



UNIVERSIDADE D
COIMBRA

Luís Carlos Gonçalves Namorado Freire

IMAGEM E MATÉRIA DE OBJECTOS COM VALOR
PATRIMONIAL

Tese no âmbito do Doutoramento em Física, Física da Matéria Condensada,
orientada pelo Professor Doutor Francisco Paulo de Sá Campos Gil e apresentada
ao Departamento de Física da Faculdade de Ciências e Tecnologia da
Universidade de Coimbra

Março de 2020

Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra

Imagem e matéria de objectos com valor patrimonial

Luís Carlos Gonçalves Namorado Freire

Tese no âmbito do Doutoramento em Física, Física da Matéria Condensada, orientada pelo Professor Doutor Francisco Paulo de Sá Campos Gil e apresentada ao Departamento de Física da Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra.

Março de 2020



UNIVERSIDADE D
COIMBRA

Aos meus pais, Luís e Leonor

À minha filha Ana

Agradecimentos

Agradeço a todos os que direta ou indiretamente contribuíram para a realização deste trabalho, nomeadamente:

Ao Professor Doutor Francisco Paulo de Sá Campos Gil, por me ter orientado neste percurso, nem sempre fácil, mas no qual pude sempre contar com os seus conselhos, disponibilidade e transmissão de conhecimentos. Quero agradecer-lhe pela amizade, apoio e confiança que depositou em mim.

Ao Professor Doutor Paulo Torrão Fiadeiro, pela orientação, e pelo seu trabalho realizado no Centro de Ótica da Universidade da Beira Interior, nomeadamente no desenvolvimento e implementação do sistema de aquisição de Imagens Hiperespectrais, que permitiu a aquisição de dados fundamentais para o desenvolvimento deste trabalho.

Ao Professor Doutor Francisco Miguel Pereira Brardo Ferreira, e ao Mestre Jorge Santos, pela forma como me receberam nas deslocações à Universidade da Beira Interior, sempre com disponibilidade e simpatia, onde obtive todo o apoio que necessitei.

Este trabalho foi desenvolvido no CFisUC – Centro de Física da Universidade de Coimbra - UID/FIS/04564/2016 e na U&D de Química-Física Molecular da Universidade de Coimbra - UID/Multi/00070/2013, e fez parte integrante do projecto: “Os revestimentos e acabamentos nos centros históricos entre tradição e modernidade – bases para um plano de acção e de salvaguarda do Centro Histórico de Coimbra”, PTDC/AUR-URB/113635/2009, 1/3/2011-28/2/2014.

No âmbito deste trabalho, agradeço o acesso aos recursos do TAIL-UC – *Trace Analysis and Imaging Laboratory – University of Coimbra*, financiado ao abrigo do projeto ICT-2009-02-012-1980, QREN-Mais.

E por fim mas não por último, a todos os membros, professores e funcionários, do departamento de Física da FCTUC, onde efetuei a minha formação académica, pelo ambiente construtivo, e boa disposição e por, após ter passado por diversas experiências profissionais e académicas “noutras paragens”, ainda hoje me fazerem sentir “em casa”.

Resumo

Ao longo da história, diferentes povos, diferentes culturas e em diferentes épocas, utilizaram os mais diversos materiais para a elaboração de objetos que hoje podem ter um valor patrimonial importante, desde obras de arte conservadas em instituições ou museus, até obras de maior envergadura como construções, etc.

Os materiais que compõem as camadas exteriores dos referidos objetos e as suas características, nomeadamente quanto à sua composição, atual ou passada, estratigrafia, processos de degradação, e consequentes propriedades óticas, conferem-lhes o aspeto visual original ou presente, ou outro que seja consequência de restauros ou simulações.

Neste trabalho, desenvolveu-se uma metodologia que pode servir de suporte à análise dos materiais utilizados, nomeadamente revestimentos e pigmentos, que os permita caracterizar, identificando a sua composição, estratigrafia, propriedades físicas e químicas e eventuais processos de degradação. Efetua-se a caracterização colorimétrica destes objetos e a representação das suas imagens, baseada nas matrizes de reflectância, com resolução espectral muito superior à da representação convencional, baseada em algum espaço tricromático.

Esta abordagem implica a análise da estratigrafia por observação visual, com a recolha de amostras e análise por microscópio ótico, e posterior estudo da sua composição, da existência de misturas, ou possíveis processos de degradação, recorrendo a técnicas como Difração de raios-X (XRD), Fluorescência de raios-X (XRF), Espectroscopia micro-Raman, Microscopia Electrónica de Varrimento com Espectroscopia de Energia Dispersiva (SEM-EDS) e Espectrocolorimetria.

Estas ferramentas de análise são importantes, não só para caracterizar técnicas e materiais utilizados em cada objeto, contribuindo para o conhecimento do seu valor histórico e cultural, como também para determinar as propriedades colorimétricas dos objetos de estudo.

Para o seu estudo colorimétrico foram adquiridos espectros de reflectância de vários objetos, na forma de matrizes de reflectância, para posterior processamento, tanto para visualização (permitindo a escolha dos parâmetros de visualização como a codificação tricolor ou o iluminante), como para manipulação, nos domínios espectral e espacial, da informação contida nas matrizes de reflectância, possibilitando a aplicação de filtros, que permitem efetuar simulações de alteração da cor ou textura, fundamentada em informação obtida dos materiais originais utilizados em outras épocas, ou para simular a aplicação de restauros, reconstruções ou a utilização de outros materiais, com novas combinações colorimétricas ou de textura.

Propõe-se e realiza-se uma metodologia para a simulação da reflectância espectral de misturas de pigmentos, baseada na teoria de Kubelka-Munk, e também um modelo para a compensação de

efeitos da distância para as imagens hiperespectrais adquiridas a maiores distâncias do que as das imagens “macro” (adquiridas em laboratório ou *in-situ*) como foi o caso de algumas imagens de edifícios do centro histórico de Coimbra. Também no âmbito do cálculo da reflectância estimada, é proposto e testado um modelo aplicado a simulações da variação da reflectância em função do tamanho das partículas que compõem uma superfície.

O conjunto de procedimentos desenvolvidos e implementados neste trabalho, representam uma nova abordagem, apresentando um contributo para o estabelecimento de novas ferramentas para o estudo e representação de objetos de valor patrimonial.

Palavras-chave: Imagens Hiperespectrais; Obras de arte; Difracção de raios-X.

Abstract

Throughout history, different peoples, and different cultures, used diverse materials for the elaboration of objects that today may have an important patrimonial value, including works of art preserved in institutions or museums, and others with greater dimensions such as constructions, etc.

The materials that make up the outer layers of those objects and their characteristics, namely their composition, present or past, stratigraphy, degradation processes, and consequent optical properties, give them the original or present visual appearance or other, as the result of restorations or simulations.

In this work, a methodology was developed that can support the analysis of the materials used, namely coatings and pigments, which allows them to be characterized, identifying their composition, stratigraphy, physical and chemical properties and possible degradation processes. The colorimetric characterization of these objects and the representation of their images is carried out, based on the reflectance matrices, with a much higher spectral resolution than the conventional representations, based on some trichromatic space.

This approach involves the analysis of stratigraphy by visual observation, with the collection of samples and analysis by an optical microscope, and subsequent study of its composition, the existence of mixtures, or possible degradation processes, using techniques such as X-ray diffraction (XRD), X-ray Fluorescence (XRF), micro-Raman Spectroscopy, Scanning Electron Microscopy with Energy Dispersive Spectroscopy (SEM-EDS) and Spectrocolorimetry.

These analysis tools are important, not only to characterize techniques and materials used in each object, contributing to the knowledge of its historical and cultural value, but also to determine the colorimetric properties of the objects of study.

For its colorimetric study, reflectance spectra of various objects were acquired in the form of reflectance matrices, for further processing, both for visualization (allowing the choice of visualization parameters such as tricolor coding or illuminant), as well as for manipulation, in spectral and spatial domains, of the information contained in the reflectance matrices, allowing the application of filters, that allow simulations of alteration of the colour or texture, based on information obtained from the original materials used in other times, or to simulate the application

of restorations, reconstructions or the use of other materials, with new colorimetric or texture combinations.

We propose and carry out a methodology for the simulation of spectral reflectance of pigment mixtures, based on the Kubelka-Munk theory, and also a model for the compensation of distance effects for hyperspectral images acquired at greater distances than those of “macro” images (acquired in the laboratory or *in-situ*) as was the case with some images of buildings in the historic centre of Coimbra. Also in the scope of calculating the estimated reflectance, is proposed and tested a model for simulations of the variation of reflectance as a function of the size of the particles that make up a surface.

The set of procedures developed and implemented in this work, represents a new approach, presenting a contribution to the establishment of new tools for the study and representation of objects of patrimonial value.

Keywords: Hyperspectral Images; Artwork; X-ray Diffraction.

Índice

1 Introdução	1
1.1 Objetivos	1
1.2 Objetos de estudo	2
1.3 Metodologia	3
1.4 Estrutura da tese	5
2 Estado da arte	7
2.1 Aplicações de técnicas experimentais na identificação de materiais	7
2.2 Técnica de imagiologia hiperespectral e suas aplicações mais comuns	11
3 Metodologia e Técnicas	17
3.1 Técnicas para identificação e análise de materiais	17
3.1.1 Microscopia ótica	17
3.1.2 Difração de raios-X	18
3.1.3 Espectroscopia de fluorescência de raios-X	20
3.1.4 Espectroscopia Raman	21
3.1.5 Espectrocolorimetria	24
3.2 Técnica de aquisição e processamento de imagens hiperespectrais (IHE).....	25
3.2.1 Luz e Imagem	25
3.2.1.1 Radiação eletromagnética e visão	25
3.2.1.2 Reflectância	26
3.2.1.3 Funções de correspondência de cor e valores tri-estímulos.....	26
3.2.1.4 Metamerismo	28
3.2.1.5 Espaços tricromáticos	29
3.2.2 Espectros e matrizes de reflectância.....	33
3.2.3 Aquisição de Imagens Hiperespectrais.....	36
3.2.3.1 Aquisição de Imagens Hiperespectrais em laboratório (Tela de teste)	37
3.2.3.2 Aquisição de Imagens Hiperespectrais no exterior (CHC).....	38
3.2.4 Representação visual de IHE	39
3.2.5 Manipulação de IHE	40
3.2.5.1 Substituição de cor	40
3.2.5.2 Substituição de textura	44

3.2.6 Misturas de pigmentos - Modelo para simulação de misturas de pigmentos: Kubelka-Munk	45
3.2.7 Compensação de efeitos da atmosfera e da distância na reflectância espectral para IHE	49
3.2.8 Reflectância em função do tamanho do grão	50
4 Resultados e discussão	53
4.1 Caso de estudo	53
4.2 Estudo de materiais de objetos patrimoniais	55
4.2.1 Estudo de pigmentos e revestimentos do Centro Histórico de Coimbra.....	55
4.2.1.1 Identificação de materiais e estratigrafia	55
4.2.1.2 Criação de bases de dados com informação espectral dos revestimentos do CHC	61
4.2.2 Análise de pigmentos comerciais	89
4.3 Imagens Hiperespectrais	95
4.3.1 Aquisição e Visualização de Imagens HiperEspectrais (IHE), representação da textura e substituição da cor	95
4.3.1.1 Objeto de estudo: Tela pintada.....	95
4.3.1.2 Imagens hiperespectrais da tela	96
4.3.1.3 Manipulação de imagens: Substituição de cor	98
4.3.2 Variação da reflectância espectral com o tamanho das partículas.....	116
4.3.3 Aplicação da teoria de Kubelka-Munk a misturas de pigmentos.....	124
4.3.3.1 Teoria de K-M de uma e duas constantes.....	124
4.3.3.2 Misturas: resultados experimentais e simulações	126
4.3.4 Simulações de Imagens Hiperespectrais no CHC	138
4.3.4.1 Campanha de aquisição de imagens no CHC	138
4.3.4.2 Representação da textura	140
4.3.4.3 Manipulação de imagens: Simulações	141
5 Conclusões e trabalho futuro	157
6 Referências	159

Lista de Figuras

Figura 3. 1: Microscópio ótico Nikon OPTIPHOT	17
Figura 3. 2: XRD INEL120.....	19
Figura 3. 3: XRF, Hitachi EA6000VX.....	20
Figura 3. 4: Espectrómetro de Raman Jobin-Yvon T64000.....	22
Figura 3. 5: Espectrofotómetro CM-700d da Konica Minolta (em cima) e imagem da interface com o utilizador (em baixo).	24
Figura 3. 6: Resposta espectral normalizada dos cones, dos tipos L, M e S em função do comprimento de onda (λ , em nm). (Creative Commons, https://en.wikipedia.org/wiki/LMS_color_space).	27
Figura 3. 7: Dois espectros diferentes que correspondem à mesma sensação de cor (representada nas figuras), (adaptado de: https://www.redsharknews.com/technology/item/2083-this-may-be-the-most-important-lesson-about-colour-you-ever-see , autor: Phil Rhodes).	28
Figura 3. 8: Funções de correspondência de cor CIE 1931 2º <i>Standard Observer</i> . Funções de correspondência de cor CIE XYZ (esquerda), e funções de correspondência de cor CIE RGB (direita). (Creative Commons: https://en.wikipedia.org/wiki/CIE_1931_color_space).	29
Figura 3. 9: Espaço tridimensional $L^*a^*b^*$ (adaptado de: http://www.colour4free.org.uk).	32
Figura 3. 10: Representação tridimensional do espaço HSV (Fonte: Creative Commons; https://commons.wikimedia.org/wiki/File:HSV_color_solid_cone.png).	32
Figura 3. 11: A radiância da luz refletida (o sinal físico de cor) num determinado ponto da superfície do objeto $I_R(\lambda)$ é dada por $I_R(\lambda) = R(\lambda) S(\lambda)$, onde $S(\lambda)$ representa a distribuição de potência espectral da fonte de luz e $R(\lambda)$ a reflectância espectral desse ponto do objeto [44].	34
Figura 3. 12: Exemplo de uma imagem hiperespectral apresentada para diferentes fontes de luz (iluminantes standard). A imagem hiperespectral foi tirada de uma parte do Centro Histórico de Coimbra [44].	35
Figura 3. 13: Exemplo de como se pode estimar uma imagem hiperespectral. Aqui ilustra-se o modo de aquisição de imagens: para cada λ obtém-se uma “imagem” [44].	36
Figura 3. 14: Fotografia do sistema hiperespectral desenvolvido na UBI, na versão de laboratório com fonte de luz e filtro de interferência de cristais líquidos acoplado [90].	37
Figura 3. 15: Na versão para o exterior, sem fonte de luz e com o filtro de interferência de cristais líquidos acoplado [90]. Imagem obtida durante a campanha de aquisição no CHC.	38
Figura 3. 16: Definição do conjunto de <i>pixéis</i> da imagem hiperespectral escolhidos pelo utilizador (origem: cone HSV de <i>documentação do Matlab</i> , com adaptação do autor).	40
Figura 3. 17: Imagem de uma região de uma tela pintada (esquerda) e respetiva representação da sua textura (direita).	41
Figura 3. 18: Kubelka-Munk: fluxos de radiação numa camada de papel de espessura X, [101] (Kubelka e Munk 1931).	46
Figura 3. 19: comparação entre dados experimentais de reflectância e obtidos pelos cálculos das médias ponderadas e K-M de uma constante. Em cima: 2% Hematite + 98% Quartz, Em baixo: 67% Chlorite + 33% Calcite (obtido em: U.S. Geological Survey (USGS), no site: https://www.usgs.gov/).	48

Figura 4. 1: Vista panorâmica da zona sudoeste do Centro Histórico de Coimbra, a partir do rio Mondego.	54
Figura 4. 2: Amostras recolhidas de 4 fachadas de diferentes edifícios no CHC a) amostra de cor branca, b) amarela, c) azul, e d) vermelha e os seus correspondentes espectros de reflectância média.	56
Figura 4. 3: Zona de edifícios de habitação da Alta de Coimbra, com localização dos edifícios de onde foram extraídas amostras: círculo a cheio, amostras do projecto POCI/HEC/60371/2004; círculo oco, amostras descartadas; estrela oca, amostras novas recolhidas e estrela cheia, casa de Sub-Ripas [114].	57
Figura 4. 4: Distribuição das amostras por cores, em função dos códigos L*a*b*, calculados a partir dos espectros de Reflectância [43].	59
Figura 4. 5: Reflectância espectral de vários pigmentos verdes <i>Kremer</i>	62
Figura 4. 6: Reflectância espectral de vários pigmentos vermelhos <i>Kremer</i>	62
Figura 4. 7: Reflectância espectral de vários pigmentos vermelhos <i>Kremer</i>	63
Figura 4. 8: Reflectância espectral de vários pigmentos azuis <i>Kremer</i>	63
Figura 4. 9: Reflectância espectral de vários pigmentos pretos <i>Kremer</i>	64
Figura 4. 10: Reflectância espectral de vários pigmentos brancos <i>Kremer</i>	64
Figura 4. 11: Espectros de reflectância das amostras brancas do CHC (em cima, à esquerda), e dos pigmentos comerciais (<i>Kremer</i>) de calcite (em cima à direita), gesso (em baixo, à esquerda) e rutilo (em baixo, à direita) [43].	65
Figura 4. 12: Difractograma de amostra branca (nº 64 da Rua Fernandes Tomás), com identificação do seu componente maioritário, calcite (CaCO_3) – marcas verticais localizam os picos correspondentes a este composto.	66
Figura 4. 13: Difractograma de amostra branca (nº 64 da Rua Fernandes Tomás), com identificação do seu componente maioritário, gesso ($\text{CaSO}_4(\text{H}_2\text{O})_2$) – marcas verticais localizam os picos correspondentes a este composto.	67
Figura 4. 14: Difractograma de amostra branca da camada mais recente do revestimento exterior (nº 25-27 da Rua do Norte), com identificação de um dos seus componentes maioritários, rutilo (TiO_2) – marcas verticais localizam os picos correspondentes a este composto.	68
Figura 4. 15: Espectro de Fluorescência de raios-X de amostra branca (nº 25-27 da Rua do Norte), evidenciando o elemento maioritário existente cálcio (Ca), e a existência de enxofre (S), correspondente a cal ou gesso. Espectros a baixa energia de radiação incidente (acima) e alta energia (em baixo).	69
Figura 4. 16: Espectro de Fluorescência de raios-X de amostra branca (camada mais recente do nº 25-27 da Rua do Norte), evidenciando o elemento cálcio (Ca) maioritário existente, correspondente a cal ou gesso, e titânio (Ti), correspondente a rutilo (TiO_2). Espectros a baixa energia de radiação incidente (acima) e alta energia (em baixo).	70
Figura 4. 17: Espectros de reflectância de uma amostra amarela do CHC (acima) e de Goethite (em baixo).	72
Figura 4. 18: Difractograma de amostra amarela (nº 13-15 da Rua da Alegria), evidenciando, entre outros, o pigmento ocre amarelo correspondente a goethite ($\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) – marcas verticais localizam os picos correspondentes a este composto.	73
Figura 4. 19: Espectro de Fluorescência de raios-X de amostra amarela (nº 13-15 da Rua da Alegria), evidenciando, além do elemento cálcio (Ca, correspondente ao pigmento branco (já discutido anteriormente), o elemento ferro (Fe), do pigmento ocre amarelo (constituído essencialmente por goethite, $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$). Espectros a baixa energia de radiação incidente (acima) e alta energia (em baixo).	74
Figura 4. 20: Espectros de reflectância das amostras vermelhas e rosas do CHC (acima) e de Hematite (em baixo).	76

Figura 4. 21: Difractograma de amostra em barramento vermelho (n° 17-19 da Rua da Alegria), evidenciando o pigmento responsável pela cor, hematite (Fe_2O_3) – marcas verticais localizam os picos correspondentes a este composto.	77
Figura 4. 22: Espectro de Fluorescência de raios-X de amostra vermelha (n° 17-19 da Rua da Alegria), evidenciando, além do elemento cálcio (Ca, correspondente ao pigmento branco), o elemento ferro (Fe), correspondente ao pigmento vermelho (essencialmente composto por hematite, Fe_2O_3). Espectros a baixa energia de radiação incidente (acima) e alta energia (em baixo).....	78
Figura 4. 23: Espectros de reflectância das amostras azuis do CHC (acima) e de azul ultramarino artificial (em baixo).....	80
Figura 4. 24: Difractograma de amostra azul (Rua de Quebra Costas), evidenciando a presença de azul ultramarino (lazurite artificial, $\text{Na}_6\text{Ca}_2\text{Al}_6\text{O}_{24}(\text{SO}_4)_2$).	81
Figura 4. 25: Espectros de Fluorescência de raios-X de amostra azul (n° 25-27 da Rua do Norte), evidenciando a existência de cobre (Cu), silício (Si), alumínio (Al) e enxofre (S), além de cálcio (Ca) e outros elementos. Pode justificar-se a cor azul através da existência de azul ultramarino (lazurite artificial, $\text{Na}_6\text{Ca}_2\text{Al}_6\text{O}_{24}(\text{SO}_4)_2$).	82
Figura 4. 26: Espectro micro-Raman da amostra azul claro (n° 1-7 da Rua do Colégio Novo), em que se evidencia a existência de Lazurite nos pontos azuis e vestígios de Calcite e derivado das zonas circundantes.	83
Figura 4. 27: Espectro micro-Raman da amostra azul claro (n° 1-7 da Rua do Colégio Novo), em que se evidencia a existência de Calcite e derivado nas zonas brancas, com um resto de Lazurite de pontos azuis vizinhos. Também se detetou a existência de gesso.	84
Figura 4. 28: Espectro micro-Raman da amostra azul claro (n° 1-7 da Rua do Colégio Novo), em que se evidencia a existência de Calcite nos cristais.	85
Figura 4. 29: Espectros de reflectância das amostras verdes ou esverdeadas do CHC (acima), e de viridian (pigmento verde de óxido de crómio, em baixo).	86
Figura 4. 30: Difractograma de amostra verde (n° 1-3 da Rua do Colégio Novo), evidenciando a existência de viridian (óxido de crómio, Cr_2O_3) – marcas verticais localizam os picos correspondentes a este composto.	87
Figura 4. 31: Espectro de Fluorescência de raios-X de amostra verde (n° 1-3 da Rua do Colégio Novo), evidenciando a existência de crómio (Cr), entre outros elementos, corroborando a hipótese de se tratar de viridian (óxido de crómio, Cr_2O_3). Espectros a baixa energia de radiação incidente (acima) e alta energia (em baixo).	88
Figura 4. 32: Difractograma de ocre amarelo comercial, evidenciando a sua constituição de goethite ($\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$).....	90
Figura 4. 33: Espectro de Fluorescência de raios-X de ocre amarelo, evidenciando a existência quase exclusiva de ferro (Fe), elemento pesado da goethite ($\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$).	91
Figura 4. 34: Difractograma de pigmento vermelho comercial, evidenciando a sua constituição de hematite (Fe_2O_3).	92
Figura 4. 35: Espectro de Fluorescência de raios-X de pigmento vermelho comercial, evidenciando a existência quase exclusiva de ferro (Fe), elemento pesado da hematite (Fe_2O_3).	92
Figura 4. 36: Difractograma de pigmento azul ultramarino comercial, evidenciando a sua constituição de lazurite artificial ($\text{Na}_8\text{Al}_6(\text{SiO}_4)_6(\text{NO}_3)_2$).	93
Figura 4. 37: Espectro de Fluorescência de raios-X de pigmento azul ultramarino comercial, evidenciando a existência, entre outros, dos elementos sódio (Na, pouco visível por estar no limiar de deteção por esta técnica), alumínio (Al), silício (Si) e enxofre (S), elementos constituintes da lazurite artificial ($\text{Na}_8\text{Al}_6(\text{SiO}_4)_6(\text{NO}_3)_2$) (É de referir que os elementos mais leves como o oxigénio (O) e o azoto (N) não são detetados por esta técnica).	94
Figura 4. 38: Fotografia convencional do quadro (esquerda), e imagens hiperespectrais e respetiva classificação por segmentos (direita).	95

Figura 4. 39: Mapa dos vários pigmentos e misturas utilizados em cada segmento.	96
Figura 4. 40: Representação das imagens hiperespectrais dos segmentos P8 (acima), P14 (centro), e P16 (em baixo) do quadro.....	97
Figura 4. 41: Imagem P17 do quadro onde estão assinaladas as regiões A, B, C e D, onde é feita a amostragem de pontos	99
Figura 4. 42: Espectros de reflectância de 30 pontos amostrados em cada uma das regiões assinaladas na imagem anterior (P17): A (preto, em cima à esquerda), B (verde, em cima à direita), C (azul, em baixo à esquerda) e D (amarelo, em baixo à direita) e respetivas médias (traço espesso).....	100
Figura 4. 43: Gráficos das reflectâncias dos 30 pontos amostrados em cada região assinalada da imagem P17 (A, em cima à esquerda, B em cima à direita, C em baixo à esquerda e D em baixo à direita) após subtração com a média. Notar que, neste caso, os valores de reflectância oscilam em torno de “0”. Estes dados contêm a <i>informação de textura</i> da imagem.....	101
Figura 4. 44: Representação de textura do segmento P17 da tela, utilizando os valores de V do espaço tricromático HSV.	102
Figura 4. 45: Imagem que ilustra o procedimento de substituição de cor na Imagem P17 do quadro. O espectro de cor (verde) obtido e representado no gráfico superior, vai ser substituído na região central (azul, gráfico inferior) mantendo-se a <i>informação de textura</i>	103
Figura 4. 46: Imagem P17 do quadro após substituição de cor.....	104
Figura 4. 47: Imagem original (P14) onde se representam os pontos escolhidos pelo utilizador na escolha da cor a ser substituída (pontos centrais da região a vermelho), os pontos na cor que irá substituir a primeira (lado direito, a laranja) e o retângulo que define a região da imagem a ser processada.....	105
Figura 4. 48: Espectros e respetivos espectros médios (traços espessos), dos pontos escolhidos pelo utilizador, representados na Figura 4.47, (anterior), da região com a nova cor (origem, laranja) na imagem (acima), da região com a cor a ser substituída (alvo, vermelho), (centro), bem como o gráfico das reflectâncias dos pontos escolhidos da região “alvo” após subtração com a média (em baixo).....	106
Figura 4. 49: Imagem P14 após processamento. Efetuou-se a substituição de cor na região delimitada pelo utilizador (Figura 4.47). Note-se que dentro dessa região, as zonas que contém a tela não pintada, bem como zonas de azuis, mantêm a cor original dado que apenas foram processados os pontos que estão dentro dos critérios definidos em 3.2.5.1 em função da escolha do utilizador para cor a ser substituída (neste caso com $n = 8$).....	106
Figura 4. 50: Imagem P15 do quadro com os pontos escolhidos pelo utilizador “fonte” (amarelo), “alvo” (tela) e região a ser processada (retângulo)	107
Figura 4. 51: Espectros e média dos pontos “fonte” (região amarela no canto inferior direito da imagem).....	107
Figura 4. 52: Espectros e média dos pontos “destino”, neste caso na própria tela.....	108
Figura 4. 53: Resultado do processamento, dentro do retângulo escolhido	108
Figura 4. 54: Imagem hiperespectral original, P18.	110
Figura 4. 55: Imagem hiperespectral, P18 após substituição de cor na região central (azul) pelo espectro amostrado em P16 (verde ao centro, na imagem P16, ver Figura 4.40).	110
Figura 4. 56: Imagem hiperespectral original do segmento P3 da tela	112
Figura 4. 57: Resultados das simulações de substituição de cor do segmento P3 da tela. A cor azul, amostrada na região à direita da imagem, é substituída na região branca ao centro. A cada simulação corresponde um diferente valor de n , segundo a sequência: $n = 1$, em cima à esquerda, $n = 2$, em cima à direita, $n = 3$, ao centro à esquerda, $n = 4$, ao centro à direita, $n = 5$, em baixo à esquerda, e $n = 6$, em baixo à direita.	113
Figura 4. 58: Resultado da simulação de substituição de cor no segmento P3 da tela, com $n = 7$	114

Figura 4. 59: Imagem (P16) onde se representam os pontos escolhidos para o cálculo do espectro da cor origem (verde), a região alvo (amarela) e o retângulo que define a zona a ser processada.	115
Figura 4. 60: Imagem anterior (P16) após processamento com $n = 7$. Notar que apesar da zona de processamento incluir parte da zona amarela do canto inferior direito (amarelo de Cádmio + branco de Titânio), sendo esta colorimetricamente diferente da que está na zona superior (amarelo de Cádmio), não foi afetada devido à escolha adequada de n	115
Figura 4. 61: Fotografias macro de amostras dos pigmentos comerciais (Kremer) utilizados, com a indicação dos intervalos de tamanho do grão (acima), e tabela com a indicação das referências, intervalos e respetivas médias, em μm	117
Figura 4. 62: Reflectância espectral para a Malaquite do pigmento comercial <i>Kremer</i> com 3 tamanhos de grão diferentes, com médias de $10\mu\text{m}$ (ref. 10346), $71\mu\text{m}$ (ref. 10344) e $112\mu\text{m}$ (ref. 10341) (acima) e imagens SEM das amostras 10346, 10344, 10341 (em baixo, respetivamente da esquerda para a direita), com ampliação de $200\times$	118
Figura 4. 63: Reflectância espectral para o Cinábrio do pigmento comercial <i>Kremer</i> com tamanhos médios de grão de $35\mu\text{m}$ (ref. 10625), $56\mu\text{m}$ (ref. 10627) e $81\mu\text{m}$ (ref. 10628) (acima) e imagens SEM das amostras 10625, 10627, 10628 (em baixo, respetivamente da esquerda para a direita), com ampliação de $200\times$	119
Figura 4. 64: Reflectância espectral para a Lazurite do pigmento comercial <i>Kremer</i> com tamanhos de grão de $10\mu\text{m}$ (ref. 1056020), $31\mu\text{m}$ (ref. 1056038) e $60\mu\text{m}$ (ref. 1056075) (acima) e imagens SEM das amostras 1056020, 1056038, 1056075 (em baixo, respetivamente da esquerda para a direita), com ampliação de $200\times$	120
Figura 4. 65: Reflectância espectral medida (em cima) e estimada (em baixo) para a Malaquite e tabela com os coeficientes de correlação para cada tamanho de grão.	121
Figura 4. 66: Reflectância espectral medida (em cima) e estimada (em baixo) para o Cinábrio e tabela com os coeficientes de correlação para cada tamanho de grão.	122
Figura 4. 67: Reflectância espectral medida (em cima) e estimada (em baixo) para a Lazurite e tabela com os coeficientes de correlação para cada tamanho de grão.	123
Figura 4. 68: Espectros de reflectância do BaSO_4 e da Calcite.	126
Figura 4. 69: Reflectância espectral (acima) e representação de cor (abaixo) da medição (laz-calc-1) e das respectivas simulações (KM1 e KM2) relativas à mistura de 25% de lazurite com 75% de calcite.	128
Figura 4. 70: Reflectância espectral (acima) e representação de cor (abaixo) da medição (laz-calc-2) e das respectivas simulações (KM1 e KM2) relativas à mistura de 50% de lazurite com 50% de calcite.	129
Figura 4. 71: Reflectância espectral (acima) e representação de cor (abaixo) da medição (laz-calc-3) e das respectivas simulações (KM1 e KM2) relativas à mistura de 75% de lazurite com 25% de calcite.	130
Figura 4. 72: Reflectância espectral (acima) e representação de cor (abaixo) da medição (hem-calc-4c) e das respectivas simulações (KM1 e KM2) relativas à mistura de 5% de hematite com 95% de calcite.	131
Figura 4. 73: Reflectância espectral (acima) e representação de cor (abaixo) da medição (hem-calc-5c) e das respetivas simulações (KM1 e KM2) relativas à mistura de 10% de hematite com 90% de calcite.	132
Figura 4. 74: Reflectância espectral (acima) e representação de cor (abaixo) da medição (hem-calc-6c) e das respetivas simulações (KM1 e KM2) relativas à mistura de 25% de hematite com 75% de calcite.	133
Figura 4. 75: Reflectância espectral (acima) e representação de cor (abaixo) da medição (hem-calc-7c) e das respetivas simulações (KM1 e KM2) relativas à mistura de 50% de hematite com 50% de calcite.	134

Figura 4. 76: Imagens Hiperespectrais de, detalhe (70x80cm de área de fachada) (acima), parte de um edifício (centro), um edifício completo (em baixo, à esquerda), e um conjunto de edifícios (em baixo, à direita).....	139
Figura 4. 77: Imagem do CHC e respetiva imagem após ser retirada a informação de cor (imagem da textura)	140
Figura 4. 78: Exemplo de uma imagem manipulada. A cor original da região marcada é substituída pela cor do outro edifício (marcado com um círculo).....	141
Figura 4. 79: Exemplos de substituição de cor na mesma região da imagem da figura anterior com: amarelo (em cima à esquerda), azul (em cima à direita) e vermelho (em baixo à esquerda) e uma imagem que representa apenas a informação de <i>textura</i> (em baixo à direita).	142
Figura 4. 80: Imagem original.....	143
Figura 4. 81: Imagens de onde foram adquiridos espectros utilizados para substituição de cor na imagem da Figura 4.82, e os respetivos espectros, adquiridos nas zonas assinaladas.	144
Figura 4. 82: Imagem manipulada nas zonas assinaladas e respetivos espectros obtidos a curta distância, onde se pode observar que o resultado não é satisfatório, porque a manipulação não teve em consideração o efeito da distância.	145
Figura 4. 83: Exemplos de imagens para as quais foram adquiridos espectros de reflectância das mesmas superfícies, amostrados a diferentes distâncias.	146
Figura 4. 84: Espectros obtidos da superfície amarela, assinalada à direita, em cima, da imagem da Figura 4.83, obtidos ao <i>longe</i> (esquerda) e de <i>perto</i> (direita). O espectro obtido a maior distância é mais “baixo” que o obtido a curta distância.	147
Figura 4. 85: Espectros obtidos da superfície vermelha, assinalada em cima, ao centro, da imagem da Figura 4.83, obtidos ao <i>longe</i> (esquerda) e de <i>perto</i> (direita). Tal como no exemplo anterior, o espectro obtido a maior distância é mais “baixo” que o obtido a curta distância, embora este efeito não seja uniforme ao longo do espectro.	147
Figura 4. 86: Relação linear entre reflectâncias de várias superfícies (imagens macro) e reflectâncias medidas à distância (~ 370m) da mesma superfície para vermelho, amarelo, amarelo escuro e azul da Figura 4.83. Os parâmetros que caracterizam o melhor ajuste são <i>m</i> e <i>b</i> . A sua qualidade é avaliada pelo coeficiente de correlação, <i>R</i>	148
Figura 4. 87: Substituição de cor num edifício selecionado, sem compensação de efeitos da atmosfera (canto inferior esquerdo), e com compensação, aplicando-se o método empírico linear (canto inferior direito).	150
Figura 4. 88: Imagem original e o retângulo que representa a zona escolhida pelo utilizador que será a fonte da informação de textura bem como os pontos de amostragem espectral.	151
Figura 4. 89: Espectros (e respetiva média espectral) dos pontos amostrados e representados na Figura 4.88.	152
Figura 4. 90: Resultado da substituição da textura na zona delimitada (retângulo) pela textura da região delimitada na Figura 4.88.	152
Figura 4. 91: Substituição da textura noutra região da imagem	153
Figura 4. 92: Substituição da textura noutra região da imagem	153
Figura 4. 93: Exemplo de substituição textura mantendo as informações de cor.	154
Figura 4. 94: Representação de “textura” da imagem em estudo.	155

Lista de Tabelas

Tabela 1 Cores e tipos de materiais coloridos na 1ª e na última camada dos revestimentos dos edifícios identificados no âmbito do projeto POCI/HEC/60371/2004 [114].	60
Tabela 2 Valores de L*, a* e b* experimentais e calculados para KM1 e KM2 das misturas, realizadas para o iluminante D65	136
Tabela 3 Comparação entre as curvas espectrais medidas e simuladas com KM1 e KM2	136

Lista de acrónimos e abreviaturas

CHC	Centro Histórico de Coimbra
XRD	Difração de raios-X (X-ray Diffraction)
XRF	Fluorescência de raios-X (X-ray Fluorescence)
SEM-EDS	Microscopia Electrónica de Varrimento com Espectroscopia de Energia Dispersiva (Scanning Electron Microscopy with Energy Dispersive Spectroscopy)
IHE	Imagens Hiperespectrais (Hyperspectral Images)
MATLAB	<i>MATrix LABoratory</i>
CIE	Comissão Internacional de Iluminação (Commission Internationale de l'éclairage)
L*a*b*	Luminosidade (<i>de preto a branco</i>), coordenada a* (<i>de verde a vermelho</i>), coordenada b* (<i>de azul a amarelo</i>) (Lightness (<i>from black to white</i>), coordinate a* (<i>from green to red</i>), coordinate b* (<i>from blue to yellow</i>))
RGB	Vermelho, Verde, Azul (Red, Green, Blue)
HSV	Tonalidade, Saturação, Brilho (Hue Saturation Value)

1 Introdução

1.1 Objetivos

Este trabalho tem como um dos objetivos a caracterização colorimétrica de objetos de valor histórico e a representação das suas imagens, baseada nas matrizes de reflectância, com resolução espectral muito superior, à da representação convencional, baseada em algum espaço tricromático. Esta forma de registo e representação de imagens, deverá também permitir a sua manipulação, baseada nas suas características espectrais, de forma a possibilitar a simulação de imagens de diferentes materiais com diferentes propriedades óticas, tendo como objetivo não só uma “revisão” do aspeto original, numa perspetiva histórica, representando a aparência original ou após restauros, como também o de ser uma ferramenta de suporte para o planeamento de novos restauros ou reconstruções, ou para a utilização de novos materiais com propriedades óticas conhecidas.

Sendo essencial que esta abordagem “estética” de objetos de valor patrimonial tenha em consideração as propriedades colorimétricas dos materiais utilizados, nomeadamente, revestimentos e pigmentos, é necessário considerar também as condições de observação, como a iluminação ou a distância, ou as propriedades intrínsecas do sistema visual humano.

Neste trabalho procura-se uma visão integrada destes vários aspetos de modo a se estabelecer uma metodologia, que se pretende que seja completa, no sentido de caracterizar o aspeto visual de objetos, em particular objetos de valor patrimonial, numa perspetiva de **passado**, contribuindo para um melhor conhecimento dos materiais utilizados, das suas propriedades colorimétricas e da aparência original, de **presente**, caracterizando e avaliando o aspeto e estado atual, e **futuro**, permitindo antecipar e projetar restauros, reconstruções ou modificações através de simulações.

Para este fim, é necessário desenvolver uma metodologia que sirva de suporte à análise de materiais utilizados em objetos de valor patrimonial, nomeadamente revestimentos e pigmentos. Esta análise permite caracterizar os materiais, através de técnicas de difração de raios-X, fluorescência de raios-X, espectroscopia Raman, entre outras, identificando a sua composição, estratigrafia, propriedades físicas e químicas e eventuais processos de degradação.

1.2 Objetos de estudo

Como objetos de estudo, escolheu-se um quadro pintado em tela especificamente para este trabalho, e um conjunto de casas do Centro Histórico de Coimbra (CHC), demonstrando que a metodologia é aplicável em qualquer dos casos, a objetos de pequena ou grande dimensão.

Este trabalho deverá ser um contributo para o estudo do património cultural Português e estrangeiro associado, permitindo o registo e comparação de características das obras de artistas de renome no contexto cultural bem como do estudo da edificação do **CHC**. Parte deste trabalho foi desenvolvido no contexto do projeto de investigação PTDC/AUR-URB/113635/2009 - FCOMP-01-0124-FEDER-014163 “Bases para o restauro dos Revestimentos e Acabamentos Tradicionais em Centros Históricos – O caso de estudo do Centro Histórico de Coimbra”.

1.3 Metodologia

Como primeiro passo desta metodologia, é essencial executar um estudo prévio de identificação dos materiais, usando técnicas experimentais de análise conhecidas, e proceder à sua caracterização em termos de resposta a estímulos luminosos (essencialmente na região espectral do visível).

Este estudo, que se pretende direcionado para objetos de valor patrimonial como pinturas, esculturas ou edifícios históricos, como o Centro Histórico de Coimbra, incide sobre as propriedades dos materiais utilizados tanto na sua conceção como em posteriores restauros.

Esta abordagem implica a análise da estratigrafia por observação visual, com a recolha de amostras e análise por microscópio ótico, e posterior estudo da sua composição, da existência de misturas, ou possíveis processos de degradação, recorrendo a técnicas como Difração de raios-X (XRD), Fluorescência de raios-X (XRF), Raman, Microscopia Electrónica de Varrimento com Espectroscopia de Energia Dispersiva (SEM-EDS) e Espectrocolorimetria.

Estas ferramentas de análise são importantes não só para caracterizar técnicas e materiais utilizados em cada objeto, contribuindo para o conhecimento do seu valor histórico e cultural, como também para determinar as propriedades colorimétricas dos objetos de estudo, sendo este aspeto fundamental para este trabalho. Os resultados obtidos a partir destas técnicas permitem-nos criar uma base de dados dos materiais puros utilizados nos objetos patrimoniais.

Partindo do estudo material dos objetos e verificando-se a existência de várias camadas de revestimentos e/ou pigmentação, é importante, para se documentar o seu historial, ter uma perceção da imagem de cada ‘vida’ ou época.

Para o seu estudo colorimétrico foram adquiridos espectros de reflectância de vários objetos, na forma de matrizes de reflectância, para posterior processamento, tanto para visualização, permitindo a escolha dos parâmetros de visualização como a codificação tricolor ou o iluminante, como para manipulação, nos domínios espectral e espacial, da informação contida nas matrizes de reflectância, possibilitando a aplicação de filtros, que permitem efetuar simulações de alteração da cor ou textura, fundamentada em informação obtida dos materiais originais utilizados em outras épocas, ou para simular a aplicação de restauros, reconstruções ou a utilização de outros materiais, com novas combinações colorimétricas ou de textura.

