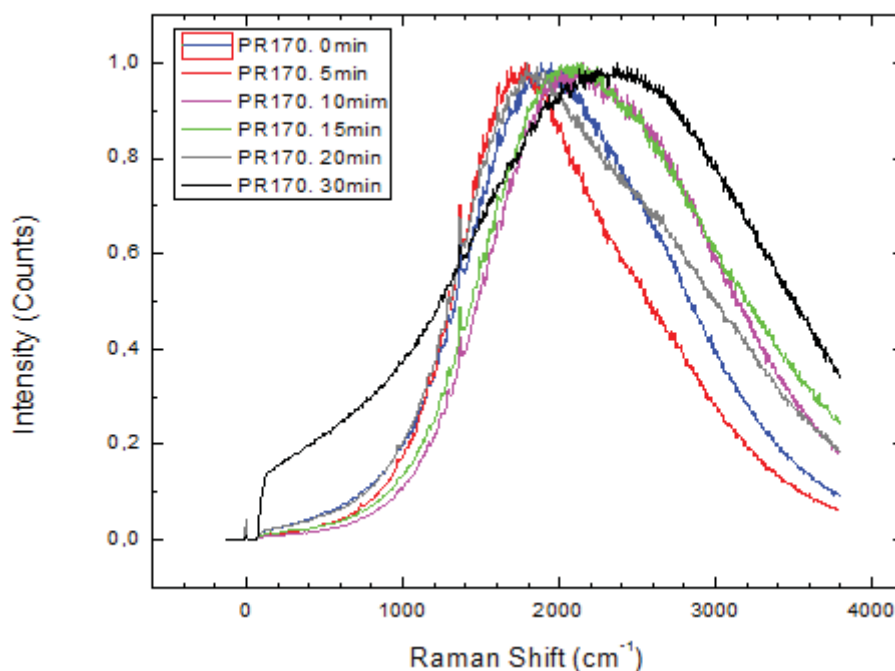


GRÁFICO 16. Pigmento PR170 tinta óleo, sem solvente, comparação entre amostra sem alteração Q1 e com alterações, além da alteração após 30 minutos no Q2.

4.5.1.6 Violeta Dioxazina (PV23)

Os espectros do pigmento PV23 (GRÁFICO 17), apresentam picos semelhantes em $314,1\text{ cm}^{-1}$, $417,8\text{ cm}^{-1}$, $483,5\text{ cm}^{-1}$, $528,73\text{ cm}^{-1}$, 591 cm^{-1} , 617 cm^{-1} , $670,4\text{ cm}^{-1}$, $919,5\text{ cm}^{-1}$, $1166,2\text{ cm}^{-1}$, $1188,2\text{ cm}^{-1}$, $1210,3\text{ cm}^{-1}$, $1257,2\text{ cm}^{-1}$, $1348,2\text{ cm}^{-1}$, $1394,6\text{ cm}^{-1}$, $1433,2\text{ cm}^{-1}$, $1528,2\text{ cm}^{-1}$ (este presente apenas na amostra sem tratamento e com tratamento de 15 minutos). Além disso, verifica-se a presença dos picos em $2598,2\text{ cm}^{-1}$, $2735,0\text{ cm}^{-1}$, $2779,7\text{ cm}^{-1}$ e $2827,3\text{ cm}^{-1}$, porém nota-se que a luminescência característica do pigmento violeta de dioxazina está presente na amostra sem tratamento (uma banda bem definida em 2630 cm^{-1}), mas foi bastante modificada nas demais amostras, como nas tratadas com 5, 10, 20 e 30 minutos, com deslocamento e diminuição de

intensidade, ou mesmo na amostra tratada com 15 minutos, onde esta banda se torna mais larga em comparação com a da amostra sem tratamento.