Foram desenvolvidos pacotes de ‘software’, em linguagem de programação MatLab, para manipulação de imagens hiperespectrais, para se efetivar a reconstrução cromática de uma obra de arte e sua visualização em monitores *standard* e posteriormente em monitores calibrados na sua hipotética versão original, em versões eventualmente existentes e posteriores a restauros ou reconstruções, ou para a simulação de novas composições cromáticas.

Espera-se que esta forma de representação e manipulação de imagens seja importante não só para os historiadores de arte e responsáveis pelas coleções de Museus, mas também para o estudo e planeamento de intervenções em edifícios (em particular no CHC) ou em objetos patrimoniais em geral. O equipamento necessário para esta componente de digitalização hiperespectral existe no Centro de Ótica do Departamento de Física da Universidade da Beira Interior com quem se desenvolveu uma parceria de complementaridade.

Pretendeu-se assim lançar as bases para o estabelecimento de uma nova metodologia de registo, visualização e historiografia de objetos de interesse patrimonial, fundamentada nos princípios da colorimetria espectral, tendo em conta a verdadeira composição dos materiais aplicados.

Enquanto a visualização de objetos baseada num sistema colorimétrico tricromático, comumente utilizada, contém uma informação incompleta, o conhecimento da composição dos materiais e do seu comportamento em termos de reflectância espectral, permite reproduzir fidedignamente a imagem 'real' desses objetos, uma vez que a imagem depende da luz incidente, da composição material do objeto e da resposta sensorial do observador. Assim, porque há sempre a subjetividade intrínseca a um observador humano, o estudo é fundamentado em princípios físicos da interação entre a luz e a matéria.

A informação espectral contida nas matrizes de reflectância foi adquirida recorrendo a um sistema dedicado. Estes dados contêm duas dimensões espaciais e uma espectral. Pretende-se que futuramente esta técnica possa ser aplicada a objetos tridimensionais, recorrendo à aquisição de dados com a mesma estrutura apresentada, mas em planos focais distribuídos em profundidade, o que nos permitirá construir matrizes de reflectância tridimensionais no domínio espacial para posterior aplicação das técnicas descritas de visualização e processamento.

1.4 Estrutura da tese

No **capítulo 1** expõem-se os objetivos deste trabalho e o seu enquadramento tanto na perspetiva da fundamentação científica e dos resultados pretendidos, como na justificação do seu contributo para o estudo de objetos de valor patrimonial não só do ponto de vista da identificação de materiais e técnicas utilizadas em várias épocas mas também fornecendo elementos para a investigação de processos de degradação em revestimentos e pigmentos, e o seu estudo colorimétrico, permitindo a caracterização de épocas passadas e um melhor planeamento para o futuro de restauros e simulações com novas combinações colorimétricas.

O **capítulo 2** contém o estado da arte, onde se procura sintetizar os trabalhos de investigação que têm sido realizados no âmbito da identificação de materiais em património histórico com recurso a técnicas de análise utilizadas neste trabalho e considerações sobre as técnicas de aquisição e processamento de Imagens Hiperespectrais (IHE) mais utilizadas, bem como uma análise crítica dos seus objetivos e resultados obtidos.

No **capítulo 3** são descritos os princípios fundamentais das técnicas de análise utilizadas como a espectroscopia Raman, XRD, XRF, SEM-EDS, Espectrocolorimetria e as técnicas de aquisição e processamento de IHE, utilizados neste trabalho. Neste âmbito, com base nos princípios da colorimetria, são descritos os modelos propostos e utilizados para o processamento de IHE, tendo como objetivos a visualização e a manipulação das imagens no domínio espectral e espacial. Neste capítulo são descritos o modelo de Kubelka-Munk aplicado ao cálculo da reflectância para misturas de pigmentos, e também o modelo aplicado para a compensação de efeitos da distância para as imagens hiperespectrais adquiridas a maiores distâncias do que as imagens “macro” (adquiridas em laboratório ou in-situ) como foi o caso de algumas imagens dos edifícios da alta de Coimbra. Também no âmbito do cálculo da reflectância estimada, é descrito o modelo aplicado a simulações da variação da reflectância em função do tamanho das partículas que compõem uma superfície, baseado na teoria de Mie.

No **capítulo 4** apresentam-se os resultados das análises das amostras recolhidas no edificado do CHC, onde se obtiveram informações acerca da estratigrafia e composição de pigmentos e revestimentos com recurso às técnicas de análise já referidas.

Efetua-se o estudo da variação da reflectância com o tamanho das partículas que compõem as superfícies, sendo aplicado o modelo proposto para estimar essa variação. São apresentados os resultados de simulações, sobre um conjunto colorimetricamente representativo, de amostras comerciais de pigmentos e comparações com os resultados experimentais.

Apresentam-se os resultados da obtenção de IHE, partindo da aquisição de dados e construção das respectivas matrizes de reflectância, em superfícies de dois objetos de estudo: a tela pintada especificamente para este trabalho, com uma paleta representativa de pigmentos comerciais, tendo os dados sido adquiridos em laboratório na Universidade da Beira Interior, e em vários edifícios do CHC onde foi realizada uma campanha de aquisição de dados espectrais com o objetivo de aplicar os procedimentos propostos neste trabalho para visualização e manipulação de IHE.

Tendo como base a informação espectral obtida das superfícies em estudo, são detalhadas e realizadas as etapas necessárias para a apresentação visual das imagens, e para simulações de mudanças de cor ou de textura com parâmetros definidos pelo utilizador, nomeadamente as características colorimétricas que definem a zona a ser alterada, as matrizes de conversão, o iluminante e a forma como são determinadas as matrizes de reflectância que servem de base à *nova* aparência. No caso das IHE do CHC também se apresentam os resultados visuais da compensação por efeitos de distância quando esta é necessária.

São realizadas simulações de misturas de pigmentos fundamentadas pela teoria de Kubelka-Munk (K-M). Para este objetivo foi realizado em laboratório um conjunto representativo de misturas de pigmentos para a determinação experimental dos parâmetros necessários associados a cada pigmento, nomeadamente os coeficientes de absorção e dispersão. Os resultados obtidos nestas simulações são quantitativamente e visualmente comparados com os resultados das medições de reflectância das misturas reais.

Por último, no **capítulo 5** são discutidas as conclusões deste trabalho e o seu contributo para o estudo do património cultural, bem como a possibilidade de melhorar e alargar estas técnicas a outros objetos de estudo incluindo informação colorimétrica tridimensional.

2 Estado da arte

2.1 Aplicações de técnicas experimentais na identificação de materiais

Com o objetivo de efetuar a identificação de pigmentos, suas combinações ou produtos de degradação em obras de arte, e caracterizar diferenças nas paletas utilizadas por diferentes artistas de diferentes épocas, têm sido utilizadas várias técnicas de análise, como a espectroscopia Raman [1-6], ou as técnicas de Difração de raios-X (XRD) e Fluorescência de raios-X (XRF) [7-9]. Existem também estudos que recorrem à combinação de várias técnicas, que podem incluir XRD, XRF, Raman, FTIR (Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier), SEM (microscopia eletrônica de varrimento), PIXE (Emissão de raios-X por indução de partículas) ou análise por microscópio ótico [10-23].

Embora inicialmente desenvolvido para aplicações de monitorização remota de meios marítimos e vegetais, o LIDAR (*Light Detection And Ranging*) com fluorescência, tem sido aplicado na análise do património cultural desde meados da década de 1990. Uma das suas aplicações possíveis é no diagnóstico remoto e não invasivo de património cultural de edifícios de pedra em meio ambiente exterior. Tem sido utilizado, por exemplo, para a documentação de intervenções de conservação passadas no Coliseu de Roma. Várias partes do monumento foram analisadas tendo sido possível discriminar entre materiais de alvenaria, revestimentos protetores e estruturas de reforço, mas também blocos novos ou retrabalhados inseridos durante as várias intervenções passadas de conservação [24,25].

A radiação Terahertz (THz) cobre a parte do espectro eletromagnético entre o microondas e faixas infravermelhas distantes (0.1 a 10 THz). Esta radiação pode penetrar em vários materiais como plástico, papel, papelão, tela, têxteis, etc., e permite gerar imagens com resoluções espaciais na ordem de 1 mm ou menor. As imagens obtidas recorrendo a esta técnica revelam características e detalhes que não podem ser vistas apenas com inspeção visual e complementam informações obtidas com imagens de raios-X (que fornecem informação, por exemplo, acerca da autenticidade de uma obra de arte), tendo sido utilizada para analisar a estrutura de obras de arte (pinturas em tela) de Francisco de Goya y Lucientes [26].

A análise de componentes principais (PCA) foi aplicada tendo em vista a classificação quanto à composição de pigmentos de superfícies de painéis ou pinturas de património histórico. Conhecidos esses pigmentos, medida a sua reflectância espectral e criada uma base de dados, pode determinar-

se essa composição. Em [27], conhecidos 4 pigmentos (cinábrio, malaquite, ocre amarelo e óxido de crómio), foi criado um painel homogeneamente pintado em zonas com estes pigmentos puros bem como misturas com preto de carbono (a 5% e 10%), foram feitas imagens na região visível (Vis) e Infravermelho (IV) (420 - 1550 nm), tendo assim sido possível estimar a composição de pigmentos.

As técnicas de análise remota de imagens espectroscópicas têm sido adaptadas para análise de obras de arte. Adquirindo imagens de refletância no infravermelho próximo (650–1040 nm com resolução espectral de 10 nm) de um desenho do século XV (*A Santíssima Trindade*, da coleção do *Winnipeg Art Gallery*), foi possível analisar os materiais utilizados, nomeadamente quanto à sua composição de pigmentos, através da análise de componentes principais (PCA), e revelar desenhos em camadas inferiores [28].

O rápido desenvolvimento de câmaras digitais de alto desempenho abriu perspectivas para novas técnicas de aquisição de imagem, tais como transiluminação e transirradiação, que são baseados na aquisição de imagens na banda visível e infravermelho próximo, respetivamente, transmitidos através do objeto. Até recentemente, essas técnicas eram consideradas inadequadas para aplicações em obras de arte, devido aos riscos de sobreaquecimento e excessiva exposição à luz do objeto em análise. Estas técnicas podem revelar detalhes ocultos, tais como desenhos em camadas inferiores, estudo do estilo pictórico ou das técnicas de execução, bem como para avaliar o estado de conservação do suporte e podem ser facilmente implementadas por meio de câmaras digitais fotográficas profissionais e portanto oferecem uma alternativa, ou são complementares a metodologias mais dispendiosas, como a radiografia por raios-X. Em [29] foram estudadas três pinturas a óleo sobre tela que pertencem à coleção permanente da Galeria de Arte Moderna no Palácio Pitti em Florença.

Entre as várias técnicas analíticas usadas para a caracterização de obras de arte, nomeadamente quanto à sua composição, e mais especificamente para a determinação da concentração de pigmentos, estão a SEM-EDS e micro-Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (m-FTIR). Em [30] foram estudados os limites para esta análise, tendo-se concluído que as concentrações mínimas a que a presença do pigmento menor é detetada, em pelo menos metade das determinações realizadas, estão entre 0.9% e 1.5% para azul de ftalocianina, entre 0.8% e 1.3% para azul da Prússia e entre 0.3% e 1% para o azul ultramarino com SEM-EDS; com espectroscopia m-FTIR, as concentrações mínimas situam-se entre 0.9% e 1.5% para azul de ftalocianina, > 2.4% para o azul da Prússia e > 19% para o azul ultramarino.

Para a análise de obras de arte, nomeadamente quadros (pinturas) recorre-se frequentemente a radiografia de raios-X e reflectografia de infravermelhos para analisar não só a superfície visível como as possíveis camadas em profundidade, podendo-se considerar XRF, XRD, Raman, ou FTIR

como complementares, dado que para além da visualização de várias camadas de pigmentos ou desenhos escondidos em camadas inferiores, se pode analisar a composição dos materiais utilizados, nomeadamente pigmentos e vernizes, bem como produtos de degradação [31].

A degradação de pigmentos usados em obras de arte tem sido uma área de estudo com recurso a algumas das técnicas analíticas já mencionadas.

O *auripigmento* (amarelo, As_2S_3), o *realgar* (vermelho-alaranjado, As_4S_4), usado por artistas de diferentes culturas desde a antiguidade, e o verde-esmeralda ($\text{Cu}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot 3\text{Cu}(\text{AsO}_2)_2$), um popular pigmento verde brilhante sintetizado pela primeira vez em 1814, são pigmentos que contêm arsénio. A foto-degradação do realgar e do auripigmento e a degradação química do verde-esmeralda têm em comum os óxidos de arsénio como produto de degradação. Esta transformação resulta na alteração do aspeto da superfície da obra de arte, podendo ficar mais transparente, quebradiça ou esbranquiçada. A degradação destes pigmentos cujos compostos contêm arsénio afeta decisivamente a aparência e a estabilidade de pinturas e objetos, as mudanças químicas são irreversíveis, e as mudanças físicas associadas ao resto do objeto agrava os problemas de conservação.

Em [32] verifica-se que nas amostras de tinta estudadas, o arsénio contamina toda a profundidade das várias camadas da obra, do substrato de madeira ao topo, normalmente contendo verniz. Análises por dispersão de raios-X indicaram, em várias pinturas, os danos e a extensão dos produtos de degradação.

Sendo a espectroscopia Raman cada vez mais utilizada na análise não-destrutiva de materiais orgânicos e inorgânicos em obras de arte e objetos arqueológicos, estas análises são normalmente limitadas ao estudo de micro-amostras extraídas do objeto. Tendo esta técnica como base, têm surgido sistemas de análise in-situ como em [33], onde foi desenvolvido um protótipo de espectrómetro de varrimento Raman, com um sistema ótico dedicado, capaz de mapear uma superfície de 6 cm de diâmetro a uma distância de trabalho de 20 cm.

A combinação de técnicas espectroscópicas que sejam complementares, como Laser Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS) e Raman, podem ser utilizadas para a obtenção de resultados mais completos permitindo a identificação de materiais, originais ou por contaminação, em obras de arte. Em [34] não foi necessária amostragem e preparação de amostras antes das medições, não tendo sido observados danos visuais ou estruturais em resultado da análise. Deste modo foi efetuado o perfil da composição elementar das várias camadas. Um dos objetos analisados foi uma amostra de um minarete de uma mesquita no Iêmen (construído entre os séc. IX e X), em particular, um pedaço de "terracota invetriata" (argila cozida vidrada) tirada de um dos pequenos pratos decorativos localizados nas bordas dos minaretes. Esta complementaridade de técnicas pode ser observada nos resultados; o espectro Raman, mostra a presença de quartzo, devido ao uso de SiO_2 para a

preparação da camada vidrada; o espectro LIBS, confirma uma grande quantidade de silício (Si) para além de chumbo, usado com grande probabilidade com o objetivo de baixar a temperatura de fusão da sílica, bem como Al, Mg, Na e Ca.

Outro exemplo desta complementaridade de técnicas pode observar-se em [35] onde as técnicas de SERS (Surface Enhanced Raman Scattering) e FTIR foram utilizados para a caracterização vibracional do pigmento *melanina sépia* extraído do choco ou *sépia officinalis*, um material usado em obras de arte pelo menos desde o final do séc. XVIII. A natureza polimérica heterogénea do pigmento, juntamente com o seu fundo fluorescente dificultam a sua identificação pela espectroscopia Raman convencional. A informação obtida tem o grau necessário de detalhe para ser usada como *impressão digital* para identificar o composto, tendo sido possível também uma comparação positiva com outros compostos da mesma família.

Os pigmentos orgânicos sintéticos são utilizados em várias áreas, não só na coloração de tintas industriais, têxteis, plásticos, e tintas de impressão, mas também estão entre os materiais utilizados por artistas contemporâneos, especialmente para aproximar matizes normalmente alcançados com pigmentos minerais, atualmente considerados tóxicos. A identificação destes pigmentos pode ajudar na tomada de decisões sobre tratamentos de conservação e exibição de obras de arte, bem como fornecer informações sobre datas de execução. Reconhecendo que os pigmentos orgânicos sintéticos são difíceis ou impossíveis de identificar pelas técnicas comumente usadas para identificar pigmentos minerais (microscopia ótica, XRF, XRD, etc). Em [36], foi elaborada uma base de dados de espectros Raman de cerca de 160 pigmentos, tendo sido utilizada para examinar e identificar a sua composição, por comparação, de amostras de obras de arte, pinturas e esculturas de artistas como José de Rivera, Barnett Newman e Mark Rothko. A espectroscopia Raman tem sido utilizada em diversos trabalhos para a identificação de pigmentos orgânicos, [37,38].

Das técnicas mencionadas acima, foram utilizadas neste trabalho, microscopia ótica, XRF, XRD, espectroscopia μ Raman e SEM para análise de revestimentos e pigmentos, (descritas em 3.1 e aplicação e resultados em 4.2). [39-43].

2.2 Técnica de imagiologia hiperespectral e suas aplicações mais comuns

Neste trabalho, emprega-se o termo Imagens Hiperespectrais (IHE) ao conjunto de imagens que são representadas pela matriz de reflectâncias dependentes das coordenadas, no espaço tridimensional (x, y, λ) . Embora não haja uma distinção formal entre *imagens multiespectrais* e *hiperespectrais* em termos de número de bandas discretas que são adquiridas por pixel, podem associar-se as imagens multiespectrais a um número mais reduzido de bandas, usualmente entre 3 e 20 e as imagens hiperespectrais a um número maior. No entanto estas duas abordagens distinguem-se principalmente pelo facto de as imagens multiespectrais gerarem um conjunto de valores discretos, dentro de um intervalo definido, enquanto as imagens hiperespectrais produzem um espectro que, embora não sendo contínuo, pretende representar essa continuidade, ou por se tratar de um número elevado de bandas ou devido ao intervalo espectral adquirido ser menor. Neste sentido ambas podem possuir o mesmo número de bandas.

Estas designações, hiperespectral versus multiespectral, podem variar um pouco entre diferentes abordagens, como em [45], onde são também exploradas várias das técnicas já referidas, no entanto o termo aqui utilizado “hyperspectral imaging methods”, não se refere às IHE com a estrutura utilizada neste trabalho, mas no sentido em que são utilizadas várias técnicas de aquisição e análise de dados em diferentes bandas espectrais da superfície de pinturas.

As imagens hiperespectrais são largamente usadas em deteção remota, tanto para deteção de materiais, ou elementos numa paisagem, como vegetação, terra, água, etc. e também para delimitar zonas afetadas por exemplo, por doenças em culturas agrícolas, ou até para operações de salvamento. Neste último caso a deteção de um colete salva-vidas ou uma embarcação de salvamento, por exemplo, pode ser detetada pela sua cor e principalmente pelo seu contraste com a cor da água. A diminuição da resolução espacial relativamente à recolha de informação tricromática de imagens, é compensada com a maior quantidade de informação espectral disponível para análise [47,49].

Entre as principais aplicações das imagens multiespectrais e hiperespectrais estão estudos relacionados com a identificação de pigmentos e revestimentos do património cultural [46], aplicações agrícolas para a identificação de diferentes espécies, solos ou alterações [47,48], de proteção ambiental [49,50], mapeamento mineral [48,51,52], monitorização da superfície da Terra [51,52] e aplicações biomédicas [53-55], estudos por vezes combinados com a utilização de um microscópio ótico. Os estudos relacionados com o Património Cultural, incidem principalmente sobre a caracterização de objetos arqueológicos [48,56] e obras de arte, e o seu registo [57,58], a caracterização dos materiais utilizados [56,58-65], monitorização de processos de degradação dos

materiais originais (pigmentos, pastas e vernizes, por exemplo) [63,64,66-71] ou materiais aplicados em processos de conservação e restauro [57,66,70-72].

A análise semiautomática de conjuntos de dados hiperespectrais da superfície de Marte e da Lua, foi utilizada tendo como objetivo o seu mapeamento mineralógico, estabelecendo uma metodologia para a identificação dos materiais constituintes de superfícies planetárias [73].

A análise de um espectro mais alargado que inclui UV (Ultravioleta), Vis e IV, de 360 a 1700 nm também pode ser orientada no sentido da identificação de pigmentos em obras de arte através de algoritmos que tratam separadamente cada cor [74].

A utilização de IHE e/ou a sua combinação com outras das técnicas referidas tem sido cada vez mais utilizada para o estudo de obras de arte, nomeadamente na comparação entre técnicas para análise das características de várias camadas de pigmentos em pinturas, permitindo a investigação histórica do seu passado e fornecendo elementos para a sua conservação futura. O número de técnicas disponíveis foi alargado nas últimas décadas nomeadamente técnicas não destrutivas que permitem, por exemplo, a investigação *in-situ* de pinturas de cavalete, ou seja, pinturas num suporte portátil [75].

Em [76] o processamento dos espectros de imagens hiperespectrais permitiu identificar zonas restauradas em pinturas de Goya e orientar a análise de pigmentos em áreas significativas da pintura original, sendo esta análise complementada com informação obtida por espectroscopia Raman e fluorescência de raios-X, devido à sua diversidade, natureza, a presença de misturas complexas, vernizes e aglutinantes orgânicos.

Noutro estudo [77], foi utilizada uma técnica de inspeção de controlo de qualidade em processos de reciclagem industrial, com base em IHE, em intervalos de comprimento de onda de 400 a 1700 nm, permitindo identificar para separação, partículas de plástico e contaminantes em tratamento de resíduos.

Em [78] foi realizado o desenvolvimento de um sistema para aquisição de imagens simultaneamente de alta resolução espectral e mapeamento topográfico 3D aplicado a pinturas de parede e outras superfícies de grande dimensão em locais com valor histórico, adquiridas a partir de distâncias da ordem das dezenas de metros, possibilitando a obtenção de imagens de alta resolução a partir de uma posição fixa no solo para zonas de difícil acesso.

A combinação de várias das técnicas já referidas também foi utilizada para o estudo de manuscritos medievais compostos por várias camadas de diferentes materiais [79].

Em [80] usaram-se imagens multiespectrais para documentar a deterioração de manuscritos em pergaminho tendo sido aplicados uma série de tratamentos com agentes físicos e químicos para

simular os efeitos de degradação e envelhecimento em várias amostras. Para cada amostra foram adquiridas imagens multiespectrais antes e depois do tratamento com o objetivo de registrar e analisar os seus efeitos tanto na escrita como no elemento de suporte, o pergaminho. Esta análise foi feita por comparação visual (qualitativa) das imagens em várias bandas, antes e depois.

As IHE também foram utilizadas [81], com o objetivo de avaliar a qualidade da limpeza a laser (pulsado a 355 nm) da crosta negra sulfatada e da camada biogénica desenvolvida em superfícies de peças de granito de grão fino usadas em património histórico em vários locais de Espanha. Para validar a utilização das IHE na avaliação do processo de limpeza das amostras de granito, os seus resultados foram comparados com resultados de técnicas de análise como microscopia ótica, SEM, XRD e FTIR, tendo sido concluído que a técnica é fiável e também mais económica.

Recorrendo a um conjunto de imagens multiespectrais de documentos históricos com um espectro alargado que inclui a banda visível e IV, em [82], a informação sobre a degradação observada na banda IV, nomeadamente as diferenças espaciais de reflectância em relação aos canais RGB, é utilizada para aplicar filtros digitais na banda visível tendo como objetivo o restauro digital das imagens em formato RGB.

A maior resolução espectral das IHE, comparativamente ao uso de um código tricolor é fundamental para algumas aplicações como análise de imagiologia médica, representação colorimétrica de obras de arte, ou para a melhoria da performance de alguns algoritmos de visão computacional, como segmentação, rastreamento e reconhecimento. Partindo da constatação de que a resolução espacial de IHE adquiridas é inferior à resolução obtida por câmaras RGB, em [83] é proposta uma técnica que utiliza a elevada informação espacial tricolor como matriz para aumentar a resolução espacial hiperespectral através de algoritmos de decomposição espectral para posterior reconstrução de IHE, estimadas, de alta resolução espacial.

Em [84] foi apresentado um novo sistema de imagem espectral portátil capaz de adquirir imagens de alta resolução espacial (2 MP) entre 380 nm e 950 nm, baseado numa câmara digital CCD a cores e 15 filtros de interferência cobrindo toda a gama de sensibilidade do detetor.

Em [85] foi desenvolvido um sistema para aquisição de IHE de documentos históricos que regista imagens de reflectância espectral em 70 bandas de comprimento de onda (com largura de banda de 10 nm) entre 365 nm e 1100 nm, com uma resolução de 4 MP. Tal como acontece no trabalho aqui apresentado, este sistema é calibrado usando como referência um alvo de reflectância padrão Spectralon. Neste caso, a recolha e tratamento de dados, tiveram como objetivo o mapeamento de diferentes áreas no documento contendo diferentes tipos de tinta, ou onde a tinta apresenta vários graus de degradação. Deste modo, pode ser feita a identificação de diferentes materiais de escrita, geralmente presentes em documentos históricos como tintas, corantes e pigmentos, bem como analisar danos causados por fatores externos, biológicos ou físicos.

A técnica de aquisição de imagens 3D, com resolução espectral, pode ser utilizada para registrar e monitorizar alterações colorimétricas em superfícies de objetos de património cultural [86], facilitando deste modo o estudo dos mecanismos de deterioração ou a eficácia dos tratamentos de conservação ao longo do tempo.

Como tem sido mencionado, as IHE podem ser uma ferramenta importante para a avaliação e documentação do estado de preservação de um objeto. Ao longo do tempo, documentos que foram intensamente utilizados, mostram evidências de deterioração, que podem incluir manchas. O recurso às IHE foi utilizado para melhorar a avaliação das propriedades visuais das manchas [87]. As imagens foram processadas para avaliar quantitativamente a extensão da coloração em dois documentos diferentes. Deste modo foi possível a descrição quantitativa do tamanho das manchas em termos do número de *pixels*, bem como da sua aparência em termos de densidade ótica média. Foi também possível melhorar a visualização de elementos deteriorados nos documentos através de filtros espectrais.

Entre as possíveis aplicações das técnicas de IHE, nomeadamente quanto à identificação de materiais, está a sua utilização para classificar diferentes tipos de grãos de trigo, *vítreo*, *amarelo* e contaminados por fungos, como alternativa às técnicas convencionais adotadas pela indústria para triagem de grãos de trigo, geralmente sujeitas a grandes erros de classificação. Em [88] foram adquiridos em laboratório espectros de reflectância no infravermelho (NIR, de 1000 a 1700 nm) de grãos de trigo selecionados dos três tipos. Os hipercubos foram analisados aplicando-se diferentes técnicas, como análise de componentes principais (*Principal Component Analysis* - PCA), tendo sido obtidos bons resultados de classificação não apenas considerando toda a faixa de comprimento de onda investigada, mas também selecionando apenas três intervalos de comprimentos de onda mais estreitos (1209 a 1230 nm, 1489 a 1510 nm e 1601 a 1622 nm). Estes procedimentos foram indicados para serem utilizados a nível industrial.

Tendo como objetivo a análise de documentos escritos e a identificação, por exemplo, do seu possível autor ou da sua autenticidade, identificando das tintas usadas, diferentes tintas no mesmo documento, ou para a comparação entre documentos com aplicação em análise forense, em [89] foi desenvolvida uma base de dados de espectros (IHE) de tintas (com cores pretas e azuis) usadas em documentos escritos à mão, tornando possível a distinção, por comparação, entre tintas diferentes da mesma cor, muitas vezes impossível apenas com observação visual ou com imagens RGB.

As matrizes de reflectância adquiridas no âmbito deste trabalho segundo os procedimentos descritos mais adiante (3.2.3), para um conjunto de imagens de objetos selecionados, foram possíveis na sequência do desenvolvimento de um sistema completo (*hardware* e *software*) nos laboratórios do Centro de Ótica da UBI [90].

Este conjunto de dados foi um componente fundamental para o desenvolvimento e implementação das metodologias propostas neste trabalho para a simulação e manipulação de IHE [44,91-94].

3 Metodologia e Técnicas

3.1 Técnicas para identificação e análise de materiais

3.1.1 Microscopia ótica

Com esta técnica, foi possível não só a observação e manipulação de pequenas amostras de revestimentos utilizadas neste trabalho, como a sua análise, nomeadamente a determinação da sua composição (no sentido de haver um só tipo de composto, ou uma mistura) e estratigrafia, por exemplo para a preparação e manipulação das amostras dos pigmentos ou misturas, em pó, para análise em XRD, e também o registo de imagens.

O microscópio utilizado neste trabalho, é um Nikon OPTIPHOT (*metallographic polarizing microscope*), tendo sido utilizadas ampliações de 50x a 100x, e aquisição de imagens por reflexão.



Figura 3. 1: Microscópio ótico Nikon OPTIPHOT

3.1.2 Difração de raios-X

A técnica de difração de raios-X (X-ray diffraction - XRD), baseia-se na interferência entre raios-X monocromáticos reflectidos nas várias camadas atômicas de uma amostra cristalina. Estes raios-X são gerados por uma ampola de raios-X, filtrados para produzir radiação monocromática, colimados e dirigidos para a amostra. A interação dos raios incidentes com a amostra produz um padrão de interferência construtiva segundo as condições da lei de Bragg (difractograma):

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad (3.1)$$

em que d é a distância entre camadas atômicas, λ o comprimento de onda da radiação incidente, θ o ângulo entre a direção de incidência e a direção de reflexão construtiva (n é um número inteiro e refere-se à ordem de difração). Como cada material cristalino tem uma estrutura atômica característica, o respectivo difractograma de raios-X apresenta um padrão característico único.

A difração de raios-X pelo método de pó é provavelmente a técnica de difração de raios-X mais amplamente usada para a caracterização de materiais cristalinos. Como o nome sugere, a amostra é reduzida geralmente a pó, constituído por grãos finos do material cristalino a ser estudado. Nestas condições experimentais, os domínios cristalinos estão orientados aleatoriamente na amostra, de modo a que a posição dos picos de difração são correspondentes a todas as possíveis orientações dos micro-cristais.

As posições e as intensidades dos picos são utilizadas para a identificação da estrutura subjacente do material. Por exemplo, as linhas de difração de grafite são diferentes do diamante, embora ambos sejam compostos por átomos de carbono.

A comparação dos difractogramas obtidos a partir de uma amostra com os de uma base de dados, permite identificar com alguma segurança a composição de um material cristalino.

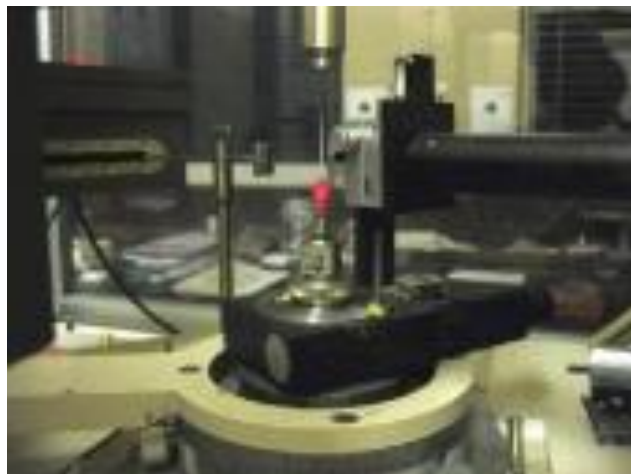


Figura 3. 2: XRD INEL120

As principais características do analisador de XRD usado neste trabalho a partir das suas especificações são:

- Difractómetro INEL PSD 120
- Gerador de raios-X ENRAF Nonius FR590 de 3 kW
- Detector de gás CPS 120, de aquisição simultânea em 120°.
- Gás: Etano (15%), Balanceado com Ar
- Fonte de Rx: Cu, $K_{\alpha 1}=1.54056\text{Å}$
- Difractómetro de pó em capilar rotativo
- Geometria Bragg-Brentano
- Numa amostra composta por vários ou mais componentes, se um deles tiver uma concentração abaixo de 5% é mais difícil detetar. No caso da análise de pigmentos, podemos ter a cor dominante correspondente a um composto que está abaixo de 5% e não se conseguir distinguir claramente.

3.1.3 Espectroscopia de fluorescência de raios-X

A técnica de fluorescência de raios-X (X-ray fluorescence - XRF), baseia-se na ionização de um átomo de um elemento pela absorção de um fóton de raios-X, que ejeta um elétron de uma camada interior, deixando uma lacuna, e posterior transição de um elétron de uma camada superior, de modo a preencher a lacuna deixada pelo primeiro elétron. Esta transição causa a emissão de um fóton de raios-X com energia igual à diferença de energia entre os dois níveis envolvidos.

Uma fonte usual de raios-X é um tubo de Coolidge, onde os elétrons são gerados a partir de um filamento de tungsténio (W), o cátodo, e acelerados no sentido do ânodo que é normalmente constituído por um metal como: W, Mo, Cr, Cu, Ag, Ni, Co, ou Fe, dependendo da gama de comprimentos de onda necessária.

O analisador de XRF usado neste trabalho é da marca Hitachi, modelo EA6000VX, disponível no TAIL-UC (Trace Analysis and Imaging Laboratory), sediado no Departamento de Física da Universidade de Coimbra.



Figura 3. 3: XRF, Hitachi EA6000VX.

As suas principais características, modos de operação e limitações são:

- Detetor do tipo semiconductor (Si), multi-cátodo, com resolução (Mn-K_{α}) de <155 eV (a 15 kcps) e <185 eV (a 150 kcps).
- Gerador de raios-X: ampola com um ânodo de W e 4 modos de tensão de operação: 15 kV, 30 kV, 40 kV e 50 kV, e corrente de 20 a 1000 μA .

- Consegue-se detetar os elementos entre o Na e o U, sendo necessário introduzir He para retirar o ar, de modo a atenuar o efeito do Ar (do ar) que aparece habitualmente a baixas energias do feixe incidente.
- Para baixas energias aparecem também os picos de W e Ta que têm a ver com o alvo da ampola de Rx.
- Pode-se introduzir filtros para “limpar” zonas dos espectros diferentes das que estamos a analisar. Ex: para salientar as zonas do Cr, Pb, e outro filtro “universal” para reflexões etc.
- Áreas de ampliação: 0.2; 0.5; 1.2; 3 mm² (colimados)
- Gama de energias dos espectros: 0 – 40 keV
- Este aparelho permite fazer mapeamento, mas neste caso não é possível manter a estabilidade do fluxo de He em zonas com áreas alargadas, o que impede a análise de elementos abaixo do Mn. Contudo há uma alternativa para estes casos que é programar a máquina para fazer um varrimento ponto-a-ponto (até 500 pontos), permitindo assim uma análise espacial de menor resolução.

3.1.4 Espectroscopia Raman

A difusão inelástica Raman consiste na interação de um feixe de fótons monocromáticos com as moléculas de uma amostra, de modo a que exista ganho ou perda de energia, havendo um desvio no comprimento de onda dos fótons. A variação na energia dos fótons dá-nos informações sobre os modos de vibração das moléculas da amostra.

Quando a radiação eletromagnética interage com uma amostra, pode ser absorvida se a sua energia corresponder à energia que separa dois estados dos átomos ou moléculas da amostra, caso contrário ocorrerá transmissão ou difusão da radiação na amostra. Na difusão, grande parte será de radiação em que o comprimento de onda λ da radiação incidente permanece inalterado: difusão elástica de Rayleigh.

Previsto por Smekel em 1923, foi demonstrado experimentalmente em 1928 por Raman e Krishnan que quando ocorre difusão numa amostra de um sólido, líquido ou gás, para uma pequena porção dessa radiação ($1/10^{11}$ fótons), o comprimento de onda aumenta ou diminui. Este efeito designa-se respectivamente por efeito de Stokes e anti-Stokes.

Para se observar o efeito Raman, a radiação incidente deve ser monocromática, de banda estreita e de alta intensidade, principalmente quando a amostra se encontra no estado gasoso. Em geral o detetor encontra-se numa posição perpendicular à radiação incidente de modo a evitar que esta passe diretamente para o detetor. Outra geometria possível é em modo de reflexão.

Por vezes o efeito de fluorescência verificado em algumas moléculas que absorvem a radiação incidente e emitem por fluorescência na banda visível, podem mascarar o efeito Raman, de menor intensidade, o que exclui bastantes tipos de moléculas de serem analisadas por espectroscopia Raman. Este efeito pode ser compensado utilizando alternativamente luz com um comprimento de onda diferente.

O espectrómetro de Raman Jobin-Yvon T64000, utilizado neste trabalho, encontra-se no Laboratório de Espectroscopia Vibracional da Unidade de I&D de Química-Física Molecular do Departamento de Química da Universidade de Coimbra.

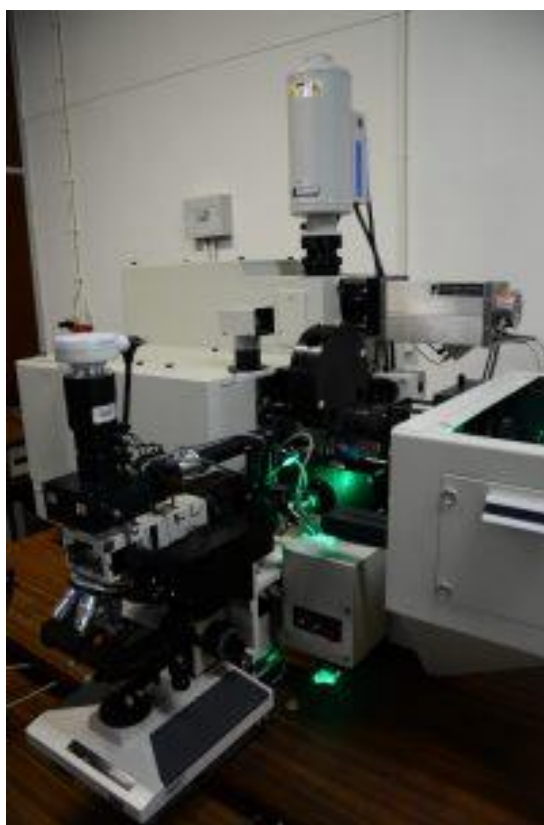


Figura 3. 4: Espectrómetro de Raman Jobin-Yvon T64000

Características:

- Distância focal: 0.640 m; abertura: $f/7.5$;
- Triplo monocromador com redes de 1800 linhas/mm;
- Configuração óptica: subtractiva ou aditiva (opcional);
- Detecção: multicanal (CCD de 1" com 1024×256 pixels, arrefecido por N₂ líquido);
- Microscópio Olympus BH-2.
- Laser 514 nm (Ar+).

3.1.5 Espectrocolorimetria

Para a aquisição de espectros de reflectância das amostras, foi utilizado um Espectrofotómetro CM-700d da Konica Minolta com programa Spectramagic NX Pro USB – Konica Minolta. Este aparelho é portátil e contém uma esfera integradora de diâmetro 40 mm, um conjunto de fotodíodos de silício como detetor e uma rede de difração que cobre a gama de comprimentos de onda desde 400 nm a 720 nm, em passos de 10 nm. Contém uma lâmpada de xénon pulsada com filtro que elimina a radiação UV. Pode analisar áreas de 8 mm ou 3 mm de diâmetro. As medidas de cor podem ser executadas nos espaços de cor $L^*a^*b^*$, L^*C^*h , Hunter Lab, Yxy, XYZ e Munsell.

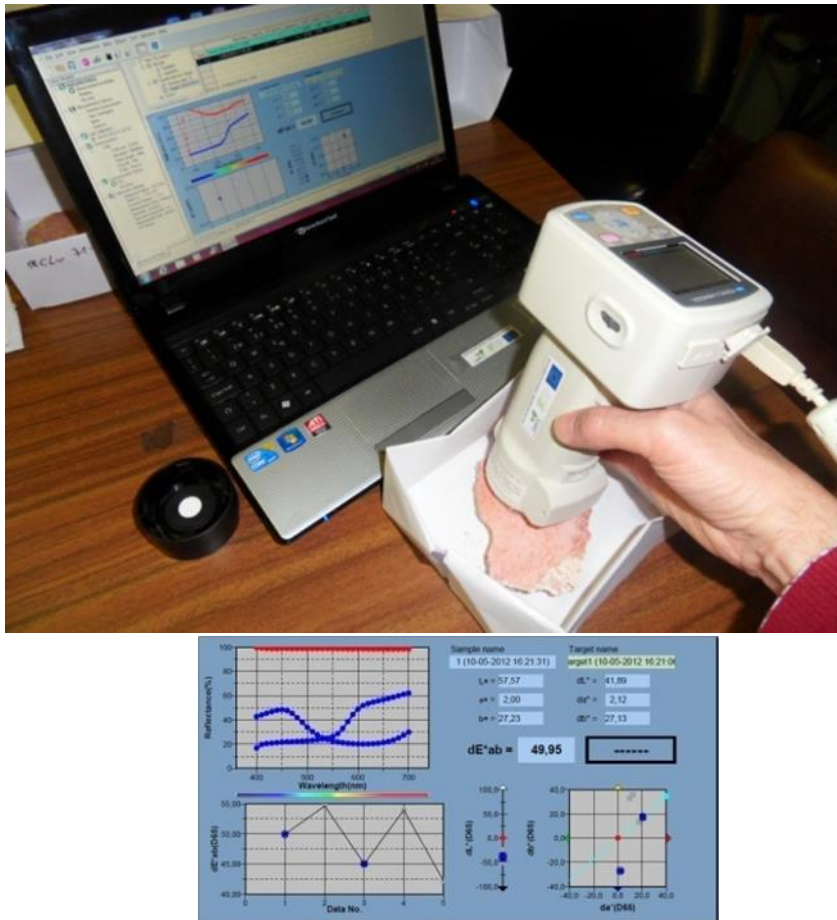


Figura 3. 5: Espectrofotómetro CM-700d da Konica Minolta (em cima) e imagem da interface com o utilizador (em baixo).

3.2 Técnica de aquisição e processamento de imagens hiperespectrais (IHE)

3.2.1 Luz e Imagem

3.2.1.1 Radiação eletromagnética e visão

A radiação eletromagnética é o principal suporte que nos permite interagir com o universo que nos rodeia, sendo através da sua deteção e análise que conhecemos grande parte das propriedades físicas do meio que nos rodeia. As suas características espectrais dão-nos informações sobre a natureza da fonte geradora de radiação, e quando a radiação interage com a matéria, seja por absorção, dispersão, difusão, transmissão ou reflexão, também nos dá informação sobre as características dessa matéria.

Na ótica, em geral quando nos referimos a luz e às suas propriedades, consideramos todo o espectro eletromagnético, no entanto considerando mais especificamente aplicações de estudo e tratamento de imagem, a luz pode ser definida como a energia eletromagnética radiante, que é detetada, quer pelo sistema visual humano, quer pelos dispositivos de captura de imagem.

O espectro eletromagnético visível aos nossos olhos, tem um intervalo desde cerca de 360 nm até cerca de 830 nm no ar (de acordo com as especificações da CIE). As fronteiras deste intervalo também dependem da intensidade da radiação que estimula o sistema visual. Em comprimentos de onda abaixo de 400 nm ou acima de 700 nm, para se tornar facilmente visível a potência da radiação terá de ser bastante elevada.

Nas fronteiras deste intervalo e nos comprimentos de onda mais curtos (UV), o meio ótico que antecede a retina bloqueia a radiação ultravioleta, e nos comprimentos de onda mais longos (IV) a energia dos fotões é demasiado baixa para serem absorvidos pelos fotorreceptores da retina.

Na retina existem 2 tipos de células foto-recetoras: cones e bastonetes. Os bastonetes são apenas sensíveis a baixos níveis de iluminação e permitem a visão “noturna”, com perceção de imagens em tons de cinzento. Os cones são sensíveis a altos níveis de iluminação e são responsáveis pela sensação de cor [95,96].

3.2.1.2 Reflectância

Quando um feixe de luz incide sobre a superfície de um objeto, pode ser parcialmente absorvida, refletida ou transmitida. A reflectância é a razão entre o fluxo radiante da radiação refletida por essa superfície e o da radiação incidente. Em geral o valor da reflectância depende da geometria do objeto, tanto no aspecto *macro* como no *micro*, e da posição da fonte de radiação, da polarização, bem como das composições espectrais da radiação incidente e da radiação refletida assim como da composição da camada exterior do objeto.

3.2.1.3 Funções de correspondência de cor e valores tri-estímulos

O olho humano tem três tipos de células sensíveis à cor da radiação visível (cones), com picos de sensibilidade espectrais em comprimentos de onda longo (L, 560-580 nm), médio (M, 530-540 nm) e curto (S, 420-440 nm), LMS.

Estas células são a base da percepção de cor em condições de médio e de alto brilho.

Assim, três parâmetros, correspondentes aos níveis de estímulo dos três tipos de cones, podem em princípio gerar qualquer sensação de cor.

A distribuição do espectro de potência de luz, pelas sensibilidades espectrais individuais dos três tipos de cones dá três valores de estímulo. Estes três valores constituem uma especificação *tristimulus* que correspondem a uma cor específica do espectro de luz. Os três valores chamados LMS representam os parâmetros que foram criados para ajudar a quantificar a percepção humana de cor [96].

Um espaço colorimétrico mapeia uma gama de cores produzidas fisicamente a partir de misturas de luz, pigmentos, etc, para uma descrição objetiva das sensações de cor registradas no olho, normalmente em termos de valores *tristimulus*, mas não no espaço LMS definido pelas sensibilidades espectrais dos cones.

Os valores *tristimulus* associados a um espaço de cor podem ser conceptualizados como as quantidades das três cores primárias num modelo de cor tricromático aditivo. Em alguns espaços cromáticos, incluindo LMS e XYZ (explicado mais à frente), as cores primárias usadas não são as cores reais, no sentido de que não podem ser geradas com qualquer espectro de luz. A maior parte dos comprimentos de onda não estimula apenas um tipo de cone, porque existe sobreposição das curvas de sensibilidade espectral correspondentes aos três tipos de células.

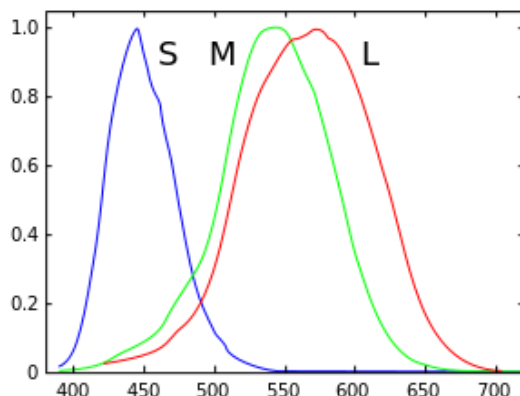


Figura 3. 6: Resposta espectral normalizada dos cones, dos tipos L, M e S em função do comprimento de onda (λ , em nm). (Creative Commons, https://en.wikipedia.org/wiki/LMS_color_space).

O espaço de cor CIE XYZ inclui todas as sensações de cor que um ser humano “médio” pode experimentar e serve como uma referência padrão a partir da qual muitos outros espaços de cor são definidos. Um conjunto de funções de correspondência de cor, como as curvas de sensibilidade espectral do espaço LMS, associa espectros de luz produzidos fisicamente com valores *tristimulus* específicos.

Certos valores *tristimulus* são, portanto, fisicamente impossíveis de ocorrer (por exemplo valores LMS *tristimulus* que são diferentes de zero para um componente, e zero para outro).

Valores *tristimulus* LMS para cores espectrais puras implicaria, em qualquer espaço de cor aditivo tricromático normal (por exemplo RGB, explicado mais à frente), a existência de valores negativos em pelo menos uma das três cores primárias. Para evitar estes valores RGB negativos, e para haver um componente que descreve o brilho perceptível, as cores primárias "imaginárias", foram formulados as respectivas funções de correspondência de cor. Os valores de *tristimulus* resultantes, definidos pela CIE 1931, são funções designadas por X, Y e Z [97].

Em teoria, as “*color matching functions*” podem ser consideradas como uma combinação linear das três funções de sensibilidade espectral de cada tipo de cone.

Ao avaliar o brilho relativo de cores diferentes em condições de boa iluminação, os seres humanos tendem a perceber a luz dentro da banda verde do espectro como mais brilhante do que a luz vermelha ou azul de igual potência. A função de luminosidade que descreve o brilho percebido

para diferentes comprimentos de onda é, assim, aproximadamente análogo à sensibilidade espectral dos cones M [95,96].

3.2.1.4 Metamerismo

Considerando duas fontes de luz que geram espectros diferentes, pode acontecer que para um determinado observador essas duas fontes aparentem ter a mesma cor. Este efeito é chamado metamerismo e acontece quando diferentes fontes de luz têm a mesma cor aparente para um observador quando produzem os mesmos valores *tristimulus*, independentemente das distribuições de potência espectral das fontes. Em colorimetria, metamerismo é a semelhança de cor aparente de objetos com diferentes distribuições de energia espectral. Cores que combinam desta forma são chamados de metâmeros. Conseguimos assim, com recurso às IHE ter a possibilidade de distinguir elementos diferentes de imagens que com a representação tricromática aparentavam ser indistinguíveis. Na figura seguinte representa-se um exemplo deste efeito.

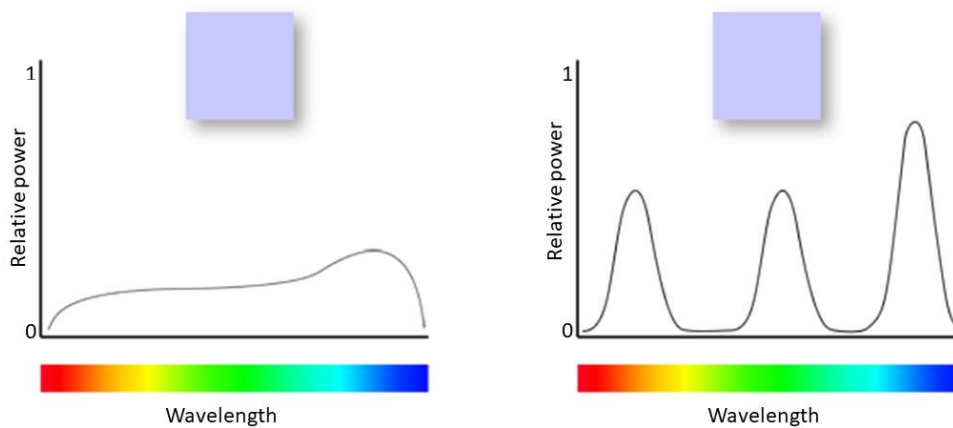


Figura 3. 7: Dois espectros diferentes que correspondem à mesma sensação de cor (representada nas figuras), (adaptado de: <https://www.redsharknews.com/technology/item/2083-this-may-be-the-most-important-lesson-about-colour-you-ever-see>, autor: Phil Rhodes).

3.2.1.5 Espaços tricromáticos

Em colorimetria estudam-se as especificações físicas dos estímulos luminosos que produzem uma determinada sensação de cor sob condições de visualização restritas. Em particular, neste estudo, pretende-se representar a distribuição contínua de potência espectral de um estímulo de luz, por um reduzido número de parâmetros, em geral três.

Deste modo, qualquer cor pode ser representada por três valores numéricos, resultado da fisiologia da visão humana. A radiação eletromagnética cujo comprimento de onda está dentro da gama visível é convertida por fotopigmentos nos cones da retina em três sinais, que correspondem à resposta dos três tipos de cones. Esta resposta é uma função do comprimento de onda e é descrito pelas curvas de sensibilidade espectral (Figura 3.6). Existem diferentes representações de espaços tricromáticos, como RGB, $L^*a^*b^*$ ou HSV [97].

As funções de correspondência de cor (*color matching functions*) (Figura 3.8) do observador padrão CIE, foram determinadas por uma série de experiências estatísticas onde um conjunto de observadores estabeleceu as coordenadas de 3 estímulos monocromáticos nas bandas do vermelho, verde e azul, de maneira a que a cor assim criada iguale a sensação de cor produzida por um estímulo (simultâneo e no campo visual próximo) de igual energia [95].

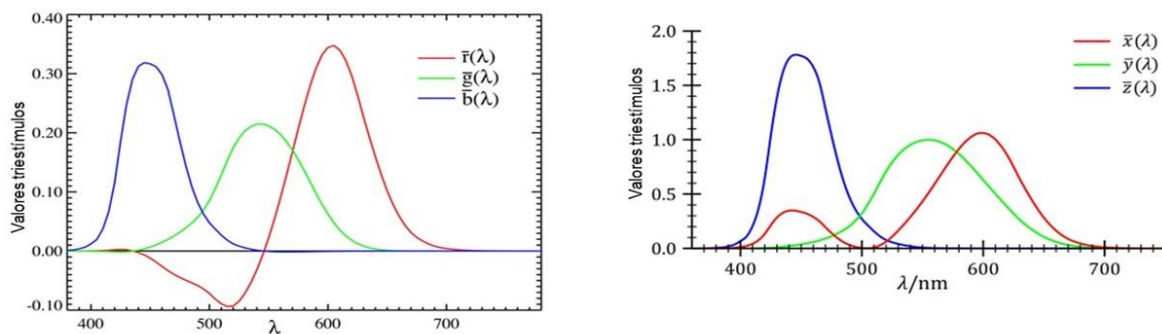


Figura 3. 8: Funções de correspondência de cor CIE 1931 2º *Standard Observer*. Funções de correspondência de cor CIE XYZ (esquerda), e funções de correspondência de cor CIE RGB (direita). (Creative Commons: https://en.wikipedia.org/wiki/CIE_1931_color_space).

Qualquer estímulo de cor pode ser representado como uma combinação linear de 3 cores primárias. Já foi descrito que quando foram determinadas as funções de correspondência de cor, um conjunto de observadores ajustou os valores de 3 estímulos de modo a reproduzir uma determinada cor observada. Então pode-se escrever que para um estímulo de cor C (potência radiante), estes valores podem designar-se como r , g e b (funções de correspondência de cor) que são os valores *triestimulus* de R , G e B , valores que compõem as primárias, e então pode-se exprimir o estímulo de cor C como:

$$C \equiv rR + gG + bB \quad (3.2)$$

As funções de correspondência de cor são obtidas pelo tratamento estatístico já mencionado. Como estas funções (normalizadas) têm alguns valores negativos (devido à imposição de que a área sob as curvas seja igual entre si), o que pode dificultar os cálculos, a CIE adotou uma transformação entre um sistema tricromático baseado nos estímulos dos primários R , G , B , noutra baseado nos primários X , Y , Z , escolhidos de modo que as suas funções de correspondência de cor só tenham valores positivos [95].

De um modo semelhante à determinação das primárias X , Y e Z , com base nas funções de correspondência de cor, pode determinar-se uma correspondência entre os valores *triestimulus* r , g , b e x , y , z (ver Figura 3.8). Neste caso r e g são suficientes para definir o espaço r , g e b , dado que $r+g+b=1$.

A matriz de conversão A que traduz a conversão linear entre os dois espaços tem a seguinte forma:

$$\begin{bmatrix} x \\ y \\ z \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} a_{11} & a_{12} & a_{13} \\ a_{21} & a_{22} & a_{23} \\ a_{31} & a_{32} & a_{33} \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} r \\ g \\ b \end{bmatrix} \quad (3.3)$$

Conhecidas as funções de correspondência de cor, os valores *triestimulus* X , Y , Z podem calcular-se como [95,98]:

$$\left\{ \begin{array}{l} X(m,n) = \frac{\int_{\lambda_1}^{\lambda_2} I(\lambda) R(m,n,\lambda) \bar{x}(\lambda) d\lambda}{\int_{\lambda_1}^{\lambda_2} I(\lambda) \bar{y}(\lambda) d\lambda} \\ Y(m,n) = \frac{\int_{\lambda_1}^{\lambda_2} I(\lambda) R(m,n,\lambda) \bar{y}(\lambda) d\lambda}{\int_{\lambda_1}^{\lambda_2} I(\lambda) \bar{y}(\lambda) d\lambda} \\ Z(m,n) = \frac{\int_{\lambda_1}^{\lambda_2} I(\lambda) R(m,n,\lambda) \bar{z}(\lambda) d\lambda}{\int_{\lambda_1}^{\lambda_2} I(\lambda) \bar{y}(\lambda) d\lambda} \end{array} \right. \quad (3.4)$$

Onde $I(\lambda)$ representa a radiância do iluminante, $R(m, n, \lambda)$ a reflectância do objeto amostrado, nas coordenadas espaciais m e n (no espaço bidimensional, da imagem) e o comprimento de onda λ .

O espaço CIELAB também designado por $L^*a^*b^*$ define-se como:

$$\begin{aligned} L^* &= 116 \left(Y/Y_n \right)^{1/3} - 16 \\ a^* &= 500 \left[\left(X/X_n \right)^{1/3} - \left(Y/Y_n \right)^{1/3} \right] \\ b^* &= 500 \left[\left(Y/Y_n \right)^{1/3} - \left(Z/Z_n \right)^{1/3} \right] \end{aligned} \quad (3.5)$$

Onde X_n, Y_n, Z_n , são os valores *triestimulus* para um branco de referência. A utilização deste espaço colorimétrico, representado na Figura 3.9, é adequado para um grande número de aplicações devido à sua homogeneidade [96].

A *luminosidade*, L^* , representa o preto mais escuro com $L^*=0$, e o branco mais brilhante com $L^*=100$. Os canais de cor, a^* e b^* , representam os valores de cinza neutros em $a^*=0$ e $b^*=0$. As cores *opostas* verde e vermelho são representadas ao longo do eixo a^* , com o verde em valores negativos de a^* e o vermelho em valores positivos. As cores *opostas* amarelo e azul são representados ao longo do eixo b^* , com azul nos valores negativos e o amarelo em valores positivos.

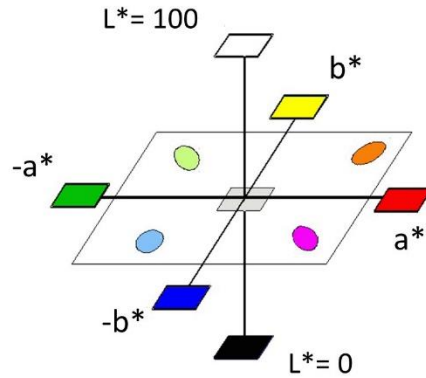


Figura 3. 9: Espaço tridimensional L*a*b* (adaptado de: <http://www.colour4free.org.uk>).

O espaço HSV (hue-saturation-value), tonalidade, saturação e intensidade, foi desenvolvido nos anos 70 tendo como objetivo a utilização em aplicações de computação gráfica. Pode considerar-se esta representação como um rearranjo da geometria RGB (cartesiana), sendo assim mais intuitiva em termos de representação de cor [99]. Esta característica revela-se uma vantagem por podermos, apenas com um parâmetro (H), especificar a “cor”, e por isso este espaço foi utilizado neste trabalho quando foi necessário escolher (no espaço tridimensional m, n, λ , da matriz de reflectâncias) a cor de uma zona de uma imagem.

Este espaço pode ser representado geometricamente por um cilindro ou um cone (Figura 3.10).

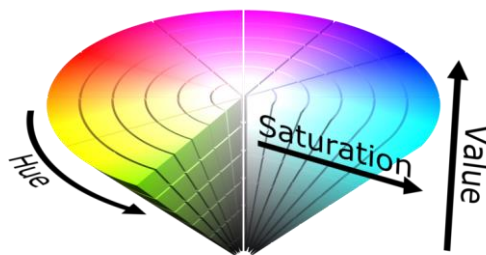


Figura 3. 10: Representação tridimensional do espaço HSV (Fonte: Creative Commons; https://commons.wikimedia.org/wiki/File:HSV_color_solid_cone.png).

3.2.2 Espectros e matrizes de reflectância

A técnica de IHE é uma técnica de recolha de imagens largamente aplicada para estudar obras de arte e documentos históricos que muitas vezes são frágeis, como livros, pinturas ou esculturas e não podem ser manipulados, ou estão fora do alcance, do ponto de vista da manipulação de amostras ou recolha de imagens macro, como são os edifícios e monumentos, para que se efetue uma amostragem prática e eficiente de materiais e pigmentos utilizados.

A definição técnica de cor, proposta em 1940 pelo Comité de Colorimetria da Sociedade de Óptica da América, consiste nas ‘características da luz não espacial e temporal, sendo o aspeto da energia radiante do qual um observador humano tem a perceção através de sensações visuais que advêm de estímulos da retina dos olhos’. Nesse sentido, pode descrever-se três aspetos diferentes do termo cor: as ‘propriedades de um objeto’ como ‘superfície colorida’, as ‘características da luz’ como ‘iluminação colorida’, e a ‘classe de sensações’ como ‘perceção da cor’. Nestas condições, a geometria das reflexões externa e interna, as refrações e a estrutura da matéria influenciam o sinal físico de cor que chega a um observador [44].

A cor de um objeto é fortemente dependente da sua reflectância espectral, ou seja, a quantidade de luz incidente que é reflectida pela superfície para diferentes comprimentos de onda. Se a função $S(\lambda)$ representar a distribuição de potência espectral de uma fonte de luz em termos do comprimento de onda, e a reflectância espectral num determinado ponto da superfície de um objeto é expressa por $R(\lambda)$, então a radiância da luz reflectida (o sinal físico de cor) neste ponto da superfície $I_R(\lambda)$ é dado expressamente pela equação $I_R(\lambda) = R(\lambda) S(\lambda)$ (Figura 3.11).

Assim, uma dada superfície de um objeto pode mostrar a um observador uma ‘cor’ diferente se iluminada por diferentes fontes de luz (Figura 3.12).

As técnicas convencionais de recolha, análise e tratamento de imagens atualmente utilizadas envolvem a representação digital de uma imagem usando um espaço cromático reduzido, mais especificamente, um espaço tricromático, como o RGB.

Cada imagem representada com um espaço tricromático permite frequentemente uma perceção realista pelo sistema visual humano. Esta perceção é no entanto incompleta dado que uma grande quantidade de informação espectral fica excluída.

As IHE permitem explorar toda a dimensão espectral, dentro do intervalo definido, o que caracteriza melhor a natureza contínua dos espectros reais e permite-nos um estudo mais completo das características de uma imagem e consequentemente do objeto em estudo.

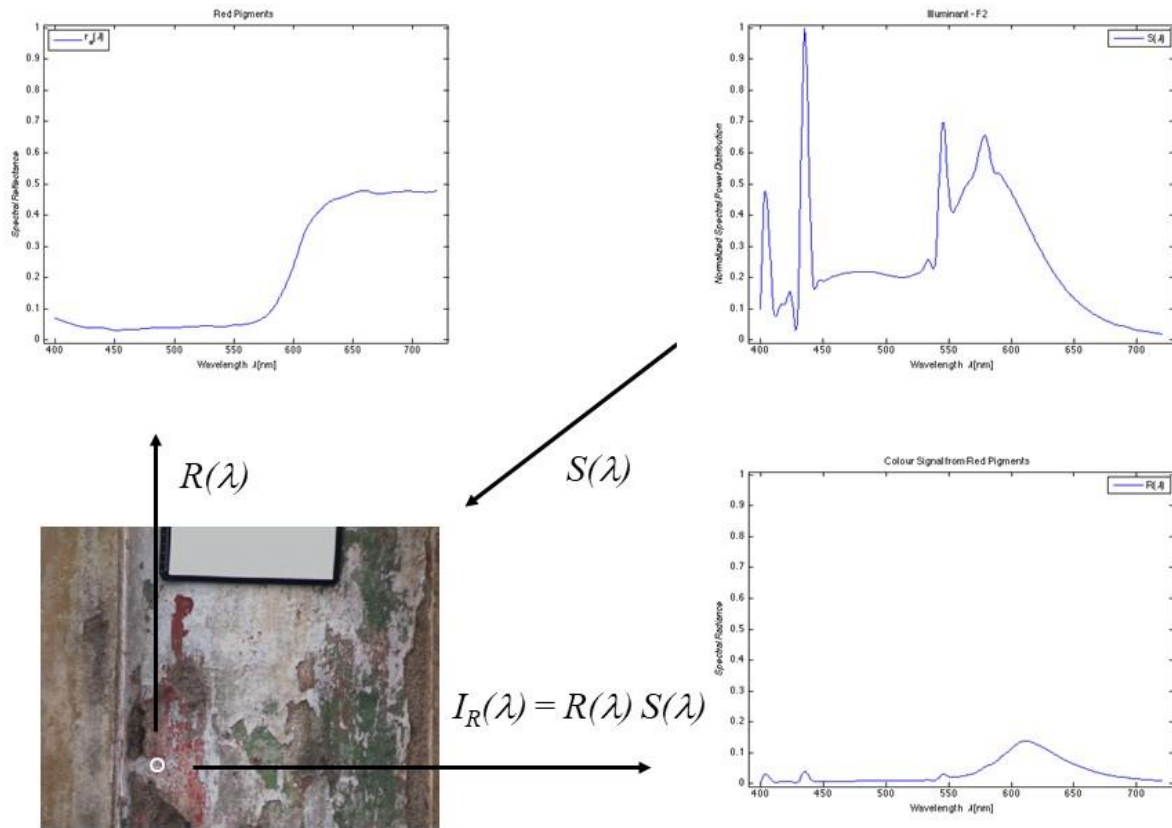


Figura 3. 11: A radiância da luz refletida (o sinal físico de cor) num determinado ponto da superfície do objeto $I_R(\lambda)$ é dada por $I_R(\lambda) = R(\lambda) S(\lambda)$, onde $S(\lambda)$ representa a distribuição de potência espectral da fonte de luz e $R(\lambda)$ a reflectância espectral desse ponto do objeto [44].

Algumas das vantagens desta técnica são:

- Os detetores são sensores de imagem monocromáticos (dispositivos independentes da cor); a caracterização é feita numa gama de comprimentos de onda.
- A caracterização espectral e espacial é possível para ‘píxeis’ individuais.
- Dá-nos uma identificação cromática (independente da iluminação e condições de visão) e a reprodução colorimétrica é conseguida através do uso de reflectâncias espectrais.

Uma IHE de uma cena pode ser obtida usando um conjunto de fotografias da cena, tiradas para um conjunto específico de bandas espectrais (neste trabalho 33 comprimentos de onda em intervalos

de 10 nm) numa determinada zona do espectro eletromagnético, habitualmente o espectro visível (400-720 nm). Cada ‘pixel’ nessas imagens apresenta a informação da radiância (sinal de cor) numa região específica do espaço. A informação de radiância é, por definição, dependente das propriedades de reflectância espectral das superfícies dos objectos na cena, e ainda da distribuição de potência espectral da fonte de iluminação. Em geral, coloca-se na cena uma superfície branca de referência com uma reflectância espectral bem conhecida (difusor perfeito). Desse modo, a distribuição de potência espectral do iluminante pode ser estimada, medindo a radiância espectral nesse branco de referência, de modo a calcular, para cada ‘pixel’, a reflectância espectral que caracteriza a superfície dos objetos, independente da fonte de iluminação [44].



Iluminante D65



Iluminante D50



Iluminante A



Iluminante F2

Figura 3. 12: Exemplo de uma imagem hiperspectral apresentada para diferentes fontes de luz (iluminantes standard). A imagem hiperspectral foi tirada de uma parte do Centro Histórico de Coimbra [44].

Obtêm-se deste modo as matrizes tridimensionais de reflectância $R(x, y, \lambda)$, ou seja em cada pixel (x, y) da imagem temos a informação espectral $R(\lambda)$. A imagem final é chamada normalmente de imagem hiperspectral (Figura 3.13).

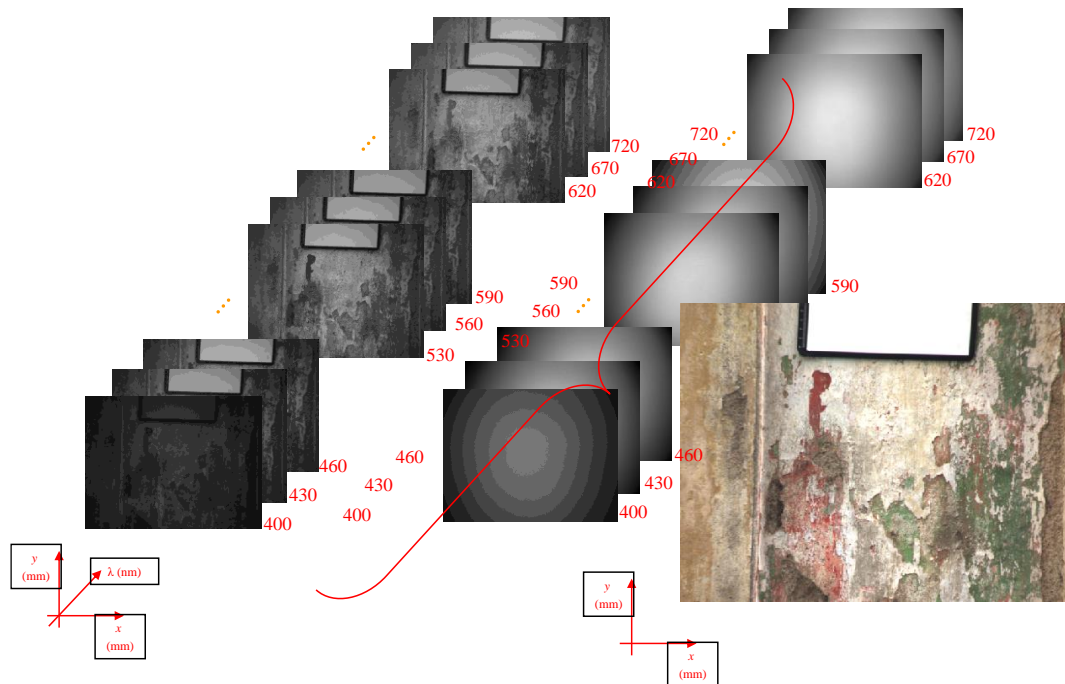


Figura 3. 13: Exemplo de como se pode estimar uma imagem hiperespectral. Aqui ilustra-se o modo de aquisição de imagens: para cada λ obtém-se uma “imagem” [44].

3.2.3 Aquisição de Imagens Hiperespectrais

A tecnologia utilizada na generalidade dos sistemas atuais de aquisição de imagens digitais, é baseada em sistemas tricromáticos. Neste trabalho utiliza-se a aquisição de um maior número, N (33) de canais, ou bandas de comprimento de onda, correspondendo à aquisição de N imagens em cada cena, sendo portanto necessário filtrar a luz que incide no detetor de imagem, seja no próprio detetor ou na fonte de luz, caso esta seja a única fonte presente e em condições de laboratório.

O sistema usado para a aquisição de IHE permite adquirir imagens para comprimentos de onda específicos e consiste num sistema óptico com uma objectiva VARIOGON 1.8/12.5-75 mm com abertura numérica variável e um detetor de imagens digital monocromático Hamamatsu C4742-80-12AG, arrefecido a -30°C por efeito Peltier, com resolução máxima de 1344 (H) x 1024 (V). Este detetor permite tempos de exposição entre $10\ \mu\text{s}$ e $4200\ \text{s}$ a intervalos de $1\ \mu\text{s}$ com uma área efectiva de $8.66 \times 6.60\ \text{mm}$ e dimensão de *pixel* de $6.45 \times 6.45\ \mu\text{m}$ com 3 modos de resolução adicional, agrupando 4, 8, ou 16 *pixels*.

Para o processamento dos dados, nomeadamente para a construção da base de dados e espectrogramas e para os cálculos e representação das imagens, usou-se o programa MATLAB® (R2009a), com aplicativos de software especificamente desenvolvidos para o efeito, no contexto deste trabalho.

3.2.3.1 Aquisição de Imagens Hiperespectrais em laboratório (Tela de teste)

O equipamento utilizado neste trabalho para aquisição de IHE, foi projectado, desenvolvido e implementado na Universidade da Beira Interior nos laboratórios do Centro de Ótica, sendo um sistema espectral dedicado ao estudo e caracterização de pinturas artísticas (Figura 3.14). No detetor de imagem encontra-se uma objetiva de abertura numérica variável e que opera em modo macro, proporcionando a aquisição de imagens do objeto ou cenário em estudo com elevada resolução espacial [90].

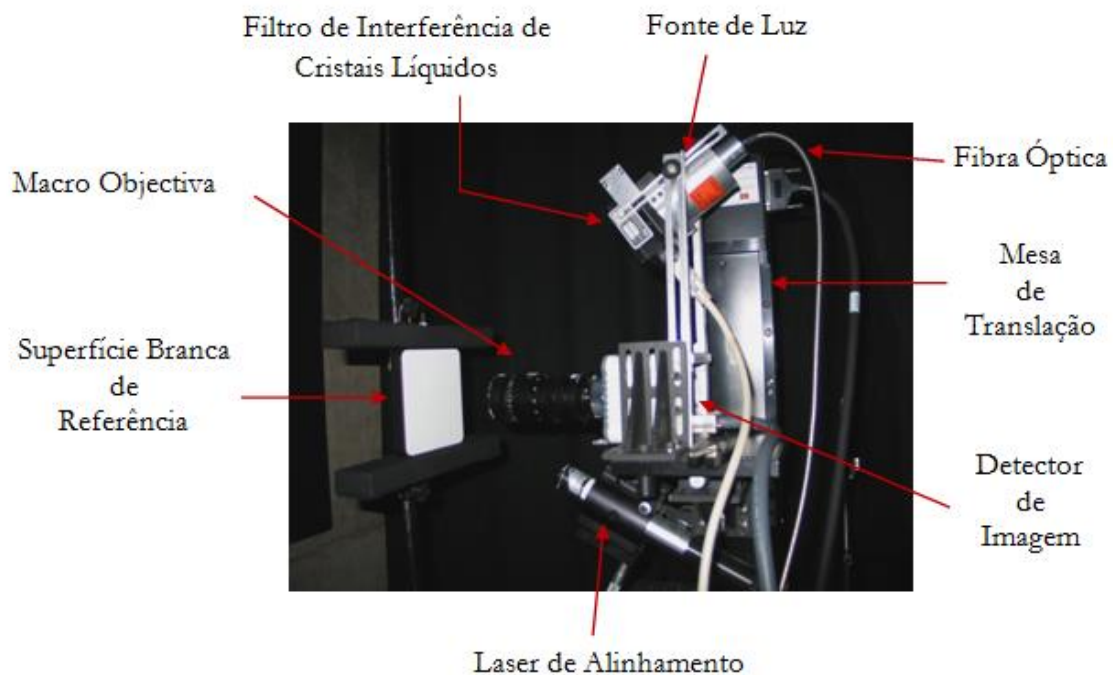


Figura 3. 14: Fotografia do sistema hiperespectral desenvolvido na UBI, na versão de laboratório com fonte de luz e filtro de interferência de cristais líquidos acoplado [90].

Este sistema utiliza como fonte de luz, uma lâmpada de Xénon estabilizada. Um suporte específico recebe a luz proveniente da fonte através de fibra óptica, acopla um filtro de interferência sintonizável de cristais líquidos, que permite iluminar o objeto em estudo com luz monocromática de comprimentos de onda específicos desde dos 400 nm aos 720 nm, em passos mínimos de 1 nm [90].

3.2.3.2 Aquisição de Imagens Hiperespectrais no exterior (CHC)

Apesar da presença do filtro de interferência na fonte de luz permitir a aquisição de imagens com uma maior qualidade ótica devido a um menor número de componentes óticos em frente do detetor de imagem, quando o processo de aquisição se realiza no exterior, como é o caso de edifícios ou outros objetos, geralmente de grande dimensão, expostos à luz ambiente, é necessário usar uma montagem com o filtro em frente do detetor de imagem [44,90].



Figura 3. 15: Na versão para o exterior, sem fonte de luz e com o filtro de interferência de cristais líquidos acoplado [90]. Imagem obtida durante a campanha de aquisição no CHC.

Foram medidos os espectros de reflectância para cada pixel da imagem, cobrindo os comprimentos de onda de 400 a 720 nm em intervalos de 10 nm. A matriz que contém os espectros de reflectância de cada imagem, é representada por $R(m, n, \lambda)$. O tamanho da imagem é $m \times n$ pixels e λ representa cada um dos 33 valores de comprimento de onda discretos para cada *pixel*.

Simultaneamente, para cada imagem, e com o mesmo iluminante, é adquirida uma IHE de um branco de referência (Spectralon™).

3.2.4 Representação visual de IHE

Partindo dos dados espectrais adquiridos e registados na forma de matrizes de reflectancia $R(m, n, \lambda)$, para cada pixel de coordenadas m e n , foram calculados os valores *triestímulus* X, Y, Z por (equação 3.4):

No software desenvolvido para este trabalho, o utilizador define qual o iluminante que pretende para as condições de visualização, sendo que na maioria dos exemplos apresentados neste trabalho foi usado o iluminante padrão D65, no entanto pode-se escolher outro iluminante standard, nomeadamente, A, B, C, D50, D55, D65, D75, Solux; F2, F7 ou F11.

Para converter para o formato RGB usamos uma matriz de conversão que define o espaço RGB que está relacionado com as características de cada tipo de monitor ou impressora. Assim, no software de processamento de imagem, os espaços tricromáticos associados a plataformas de processamento são definidos relativamente a algum dispositivo específico de referência. Neste sentido, existem vários formatos para a representação visual da informação de imagem RGB disponibilizados pela indústria, definidos pela matriz de conversão XYZ para RGB de um determinado sistema de visualização:

$$\begin{bmatrix} R(m,n) \\ G(m,n) \\ B(m,n) \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \text{Matriz de} \\ \text{conversão (3x3)} \\ \text{XYZ} \rightarrow \text{RGB} \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} X(m,n) \\ Y(m,n) \\ Z(m,n) \end{bmatrix} \quad (3.6)$$

No software desenvolvido existe a possibilidade de utilizar as matrizes de referência: HDTV, PAL/SECAM, Adobe, Sony (*Trinitron*), Apple, etc. [95,100].

3.2.5 Manipulação de IHE

3.2.5.1 Substituição de cor

Um dos objetivos a que nos propusemos neste trabalho foi a possibilidade de podermos seleccionar determinadas áreas de uma região de uma imagem hiperespectral em função da sua cor, para posteriormente ser substituída por outra cor mantendo a textura original. Assim, o utilizador irá escolher um conjunto de pontos da imagem dos quais esse mesmo utilizador tenha a percepção de uma determinada cor. Esses pontos escolhidos vão servir não só para determinarmos a curva espectral média correspondente à cor percecionada mas também para determinarmos o conjunto de *pixéis* que compõe a região da imagem a ser manipulada, segundo o procedimento que passamos a descrever.

Será determinado um intervalo em torno dessa *média espectral* dentro de um volume do espaço de cor HSV, determinado para cada pixel (Figura 3.16). Esse intervalo é dimensionado como sendo um múltiplo dos desvios padrão (σ_S , σ_V , σ_H), dos parâmetros (HSV) do conjunto de pontos escolhidos pelo utilizador. Esse múltiplo a também pode ser escolhido e alterado pelo utilizador de modo a aumentar ou diminuir a *mancha* de *pixéis* que vão ser processados.

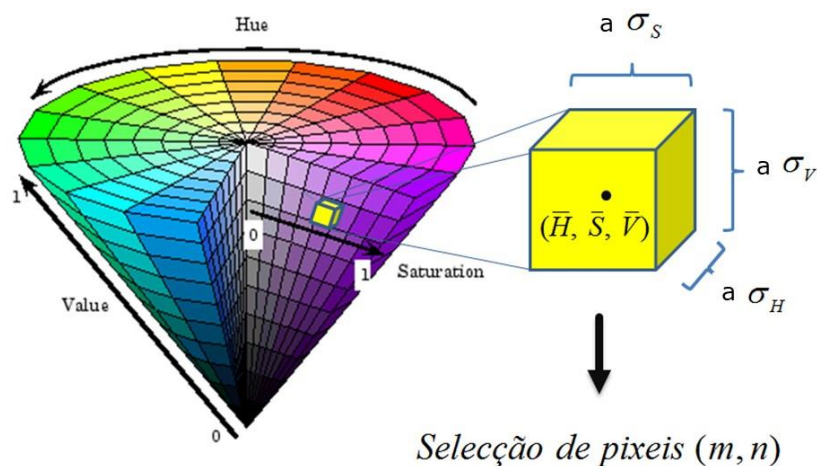


Figura 3. 16: Definição do conjunto de *pixéis* da imagem hiperespectral escolhidos pelo utilizador (origem: cone HSV de *documentação do Matlab*, com adaptação do autor).

Este espaço de cor HSV não é homogêneo como o $L^*a^*b^*$, por exemplo, mas corresponde melhor à forma como as pessoas experienciam a sensação de cor, e permite que o utilizador selecione de uma forma mais intuitiva a área de interesse, por exemplo, tomando o valor de H (*hue*). Sendo os três parâmetros H, S e V, mais próximos da percepção humana [99], este espaço tricromático foi utilizado para este propósito. No entanto, podemos usar esse mesmo procedimento com outros espaços.

A próxima etapa consiste em substituir a cor anterior por uma outra cor selecionada a partir de um banco de dados ou de um espectro adquirido noutra região, da mesma (ou de outra) imagem hiperespectral (*source*).

Nestes pontos escolhidos, a reflectância em cada *pixel* é subtraída da reflectância média em toda a região escolhida. Desta forma, obtém-se valores de reflectância, que representam apenas as variações entre *pixéis* adjacentes ou por outras palavras, contendo apenas a informação de textura.

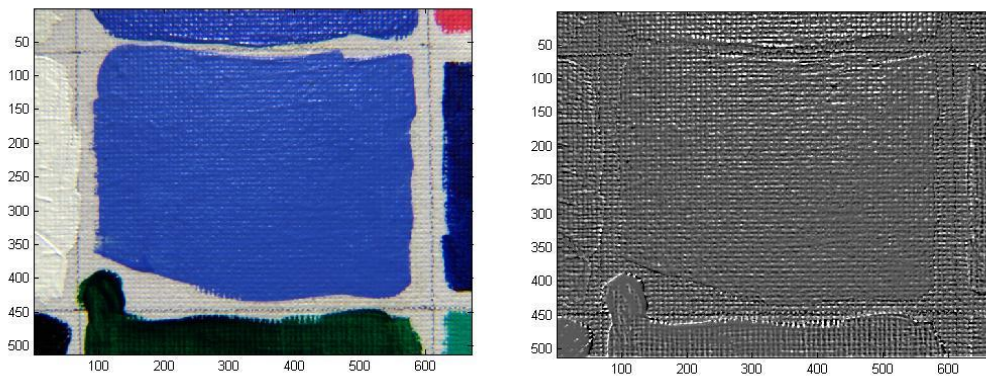


Figura 3. 17: Imagem de uma região de uma tela pintada (esquerda) e respetiva representação da sua textura (direita).