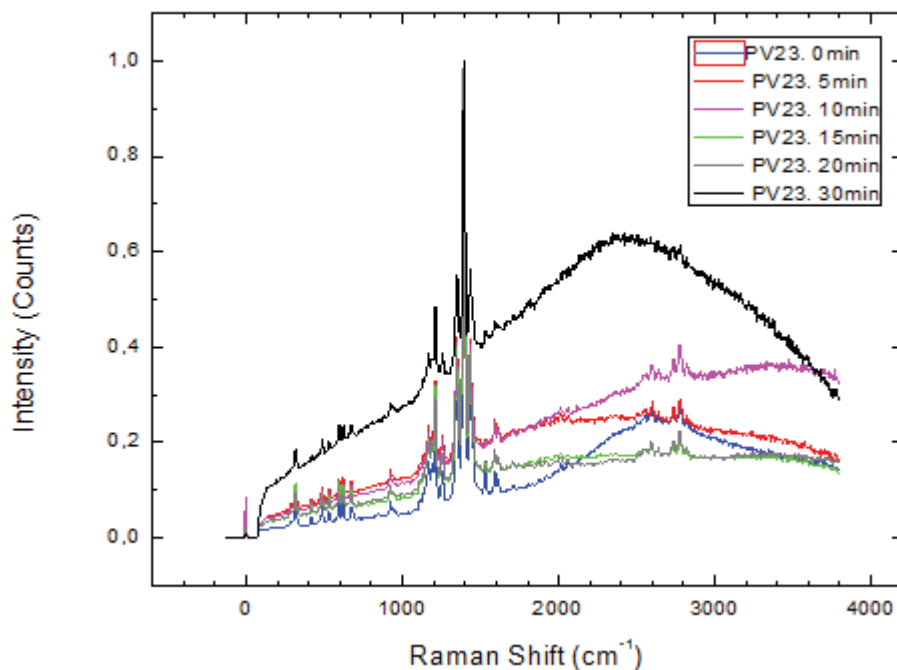


GRÁFICO 17. Pigmento PV23 tinta óleo, sem solvente, comparação entre amostra sem alteração Q1 e com alterações, além da alteração após 30 minutos no Q2.

4.5.1.7 Branco Titânio/ Cádmi (PW6.PW4)

A mistura do branco de titânio com o branco de cádmio é comum de ser encontrada nas tintas comerciais. A característica do branco de titânio são dois picos intensos de rutilo que estão presentes na tinta original na amostra sem tratamento e nas amostras tratadas após 5, 10 e 20 minutos, o que não apareceu nos espectros de 15 e 30 minutos (GRÁFICO 18). Além disso, as duas bandas de luminescência que encontramos na amostra sem tratamento em 1525 cm^{-1} e 2371 cm^{-1} não aparecem nos demais espectros das amostras, sendo que apenas a amostra tratada em 5 minutos apresenta dois picos de luminescência visíveis, as demais amostras apresentam apenas uma banda de luminescência mais larga.

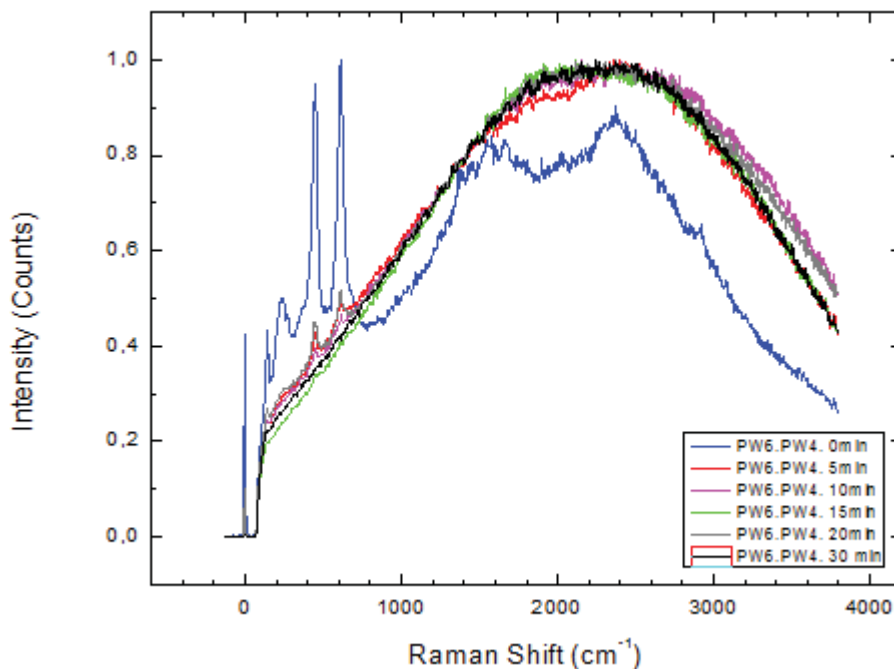


GRÁFICO 18. Pigmento PW6.PW4 tinta óleo, sem solvente, comparação entre amostra sem alteração Q1 e com alterações, além da alteração após 30 minutos no Q2.

4.5.1.8 Amarelo Cádmio (PY35)

Este pigmento apresentou apenas luminescência em seu espectro (GRÁFICO 19). As luminescências apresentadas nas amostras são diferentes das presentes na amostra do pigmento sem tratamento com centro em 1960 cm^{-1} ; já as amostras com tratamento de 5, 15 e 30 minutos apresentam luminescências semelhantes com centro em 2307 cm^{-1} . A amostra com tratamento de 20 minutos, além de possuir um deslocamento em relação às demais amostras é mais estreita em relação as anteriores e com centro em 1435 cm^{-1} . O espectro da amostra tratada com 10 minutos apresentou o espectro relacionado ao pigmento violeta de dioxazina, o que indica contaminação com esse pigmento durante a coleta das amostras, muito provavelmente resíduos das raspagens anteriores que ficaram sobre o quadro e foram coletadas em conjunto.

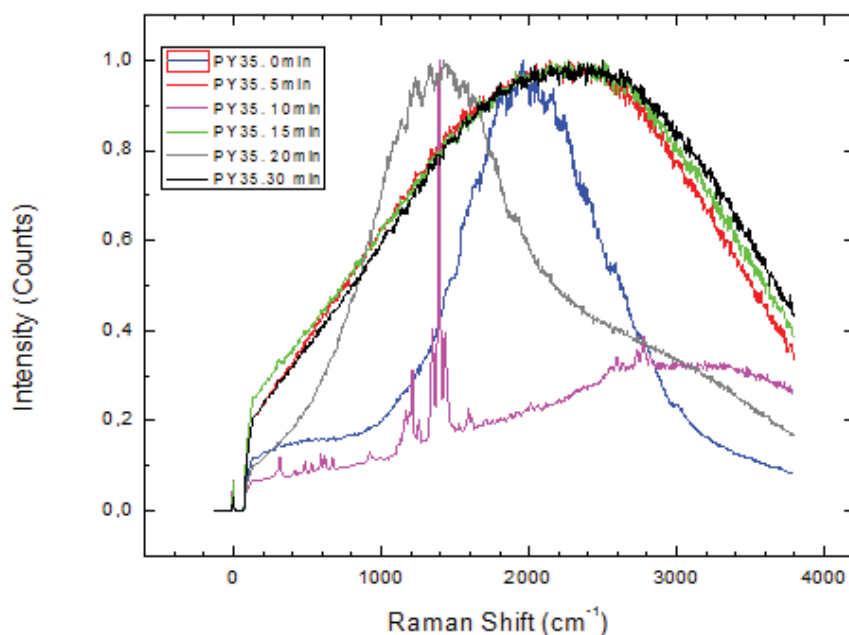


GRÁFICO19. Pigmento PY35 tinta óleo, sem solvente, comparação entre amostra sem alteração Q1 e com alterações, além da alteração após 30 minutos no Q2.

4.5.1.9 Azul Ultramar (PB29)

Todos os espectros apresentam os picos característicos do pigmento PB29 (GRÁFICO 20) em 253 cm^{-1} , $559,7\text{ cm}^{-1}$, $815,6\text{ cm}^{-1}$, $1111,7\text{ cm}^{-1}$, $1356,2\text{ cm}^{-1}$, $1653,3\text{ cm}^{-1}$, $1908,3\text{ cm}^{-1}$, $2194,8\text{ cm}^{-1}$, $2757,5\text{ cm}^{-1}$. O pico em $1536,7\text{ cm}^{-1}$ é visto na amostra sem tratamento e nas amostras tratadas em 5, 10, 20 e 30 minutos. Porém, torna-se visível que nas amostras de 15 e 20 minutos vemos um background de PL por baixo da região dos picos Raman que não aparece tão pronunciado na amostra sem tratamento. Essa banda, além de aumentar em função da temperatura de tratamento, desloca-se progressivamente até que na amostra tratada em 30 minutos vemos uma luminescência assimétrica com pico em 2734 cm^{-1} .