Em cada *pixel*, aos valores de reflectância originais é então subtraída esta média e, em seguida, é adicionada a reflectância média obtida a partir dos *pixels* da origem (*source*), medida a partir da mesma ou de uma outra imagem, ou, em alternativa, a reflectância amostrada de um pigmento puro ou mistura.

$$R_{NEW}(m, n, \lambda) = R(m, n, \lambda) - \bar{R}_T(\lambda) + \bar{R}_S(\lambda) \quad (3.7)$$

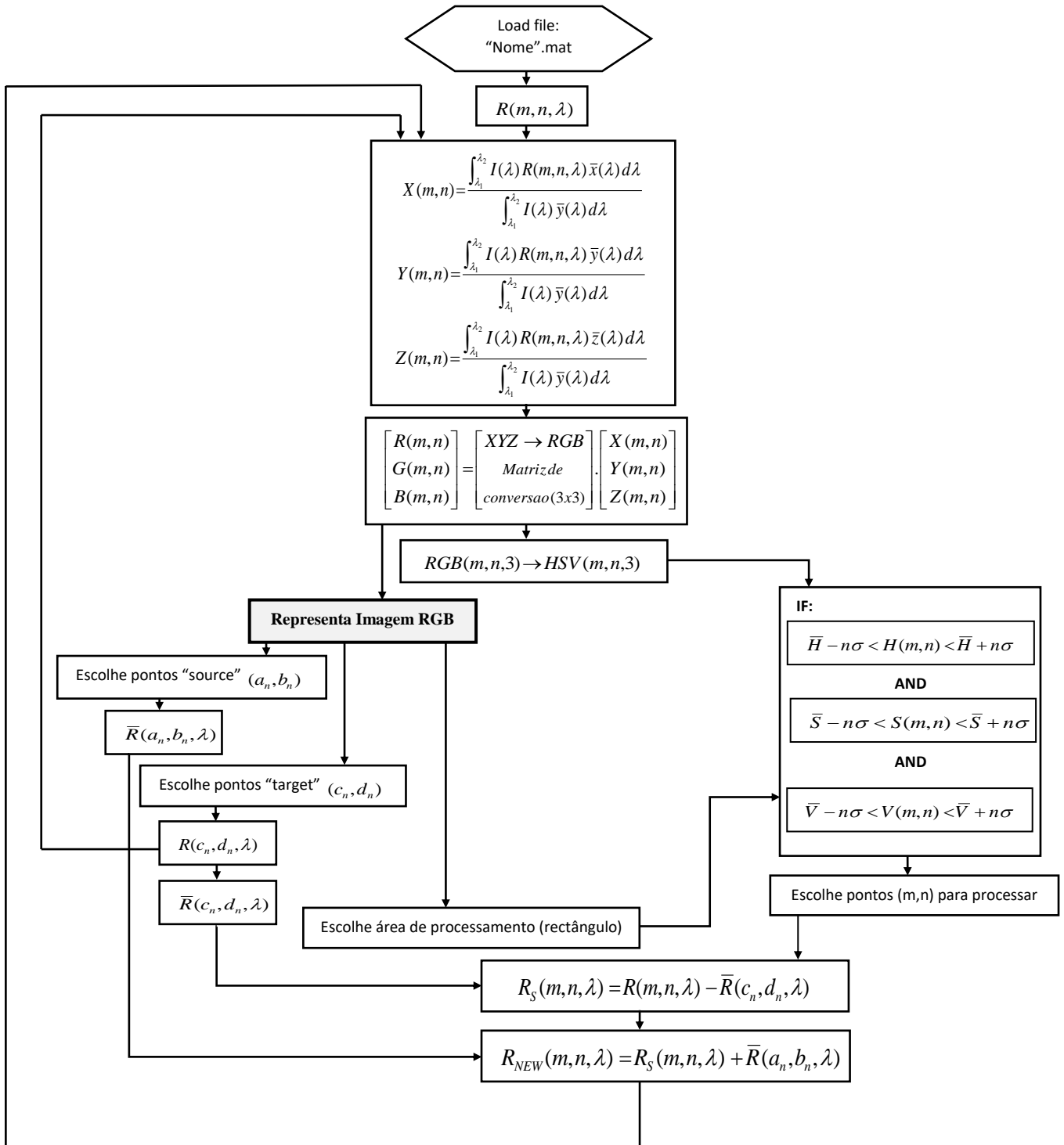
Onde $\bar{R}_T(\lambda)$ e $\bar{R}_S(\lambda)$ são as reflectâncias médias dos *pixéis* alvo (*target*) e dos *pixéis* da origem (*source*), respetivamente.

O R_{NEW} obtido é, então, substituído na reflectância da imagem original nos *pixéis* selecionados. A imagem resultante tem a mesma textura que a original e a *nova* cor na região selecionada.

Deste modo, pela primeira vez, a reflectância hiperespectral pode ser usada para recuperar a imagem *original* em termos de cor, tendo em conta os materiais utilizados aquando da conceção do objeto e os seus respetivos espectros de reflectância. A informação sobre esses materiais é obtida pelo estudo da sua estratigrafia a partir de amostras colhidas do objeto ou superfície em estudo [91,92]. Esta informação também pode ser obtida, ou complementada pelos dados históricos disponíveis sobre os materiais comumente utilizados em determinada época e por cada autor.

Para o processamento de dados, nomeadamente para a construção do base de dados e espectrogramas e para cálculos e representação e manipulação de imagens, foi usado o software MATLAB ®. Apresentam-se os resultados mais à frente.

Fluxograma: Algoritmo de substituição de cor



3.2.5.2 Substituição de textura

Para substituir a informação de textura de uma região da imagem sem alterar a informação de cor, começa-se por determinar uma curva de reflectância suavizada numa zona delimitada (escolhida) da região-alvo, por meio do cálculo da *média móvel* do espectro de reflectância em cada *pixel*:

$$\bar{R}(c_m, d_n, \lambda) = \frac{\sum_{i=-n}^n R(c_m, d_n, \lambda + i)}{2n + 1} \quad (3.8)$$

A largura do filtro $2n + 1$, não pode exceder o número máximo de comprimentos de onda (neste caso 33).

Para a região de origem, a reflectância $\bar{R}_S(\lambda)$ média dessa região também é calculada e, a reflectância original da mesma região é subtraída desta média, adicionando-se de seguida a reflectância *suavizada*, da região alvo, obtendo-se deste modo a nova reflectância, R_{NEW} em cada *pixel* da imagem, na zona com as dimensões previamente escolhidas pelo utilizador na região origem, mas localizada na região alvo:

$$R_{NEW}(c_m, d_n, \lambda) = R_S(a_m, b_n, \lambda) - \bar{R}_S(\lambda) + \bar{R}(c_m, d_n, \lambda) \quad (3.9)$$

Neste procedimento proposto, e tal como no procedimento de substituição de cor (3.2.5.1), na região origem, a reflectância original é subtraída da média, resultando na matriz $R_{Tex}(m, n, \lambda)$, que contém a informação de textura.

$$R_{Tex}(m, n, \lambda) = R_S(a_m, b_n, \lambda) - \bar{R}_S(\lambda) \quad (3.10)$$

Na região alvo, numa primeira análise, seria correto aplicar-se o “mesmo” procedimento, que seria neste caso calcular a reflectância média de toda a região e adicionar a informação de textura da região origem $R_{Tex}(m, n, \lambda)$. No entanto este procedimento só daria os resultados desejados

(transferência de textura), apenas nos casos em que a região alvo possuísse uma cor uniforme, o que seria muito limitativo para a aplicação proposta.

Ressalva-se no entanto, por outro lado, que este procedimento está limitado às situações em que a cor da região *origem* seja uniforme, caso contrário, não seria possível extrair a informação de textura com as operações indicadas, dado que esta informação é obtida após a subtração do espectro médio dessa região.

Deste modo, propõe-se o cálculo da *média móvel* do espectro de reflectância da região alvo (equação 3.8), obtendo-se assim uma versão *suavizada* do espectro. A curva de reflectância suavizada (modelada pelo filtro), permite que este procedimento se aplique a regiões *alvo* com qualquer composição de cor, dado que a curva suavizada permite a adição da informação de textura, contida em $R_{Tex}(m, n, \lambda)$ (equação 3.10) e é independente para cada *pixel*, de modo a que o resultado obtido mantenha a cor original, alterando apenas a textura.

A forma e dimensão da zona escolhida pelo utilizador na região origem da imagem são as mesmas da região de destino (os resultados são apresentados em 4.3.4.3).

3.2.6 Misturas de pigmentos - Modelo para simulação de misturas de pigmentos: Kubelka-Munk

Considerando uma mistura de i componentes, ou pigmentos, sendo $p_i(\lambda)$ a resposta espectral na banda visível do pigmento i , a resposta espectral da mistura, $R(\lambda, \alpha_i)$, é uma combinação linear do espectro de cada componente:

$$R(\lambda, \alpha_i) = \sum_{i=1}^n \alpha_i p_i(\lambda), \quad (\text{com: } \sum_{i=1}^n \alpha_i = 1) \quad (3.11)$$

Esta resposta espectral, $R(\lambda, \alpha_i)$ pode relacionar-se com a resposta espectral real $R_s(\lambda, \alpha_i)$, através de uma função de transferência F que traduz a ligação funcional entre estas duas quantidades:

$$R_s(\lambda) = F(R(\lambda, \alpha_i)) \quad (3.12)$$

A Teoria de Kubelka-Munk [101,102] estabelece um modelo que descreve o comportamento ótico (por exemplo, de reflexão, transmissão e absorção) numa variedade de meios incluindo tintas, têxteis e papel.

Em “Kubelka-Munk Theory of Reflectance” de 1931, originalmente desenvolvida para misturas de pigmentos em tela ou papel, considera-se um meio de espessura X em que o tamanho das partículas do meio é pequeno comparado com a espessura total. Neste meio está presente uma mistura de substâncias, ou pigmentos, e esta teoria prevê um resultado para a reflectância total na superfície da camada.

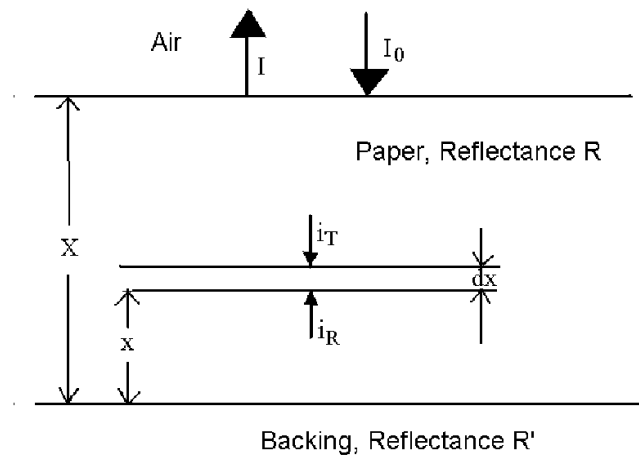


Figura 3. 18: Kubelka-Munk: fluxos de radiação numa camada de papel de espessura X , [101] (Kubelka e Munk 1931).

Segundo Kubelka e Munk [101], a luz de intensidade I_0 incide sobre uma camada fina de papel de espessura X . A camada limite do fundo da folha emite uma reflectância R' . A luz de intensidade I emerge da superfície do papel depois de afetada por fenômenos de absorção, difusão ou transmissão. Considera-se também uma camada de espessura infinitesimal dx , à distância x do fundo da folha. As intensidades i_T e i_R , são as intensidades transmitida e refletida respetivamente nessa camada.

Se definirmos K como o coeficiente de absorção e S o coeficiente de difusão, o efeito do material na camada dx em i_T e i_R , pode escrever-se como (com o sentido positivo de baixo para cima no esquema):

$$\begin{cases} di_R = -(S + K)i_R dx + i_T S dx \\ -di_T = -(S + K)i_T dx + i_R S dx \end{cases} \quad (3.13)$$

Considerando que a folha tem uma espessura suficientemente grande, $X=0$, $R = R_\infty$ e R' pode ter qualquer valor dado que neste caso não incide luz sobre o fundo, portanto $R' = 0$.

Obtém-se:

$$R = 1 + \frac{K}{S} - \sqrt{\frac{K^2}{S^2} + \frac{2K}{S}} \quad (3.14)$$

Que pode ser aproximado a:

$$R = 1 - \sqrt{\frac{2K}{S}} \quad (3.15)$$

Ou:

$$\frac{K}{S} = \frac{(R-1)^2}{2R} \quad (3.16)$$

Teoria de Kubelka-Munk de uma e duas constantes

Assumindo que as propriedades de absorção e difusão são aditivas, significa que ambas correspondem à média ponderada pelas concentrações de cada pigmento C_i , num composto com w pigmentos [98]:

$$\begin{aligned} K &= C_1k_1 + C_2k_2 + \dots + C_wk_w \\ S &= C_1s_1 + C_2s_2 + \dots + C_ws_w \end{aligned} \quad (3.17)$$

Dividindo ambas as equações:

$$\frac{K}{S} = \frac{C_1k_1 + C_2k_2 + \dots + C_wk_w}{C_1s_1 + C_2s_2 + \dots + C_ws_w} \quad (3.18)$$

Esta expressão corresponde à teoria de Kubelka-Munk de *duas constantes* (KM2) [102]. Se considerarmos a aproximação em que o coeficiente de difusão s é constante e igual ao do pigmento

branco (para misturas que incluem pigmento branco, e em que este seja preponderante), então obtemos a expressão para *uma constante* [104,105]:

$$\frac{K}{S} = C_1 \left(\frac{k}{s} \right)_1 + C_2 \left(\frac{k}{s} \right)_2 + \dots + C_w \left(\frac{k}{s} \right)_w \quad (3.19)$$

Foi elaborado um cálculo estimado de algumas misturas de compostos minerais a partir de dados do site U.S. Geological Survey (USGS) que nos fornece indicações sobre a diferença entre dados de reflectância experimentais de misturas permitindo a respetiva comparação com o cálculo das reflectâncias obtidas a partir das médias ponderadas e também com recurso à teoria de K-M de uma constante:

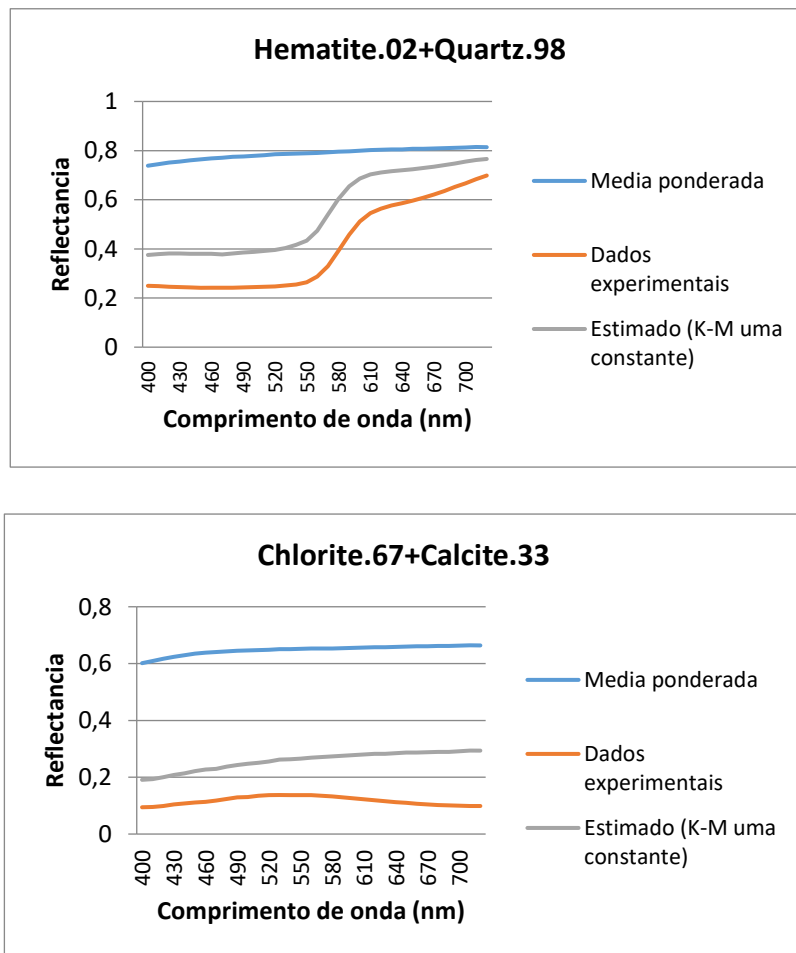


Figura 3. 19: comparação entre dados experimentais de reflectância e obtidos pelos cálculos das médias ponderadas e K-M de uma constante. Em cima: 2% Hematite + 98% Quartz, Em baixo: 67% Chlorite + 33% Calcite (obtido em: U.S. Geological Survey (USGS), no site: <https://www.usgs.gov/>).

Existem diversas abordagens para o cálculo de K_P e S_P (coeficientes de absorção e difusão, respetivamente, de um pigmento), tendo como objetivo a aplicação da KM2, nomeadamente a aplicação de algoritmos de implementação do método dos mínimos quadrados [106,107]. Neste trabalho, a determinação destes coeficientes baseou-se na composição e amostragem (com recurso ao espectrocolorímetro), de um conjunto de misturas de cada pigmento P com pigmento branco [106,107], segundo a metodologia e as aproximações descritas mais adiante (4.3.3.2), onde também se apresentam os resultados.

3.2.7 Compensação de efeitos da atmosfera e da distância na reflectância espectral para IHE

Qualquer processo para medir a informação espectral emitida por uma superfície e em que a radiação passa através da atmosfera deve considerar não só os seus efeitos de absorção e difusão, mas também os efeitos da concentração dos *pixéis* de uma imagem macro em cada *pixel* da imagem adquirida a uma distância maior.

Existem vários métodos para compensar os efeitos da atmosfera [108] largamente utilizados em deteção remota, que podem ser divididos em duas categorias, estatística ou empírica, baseada em dados espectrais empíricos e física, com base em algoritmos de transferência radiativa. Os modelos empíricos são baseados em informações locais, a partir de observações espectrais e um algoritmo de regressão. Os métodos baseados em modelos físicos utilizam as características físicas da atmosfera com informações como quantidade de vapor de água, aerossóis, partículas, e as contribuições de misturas de gases para a absorção espectral pela atmosfera [108,109].

Como temos imagens adquiridas a alguns metros de distância (macro) e a cerca de 370 metros das mesmas superfícies dos edifícios (CHC), podemos usar o método linear empírico, em que a base do modelo é a relação linear entre a reflectância da superfície obtida a curta distância (imagens macro) e a reflectância medida a uma distância maior, da mesma superfície.

$$\bar{R}_{Surface}(\lambda) = m \bar{R}_{Distance}(\lambda) + b \quad (3.20)$$

Onde $R_{Surface}$, representa a reflectância *macro*, medida a curta distância e $R_{Distance}$, a reflectância medida a maior distância, da mesma superfície.

Este método foi escolhido porque se baseia em dados de reflectância disponíveis e com a vantagem de não ser necessário conhecer em detalhe a composição da atmosfera local e a posição solar no instante em que as imagens foram obtidas. Além disso, também é de assinalar que este método é usado em deteção remota, sendo que neste trabalho o trajeto ótico através da atmosfera é muito menor, facto que nos oferece maior confiança na sua aplicação.

3.2.8 Reflectância em função do tamanho do grão

Sabe-se que o tamanho do grão afeta as características espectrais de materiais compostos por partículas sendo que a proporção da luz ou radiação incidente que é refletida pela sua superfície aumenta com a diminuição do tamanho do grão, que se explica pelo aumento da contribuição da dispersão à superfície, relativamente ao contributo da dispersão em profundidade em materiais muito finos [110]. Portanto, em geral a reflectância aumenta com a diminuição do tamanho das partículas.

Se a distância entre partículas for inferior ao comprimento de onda da radiação incidente, o material comporta-se como se fosse contínuo ou um agregado e o tamanho das partículas deixa de ser relevante [110].

Este modelo foi aplicado em [111] e [112], para a determinação do “albedo”, e contém uma componente de reflexão especular na superfície de cada partícula, e outra componente refratada internamente, transmitida ou sofrendo dispersão em cada partícula. O modelo foi aplicado em várias misturas de partículas sólidas em pó, como carbonato de cálcio, sulfato de sódio, e lactose, com determinação do diâmetro médio das partículas por microscópio ótico, tendo sido obtidos resultados de simulações com coeficiente de correlação médio de 0.993 por comparação com dados experimentais.

Neste trabalho, aplicou-se este modelo para estimar os valores de reflectância espectral em pigmentos comerciais da marca Kremer em função do tamanho das partículas, sendo neste caso uma vantagem importante a uniformidade e homogeneidade das amostras comerciais em termos de

tamanho de grão, não sendo por isso necessário recorrer a peneiragem ou estimativa por microscópio ótico, embora se tenha feito essa verificação.

Assim, podemos estimar os espectros de reflectância de um determinado pigmento, em função do tamanho das partículas..

$$R = \frac{1 - \sqrt{1 - w}}{1 + 2\cos \theta \sqrt{1 - w}} \quad (3.21)$$

Com:

$$w \approx S + (1 - S) e^{-Kd} \quad (3.22)$$

Em que d é o diâmetro médio das partículas (considera-se $d \gg \lambda$), R representa a reflectância espectral, w o “albedo”, d o diâmetro médio das partículas e θ o ângulo de incidência, neste caso 0° (medição com espectrocolorímetro).

Deste modo, recorrendo aos valores de absorção K , e dispersão S , determinados em [113] para vários pigmentos e para diferentes tamanhos de grão, estimaram-se os valores de reflectância aplicando o modelo proposto.

Os resultados da aplicação deste modelo são apresentados em 4.3.2.

4 Resultados e discussão

4.1 Caso de estudo

Centro Histórico de Coimbra (CHC)

A cor das casas de um centro urbano constitui, em conjunto com as suas formas, volumes e materiais, uma das suas principais características. O estudo dos materiais utilizados nos revestimentos das casas, particularmente os que conferem cor, revela num primeiro olhar, estes aspetos da imagem de um centro urbano.

No Centro Histórico de Coimbra (Figura 4.1), pode observar-se em representações artísticas passadas que os revestimentos eram ricos em cor. É de salientar que muitas das casas existentes ainda preservam camadas antigas de revestimentos, revelando essa variedade de cores.

O CHC-Alta foi sofrendo alterações com o tempo em termos de revestimentos, nomeadamente na sua cor, composição e textura. O facto de os revestimentos exteriores em barramento colorido terem sido cobertos por pinturas em película, com poucas exceções, alterou a textura da superfície, com consequências na sua aparência. Embora fossem poucos os casos de edifícios que apresentavam cores como o azul, marcavam de algum modo a imagem do casario. Tanto assim que, a partir de imagens antigas da cidade gravadas em pinturas de várias épocas, descobre-se que houve mais casos de revestimentos azuis do que os analisados, indiciando a sua mais alargada utilização no passado.

Constatou-se igualmente que houve uma redução da utilização das cores vermelha e rosa, crescendo a aplicação de amarelos e sobretudo de brancos.

Quanto aos materiais utilizados mais antigos, constatou-se a existência de argamassas e tintas de cal. Muitos dos casos de pinturas atuais e de algumas argamassas, apresentam já outros materiais, mais modernos, inclusivamente alguns incompatíveis com estruturas de alvenaria, como é o caso de tintas plásticas e cimento.



Figura 4. 1: Vista panorâmica da zona sudoeste do Centro Histórico de Coimbra, a partir do rio Mondego.

No sentido de recolher informação sobre os materiais utilizados mais antigos, além da constituição das argamassas dos emboços, rebocos e barramentos, incluindo fingidos de pedra, fez-se a identificação dos materiais utilizados para dar cor aos edifícios.

Neste estudo pretende-se também registar um conjunto de imagens hiperespectrais que reflectem as cores e texturas dos revestimentos e acabamentos históricos dos edifícios, para dar apoio a uma definição de um plano de cor e criar uma base de dados de espectros de reflectância do Centro Histórico de Coimbra.

A partir das imagens hiperespectrais, pode obter-se a informação espectral e colorimétrica dos objetos com elevada resolução espectral e espacial para criar uma base de dados de reflectâncias espectrais de edifícios históricos em Coimbra. Usando os dados de reflectância espectral de uma determinada cena, pode escolher-se fontes de iluminação diferentes e calcular a correspondente radiância espectral. De seguida a informação colorimétrica pode ser processada podendo preservar-se a textura do objeto e alterar a matiz de acordo com a informação cromática obtida a partir de pigmentos puros encontrados nos estudos de estratigrafias, ou mantendo a informação de cor e alterar a textura.

No presente estudo usou-se a técnica de imagens hiperespectrais na gama do visível, com 33 bandas desde 400 nm até 720 nm, em intervalos de 10 nm e uma resolução espacial equivalente aproximadamente de 20 pixéis por mm² a uma distância de 1 m da superfície analisada.

Esta técnica é complementada pela aquisição de espectros de reflectância no local, utilizando um espectrocolorímetro. Esses espectros são o resultado da reflectância média de uma superfície com diâmetro de 8 mm ou 3 mm, dependendo do tamanho da amostra.

Como suporte a este estudo, foram feitos testes usando imagens hiperespectrais sobre uma tela pintada a óleo com diversos pigmentos comerciais (marca “Van Gogh”).

4.2 Estudo de materiais de objetos patrimoniais

4.2.1 Estudo de pigmentos e revestimentos do Centro Histórico de Coimbra

4.2.1.1 Identificação de materiais e estratigrafia

Com o objetivo de criar uma base de dados de ER na banda visível, foram adquiridos os espectros de amostras representativas de revestimentos de edifícios do CHC recorrendo ao espectrocolorímetro utilizado neste trabalho (3.1.5).

Recolheram-se amostras de mais de 50 edifícios no CHC. Estas amostras possuem camadas sobrepostas de argamassa, gesso e pintura. Foram registados numa base de dados os espectros de reflectância das várias camadas de cada amostra, em áreas de superfície circular com o diâmetro de 3 mm ou 8 mm, dependendo do tamanho da área disponível.

As cores encontradas nas camadas mais antigas (mais interior em termos estratigráficos) vão, em ordem descendente por ocorrências, do branco, amarelo, vermelho até ao azul. Verificou-se que a composição dos pigmentos mais antigos não varia muito, sendo na sua maioria composta por cal branca, ocre amarelo (óxido de ferro), hematite (óxido de ferro) e azul ultramarino. As amostras apresentam vários tons obtidos por diferentes dosagens de pigmentos e cal branca.

Como exemplo, são apresentadas na Figura 4.2, imagens de amostras representativas e os seus respetivos espectros de reflectância.

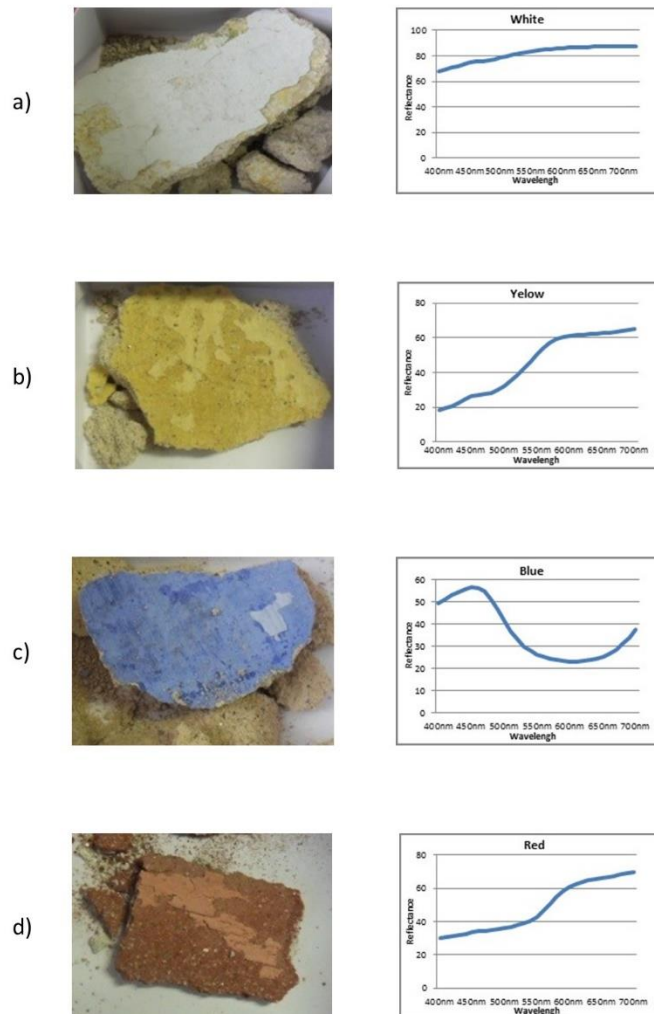


Figura 4. 2: Amostras recolhidas de 4 fachadas de diferentes edifícios no CHC a) amostra de cor branca, b) amarela, c) azul, e d) vermelha e os seus correspondentes espectros de reflectância média.

No âmbito do projeto POCI/HEC/60371/2004 ‘Bases para o restauro dos revestimentos históricos do Centro Histórico de Coimbra’ que antecedeu o projeto no qual se realizaram parte dos trabalhos apresentados nesta tese (PTDC/AUR-URB/113635 - FCOMP-01-0124-FEDER-014163), foi feito um levantamento das existências cromáticas existentes no CHC-Alta (zona de edifícios de habitação da Alta de Coimbra, Figura 4.3), a partir do qual se seleccionaram edifícios que ainda apresentavam vestígios de pinturas em várias camadas, o mais antigas possível.



Figura 4. 3: Zona de edifícios de habitação da Alta de Coimbra, com localização dos edifícios de onde foram extraídas amostras: círculo a cheio, amostras do projecto POCI/HEC/60371/2004; círculo oco, amostras descartadas; estrela oca, amostras novas recolhidas e estrela cheia, casa de Sub-Ripas [114].

Das fachadas desses edifícios foram recolhidas amostras que apresentavam todas as camadas de pintura existentes e, em muitos casos também as camadas de reboco e de emboço. Dos 71 edifícios escolhidos, foram retirados 77 exemplares de revestimentos (sendo recolhidas várias amostras de alguns edifícios, pela variedade de cores que apresentavam). Ao todo, divididas as várias camadas, separaram-se 136 amostras [114].

A partir de uma primeira observação das amostras recolhidas no âmbito daquele projeto, verificou-se a sua estratigrafia, tendo sido descartadas algumas amostras que apresentaram cimento nas suas camadas de emboço (4) ou reboco (6) assim como um caso que apresentava sobre o emboço e reboco apenas uma camada de tinta plástica (marcadas com círculos ocos na Figura 4.3). Assim, apenas foram consideradas para esta análise 66 revestimentos (de panos na sua maioria e 2 de socos e 1 de cunhal de 45 dos edifícios marcados com círculos a cheio e alguns dos edifícios marcados com uma estrela oca no mapa da Figura 4.3). Verificou-se também que o revestimento de um dos edifícios apresentava duas camadas completas de emboço e pintura.

Quanto às pinturas, e partindo das amostras recolhidas anteriormente, no âmbito do projeto POCI/HEC/60371/2004, constatou-se que as primeiras camadas coloridas (mais interiores, ou seja mais antigas) eram constituídas por barramentos coloridos (10 casos – 15.15%, coloridos de branco, amarelo ou laranja, vermelho, rosa, salmão, azul e cinzento), pigmento entranhado diretamente no emboço (12 casos – 18.18%, de cor branca, amarela, beije ou laranja, vermelha, rosa ou salmão e azul), pigmento entranhado no reboco (10 casos – 15.15%, de branco, amarelo, beije ou laranja e vermelho, rosa ou salmão) ou pigmento em película (34 casos – 51.52%, em cores desde o branco, amarelo, beije ou laranja, vermelho, rosa ou salmão, azul até o verde), num total de 66. (Tabela 1).

Alguns destes revestimentos não foram repintados (2 barramentos, 5 tintas entranhadas em emboço, 7 tintas entranhadas em reboco e 8 pinturas em película, num total de 22 casos).

Incluindo estes últimos casos, as camadas mais exteriores que se descobriram constavam de barramentos coloridos (3 casos – 4.54%, em vermelho, rosa ou salmão e cinzento), pigmento entranhado diretamente no emboço (5 casos – 7.58%, em branco e amarelo, beije ou laranja), pigmento entranhado no reboco (7 casos – 10.61%, em branco, amarelo, beije ou laranja e vermelho, rosa ou salmão) ou pigmento em película (51 casos – 72.27%, em branco, amarelo, beije ou laranja, vermelho, rosa ou salmão, e cinzento), num total de 66. (Tabela 1).

Do que se disse antes e como se pode verificar pela Tabela 1, a distribuição de cores (tendo em conta as amostras recolhidas) nas pinturas mais antigas é de 43.9% de branco, 24.2% de amarelo, beije ou laranja, 19.7% de vermelho, rosa ou salmão, 7.6% de azul, 3% de cinzento e 1.5% de verde.

Nas pinturas mais recentes, verificou-se 56% de branco, 28.8% de amarelo, beije ou laranja, 12.1% de vermelho, rosa ou salmão e 3% de cinzento. Daqui se pode inferir uma alteração na cor e textura

(barramento ou película) dos revestimentos ao longo dos tempos de manutenção dos edifícios (Tabela 1). A aplicação de barramentos coloridos desapareceu das opções de pintura mais atuais.

Uma vez que o interesse desse estudo era a distribuição cromática das fachadas dos edifícios, nem todas as amostras recolhidas continham a camada de emboço e algumas também não continham reboco.

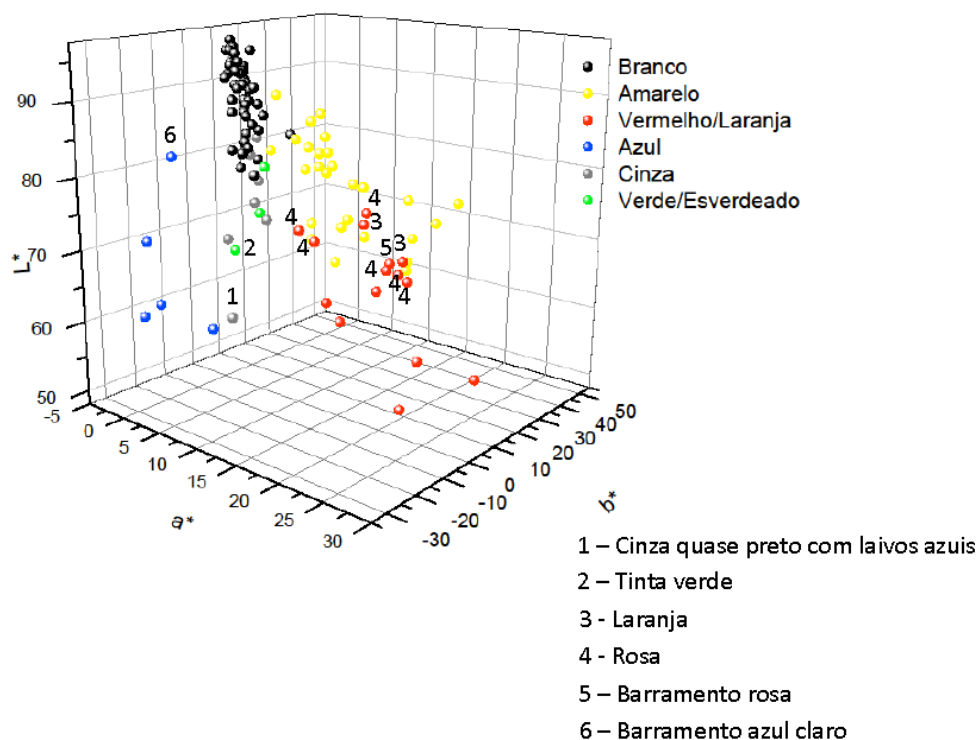


Figura 4. 4: Distribuição das amostras por cores, em função dos códigos $L^*a^*b^*$, calculados a partir dos espectros de reflectância [43].

No gráfico da Figura 4.4, são apresentados os valores de código tricromático no sistema colorimétrico L^* , a^* e b^* para todas as amostras, distribuídas por conjuntos de cor. A dispersão dos pontos correspondentes a amostras brancas, azuis e verdes, evidencia essencialmente uma variação em L^* , o que corresponde a uma maior ou menor sujidade nos brancos, ou uma maior ou menor mistura com branco, nos casos das amostras azuis e verdes. A dispersão dos pontos correspondentes às amostras vermelhas e amarelas, além de evidenciarem uma variação em L^* , relacionada com uma maior ou menor quantidade de branco misturado, também evidenciam variações em a^* e um pouco em b^* , o que corresponde a alterações de cor de amostra para amostra, proveniente da exposição aos elementos atmosféricos (por exemplo, os amarelos podem tornar-se mais alaranjados com essas alterações).

Tabela 1 Cores e tipos de materiais coloridos na 1ª e na última camada dos revestimentos dos edifícios identificados no âmbito do projeto POCI/HEC/60371/2004 [114].

1ª pintura	Barramento	Tinta entranhada em emboço	Tinta entranhada em reboco	Tinta em película	Total
Branco	1	4	4	20	29 (43.9%)
Amarelo/beije/laranja	2	4	2	8	16 (24.2%)
Vermelho/rosa/salmão	5	1	4	3	13 (19.7%)
Azul	1	2	0	2	5 (7.6%)
Cinzento	1	1	0	0	2 (3%)
Verde	0	0	0	1	1 (1.5%)
Total	10	12	10	34	66
Última pintura	Barramento	Tinta entranhada em emboço	Tinta entranhada em reboco	Tinta em película	Total
Branco	0	3	4	30	37 (56%)
Amarelo/beije/laranja	0	2	1	16	19 (28.8%)
Vermelho/rosa/salmão	1 +1*	0	2	4	7 +1* (12.1%)
Azul	0	0	0	0	0
Cinzento	1	0	0	1	2 (3%)
Verde	0	0	0	0	0
Total	2 +1*	5	7	51	66

* - sobre barramento amarelo

A partir da análise efetuada sobre as amostras recolhidas, escolheram-se revestimentos representativos da variedade de tipos de argamassa dos emboços e dos rebocos e da variedade de cores das pinturas (entranhadas ou em película), de onde se recolheram outras amostras de maiores

dimensões, para ser possível a sua análise completa (26 edifícios ou partes de edifícios marcados com estrelas ocas na Figura 4.3).

4.2.1.2 Criação de bases de dados com informação espectral dos revestimentos do CHC

Pigmentos comerciais

Neste trabalho utilizaram-se pigmentos comerciais da marca “Kremer”, tanto para o estudo da variação da reflectância com o tamanho do grão (4.3.2), como para a elaboração de misturas de pigmentos com várias proporções (4.3.3), dado que entre os seus produtos estão pigmentos utilizados em arte, conservação e restauro, aglutinantes, óleos, etc., bem como a disponibilidade de referências diferentes com o mesmo pigmento e tamanhos de grão diferentes.

Entre os objetivos deste trabalho, está a elaboração de uma base de dados de pigmentos e revestimentos, tanto na perspectiva da sua identificação e registo, tanto histórica como contemporânea e da sua utilização em várias épocas e contextos, como na construção de uma base de dados de Espectros de Reflectâncias (ER) que possa ser utilizada no âmbito das técnicas aqui desenvolvidas de representação e manipulação de IHE (4.3).

Medição (Espectrocolorímetro) dos espectros de reflectância de alguns pigmentos comerciais (“Kremer”) adquiridos para este trabalho:

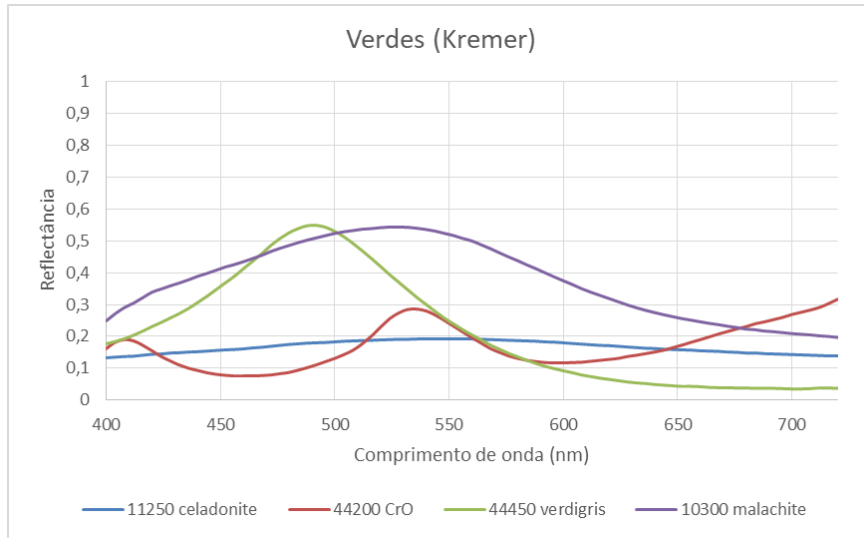


Figura 4. 5: Reflectância espectral de vários pigmentos verdes *Kremer*.

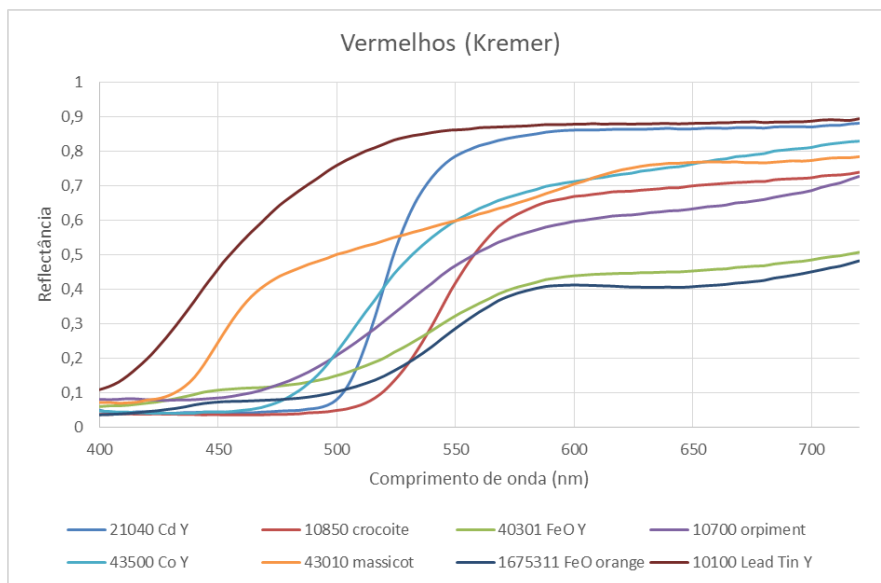


Figura 4. 6: Reflectância espectral de vários pigmentos vermelhos *Kremer*.