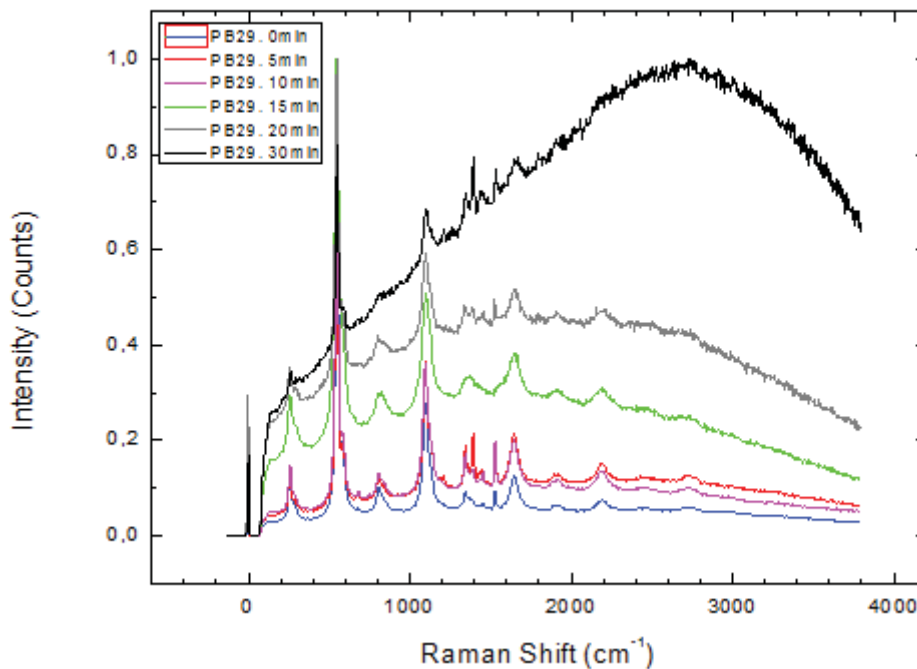


GRÁFICO 20. Pigmento PB29 tinta óleo, sem solvente, comparação entre amostra sem alteração Q1 e com alterações, além da alteração após 30 minutos no Q2.

4.5.1.10 Preto (PBK7)

Todos os espectros apresentam os picos característicos de material composto por carbono em 1380 cm⁻¹ e 1593,6 cm⁻¹. Nota-se luminescências distintas e deslocadas em todas as amostras, mostrando uma alteração nestes espectros após o tratamento térmico.

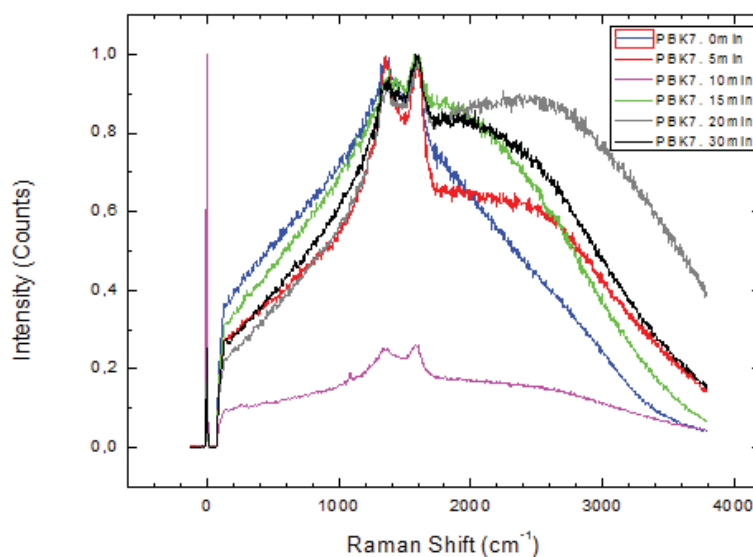


GRÁFICO 21. Pigmento PBK7 tinta óleo, sem solvente, comparação entre amostra sem alteração Q1 e com alterações, além da alteração após 30 minutos no Q2.