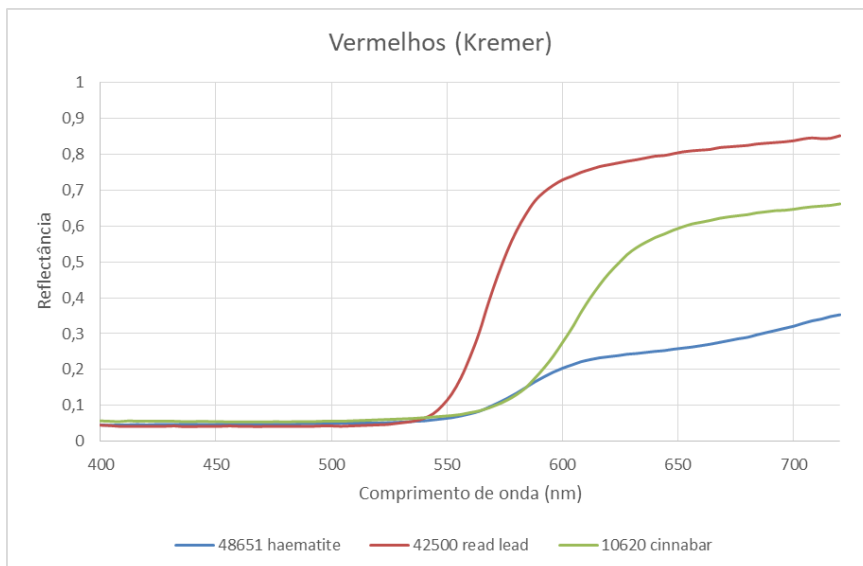


Figura 4. 7: Reflectância espectral de vários pigmentos vermelhos *Kremer*.

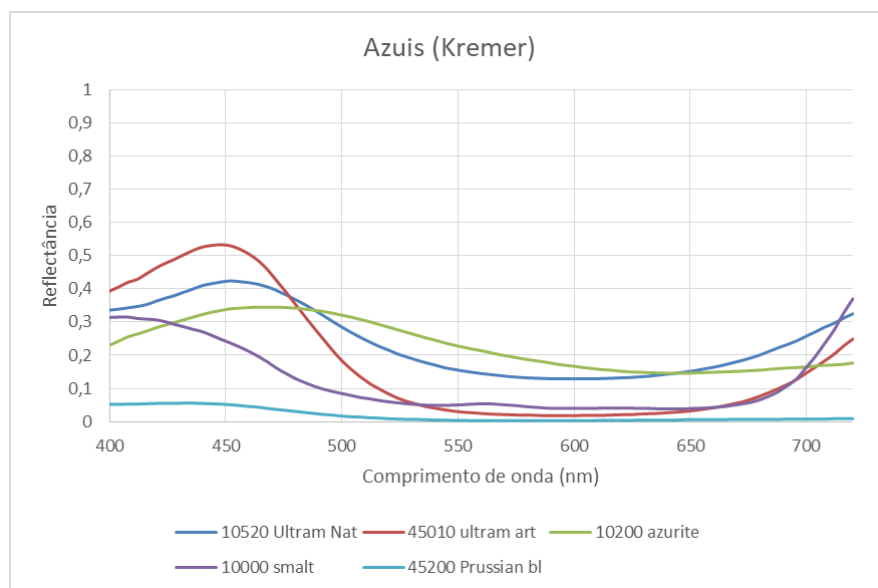
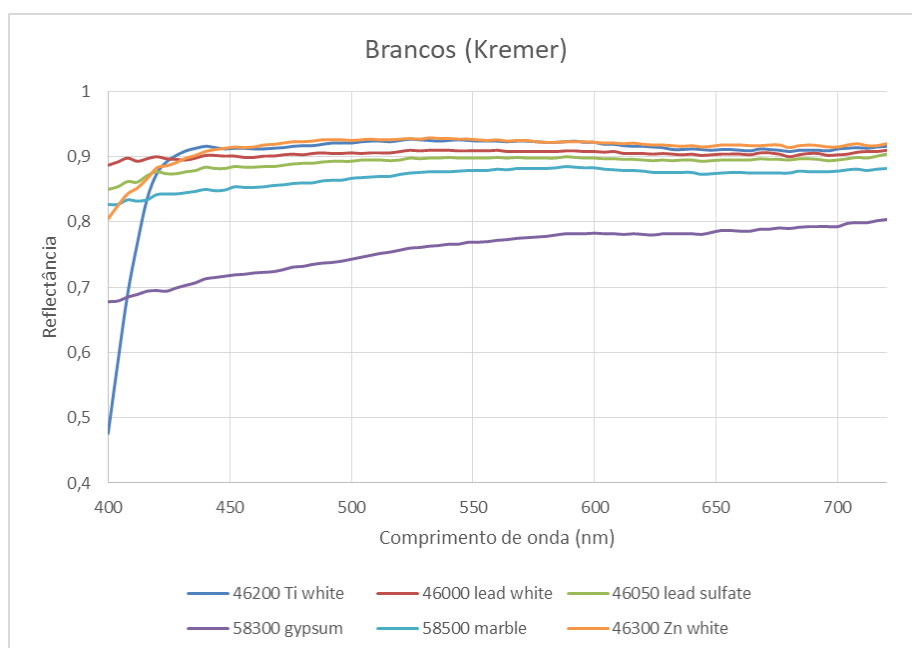


Figura 4. 8: Reflectância espectral de vários pigmentos azuis *Kremer*.

Figura 4. 9: Reflectância espectral de vários pigmentos pretos *Kremer*.Figura 4. 10: Reflectância espectral de vários pigmentos brancos *Kremer*.

Base de dados de Espectros de Reflectância (ER)

Para constituir uma base de dados alargada da informação de cor do CHC, adquiriram-se espectros de reflectância no visível (ER) das amostras recolhidas no âmbito do projeto anterior, com o espectrocolorímetro referido em 3.1.5.

Esta base de dados servirá para monitorizar as alterações de cor (incluindo o efeito da textura) sofridas ao longo dos tempos e propor soluções para o presente e futuro.

Esta informação espectral, abarcando todo o espectro da luz visível, dá informação mais relevante do que a informação tricromática, habitualmente recolhida, que não permite distinguir materiais diferentes com aparências de cor semelhantes (espectros de brancos, amarelos, vermelhos, azuis e verdes). Nos casos em que se obtiveram mapeamentos de superfícies com esta técnica, foi possível registar a informação da textura das superfícies, como se verá mais à frente.

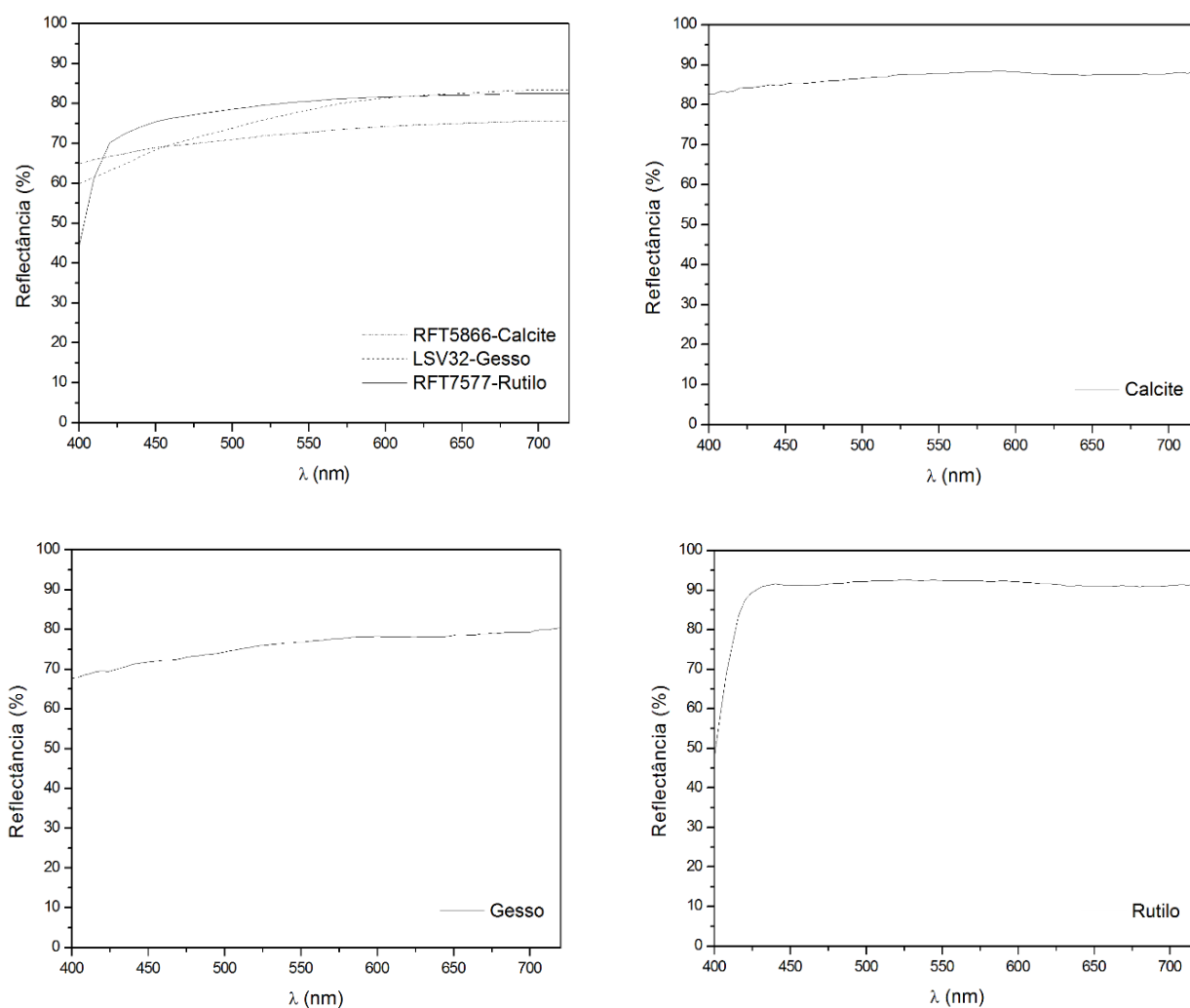


Figura 4. 11: Espectros de reflectância das amostras brancas do CHC (em cima, à esquerda), e dos pigmentos comerciais (Kremer) de calcite (em cima à direita), gesso (em baixo, à esquerda) e rutilo (em baixo, à direita) [43].

Das várias amostras que apresentavam tinta branca, em película ou entranhada em barramento, apenas se obteve três tipos de espectros de reflectância: dois tipos com o espectro leve e continuamente crescente para maiores comprimentos de onda e outro tipo, com um decréscimo abrupto para baixos comprimentos de onda, como se pode observar na Figura 4.11.

Base de dados de XRD e XRF

Desta amostragem, foram seleccionadas algumas amostras exemplificativas destes três tipos de tintas brancas. Estas amostras foram analisadas usando as técnicas de Difração de raios-X e de Fluorescência de raios-X. Nas Figuras 4.12 a 4.16, são apresentados casos exemplificativos destes resultados.

Concluiu-se que um tipo de tinta corresponde a cal (calcite, CaCO_3 , por vezes misturada com óxido de cálcio, CaO), outro a gesso (sulfato de cálcio, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) e o último a branco de titânio ou rutilo (TiO_2) (espectros da Figura 4.11 com decréscimo abrupto na zona de baixos comprimentos de onda). Este último pigmento de rutilo foi encontrado em poucos casos e em camadas de tinta mais recentes e, por isso, nas camadas mais exteriores dos revestimentos. Este resultado tem sentido, uma vez que este pigmento passou a ser muito usado a partir de meados do séc. XX.

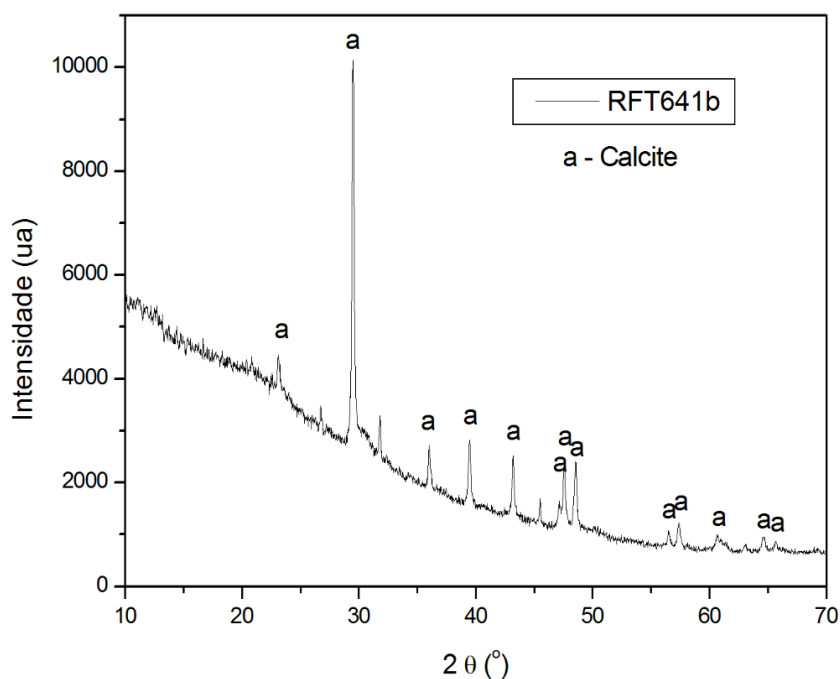


Figura 4. 12: Difractograma de amostra branca (nº 64 da Rua Fernandes Tomás), com identificação do seu componente maioritário, calcite (CaCO_3) – marcas verticais localizam os picos correspondentes a este composto.

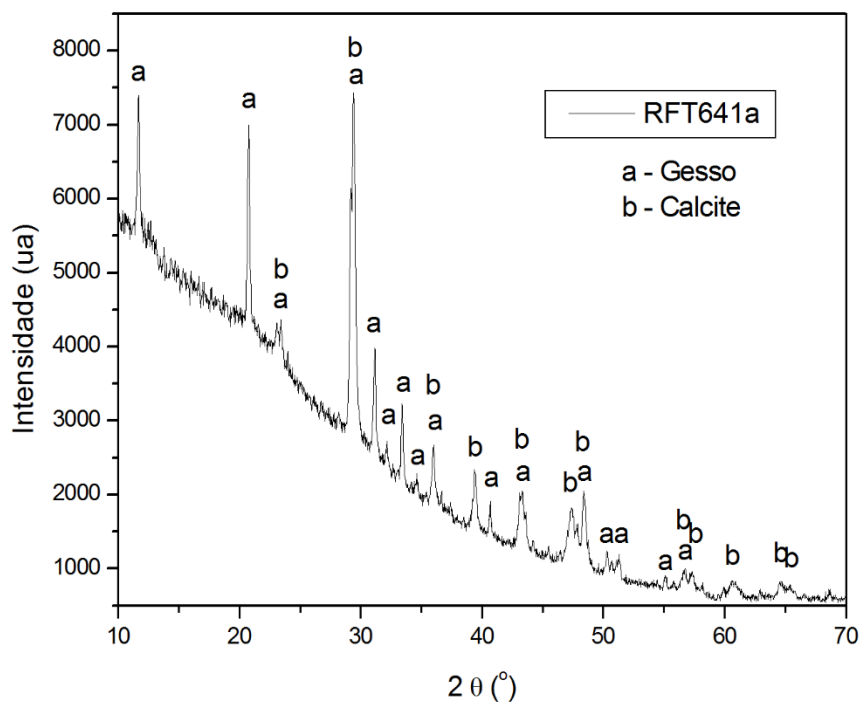


Figura 4. 13: Diffractograma de amostra branca (nº 64 da Rua Fernandes Tomás), com identificação do seu componente maioritário, gesso (CaSO₄)(H₂O)₂ – marcas verticais localizam os picos correspondentes a este composto.

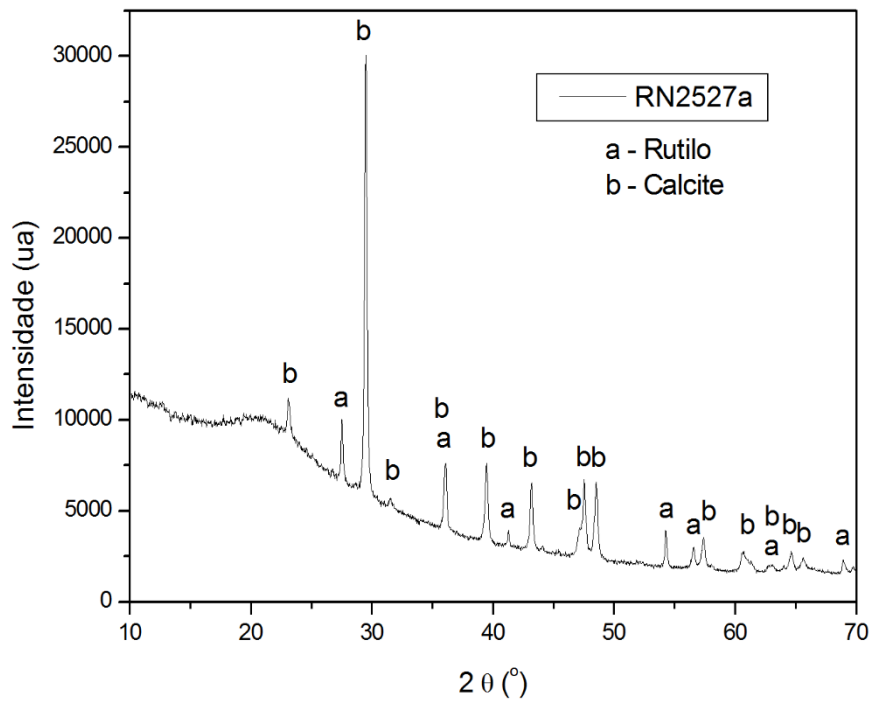


Figura 4. 14: Diffractograma de amostra branca da camada mais recente do revestimento exterior (nº 25-27 da Rua do Norte), com identificação de um dos seus componentes maioritários, rutilo (TiO_2) – marcas verticais localizam os picos correspondentes a este composto.

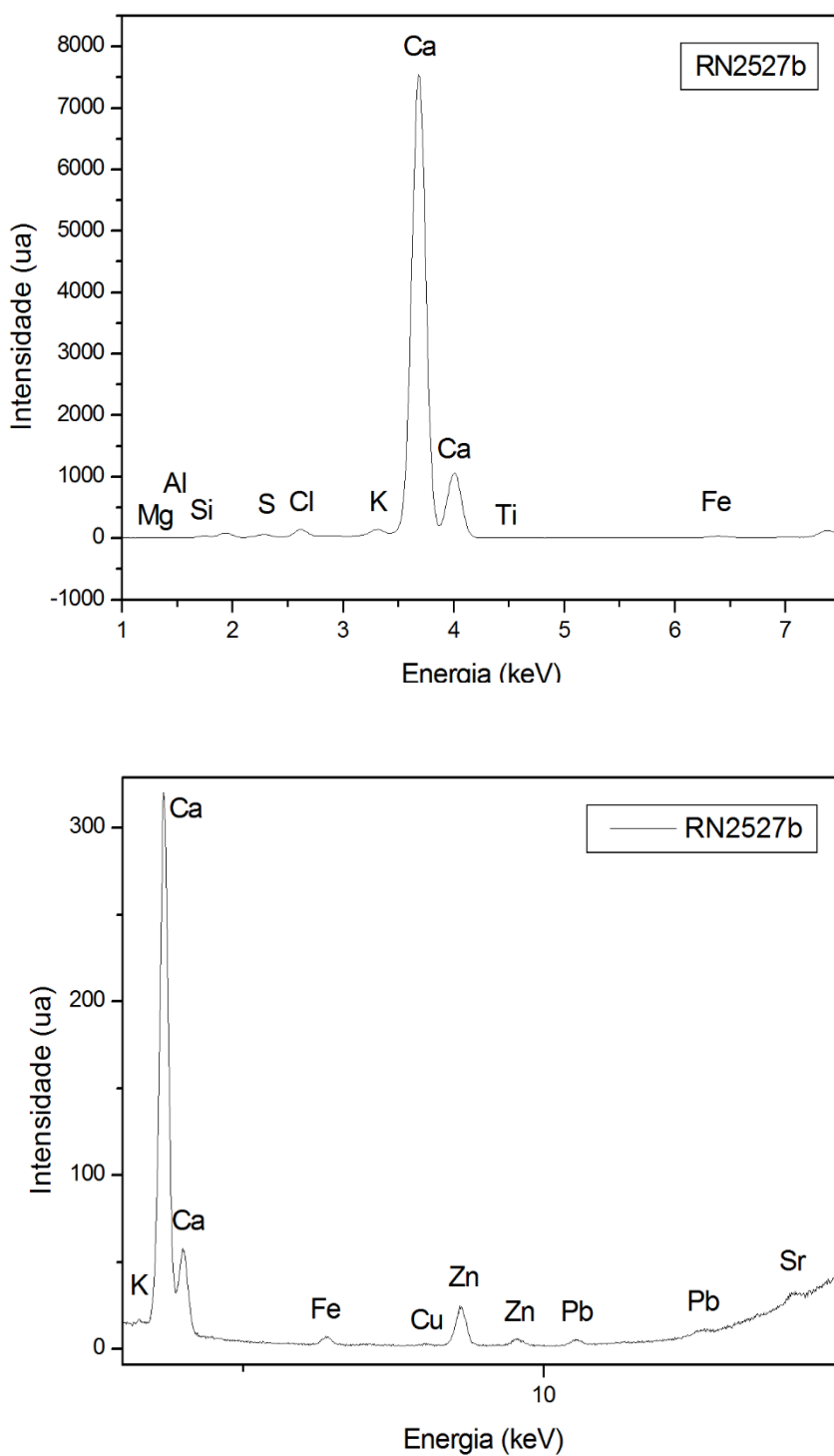


Figura 4. 15: Espectro de Fluorescência de raios-X de amostra branca (n° 25-27 da Rua do Norte), evidenciando o elemento maioritário existente cálcio (Ca), e a existência de enxofre (S), eventualmente correspondente à eventual existência de gesso. Espectros a baixa energia de radiação incidente (acima) e alta energia (em baixo).

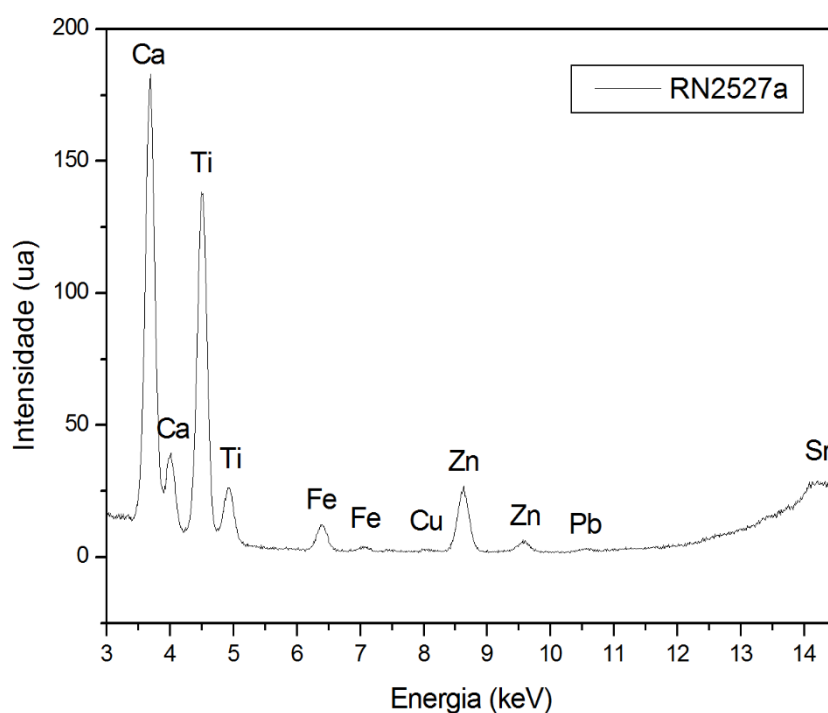
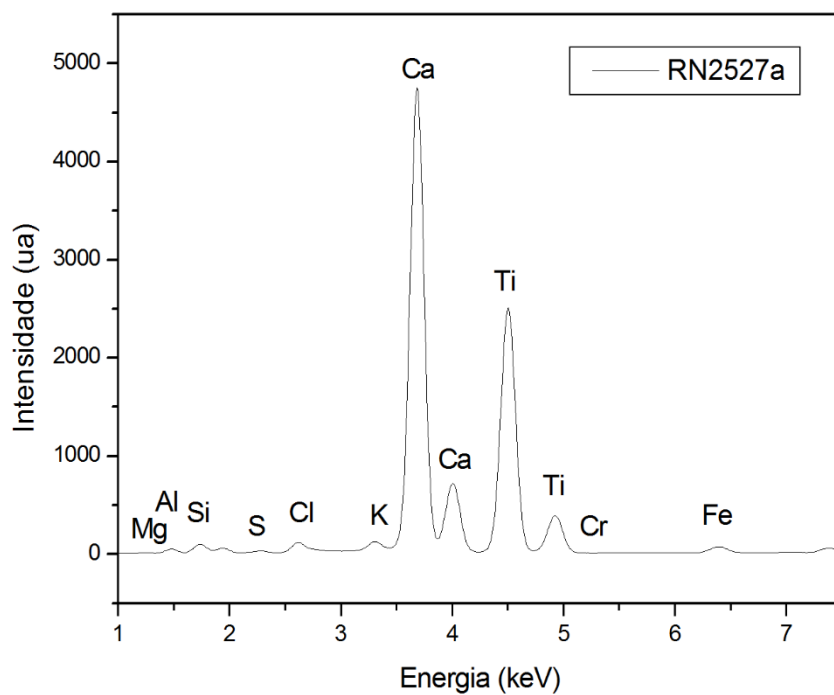


Figura 4. 16: Espectro de Fluorescência de raios-X de amostra branca (camada mais recente do nº 25-27 da Rua do Norte), evidenciando o elemento cálcio (Ca) maioritário existente, correspondente a cal ou gesso, e titânio (Ti), correspondente a rutilo (TiO_2). Espectros a baixa energia de radiação incidente (acima) e alta energia (em baixo).

Análises de amostras de outras cores representativas do CHC:

Das várias amostras que apresentavam tinta amarela ou beije, em película ou entranhada em barramento, apenas se obteve um tipo de espectro de reflectância (Figura 4.17), com um aumento de intensidade para comprimentos de onda superiores a cerca de 570-580 nm.

Desta amostragem, foram seleccionadas algumas amostras exemplificativas deste tipo de tintas amarelas. Estas amostras foram analisadas usando as técnicas de Difração de raios-X e de Fluorescência de raios-X. Nos gráficos das Figuras 4.18 e 4.19, são apresentados casos exemplificativos destes resultados.

Concluiu-se que corresponde a óxidos de ferro (essencialmente goethite, $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, responsável pela cor ocre). Nos casos analisados, verificou-se a existência de vários tons de amarelo, variando desde o creme ao laranja, correspondendo a diversas quantidades de branco misturado com amarelo.

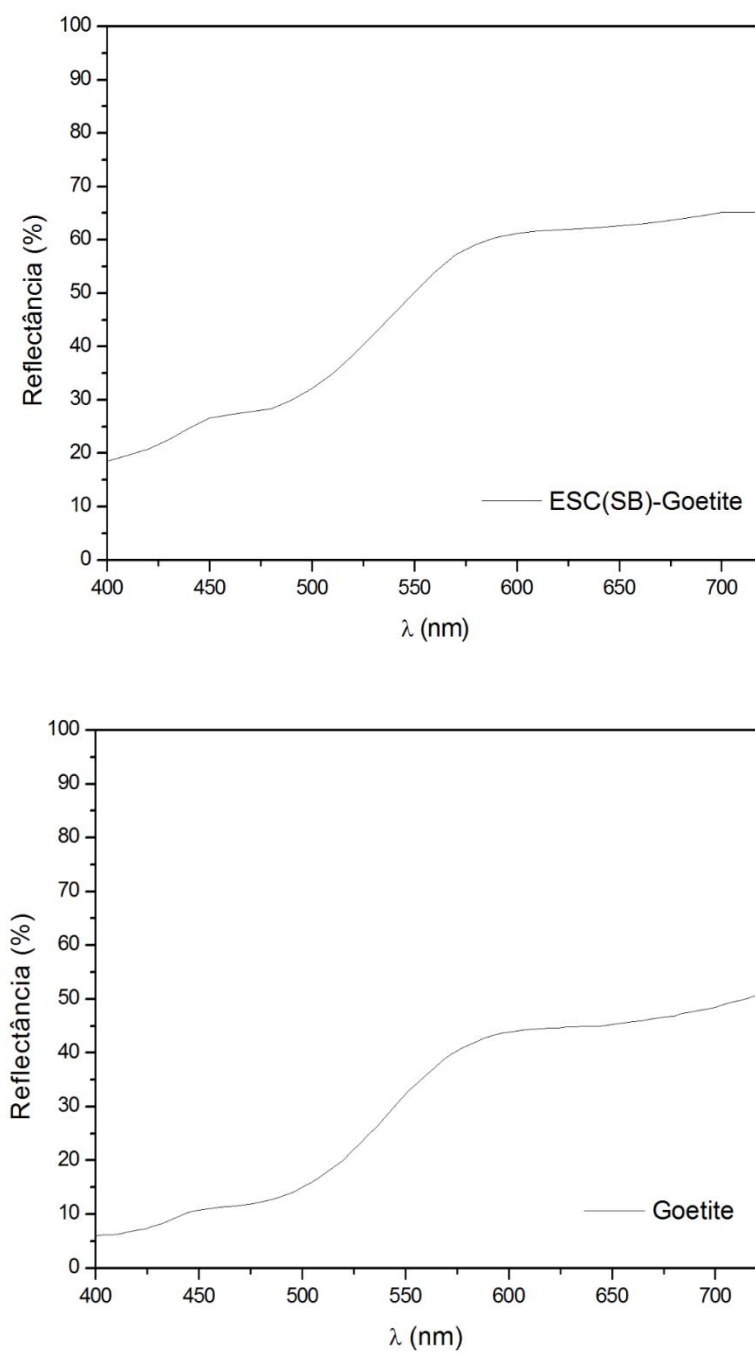


Figura 4. 17: Espectros de reflectância de uma amostra amarela do CHC (acima) e de Goethite (em baixo).

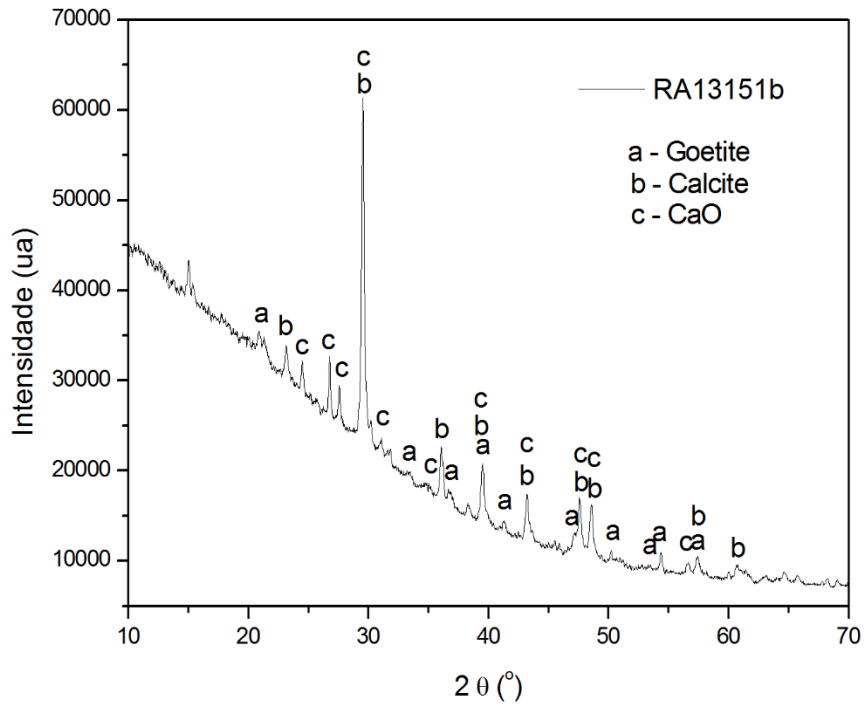


Figura 4. 18: Difratograma de amostra amarela (n° 13-15 da Rua da Alegria), evidenciando, entre outros, o pigmento ocre amarelo correspondente a goethite ($\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) – marcas verticais localizam os picos correspondentes a este composto.

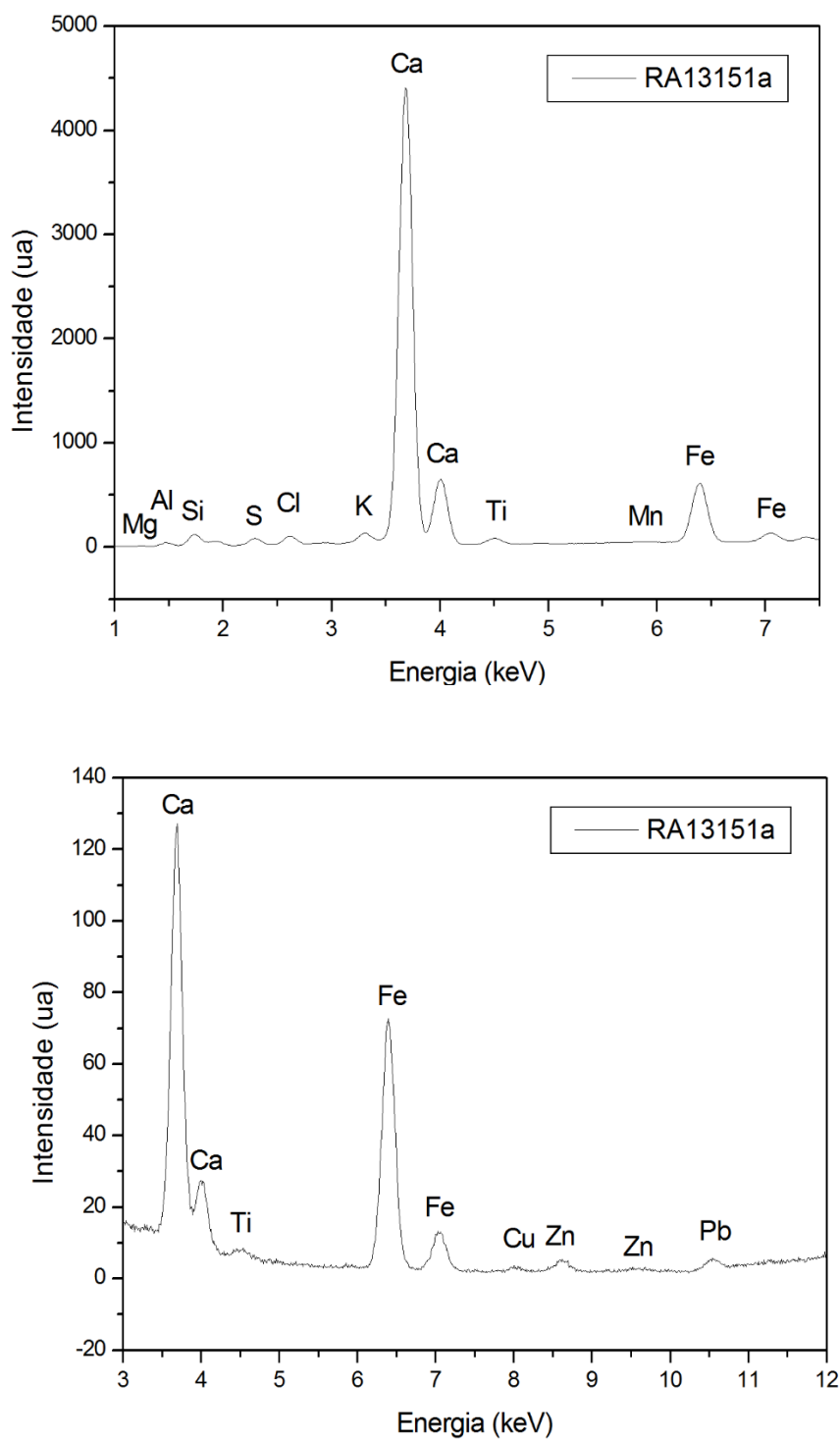


Figura 4. 19: Espectro de Fluorescência de raios-X de amostra amarela (nº 13-15 da Rua da Alegria), evidenciando, além do elemento cálcio (Ca, correspondente ao pigmento branco (já discutido anteriormente), o elemento ferro (Fe), do pigmento ocre amarelo (constituído essencialmente por goethite, $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$). Espectros a baixa energia de radiação incidente (acima) e alta energia (em baixo).

Das várias amostras que apresentavam tinta vermelha ou rosa, em película ou entranhada em barramento, apenas se obteve um tipo de espectro de reflectância (Figura 4.20), com aumento de intensidade para comprimentos de onda superiores a cerca de 500 nm.

Desta amostragem, foram seleccionadas algumas amostras exemplificativas deste tipo de tintas amarelas. Estas amostras foram analisadas usando as técnicas de Difração de raios-X e de Fluorescência de raios-X. Nas Figuras 4.21 e 4.22 são apresentados casos exemplificativos destes resultados.

Concluiu-se que corresponde a óxidos de ferro (essencialmente hematite, Fe_2O_3). Nos casos analisados, verificou-se a existência de vários tons de vermelho, variando desde o rosa muito claro ao vermelho carregado, correspondendo a diversas quantidades de branco misturado com vermelho.

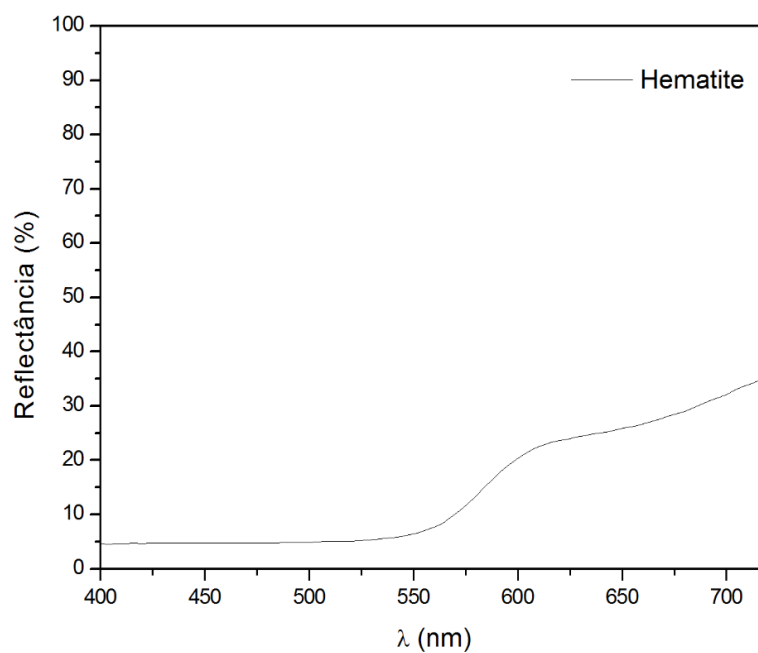
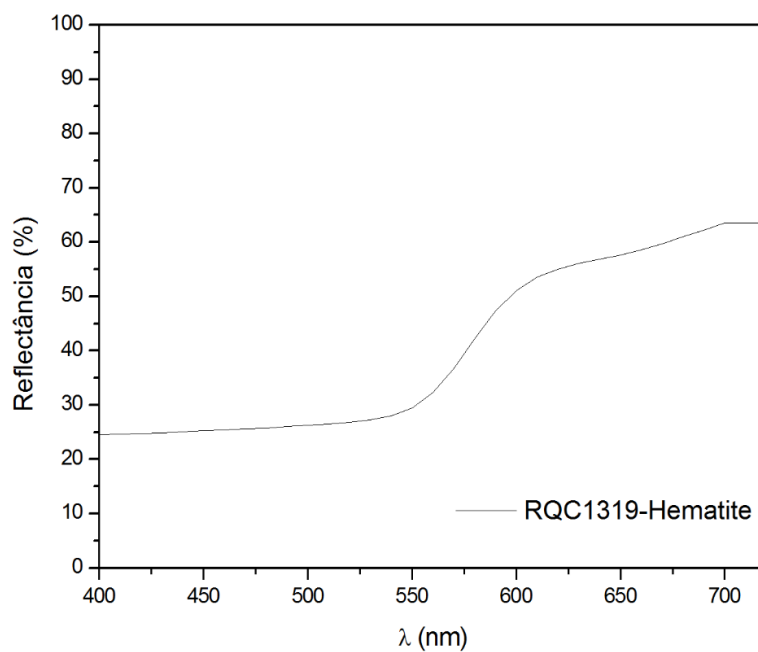


Figura 4. 20: Espectros de reflectância das amostras vermelhas e rosas do CHC (acima) e de Hematite (em baixo).

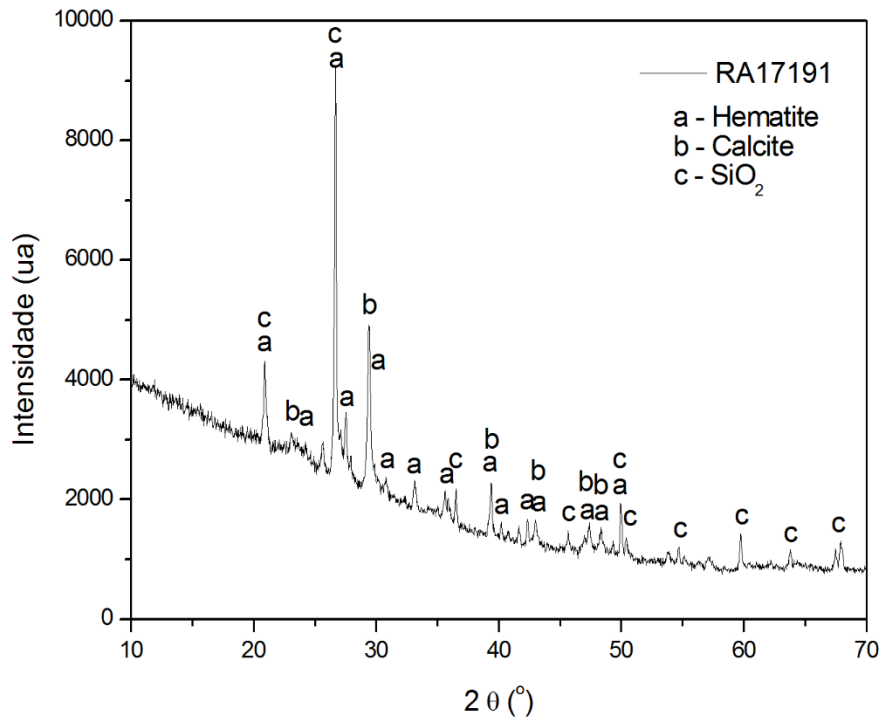


Figura 4. 21: Difractograma de amostra em barramento vermelho (nº 17-19 da Rua da Alegria), evidenciando o pigmento responsável pela cor, hematite (Fe₂O₃) – marcas verticais localizam os picos correspondentes a este composto.

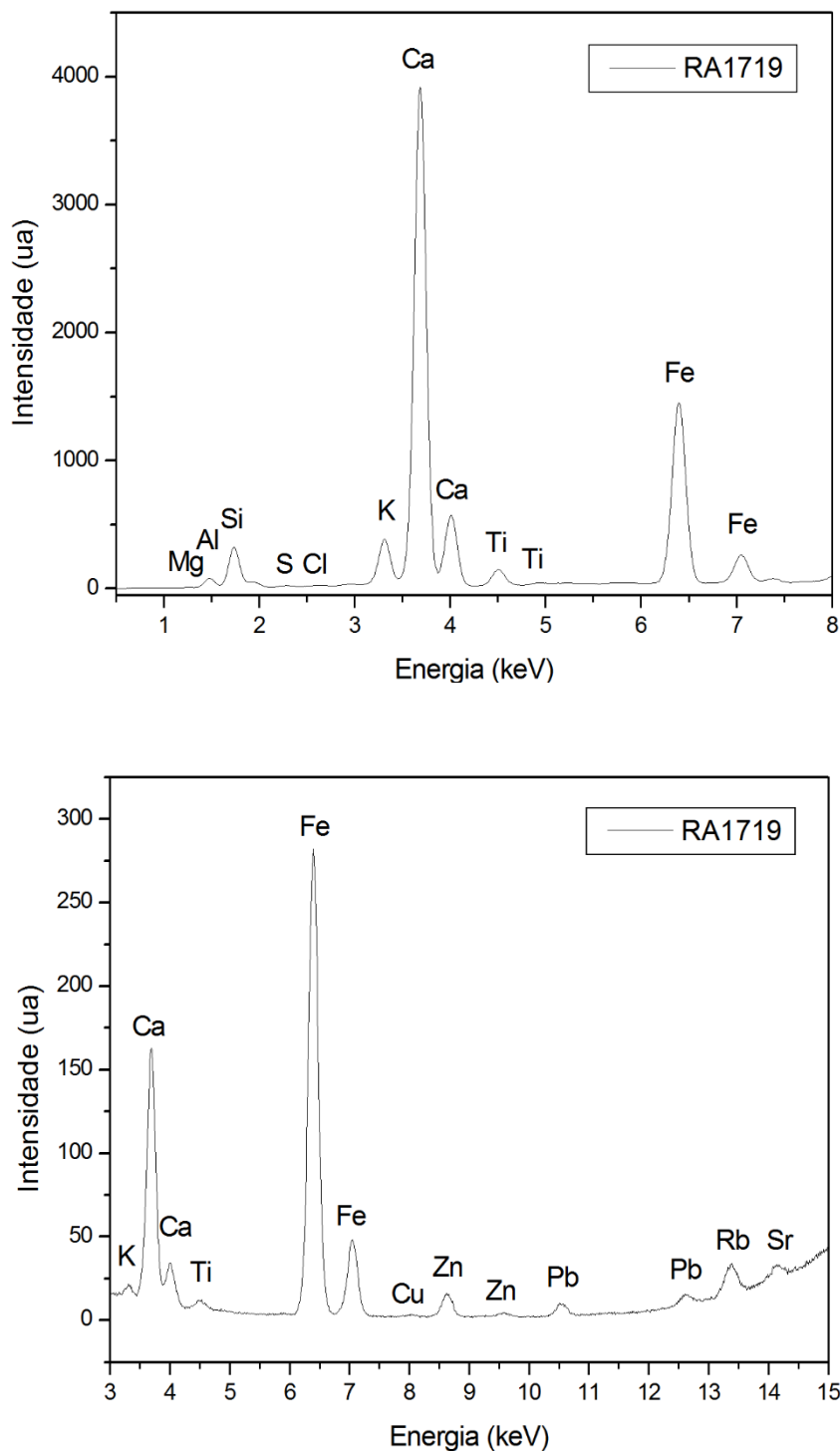


Figura 4. 22: Espectro de Fluorescência de raios-X de amostra vermelha (n° 17-19 da Rua da Alegria), evidenciando, além do elemento cálcio (Ca, correspondente ao pigmento branco), o elemento ferro (Fe), correspondente ao pigmento vermelho (essencialmente composto por hematite, Fe_2O_3). Espectros a baixa energia de radiação incidente (acima) e alta energia (em baixo).

Das várias amostras que apresentavam cor azul, em película ou entranhada em barramento, obteve-se espectros de reflectância com um máximo por volta de 460-470 nm (Figura 4.23).

Desta amostragem, foram seleccionadas algumas amostras exemplificativas deste tipo de tintas azuis. Estas amostras foram analisadas usando as técnicas de Difração de raios-X e de Fluorescência de raios-X. Nas Figuras 4.24 e 4.25, são apresentados casos exemplificativos destes resultados.

Concluiu-se que o pigmento responsável pela cor azul corresponde a azul ultramarino (essencialmente lazurite artificial, $\text{Na}_6\text{Ca}_2\text{Al}_6\text{O}_{24}(\text{SO}_4)_2$). Nos casos analisados, verificou-se a existência de vários tons de azul, correspondendo a diversas quantidades de branco misturado com azul. Em alguns casos foi difícil a identificação, pois não apresentaram sinal em difractogramas de raios-X, mas através de espectros Raman, confirmou-se a existência do mesmo pigmento. Os espectros de Fluorescência de raios-X evidenciaram a existência de Al, S e Si, que vem ao encontro da mesma conclusão. Esta dificuldade provém da pouca quantidade de pigmento azul, no meio de cal e areia calcítica (evidenciada através dos espectros Raman das zonas de pó branco fino e de cristais transparentes, respetivamente, Figuras 4.26 a 4.28).

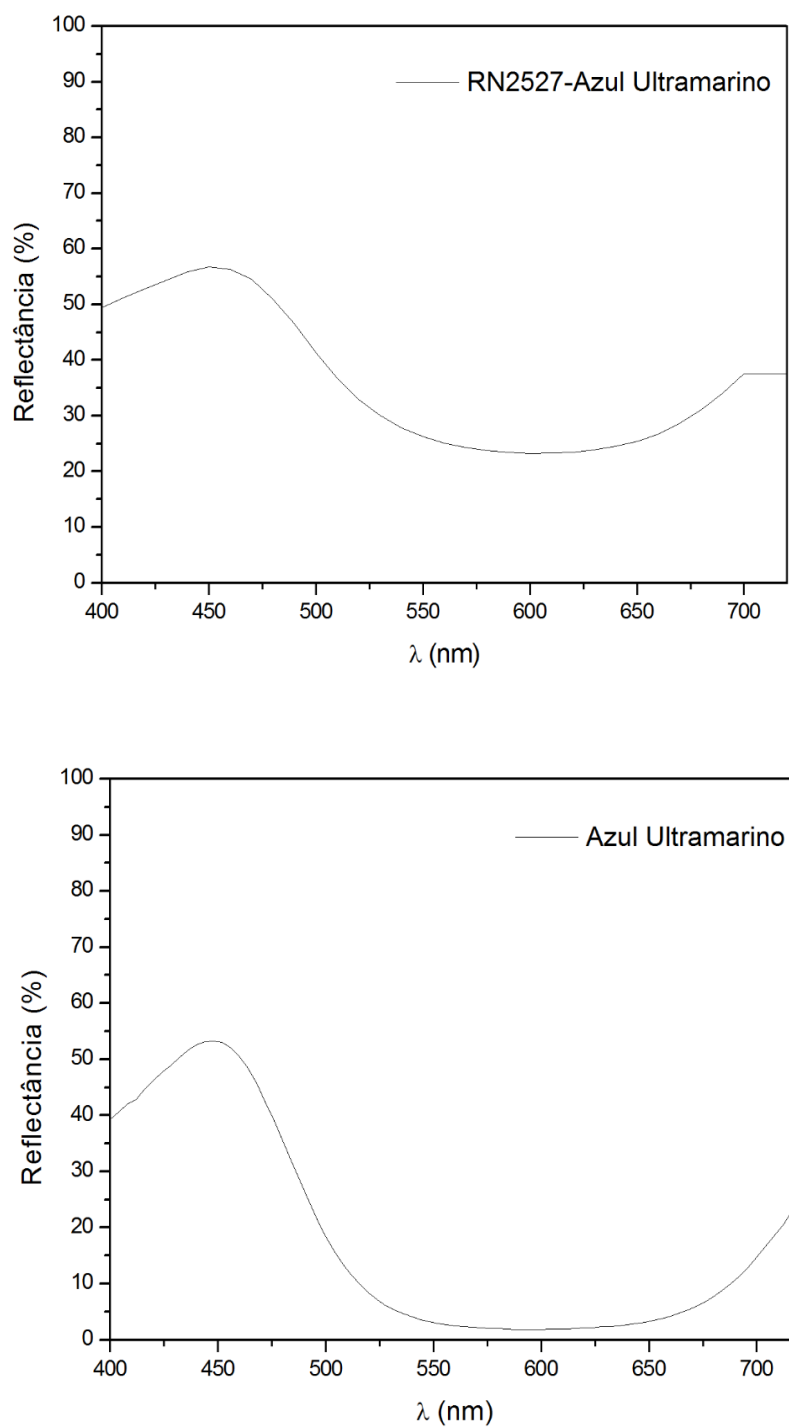


Figura 4. 23: Espectros de reflectância das amostras azuis do CHC (acima) e de azul ultramarino artificial (em baixo).

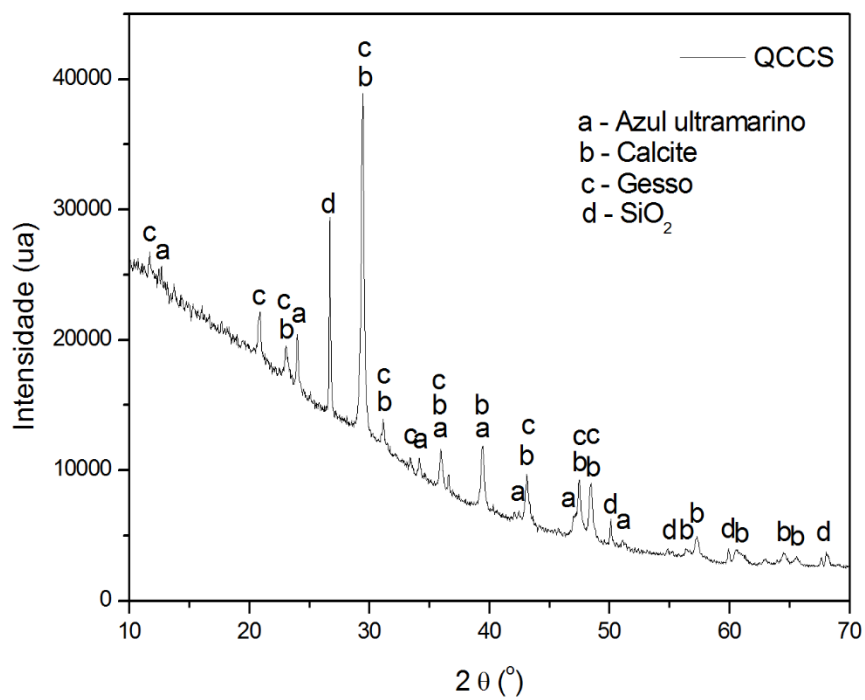


Figura 4. 24: Difractograma de amostra azul (Rua de Quebra Costas), evidenciando a presença de azul ultramarino (lazurite artificial, $\text{Na}_6\text{Ca}_2\text{Al}_6\text{O}_{24}(\text{SO}_4)_2$).

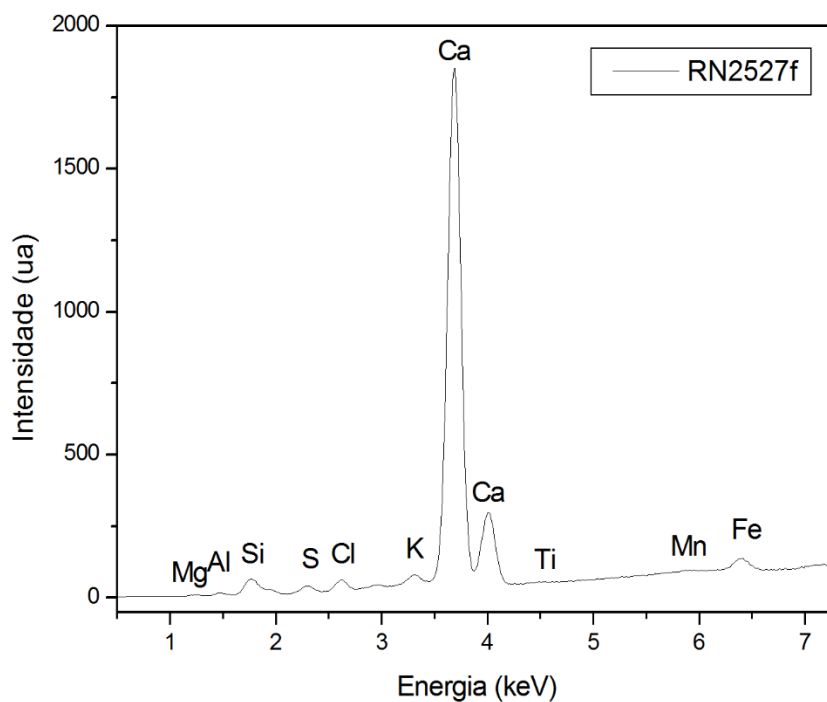


Figura 4. 25: Espectros de Fluorescência de raios-X de amostra azul (n° 25-27 da Rua do Norte), evidenciando a existência de silício (Si), alumínio (Al) e enxofre (S), além de cálcio (Ca) e outros elementos. Pode justificar-se a cor azul através da existência de azul ultramarino (lazurite artificial, $\text{Na}_6\text{Ca}_2\text{Al}_6\text{O}_{24}(\text{SO}_4)_2$).

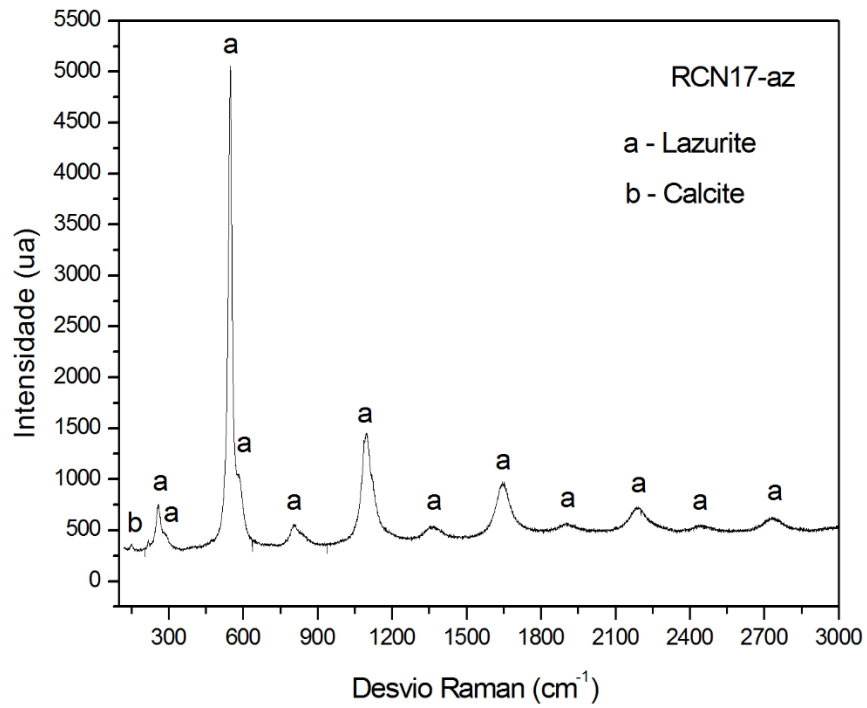


Figura 4. 26: Espectro micro-Raman da amostra azul claro (n° 1-7 da Rua do Colégio Novo), em que se evidencia a existência de Lazurite nos pontos azuis e vestígios de Calcite e derivado das zonas circundantes.

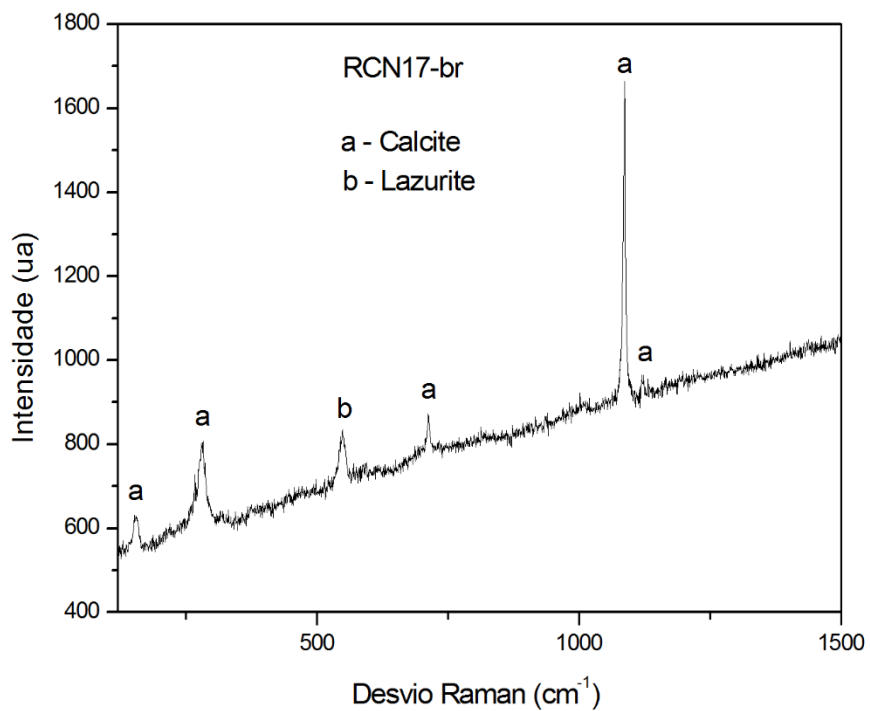


Figura 4. 27: Espectro micro-Raman da amostra azul claro (n° 1-7 da Rua do Colégio Novo), em que se evidencia a existência de Calcite e derivado nas zonas brancas, com um resto de Lazurite de pontos azuis vizinhos. Também se detetou a existência de gesso.

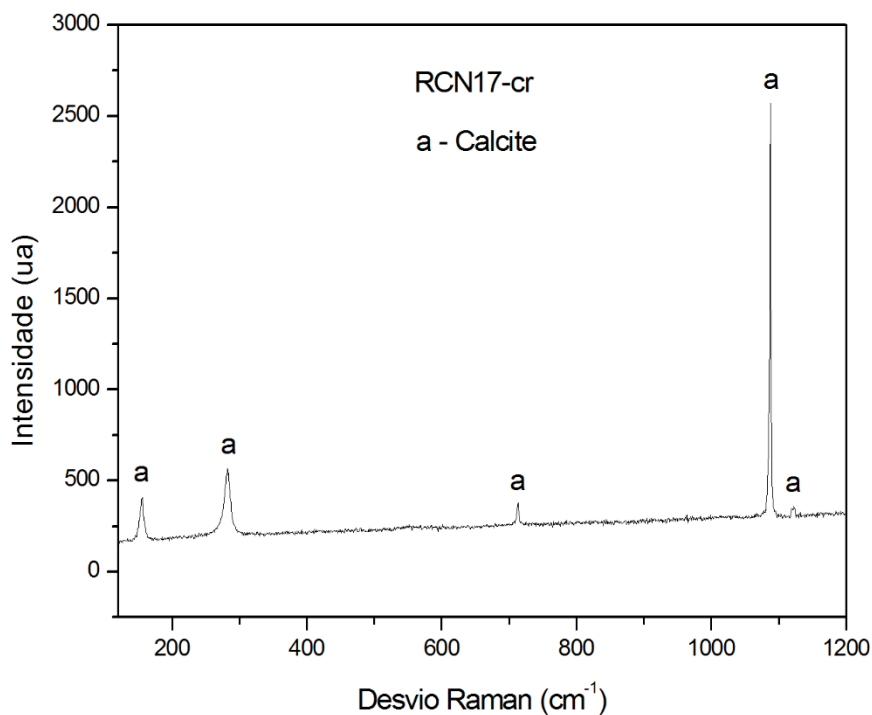


Figura 4. 28: Espectro micro-Raman da amostra azul claro (n° 1-7 da Rua do Colégio Novo), em que se evidencia a existência de Calcite nos cristais.

Das poucas amostras que apresentavam cor verde, uma apresenta um verde vivo e as outras um branco esverdeado. Os espectros de Reflectância das amostras são apresentados na Figura 4.29, onde o espectro com um máximo acentuado a cerca de 530 nm corresponde à primeira amostra. O difractograma de raios-X evidenciou a existência de viridian (pigmento verde de óxido de crômio) e o espectro de Fluorescência de raios-X evidenciou a existência de crômio (Cr), entre outros elementos, confirmando a atribuição anterior (Figuras 4.30 e 4.31).

Concluiu-se assim que o pigmento que lhe confere a cor verde corresponde a viridian (essencialmente óxido de crômio, $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$).

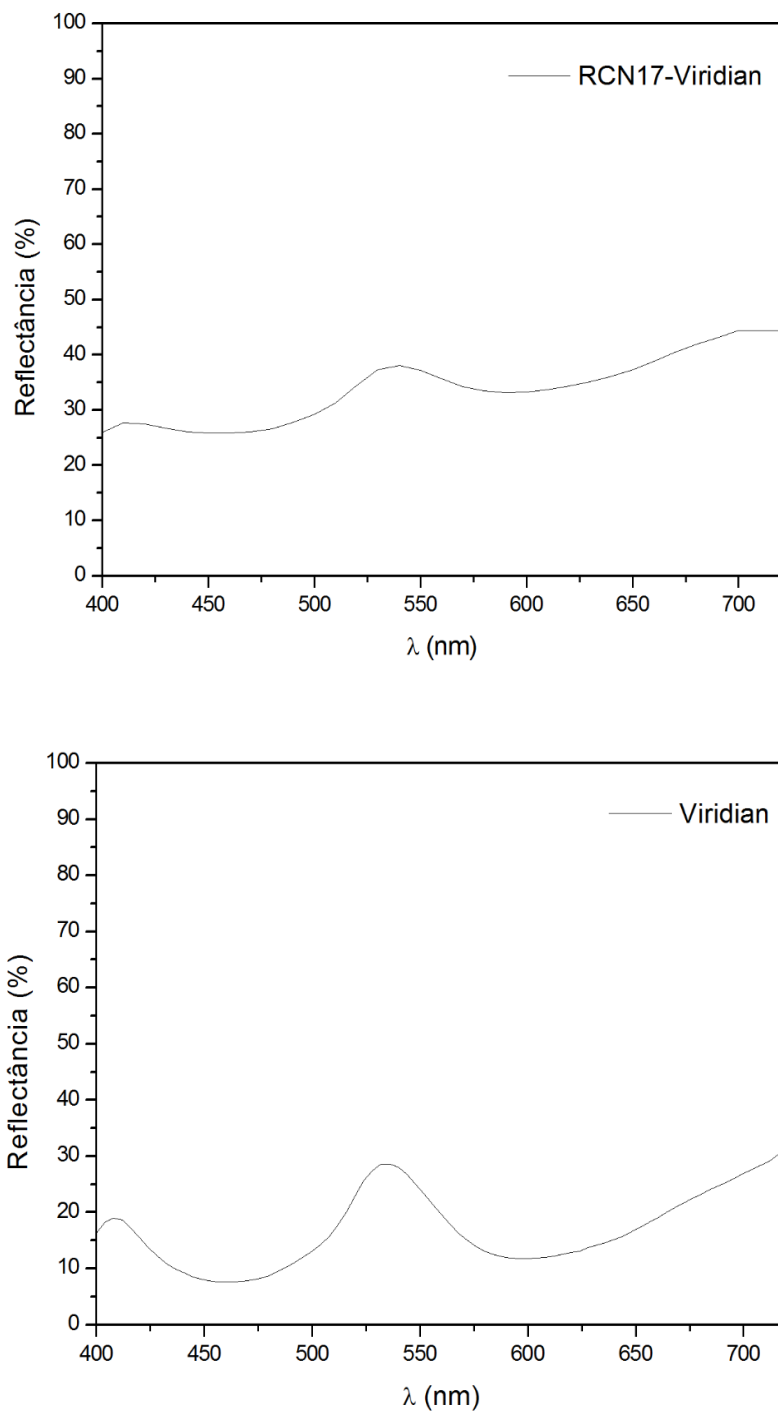


Figura 4. 29: Espectros de reflectância das amostras verdes ou esverdeadas do CHC (acima), e de viridian (pigmento verde de óxido de crómio, em baixo).

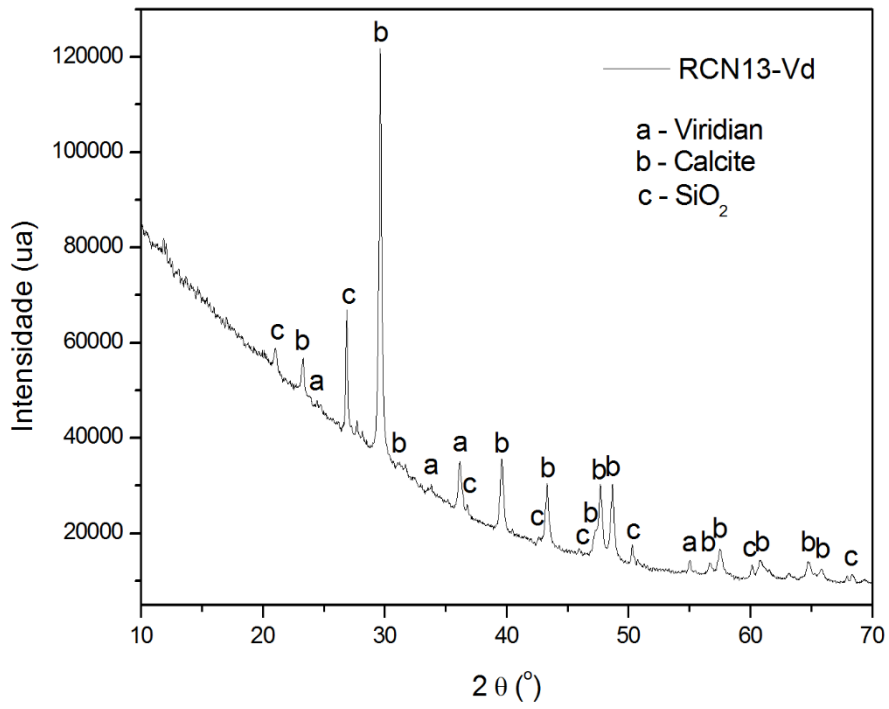


Figura 4. 30: Diffractograma de amostra verde (nº 1-3 da Rua do Colégio Novo), evidenciando a existência de viridian (óxido de crómio, Cr₂O₃) – marcas verticais localizam os picos correspondentes a este composto.

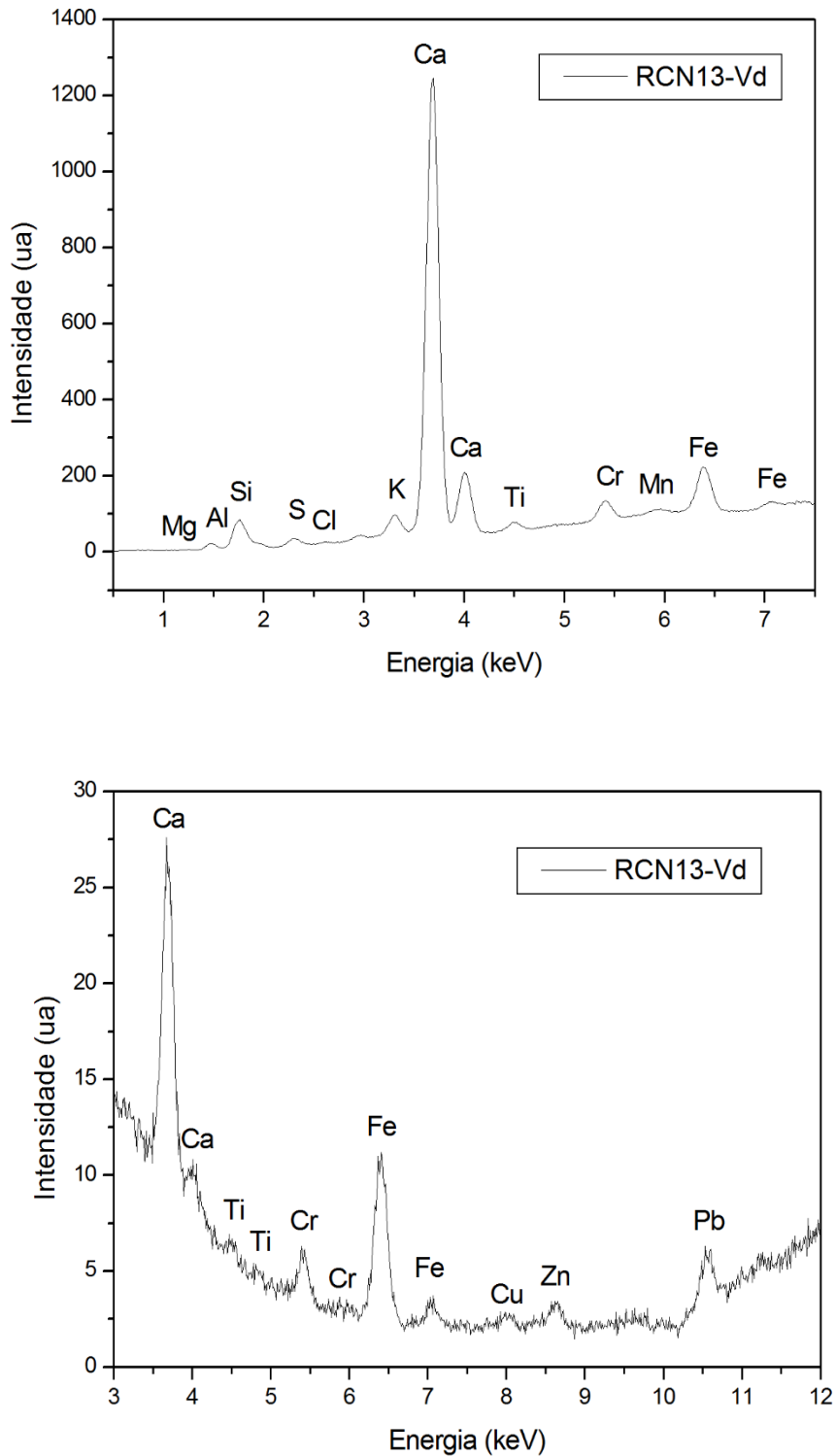


Figura 4. 31: Espectro de Fluorescência de raios-X de amostra verde (n° 1-3 da Rua do Colégio Novo), evidenciando a existência de crômio (Cr), entre outros elementos, corroborando a hipótese de se tratar de viridian (óxido de crômio, Cr_2O_3). Espectros a baixa energia de radiação incidente (acima) e alta energia (em baixo).

4.2.2 Análise de pigmentos comerciais

A fim de realizar protótipos de revestimentos como proposta para a reabilitação das fachadas dos edifícios do CHC, fez-se uma prospeção de pigmentos existentes no mercado a granel semelhantes aos encontrados nos revestimentos antigos. Escolheram-se pigmentos brancos, amarelos, vermelhos e azuis.

Da análise desses pigmentos, concluiu-se que a sua composição é semelhante à encontrada nos revestimentos das casas do CHC.

Para esta análise, utilizaram-se as mesmas técnicas de Difração de raios-X e de Fluorescência de raios-X que foram usadas no ponto anterior.

A cor branca foi obtida através da aplicação de cal. A sua composição é maioritariamente de calcite (CaCO_3) e óxido de cálcio (CaO).

O pigmento ocre amarelo foi analisado através de Difração de raios-X e de Fluorescência de raios-X, revelando a existência de goethite (óxido de ferro, $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), idêntico ao que foi encontrado nos revestimentos do CHC (Figuras 4.32 e 4.33).

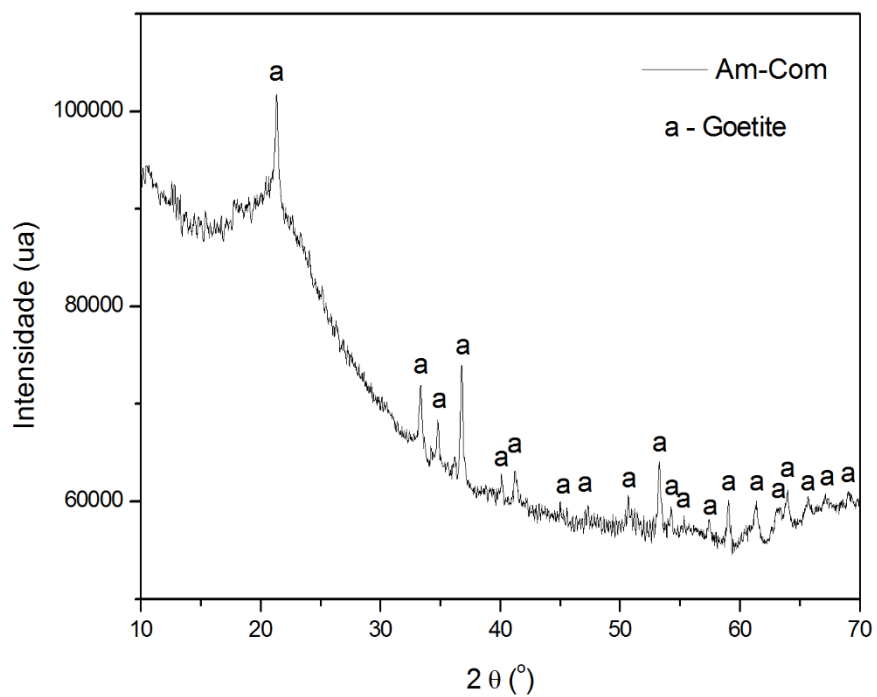


Figura 4. 32: Difractograma de ocre amarelo comercial, evidenciando a sua constituição de goethite ($\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$)

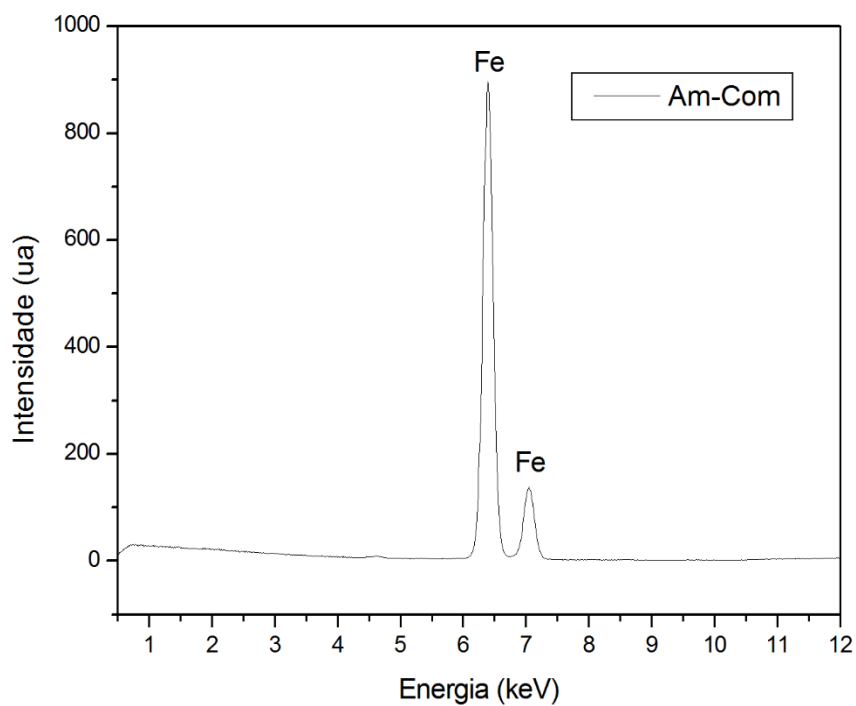


Figura 4. 33: Espectro de Fluorescência de raios-X de ocre amarelo, evidenciando a existência quase exclusiva de ferro (Fe), elemento pesado da goethite ($\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$).

O pigmento vermelho adquirido a granel foi identificado como hematite (Fe_2O_3), material idêntico ao encontrado nos revestimentos vermelhos do CHC (Figuras 4.34 e 4.35).

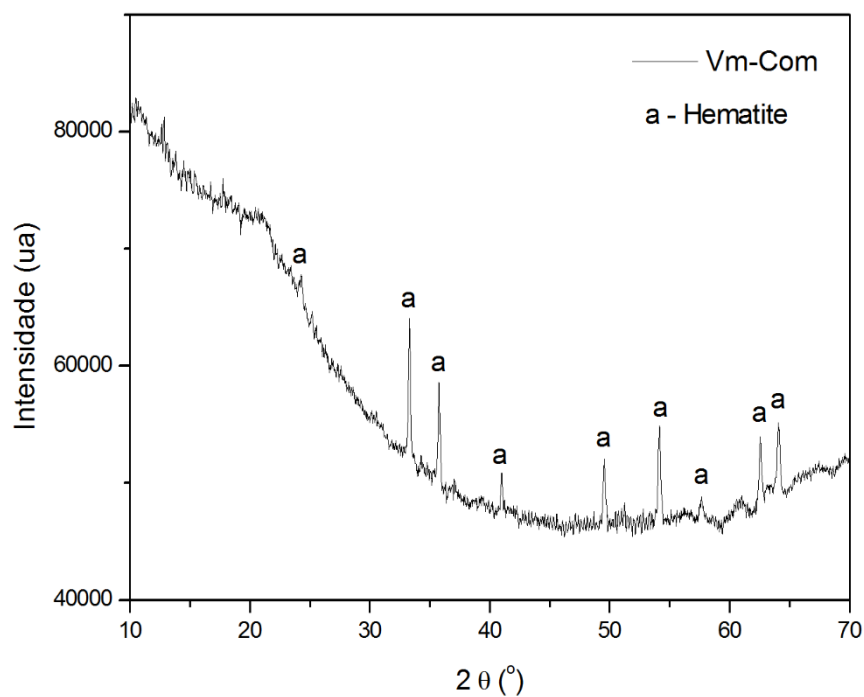


Figura 4. 34: Diffractograma de pigmento vermelho comercial, evidenciando a sua constituição de hematite (Fe_2O_3).

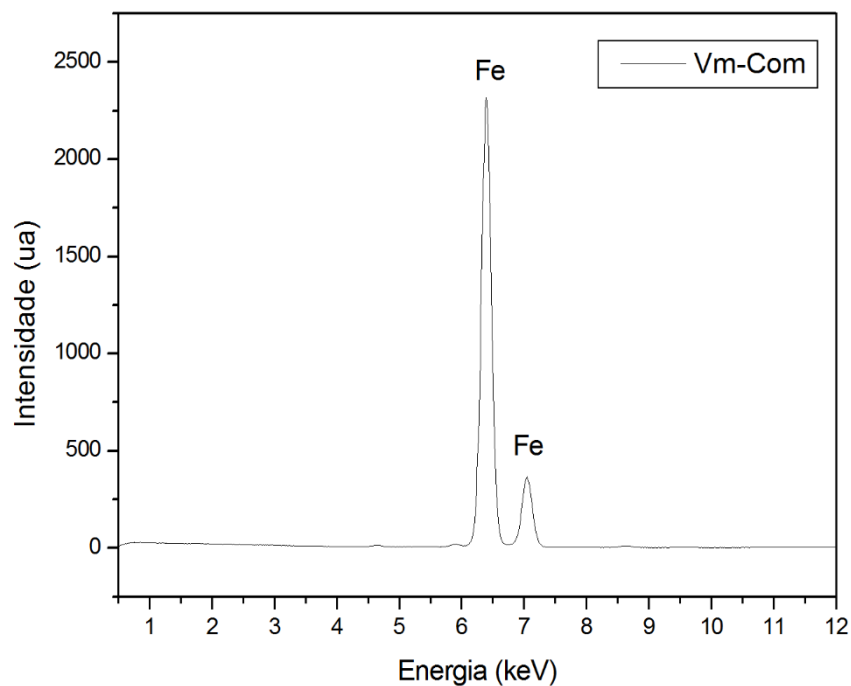


Figura 4. 35: Espectro de Fluorescência de raios-X de pigmento vermelho comercial, evidenciando a existência quase exclusiva de ferro (Fe), elemento pesado da hematite (Fe_2O_3).