Em resumo, a análise das amostras coletadas dos quadros tratados em forno a 200 °C indica que definitivamente há mudanças significativas no espectro Raman (mais especificamente na contribuição de PL que medimos simultaneamente aos picos Raman). Vemos que a estrutura dos picos Raman característicos das moléculas do pigmento está presente em todos os tratamentos, quando a luminescência não os encobre. Isso é uma indicação de que a temperatura utilizada neste trabalho não é suficiente para dissociar ou danificar essas moléculas. Acreditamos que as mudanças observadas estão relacionadas com os outros componentes da tinta, solvente ou aglutinante. Uma conclusão mais sólida requer o estudo do tratamento térmico desses dois componentes em separado para podermos identificar a origem das variações dessas bandas de PL encontradas para as tintas a óleo. Nossa suspeita inicial é que em nosso caso pode ser um efeito de alteração das características ópticas do solvente (óleo de linhaça), pois na figura 16 vemos que as partes do quadro que foram cobertas com o óleo de linhaça tiveram escurecimento muito mais acentuado do que aquelas que não o foram, influenciando visualmente a mudança da tonalidade das tintas tratadas termicamente. Experimentos de tratamento térmico do solvente puro sobre tela poderiam reforçar essa hipótese.

Assim, podemos dizer que o objetivo geral do trabalho foi atingido: avalia-se que a técnica de espalhamento Raman, com excitação em 532 nm, permite a identificação de tratamento térmico para secagem acelerada das tintas à óleo, a motivação principal do presente projeto. Acreditamos que as medidas Raman dos pigmentos aqui mostrados, para todos os tempos de tratamento térmico, nos permitiram acompanhar a modificação visual nas tintas e no material da tela assim como a modificação progressiva do espectro Raman (+PL) entre a tinta não tratada e as tintas tratadas em 5, 10, 15, 20 e 30 minutos.

5. CONCLUSÕES

Em primeiro lugar, nosso trabalho de pesquisa foi seriamente prejudicado pelos efeitos da pandemia nos acessos às dependências necessárias para o desenvolvimento deste projeto. Tanto os Laboratórios do Grupo como o Centro de Microscopia Eletrônica tiveram que permanecer fechados. Uma alternativa para o tratamento térmico foi testada e permitiu a realização da análise proposta nos objetivos.

A receita de envelhecimento acelerado que nos foi passada está errada. Dado o efeito que observamos nas telas tratadas em termos de alteração de cor tanto do material da tela como dos pigmentos, consideramos que a temperatura de tratamento térmico indicada pelo falsificador ao perito foi informada errada de propósito. 200 °C está muito longe do ideal para fazer a secagem da tinta a óleo sem danificar a pintura e sua tela. Isso ainda deve ser testado num futuro próximo, mas acreditamos que temperaturas na faixa de 60 a 80 °C seriam mais apropriadas para os tempos longos (8 a 12 horas) descrito no processo relatado.

Mesmo a receita estando errada, acreditamos que foi possível utilizar o material resultante e fazer uma análise mais detalhada do processo de envelhecimento acelerado através da espectroscopia Raman. Embora a posição e as intensidades relativas dos picos Raman característicos dos diferentes pigmentos não tenham modificado (a temperatura e o tempo de tratamento não seriam suficientes para degradar as moléculas dos pigmentos), a alteração da luminescência em função da temperatura sugere que o solvente tenha sido o principal elemento que foi modificado pela temperatura e deu origem às mudanças de tonalidades das pinturas originais na tinta à óleo.

Acreditamos que a tendência mostrada no capítulo 4 comprova que a espectroscopia Raman, associada com a luminescência decorrente da excitação em 532 nm, permite diferenciar a tinta original da tinta envelhecida artificialmente, de maneira que o objetivo principal do trabalho foi alcançado.