O pigmento azul ultramarino comercial foi identificado como lazurite artificial ($\text{Na}_8\text{Al}_6(\text{SiO}_4)_6(\text{NO}_3)_2$), idêntico ao encontrado em algumas fachadas azuis do CHC (Figuras 4.36 e 4.37).

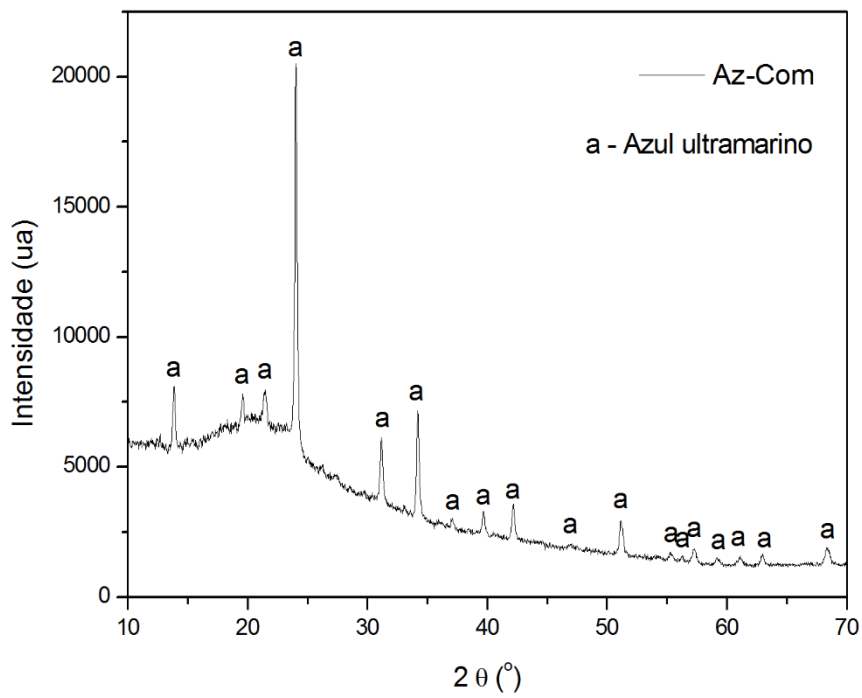


Figura 4. 36: Difractograma de pigmento azul ultramarino comercial, evidenciando a sua constituição de lazurite artificial ($\text{Na}_8\text{Al}_6(\text{SiO}_4)_6(\text{NO}_3)_2$).

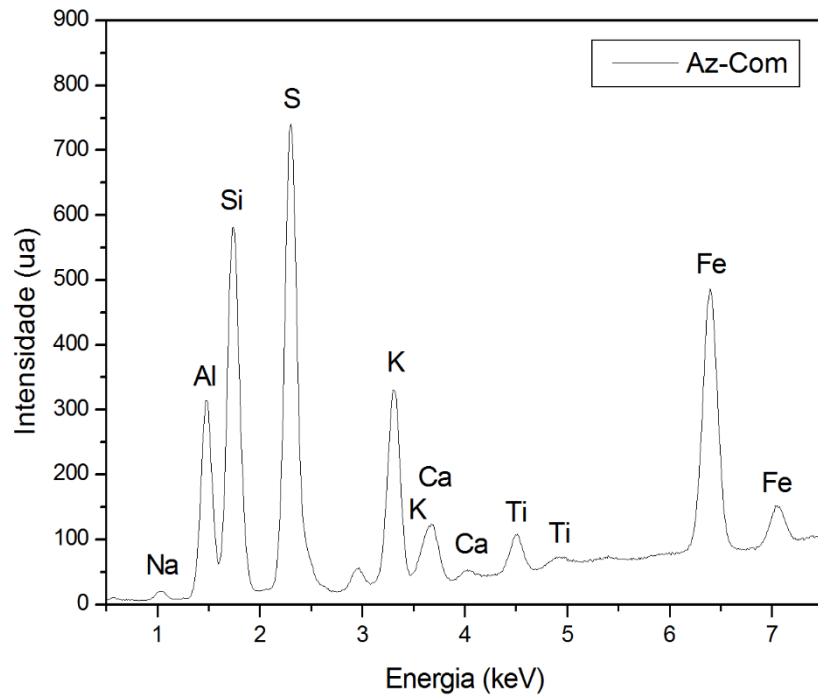


Figura 4. 37: Espectro de Fluorescência de raios-X de pigmento azul ultramarino comercial, evidenciando a existência, entre outros, dos elementos sódio (Na, pouco visível por estar no limiar de detecção por esta técnica), alumínio (Al), silício (Si) e enxofre (S), elementos constituintes da lazurite artificial ($\text{Na}_8\text{Al}_6(\text{SiO}_4)_6(\text{NO}_3)_2$) (É de referir que os elementos mais leves como o oxigénio (O) e o azoto (N) não são detetados por esta técnica).

4.3 Imagens Hiperespectrais

4.3.1 Aquisição e Visualização de Imagens HiperEspectrais (IHE), representação da textura e substituição da cor

4.3.1.1 Objeto de estudo: Tela pintada

Utilizando a montagem descrita em 3.2.3.1., e após o processo de focagem e a aquisição das imagens da superfície branca de referência para cada cena, foi adquirido um conjunto de 33 imagens monocromáticas na banda visível, de 400 nm a 720 nm, com intervalos de 10 nm, e com uma resolução espacial equivalente a cerca de 20 pixels por mm² a uma distância de 1 m a partir da superfície de uma tela pintada especificamente para este trabalho. Esta tela foi elaborada com o objetivo de disponibilizarmos um objeto de estudo, com características de variedade de pigmentos e textura regular e perceptível para a análise, representação e manipulação de imagens hiperespectrais, Nesta tela (Figuras 4.38 e 4.39) pintaram-se vários retângulos com tintas a óleo (com e sem misturas).

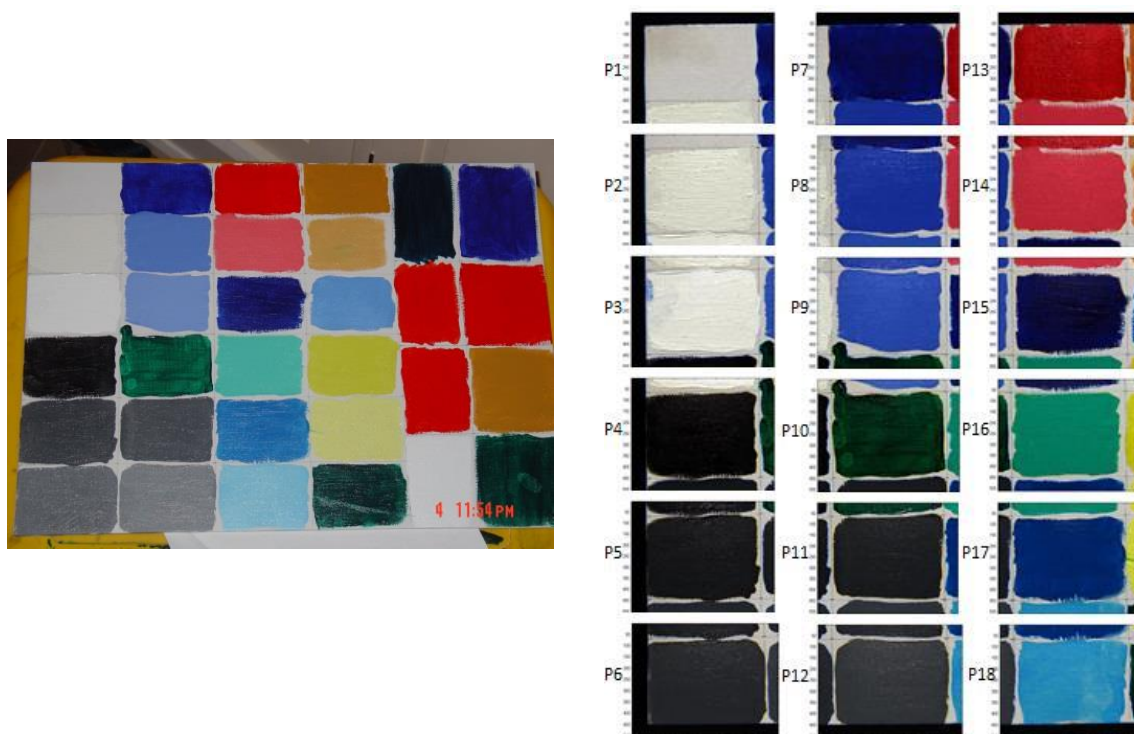


Figura 4. 38: Fotografia convencional do quadro (esquerda), e imagens hiperespectrais e respetiva identificação por segmentos (direita).

Tela só c/ preparação	Az. Ultram.	Vm. Cd esc.	Am. ocre	Az. ultr. + Vd. Esm. 1:1	verniz sobre Az. ult	Br. Ti sobre Az. ult
Br. Zn	Az. Ultram. + Br. Zn 1:1	Vm. Cd esc. + Br. Ti 1:1	Am. Ocre + Br. Ti 1:1	Am. Cd + Vm. Cd 1:1	verniz sobre Vm. Cd	Br. Ti sobre Vm. Cd
Br. Ti	Az. Ultram. + Br. Ti 1:1	Az. Co	Az Co + Br. Ti 1:1	Am. Cd sobre Vm. Cd	verniz sobre Am. Ocre	Br. Ti sobre Am. ocre
Pr. marfim	Vd. Ftaloc.	Vd. Ftaloc. + Br. Ti 1:1	Am. Cd	verniz sobre Br. Ti	verniz sobre Vd. esm	Br. Ti sobre Vd. esm
Pr. marfim + Br. Zn 1:1	Pr. marfim + Br. Zn 1:3	Az. cer.ftaloc.	Am. Cd + Br. Ti 1:1			
Pr. marfim + Br. Ti 1:1	Pr. marfim + Br. Ti 1:3	Az. cer.ftaloc. + Br. Ti 1:1	Vd. esm.			

Figura 4. 39: Mapa dos vários pigmentos e misturas utilizados em cada segmento.

4.3.1.2 Imagens hiperespectrais da tela

Depois de adquiridas as imagens hiperespectrais e construídas as matrizes de reflectância dos vários segmentos do quadro foi criada uma base de dados. Na figura seguinte representam-se as imagens de vários desses segmentos, construídas de acordo com o procedimento descrito em 3.2.4., a partir das correspondentes matrizes de reflectância e *aplicando* o iluminante standard D65 e a matriz de referência para a conversão XYZ para RGB, HDTV.

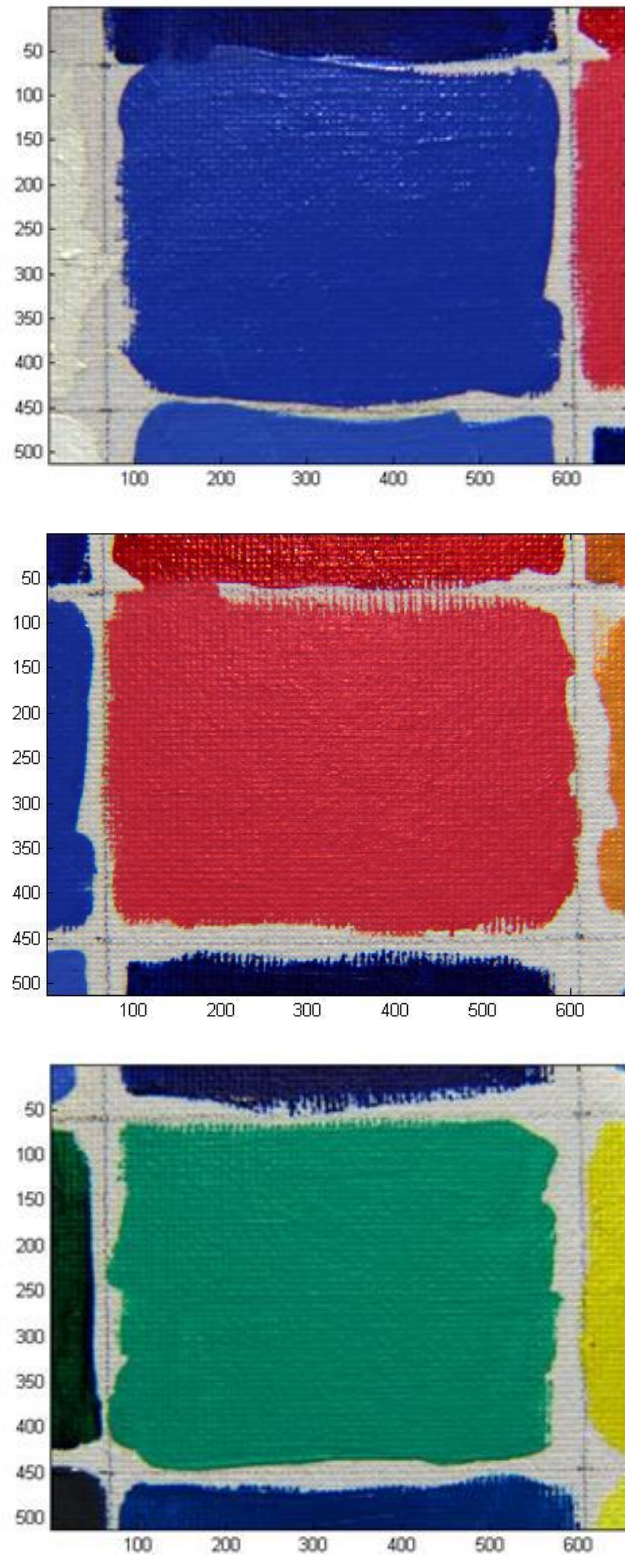


Figura 4. 40: Representação das imagens hiperespectrais dos segmentos P8 (acima), P14 (centro), e P16 (em baixo) do quadro.

4.3.1.3 Manipulação de imagens: Substituição de cor

De acordo com o procedimento descrito em 3.2.5.1., efetuaram-se vários testes de substituição de uma cor, em imagens hiperespectrais do quadro. A aplicação elaborada em MatLab, permite ao utilizador escolher a cor que irá substituir a anterior a partir da escolha de um conjunto de pontos, com o rato do computador, de uma região da mesma imagem, de outra imagem hiperespectral, ou do espectro de reflectância obtido de outro modo, como por exemplo de amostragem com o espectrocolorímetro. Esse conjunto de pontos deve ser representativo da cor que se pretende obter.

De seguida, o utilizador escolhe também um conjunto de pontos da imagem da região onde a cor será “retirada”, e pode também delimitar, a região da imagem onde o procedimento será efetuado (retângulo delimitado a branco nas imagens apresentadas nos exemplos seguintes).

Seguindo o procedimento proposto, calcularam-se para cada *pixel* da imagem, os correspondentes valores no espaço tricromático HSV (Hue, Saturation, Value), (3.2.1.5., figura 3.10).

Sendo este um espaço de cor com “significado percecional” [98], podemos deste modo, de uma forma *qualitativa*, atribuir à “Hue” a perceção de cor, à “Saturation” a quantidade de cinzento para uma determinada cor percecionada, e à “Value” a perceção de claro/escuro, ou dito de outra forma, a *quantidade de branco*.

Na imagem seguinte (segmento P17 da tela), foram amostrados alguns espectros nas zonas assinaladas, como se detalha adiante.

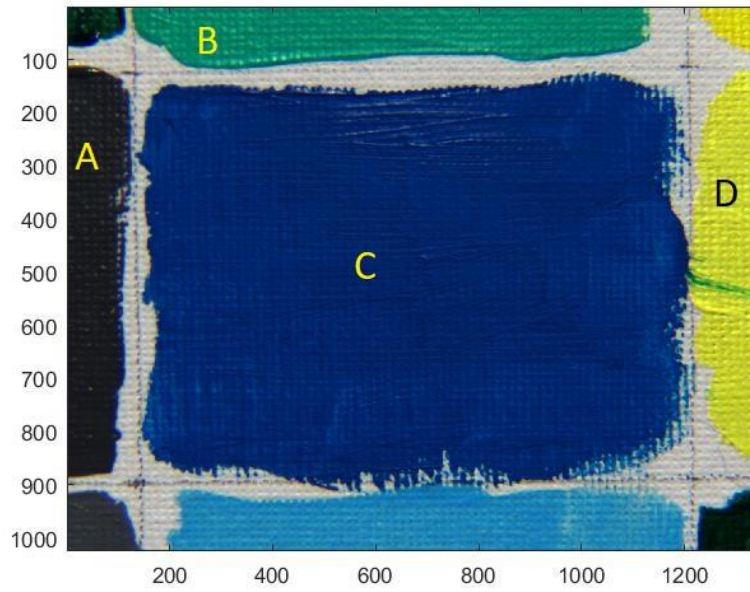


Figura 4. 41: Imagem P17 do quadro onde estão assinaladas as regiões A, B, C e D, onde é feita a amostragem de pontos

Nos gráficos da figura seguinte, representam-se os espectros de reflectância, e respetiva média, de 30 pontos amostrados em cada uma das regiões A,B,C e D, assinaladas na imagem anterior (P17).

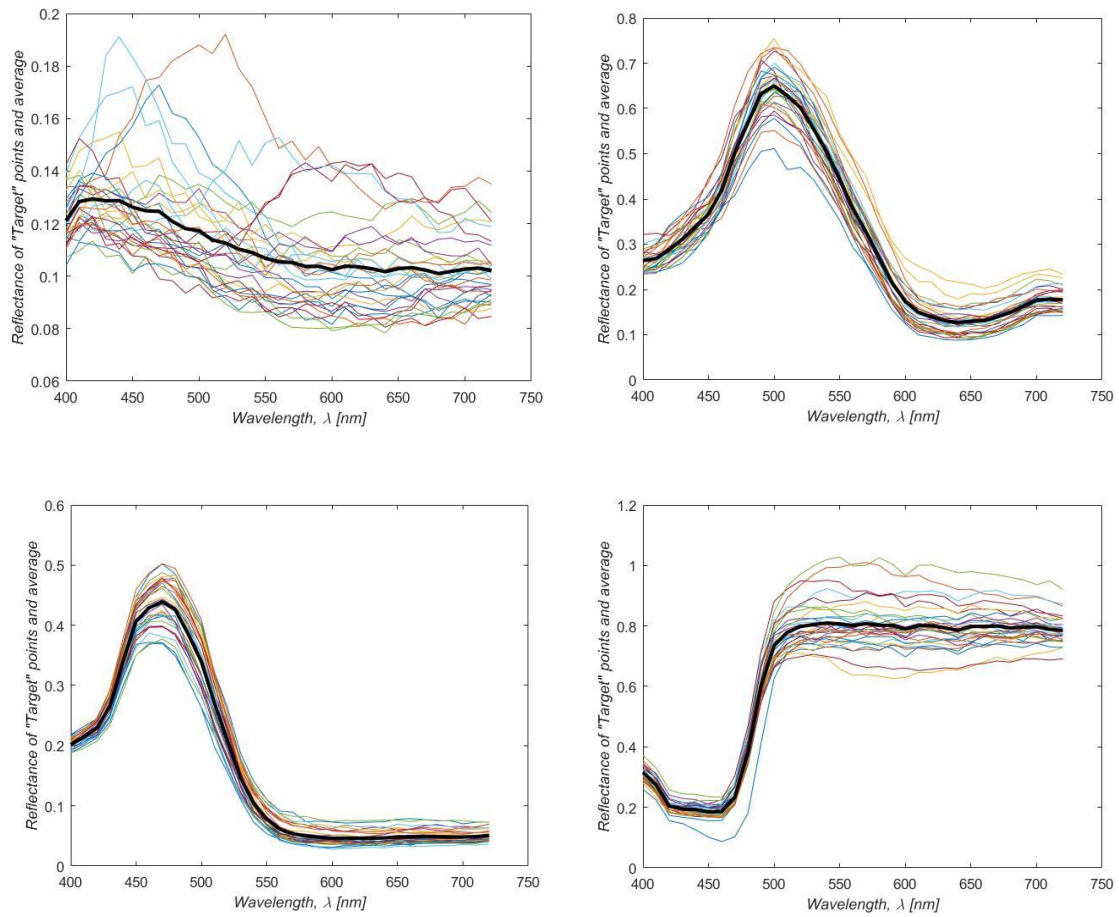


Figura 4. 42: Espectros de reflectância de 30 pontos amostrados em cada uma das regiões assinaladas na imagem anterior (P17): A (preto, em cima à esquerda), B (verde, em cima à direita), C (azul, em baixo à esquerda) e D (amarelo, em baixo à direita) e respetivas médias (traço espesso).

Nos gráficos seguintes, representam-se as reflectâncias dos pontos amostrados, após subtração com a reflectância média da respetiva região. Estes dados contêm a *informação de textura*, que será utilizada posteriormente.

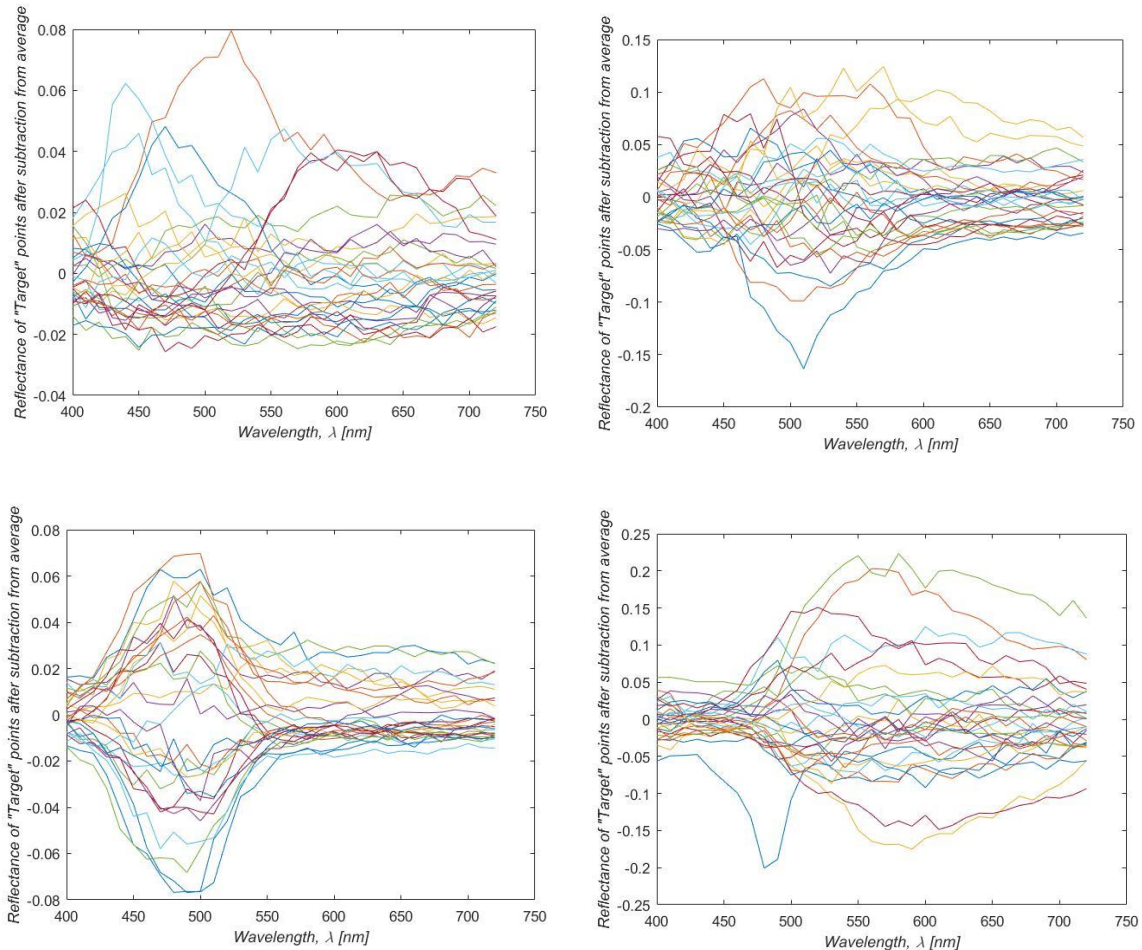


Figura 4. 43: Gráficos das reflectâncias dos 30 pontos amostrados em cada região assinalada da imagem P17 (A, em cima à esquerda, B em cima à direita, C em baixo à esquerda e D em baixo à direita) após subtração com a média. Notar que, neste caso, os valores de reflectância oscilam em torno de “0”. Estes dados contêm a *informação de textura* da imagem.

Como os valores de reflectância após subtração da média espectral estão contidos dentro de valores muito menores do que as reflectâncias absolutas (entre -0.25 e +0.25, no pior dos casos, como se pode observar nos gráficos anteriores) e oscilam em torno de zero, não é possível utilizar esta informação de uma forma direta para se gerarem imagens que representem a textura, sem algum tipo de normalização. Deste modo, para este objetivo, efetuaram-se simulações utilizando apenas os valores de V de (HSV), obtendo-se uma perceção de textura conforme se pode observar no exemplo seguinte.

Esta representação destina-se apenas a fornecer uma percepção visual da textura e complementar a presente exposição da metodologia proposta e utilizada, e pode permitir perceber pormenores do relevo de um objeto, que poderiam ficar ‘disfarçados’ pela cor.

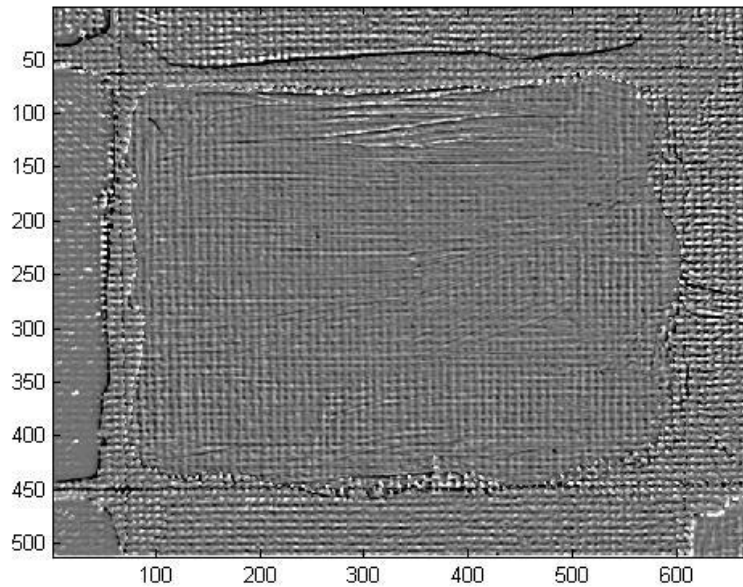


Figura 4. 44: Representação de textura do segmento P17 da tela, utilizando os valores de V do espaço tricromático HSV.

Nas figuras seguintes representa-se o procedimento de substituição de cor na mesma imagem P17. Representam-se os pontos amostrados nas regiões assinaladas na imagem (Figura 4.45), (origem e destino), os respetivos espectros e o retângulo que delimita a região a ser processada, na figura 4.46, apresenta-se o resultado.

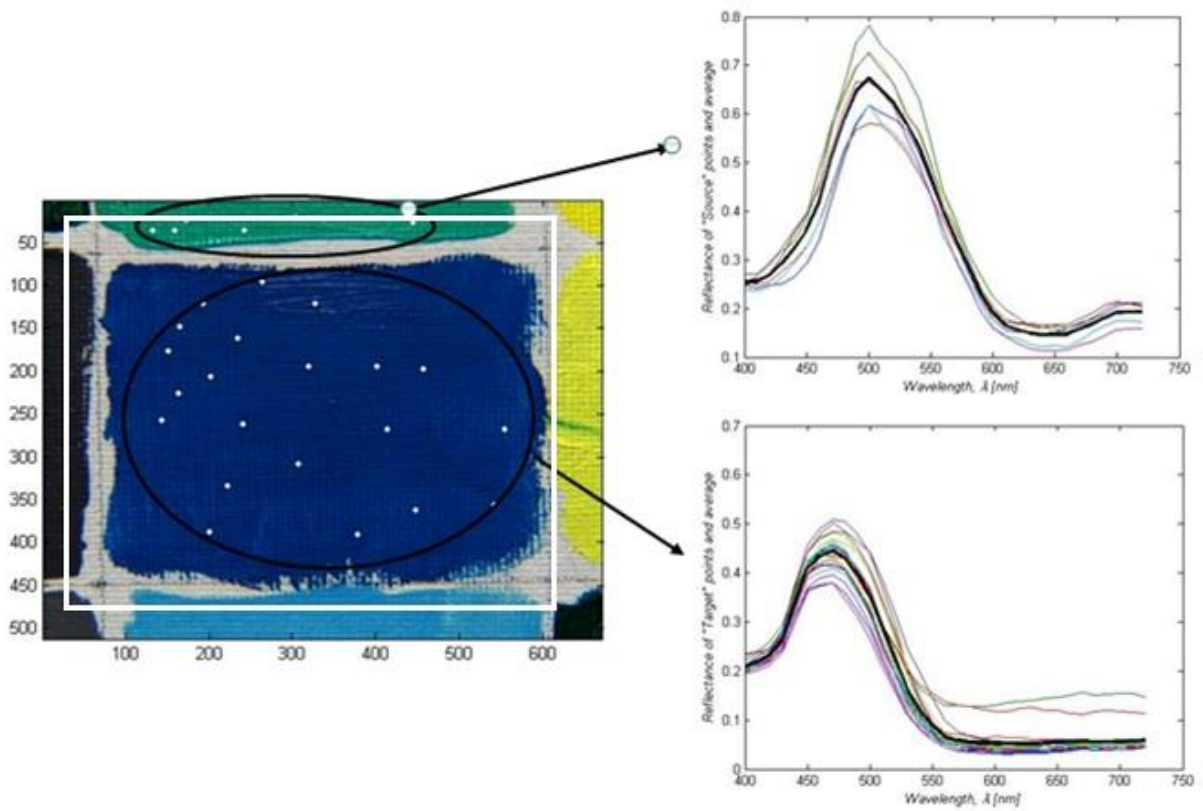


Figura 4. 45: Imagem que ilustra o procedimento de substituição de cor na Imagem P17 do quadro. O espectro de cor (verde) obtido e representado no gráfico superior, vai ser substituído na região central (azul, gráfico inferior) mantendo-se a informação de textura.

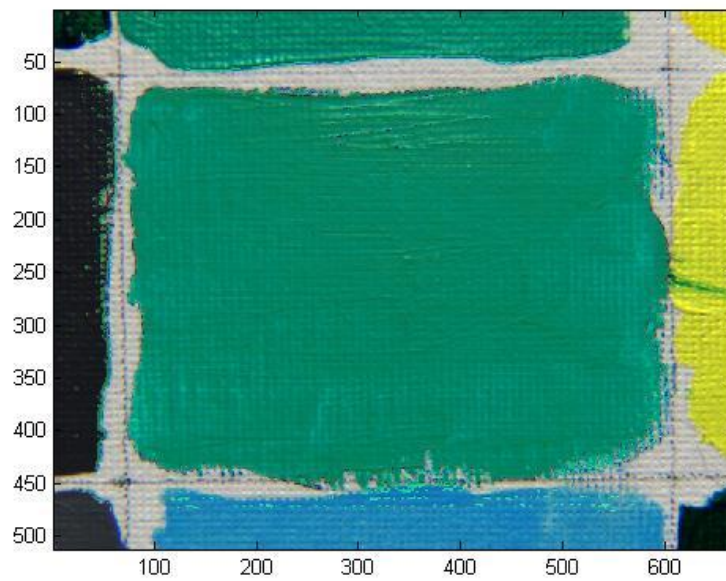


Figura 4. 46: Imagem P17 do quadro após substituição de cor

Salienta-se que no interior do retângulo escolhido, foi possível substituir a cor apenas nos pontos da cor azul escura, escolhida pelo utilizador, ficando inalterada a cor das outras zonas abrangidas pela seleção, nomeadamente o azul claro, o branco, o negro e uma pequena porção do amarelo como se pode observar.

Em seguida apresenta-se o procedimento de substituição de cor noutra segmento do quadro (P14), utilizando um conjunto de 10 pontos amostrados (tanto na região “destino” (vermelha, ao centro da imagem) como na região “origem” (laranja, à direita), com $a = 8$ e a região a ser processada delimitada pelo retângulo assinalado.

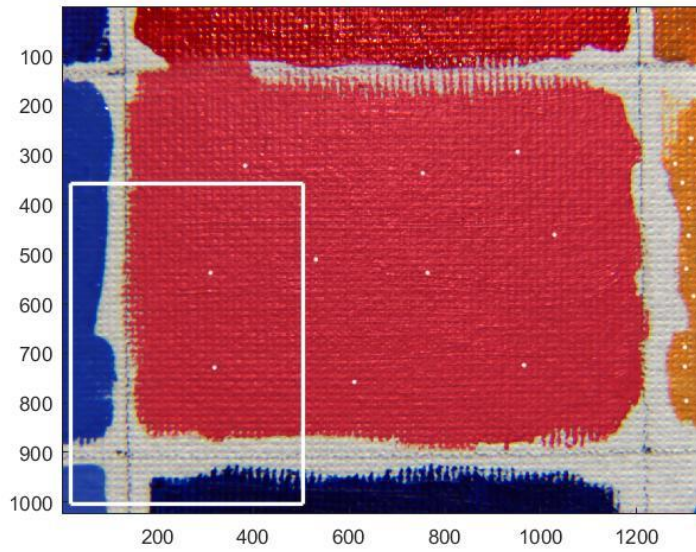
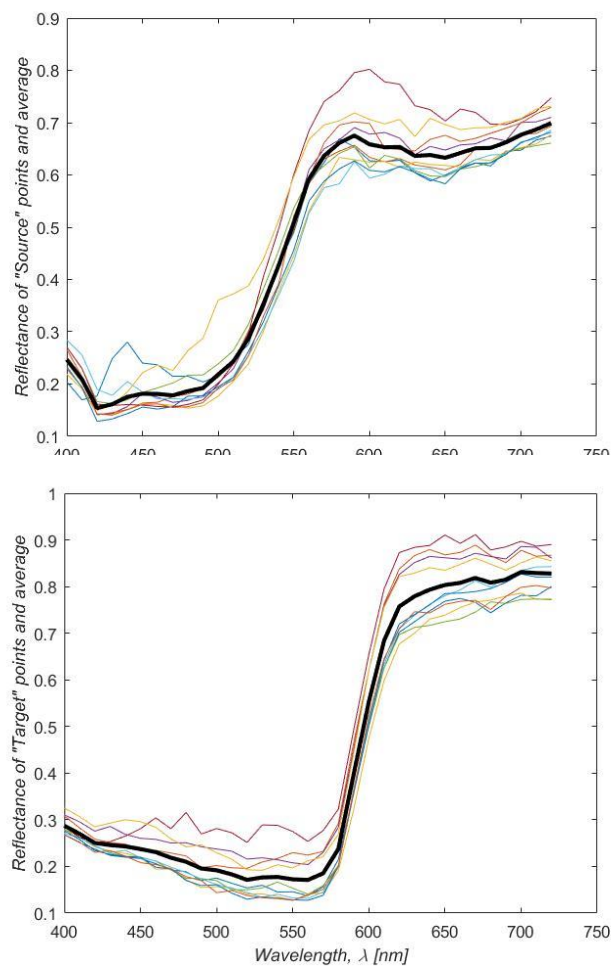


Figura 4. 47: Imagem original (P14) onde se representam os pontos escolhidos pelo utilizador na escolha da cor a ser substituída (pontos centrais da região a vermelho), os pontos na cor que irá substituir a primeira (lado direito, a laranja) e o retângulo que define a região da imagem a ser processada.



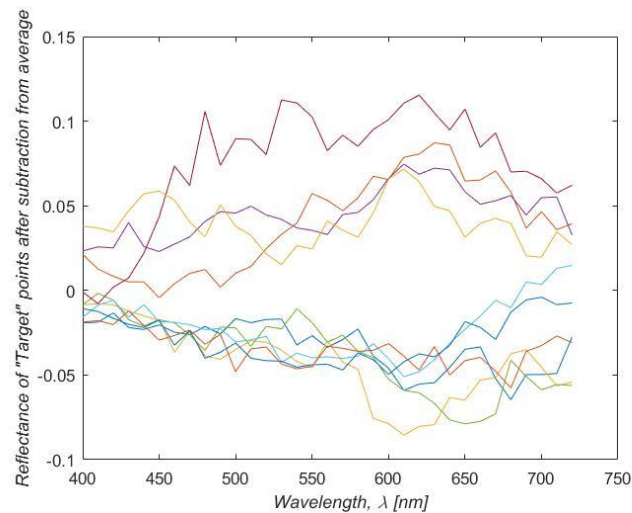


Figura 4. 48: Espectros e respetivos espectros médios (traços espessos), dos pontos escolhidos pelo utilizador, representados na Figura 4.47, (anterior), da região com a nova cor (origem, laranja) na imagem (acima), da região com a cor a ser substituída (alvo, vermelho), (centro), bem como o gráfico das reflectâncias dos pontos escolhidos da região “alvo” após subtração com a média (em baixo).

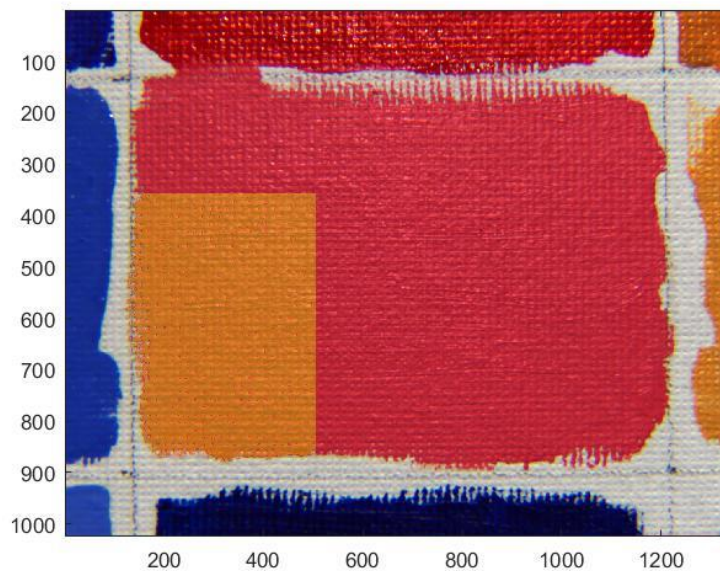


Figura 4. 49: Imagem P14 após processamento. Efetuou-se a substituição de cor na região delimitada pelo utilizador (Figura 4.47). Note-se que dentro dessa região, as zonas que contém a tela não pintada, bem como zonas de azuis, mantêm a cor original dado que apenas foram processados os pontos que estão dentro dos critérios definidos em 3.2.5.1 em função da escolha do utilizador para cor a ser substituída (neste caso com $a = 8$).

Este procedimento pode ser realizado em qualquer zona da imagem e numa região onde a cor seja *uniforme*, a escolha pelo utilizador do coeficiente a , determina o volume do espaço HSV, definido por $a\sigma_H$, $a\sigma_S$, $a\sigma_V$, em torno do ponto que corresponde à reflectância média dos pontos escolhidos, sendo σ o desvio padrão de H, S ou V, respetivamente, conforme descrito em 3.2.5.1. Este volume contém os pontos da região “alvo” que são processados.

No exemplo seguinte escolheu-se como região “alvo” a zona da tela não pintada:

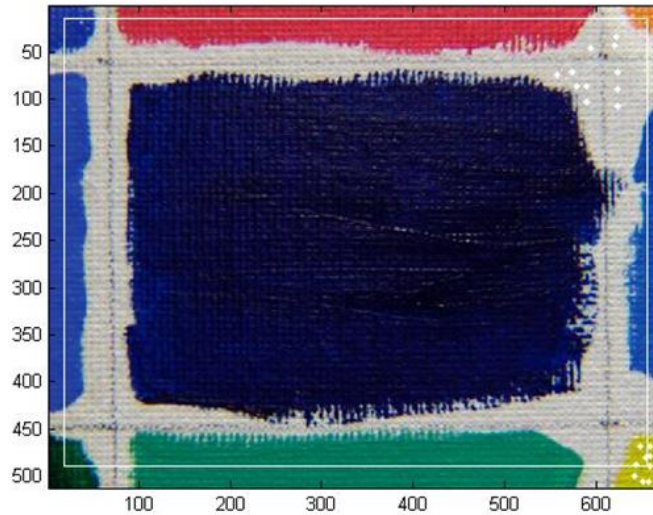


Figura 4. 50: Imagem P15 do quadro com os pontos escolhidos pelo utilizador “fonte” (amarelo), “alvo” (tela) e região a ser processada (retângulo)

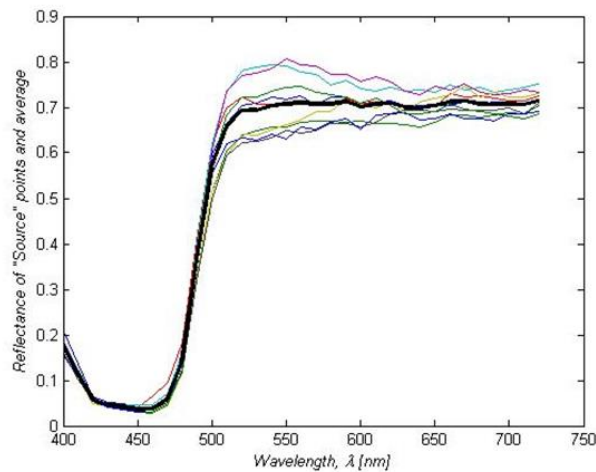


Figura 4. 51: Espectros e média dos pontos “fonte” (região amarela no canto inferior direito da imagem)

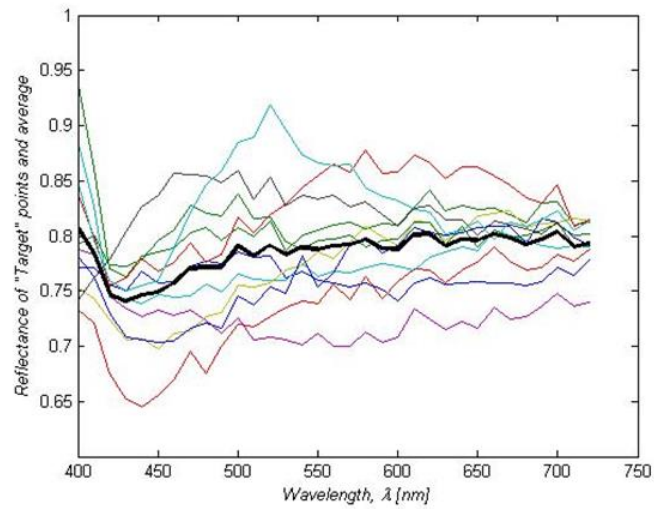


Figura 4. 52: Espectros e média dos pontos "destino", neste caso na própria tela.