REFERÊNCIAS

- [1] KOUKOUVINOS, G. et al. **White light reflectance spectroscopy biosensing system for fast quantitative prostate specific antigen determination in forensic samples.** *Talanta* **175**, 443-450 (2017).
- [2] MURO, C. K. et al. **Forensic body fluid identification and differentiation by Raman Spectroscopy.** *Forensic Chemistry* **1**, 31-38 (2016).
- [3] SIKIRZHYTSKI, V.; SIKIRZHYTSKAYA, A.; LEDNEV, I. K. **Multidimensional Raman spectroscopy signature of sweat and its potential application to forensic body fluid identification.** *Analytica Chimica Acta* **718**, 78-83 (2012).
- [4] VIRKLER, K.; LEDNEV, I. K. **Raman spectroscopic signature of semen and its potential application to forensic body fluid identification.** *Forensic Science International* **173**, 56-62 (2009).
- [5] FEINE, I.; GAFNY, R.; OINKAS, I. **Combination of prostate-specific antigen detection and micro-Raman spectroscopy for confirmatory semen detection.** *Forensic Science International* **270**, 241-247 (2017).
- [6] SIKIRZHYTSKAYA, A.; SIKIRZHYTSKI, V.; LEDNEV, I. K. **Raman Spectroscopic signature of vaginal fluid and its potential application in forensic body fluid identification.** *Forensic Science International* **216**, 44-48 (2012).
- [7] SIKIRZHYTSKI, V.; SIKIRZHYTSKAYA, A.; LEDNEV, I. K. **Advanced statistical analysis of Raman spectroscopic data for the identification of body fluid traces: Semen and blood mixtures.** *Forensic Science International* **222**, 259-265 (2012).
- [8] BOYD, S.; BERTINO, M. F.; SEASHOLS, S. J. **Raman Spectroscopy of blood samples for forensic applications.** *Forensic Science International* **208**, 124-128 (2011).
- [9] DOTY, K. C.; LEDNEV, I. K. **Differentiation of human blood from animal blood using Raman Spectroscopy: A survey of forensically relevant species.** *Forensic Science International* **282**, 204-210 (2018).
- [10] MCLAUGHLIN, G.; DOTY, K. C.; LEDNEV, I. K. **Discrimination of human and animal blood traces via Raman Spectroscopy.** *Forensic Science International* **238**, 91-95 (2014).
- [11] MCLAUGHLIN, G.; SIKIRZHYTSKI, V.; LEDNEV, I. K. **Circumventing substrate interference in the Raman spectroscopic identification of blood stains.** *Forensic Science International* **231**, 157-166 (2013).

- [12] MORENO, V. M. et al. **Raman identification of drugs of abuse particles collected with colored and transparent tapes.** *Science & Justice* **54**, 164-169 (2014).
- [13] BUMBRAH, G. S.; SHARMA, R. M. **Raman spectroscopy – Basic principle, instrumentation and selected application for the characterization of drugs of abuse.** *Egyptian Journal of Forensic Science* **6**, 290-215 (2016).
- [14] RAZA, A.; SAHA. **Silver nanoparticles doped agarose disk: Highly sensitive surface-enhanced Raman scattering substrate for in situ analysis of ink dyes.** *Forensic Science International* **233**, 21-27 (2013).
- [15] LEPOT, L. et al. **Application of Raman spectroscopy to forensic fibre cases.** *Science & Justice* **48**, 109-117 (2008).
- [16] THOMAS, J. et al. **Raman Spectroscopy and the forensic analysis of black/grey and blue cotton fibres Part 1. Investigation of the effects of varying laser wavelength.** *Forensic Science International* **152**, 189-197 (2005).
- [17] MASSONNET, et al. **Raman spectroscopy and microspectrophotometry of reactive dyes on cotton fibres: Analysis and detection limits.** *Forensic Science International* **222**, 200-207 (2012).
- [18] GARDNER, P. et al. **Analysis of lipsticks using Raman Spectroscopy.** *Forensic Science International* **232**, 67-72 (2013).
- [19] SALAHIOGLU, F.; WENT, M. J. **Differentiation of lipsticks by Raman Spectroscopy.** *Analytical Methods* **5**, 5392-5401 (2012).
- [20] BRAZ, A.; LÓPEZ, M. L.; RUIZ, C. G. **Raman Spectroscopy for forensic analysis of inks in questioned documents.** *Forensic Science International* **232**, 206-212 (2013).
- [21] BRAZ, A.; LÓPEZ, M. L.; RUIZ, C. G. **Studying the variability in the Raman signature of writing pen inks.** *Forensic Science International* **245**, 38-44 (2014).
- [22] KRÓL, M.; KAROLY, A.; KÓSCIELNIAK, P. **Raman Spectroscopy and capillary electrophoresis applied to forensic colour inkjet printer inks analysis.** *Forensic Science International* **242**, 142-149 (2014).
- [23] MUEHLETHALER, C.; MASSONNET, G.; BUZZINI, P. **Influence of the shaking time on the forensic analysis of FTIR and Raman spectra of spray paints.** *Forensic Science International* **237**, 78-85 (2014).
- [24] RAZA, A.; SAHA, B. **Application of Raman spectroscopy in forensic investigation of questioned documents involving stamp inks.** *Science & Justice* **53**, 332-338 (2013).
- [25] HEUDT, L. et al. **Raman Spectroscopy and laser desorption mass spectrometry for minimal destructive forensic analysis of black and color inkjet printed documents.** *Forensic Science International* **219**, 64-75 (2012)

- [26] PALUS, J. Z.; MICHALSKA, A.; BIRCZYNSKA, A. W. **Characterisation of paint samples by infrared and Raman spectroscopy for criminalistics purposes.** *Journal of Molecular Structure* **993**, 134-141 (2011).
- [27] FARIA, D. L. A.; AFONSO, M. C.; EDWARDS, H. G.M. **Espectroscopia Raman: uma nova luz no estudo de bens culturais.** *Revisa do Museu de Arqueologia e Etnologia* **12**, 249-267 (2002).
- [28] RAMAN, C. V.; KRISHNAN, K.S. **A new type of secondary radiation.** *Nature* **121**, 501-502 (1928).
- [29] RAMAN, C. V.; F.R.S. **A new radiation.** *Indian Journal of Physics* **2**, 387-398 (1928).
- [30] RAMAN, C. V.; F.R.S.; KRISHNAN, K. S. **A new class of spectra due to secondary radiation.** *Indian Journal of Physics* **2**, 399-419 (1928).
- [31] FERREIRA, A.L. **Propriedades ópticas e magnéticas de materiais de interesse para spintrônica.** Tese de doutorado. UFPR 2012.
- [32] LEITE, C. F. **Investigação micro-raman de nanotubos de carbono alinhados.** Dissertação de mestrado. Universidade Federal de Minas Gerais 2001.
- [33] FARIA, D. **Espectroscopia Raman e a Ciência do Patrimônio: aspectos gerais e panorama atual na América do Sul.** Laboratório de antropologia e arqueologia. Caderno Lepaarq. UFPel 2018.
- [34] FELICIANO, C. D. et al. **Utilização de espalhamento micro-Raman como avaliação de autenticidade de obras de arte: pinturas de Fernando Lucchesi.** Livro de Resumos da *Interforensics – International Conference of Forensic Science*, Brasília, Maio de 2017, p. 221.
- [35] SILVA, T.G. **Síntese, caracterização estrutural e óptica de óxidos de metais de transição com alta constante dielétrica CeO₂ e HfO₂.** Tese de doutorado. UFPR 2012.
- [36] SCOTT, M. et al. **Aula espectroscopia Raman.** Disponível desde 21/04/2020 em: <https://www.youtube.com/watch?v=9gOIY-eIFt8&list=WL&index=87>. Engenharia dos materiais UFABC.
- [37] PARAGUASSU, W; SANTOS. R.B.L. **Introdução a análise espectral por espalhamento Raman.** Seminário 2017, disponibilizado em 28/05/2020 em <https://www.youtube.com/watch?v=UvH9rmAbiLs&list=WL&index=91>.
- [38] FELICIANO, C. D. **A aplicação do espalhamento Raman em ciência forense para análise de obras de arte: um estudo de caso.** Trabalho de Conclusão de Curso. UFPR 2018.
- [39] ALEXIOU, A. D.P. et al. **Espectroscopia Vibracional.** In: FARIA, D. L.A. **Química Forense sob olhares eletrônicos.** Ed. Millennium. 2º edição.

[40] AZEVEDO, H. M. C. **Efeito Raman: Abordagem clássica e quântica das vibrações moleculares e a instrumentação aplicada na espectroscopia de espalhamento da luz.** Trabalho de conclusão de curso. Universidade Estadual de Maringá 2016.

[41] CARRASCO, V. E.E. **Estudo por espectroscopia Raman de efeitos de localização das excitações elementares em superredes e em ligas dopadas.** Tese de doutorado, Universidade Federal de São Carlos 2005.

[42] PENA, A. P. **Correlação Stokes e anti-stokes no espalhamento raman por líquidos transparentes.** Dissertação de mestrado. Universidade Federal de Minas Gerais 2018.

[43] **Society of Dyers and Colourists** : <https://sdc.org.uk/>. Acessado em 12/06/2020.

[44] **American Association of Textile Chemists and Colorists:** <https://aatcc.org/>. Acessado em 12/06/2020.

[45] <http://www.artiscreation.com/>. Acessado em 12/06/2020.

[46] PACHECO, K.R.M. **Estabilidade, degradação e tempo de vida de filmes finos de PSIF-DBT em diferentes solventes.** Dissertação de mestrado em Física. UFPR 2019.