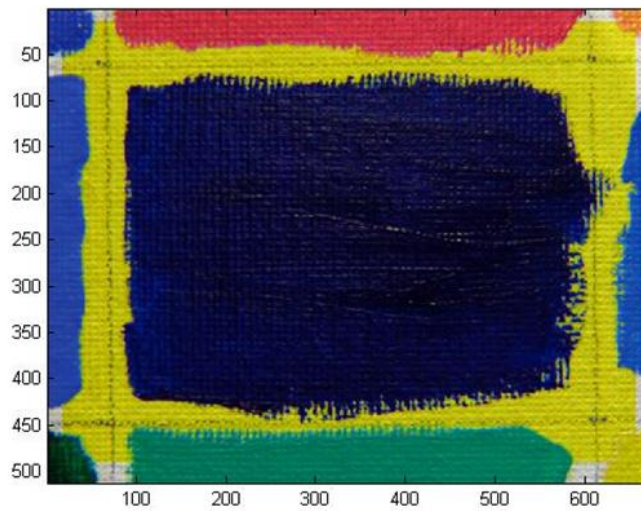
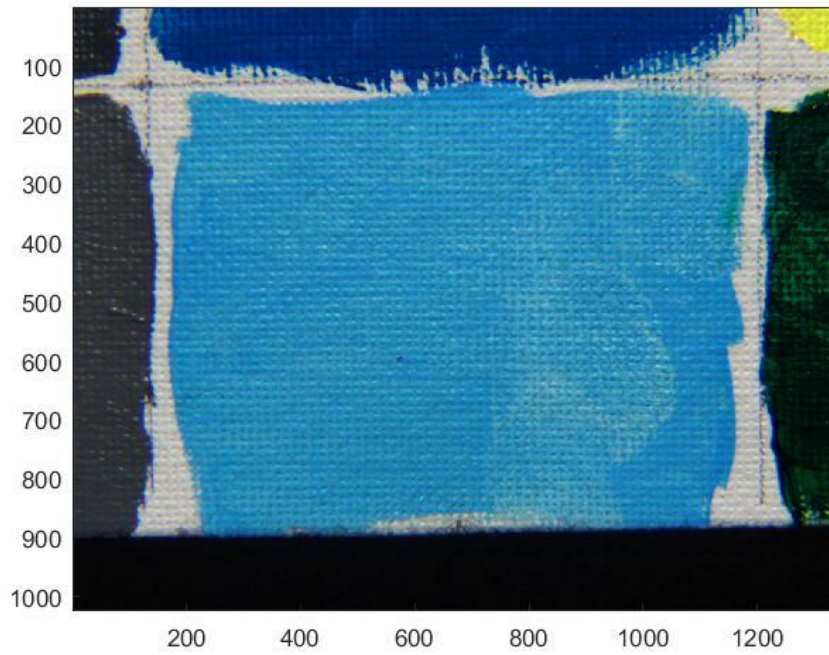


Figura 4. 53: Resultado do processamento, dentro do retângulo escolhido

Substituição de cor com espectro “origem” exterior à imagem a ser processada

Conforme já mencionado, a escolha dos pontos, ou dito de outra forma, do conjunto de espectros que definem a cor que será “inserida” da região alvo, tanto pode ser amostrada na própria imagem como noutra imagem diferente ou em espectros de reflectância obtidos de outra forma, por exemplo adquiridos pelo espectrocolorímetro em amostras selecionadas.

Em seguida apresenta-se um exemplo de substituição de cor onde essa amostragem é feita noutra imagem (P16) e substituída na imagem P18:



4. 54: Imagem hiperespectral original, P18.

Figura

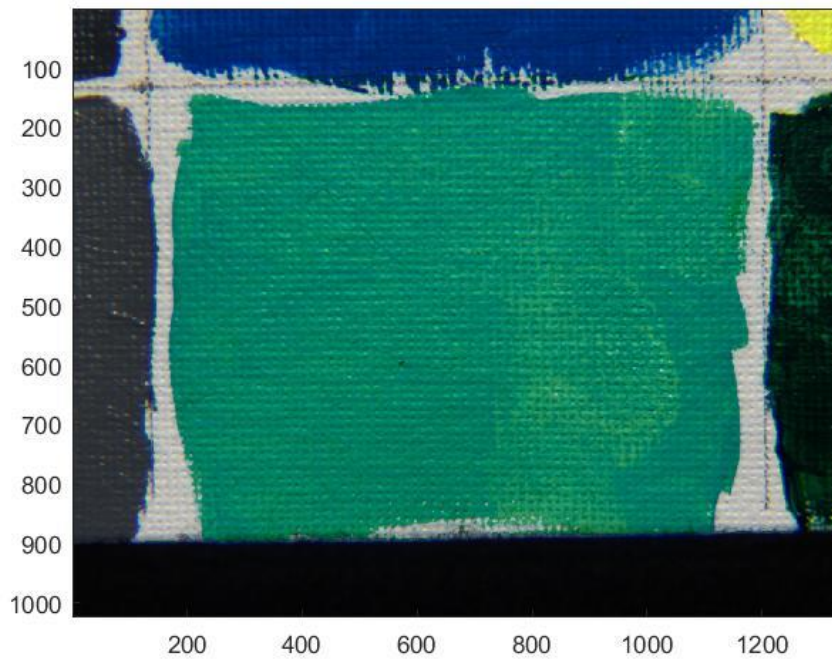


Figura 4. 55: Imagem hiperespectral, P18 após substituição de cor na região central (azul) pelo espectro amostrado em P16 (verde ao centro, na imagem P16, ver Figura 4.40).

Neste exemplo, podemos observar com detalhe, que após o procedimento de substituição de cor, se conservaram as características da região alvo, para além da textura “regular” da própria tela, como as imperfeições da mesma, efeitos das pinceladas, zonas mais claras ou escuras, sombras, etc.

Com o conjunto de exemplos apresentado nas figuras desta secção, pretendeu-se evidenciar as características dos resultados obtidos pelo *software* desenvolvido para executar a metodologia proposta, apresentando uma variedade de casos com imagens de diferentes características colorimétricas, que seja representativo das potencialidades desta metodologia e caracterizar o efeito nos resultados, dos parâmetros escolhidos pelo utilizador.

Crítérios de seleção da região a ser processada em cada imagem

Como já referido, utilizaram-se os procedimentos propostos em 3.2.5.1, para definir a região “alvo” a ser processada para cada simulação de substituição de cor, sendo que a escolha do coeficiente n dimensiona o volume no espaço HSV, contido em $[a\sigma_H, a\sigma_S, a\sigma_V]$, (em torno da “média” HSV dos pontos escolhidos pelo utilizador), onde estão contidos os pontos a ser processados.

Note-se, que da forma mais geral $[a_1\sigma_H, a_2\sigma_S, a_3\sigma_V]$, nos casos aplicados neste trabalho, optou-se por dimensionar o referido volume do espaço HSV de uma forma proporcional, ou seja: $a = a_1 = a_2 = a_3$, dado que para a determinação deste volume, apenas é tido em conta o critério H , definido pelo utilizador. No entanto em trabalho futuro, por ex., com uma amostra mais alargada de matrizes de reflectância, ou com o objetivo de obter simulações com maior ou menor variação de S ou V , na determinação do volume HSV, podemos aplicar a forma mais geral.

No exemplo seguinte podemos observar o resultado de várias simulações de substituição de cor no segmento P3 da tela, onde apenas variam os valores de a (entre 1 e 7). Deste modo pretende-se ilustrar o resultado do processamento para cada a , e o modo como o utilizador escolhe este coeficiente, dado que a *boa* perceção visual do resultado é de facto o objetivo final.

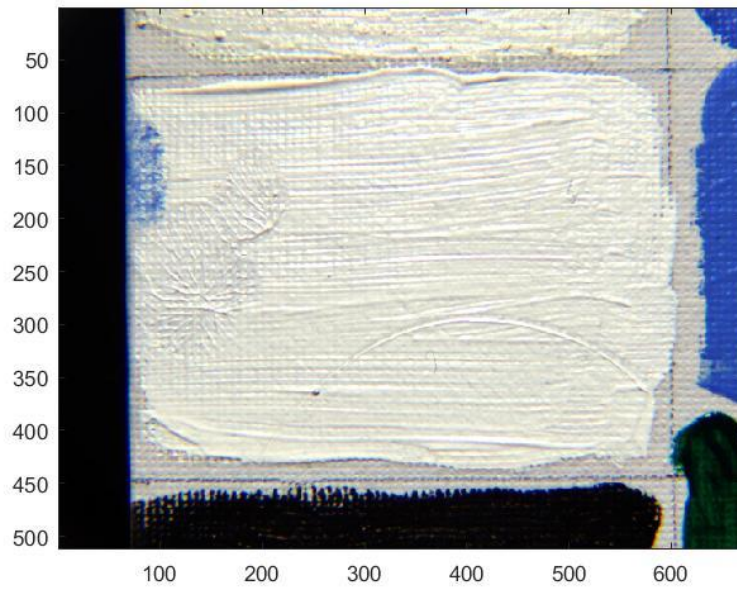


Figura 4. 56: Imagem hiperespectral original do segmento P3 da tela

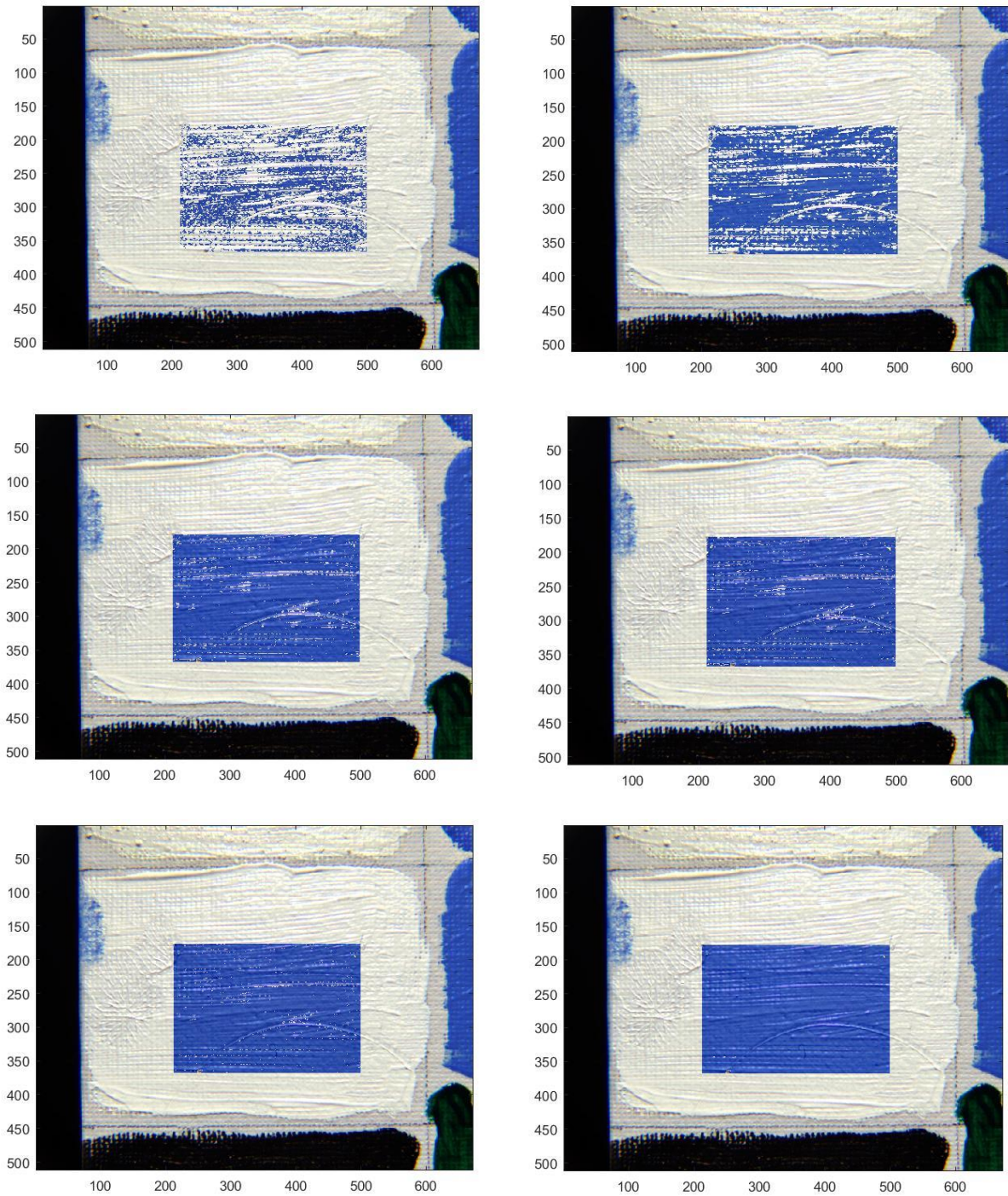


Figura 4. 57: Resultados das simulações de substituição de cor do segmento P3 da tela. A cor azul, amostrada na região à direita da imagem, é substituída na região branca ao centro. A cada simulação corresponde um diferente valor de a , segundo a sequência: $a = 1$, em cima à esquerda, $a = 2$, em cima à direita, $a = 3$, ao centro à esquerda, $a = 4$, ao centro à direita, $a = 5$, em baixo à esquerda, e $a = 6$, em baixo à direita.

Neste caso, por observação, o valor de $a = 6$ parece produzir um resultado satisfatório, no entanto observando com maior detalhe, ainda aparecem alguns pontos não processados, pelo que neste caso, se propõe $a = 7$ para o “total” processamento de toda a área contida no retângulo escolhido, conforme se pode observar na figura seguinte.

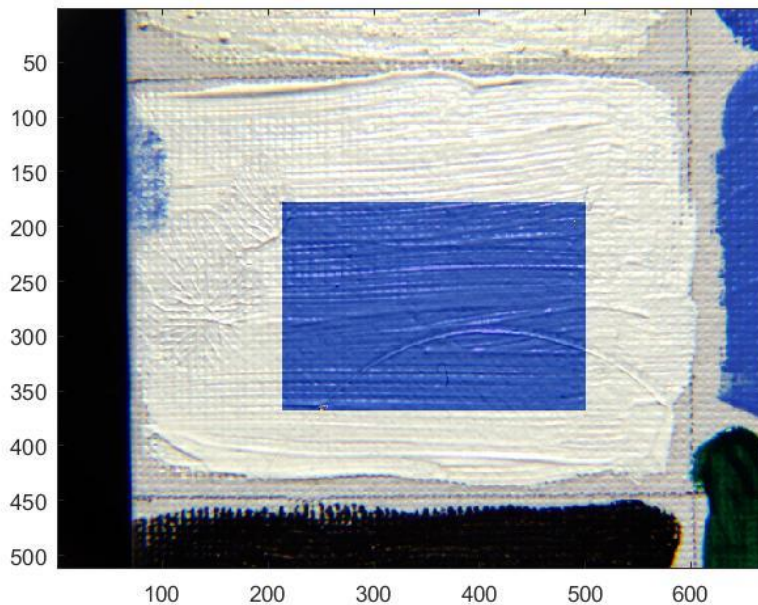


Figura 4. 58: Resultado da simulação de substituição de cor no segmento P3 da tela, com $a = 7$.

Assim, a escolha adequada de a , permite selecionar a região alvo de uma imagem de acordo com os objetivos pretendidos pelo utilizador. No exemplo seguinte, foi efetuada a substituição de cor dentro do retângulo assinalado do segmento P16. Como se pode observar a escolha correta de a (neste caso também, $a = 7$) permitiu selecionar apenas o amarelo do segmento ao centro-direita da imagem (amarelo de Cádmio) e não afetar o amarelo do segmento do canto inferior direito (amarelo de Cádmio + branco de Titânio, 1:1), apesar de ambos estarem contidos no retângulo que define a região processada.

No exemplo seguinte, pretende-se representar a substituição de cor na região assinalada do segmento P16 da tela, pelo retângulo delimitado a branco. A cor verde, ao centro da imagem, é substituída na região contida no retângulo, e apenas nos pontos onde o espectro corresponde aos espectros amostrados do amarelo à direita, em cima, que corresponde a amarelo de Cádmio são processados, deixando inalterados os pontos da região amarela em baixo (amarelo de Cádmio + branco de Titânio), (esquema da distribuição de pigmentos na Figura 4.39).

Notar que apesar destes amarelos serem visualmente semelhantes, são espectralmente diferentes, o que permite a sua distinção de acordo com o modelo utilizado.

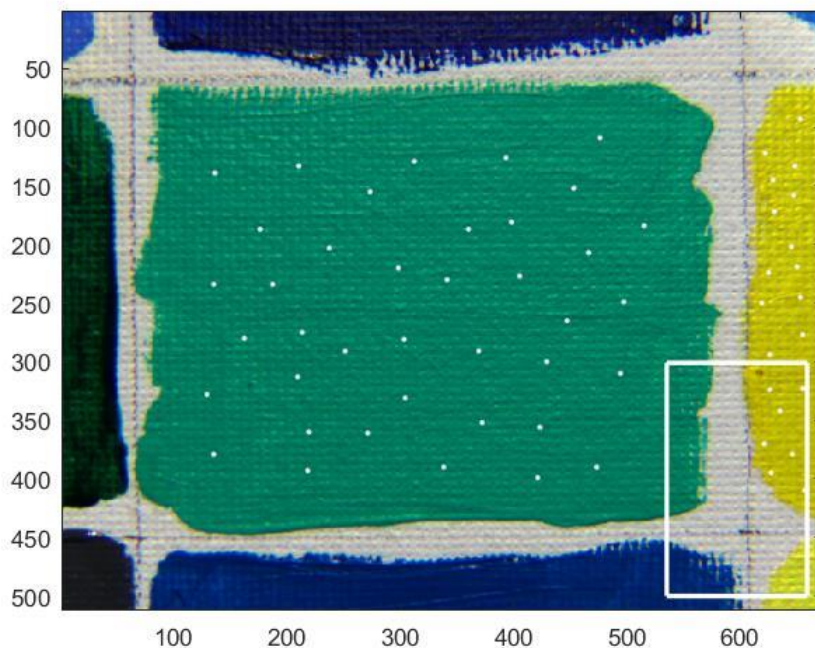


Figura 4. 59: Imagem (P16) onde se representam os pontos escolhidos para o cálculo do espectro da cor (verde), a região alvo (amarela) e o retângulo que define a zona a ser processada.

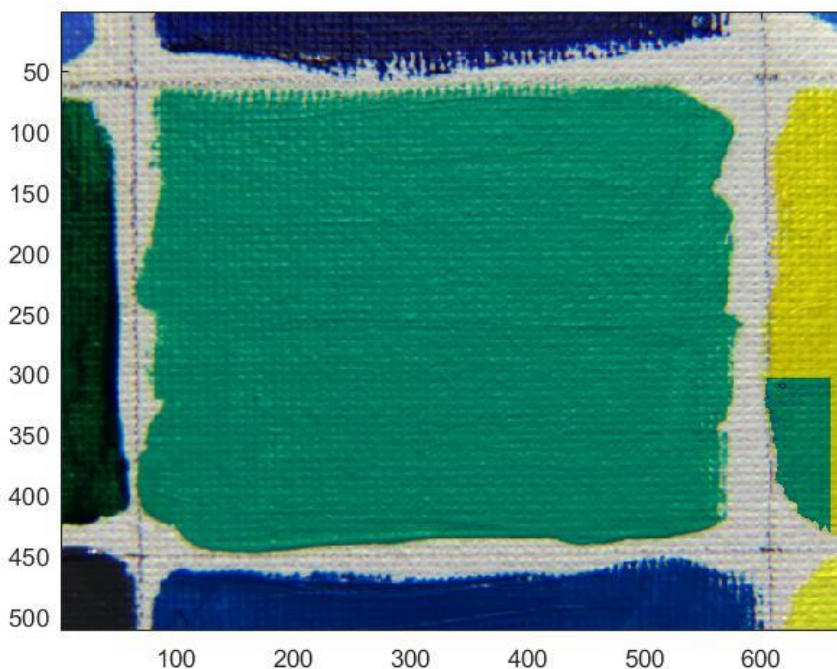


Figura 4. 60: Imagem anterior (P16) após processamento com $a = 7$. Notar que apesar da zona de processamento incluir parte da zona amarela do canto inferior direito (amarelo de Cádmio + branco de Titânio), sendo esta colorimetricamente diferente da que está na zona superior (amarelo de Cádmio), não foi afetada devido à escolha adequada de a .

4.3.2 Variação da reflectância espectral com o tamanho das partículas

O Estudo da variação das propriedades espectrais com o tamanho das partículas que compõem revestimentos ou pigmentos, é de grande importância neste estudo, dado que muitas obras de arte apresentam várias camadas de pinturas de épocas diferentes em que foram usados variados pigmentos naturais e depois artificiais, idênticos quimicamente mas com tamanhos de grão diferentes.

Com o objetivo de aplicar o modelo proposto em 3.2.8., para a simulação da variação da reflectância espectral com o tamanho das partículas, estudou-se um conjunto de pigmentos comerciais (da marca *Kremer*). Em seguida apresentam-se os resultados dessas simulações e a quantificação dos resultados obtidos.

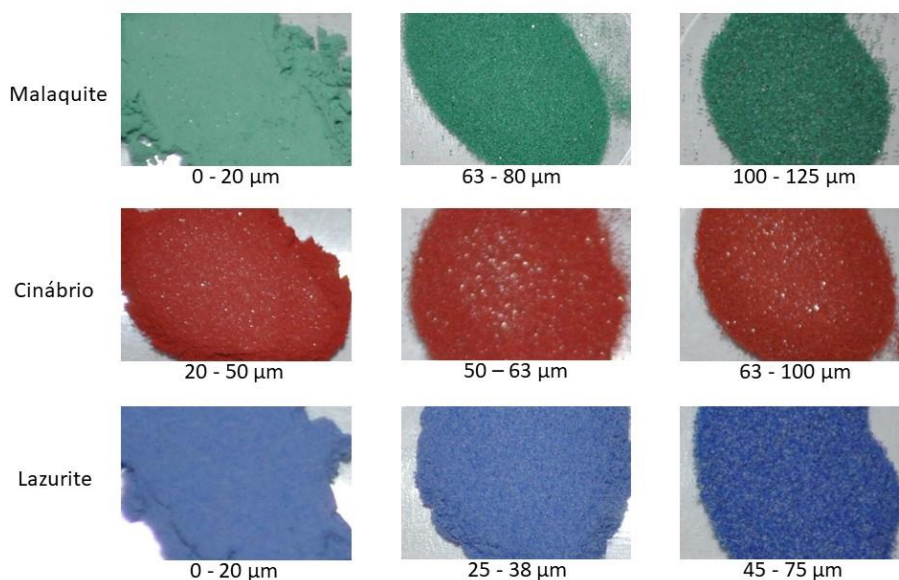
Os materiais utilizados como pigmentos “padrão” (base de dados + *Kremer*) em todas as simulações feitas, em particular as simulações de misturas, têm distribuição de tamanho de grão muito fino ($<20 \mu\text{m}$), ou em gama definida (exemplo da *Azurite* e da *Malaquite* até $<120 \mu\text{m}$). No entanto, sendo estas as dimensões típicas que se encontram em pigmentos artificiais, encontram-se, alguns pigmentos usados em obras de arte (em particular antes do séc. XIX) obtidos a partir de minerais naturais, que têm tamanho de grão tipicamente maior do que os correspondentes sintéticos.

No âmbito deste trabalho estudou-se a composição dos pigmentos e estratigrafia dos revestimentos utilizados no CHC. A observação por microscópio ótico, possibilita analisar não só a estratigrafia como o formato e tamanho das partículas, homogeneidade, agregação e outras características dos pigmentos.

São efetuadas medições e simulações da reflectância espectral tanto em amostras como em imagens, geradas a partir das matrizes de reflectância. Nesta secção pretende-se lançar as bases para um procedimento tendo em vista a simulação da variação das curvas de reflectância espectral com o tamanho do grão dos compostos de determinada superfície, como em pigmentos ou revestimentos em obras de arte ou edificado.

Amostras de pigmentos comerciais

As amostras utilizadas para as medições e simulações apresentadas de seguida, são de pigmentos comerciais da marca Kremer que disponibiliza uma extensa variedade de pigmentos puros, bem como várias referências com tamanhos de grão diferentes para o mesmo pigmento. Na figura seguinte apresentam-se fotografias macro das referidas amostras, e a tabela com as respetivas referências e o correspondente intervalo do tamanho do grão, utilizadas nas medições.



Pigmento	Referência <i>Kremer</i>	Tamanho (µm)	Média (µm)
Malaquite	10346	0 - 20	10
	10344	63 - 80	71,5
	10341	100 - 125	112,5
Cinábrio	10625	20 - 50	35
	10627	50 - 63	56,5
	10628	63 - 100	81,5
Lazurite	1056020	0 - 20	10
	1056038	25 - 38	31,5
	1056075	45 - 75	60

Figura 4. 61: Fotografias macro de amostras dos pigmentos comerciais (Kremer) utilizados, com a indicação dos intervalos de tamanho do grão (acima), e tabela com a indicação das referências, intervalos e respetivas médias, em µm.

Medições

Em geral, nos trabalhos publicados acerca do estudo da dependência da reflectância com o tamanho das partículas, existe a necessidade de avaliar o tamanho médio das mesmas nas amostras, com peneiragem, e/ou verificação por microscópio ótico, sendo deste modo uma fonte de incertezas, devido não só à incerteza na medida mas também devido à eventual falta de homogeneidade das amostras.

Tomando partido da uniformidade da dimensão de partículas em pigmentos comerciais, efetuaram-se medições da reflectância, com o espectrocolorímetro para o mesmo pigmento em várias amostras com tamanho de grão diferente, bem como uma avaliação por SEM. Os resultados são apresentados nas figuras seguintes:

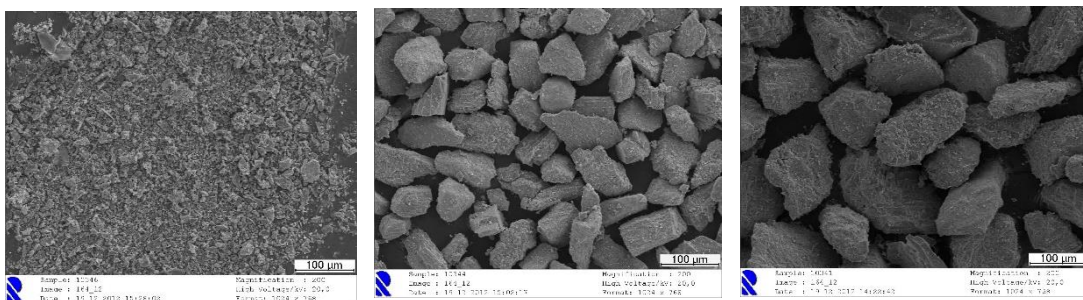
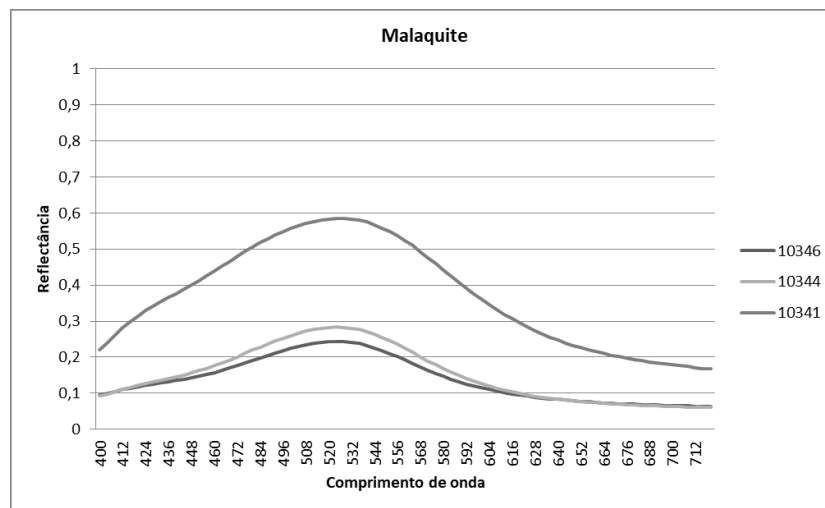


Figura 4. 62: Reflectância espectral para a Malaquite do pigmento comercial *Kremer* com 3 tamanhos de grão diferentes, com médias de 10 µm (ref. 10346), 71 µm (ref. 10344) e 112 µm (ref. 10341) (acima) e imagens SEM das amostras 10346, 10344, 10341 (em baixo, respetivamente da esquerda para a direita), com ampliação de 200x.

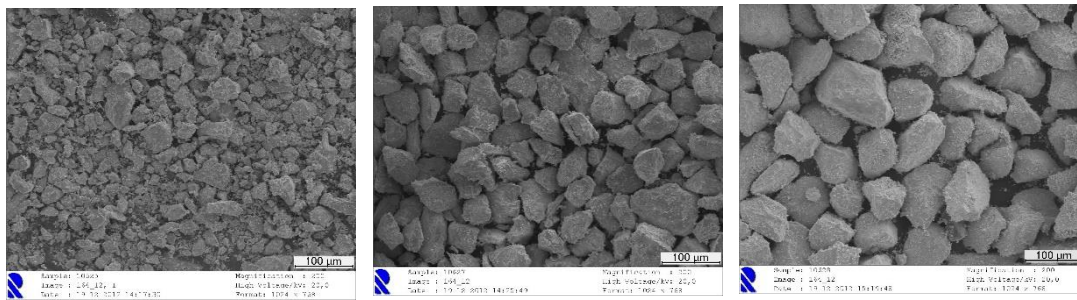
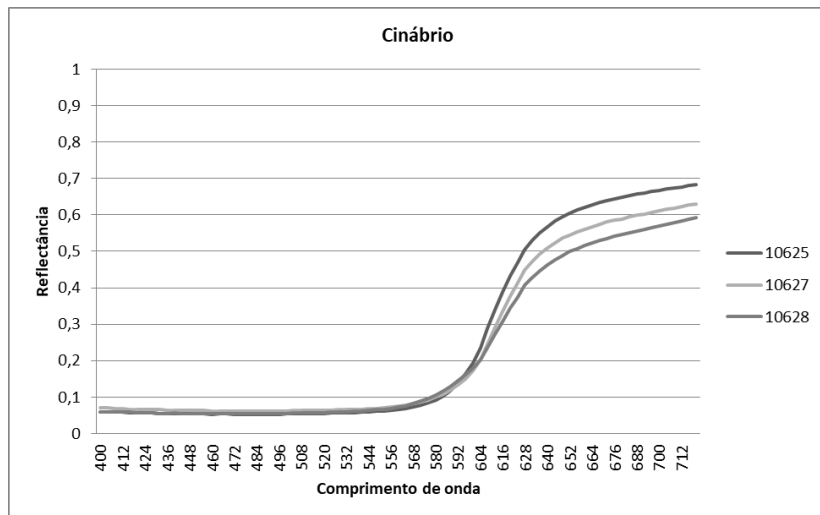


Figura 4. 63: Reflectância espectral para o Cinábrio do pigmento comercial *Kremer* com tamanhos médios de grão de 35 µm (ref. 10625), 56 µm (ref. 10627) e 81 µm (ref. 10628) (acima) e imagens SEM das amostras 10625, 10627, 10628 (em baixo, respectivamente da esquerda para a direita), com ampliação de 200x.

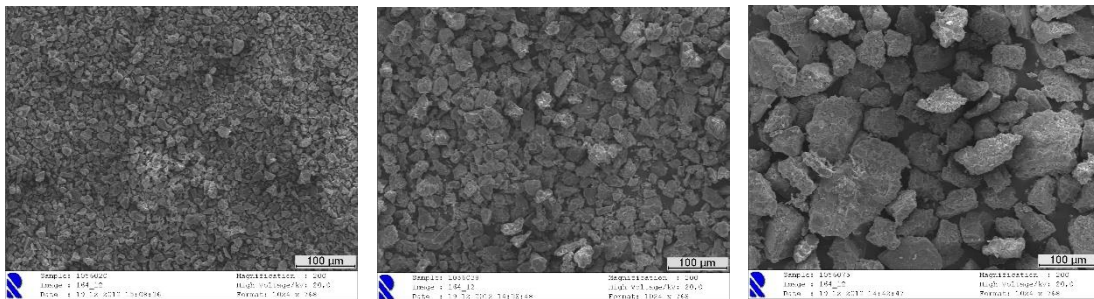
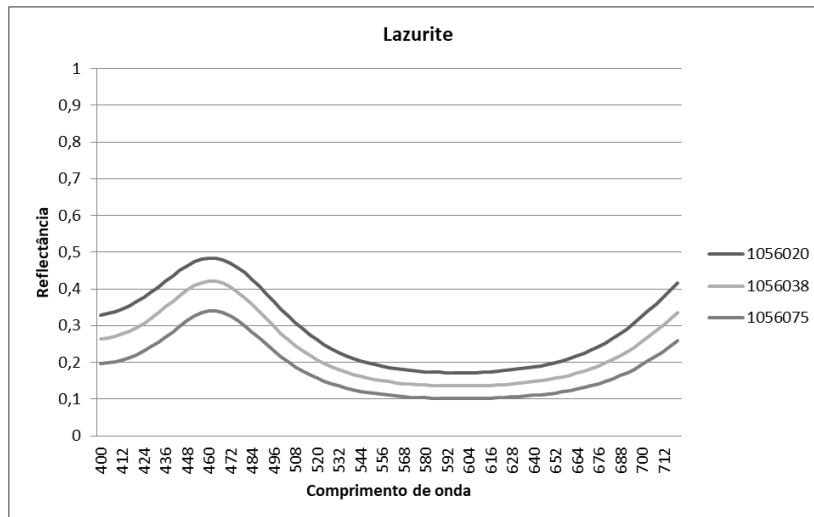
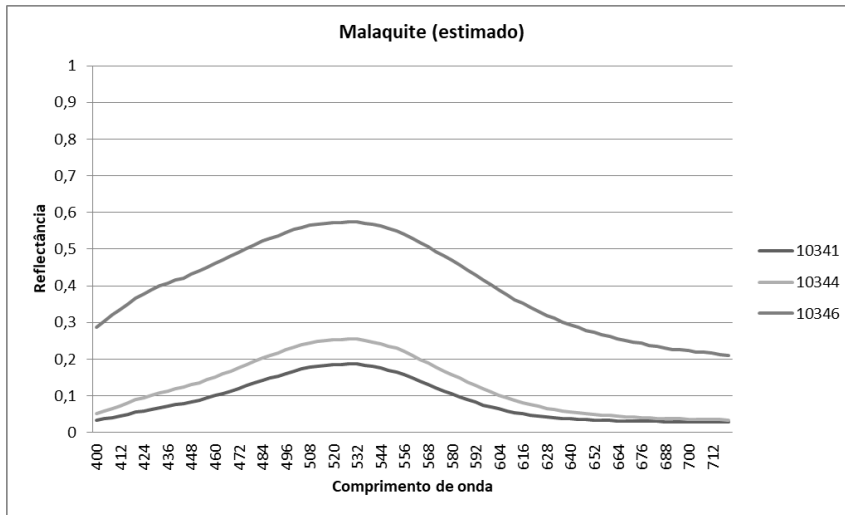
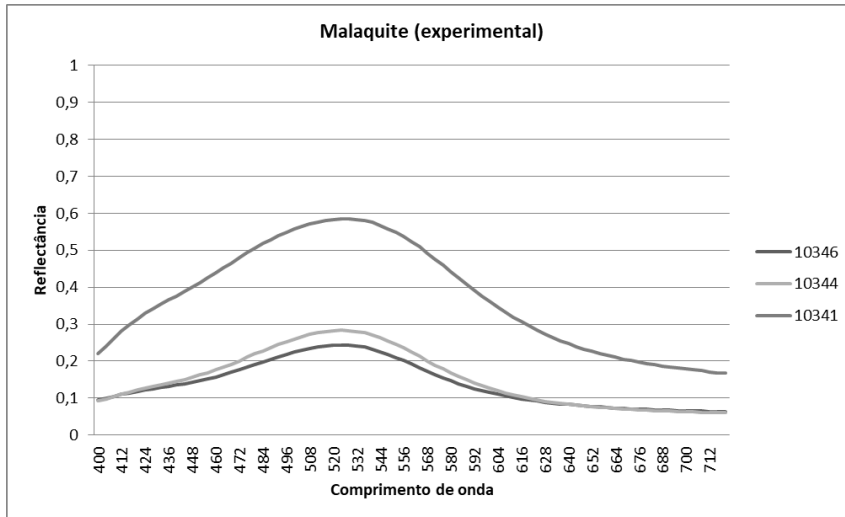


Figura 4. 64: Reflectância espectral para a Lazurite do pigmento comercial *Kremer* com tamanhos de grão de 10 µm (ref. 1056020), 31 µm (ref. 1056038) e 60 µm (ref. 1056075) (acima) e imagens SEM das amostras 1056020, 1056038, 1056075 (em baixo, respetivamente da esquerda para a direita), com ampliação de 200x.

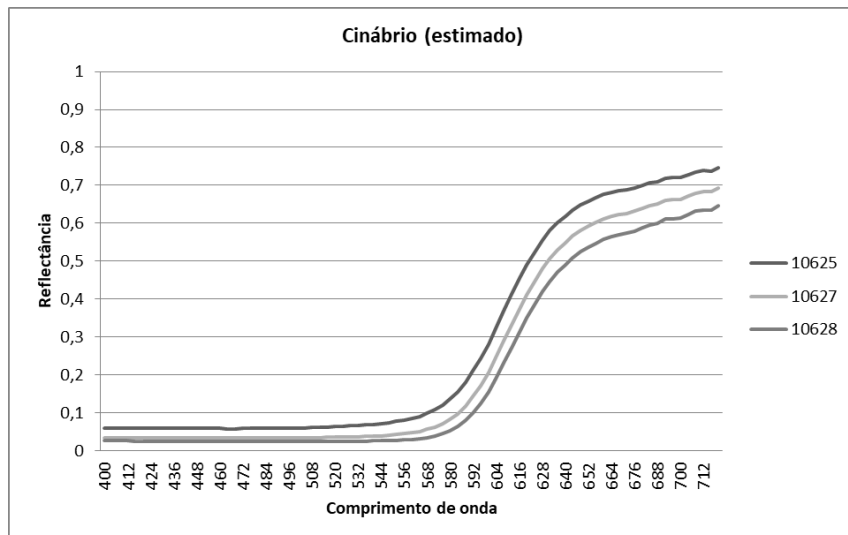
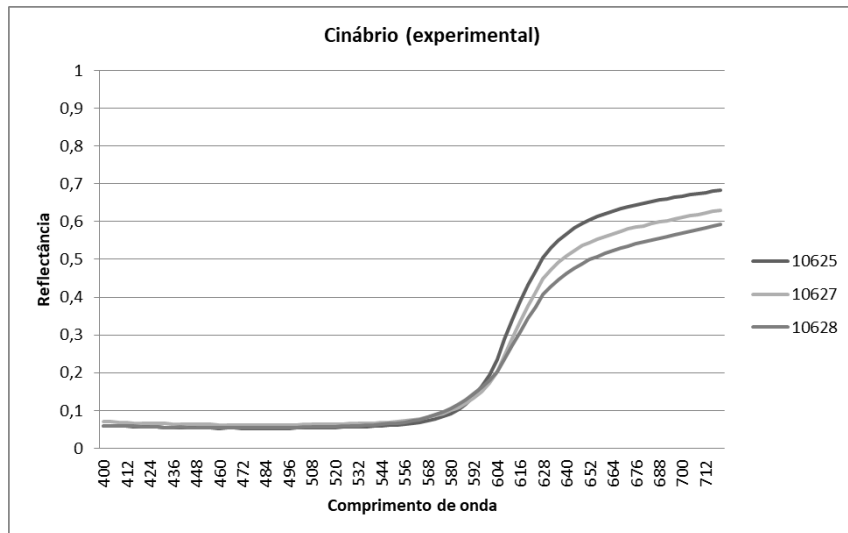
Simulações

Efetuarão-se simulações aplicando o procedimento proposto em 3.2.8. Os resultados podem observar-se nas figuras seguintes, onde se apresentam os gráficos das reflectâncias obtidas experimentalmente (com espectrocolorímetro), e estimadas, recorrendo ao método descrito. São apresentados também os coeficientes de correlação entre as curvas obtidas experimentalmente e as estimadas, tendo-se obtido valores médios de 0,9988 para o Cinábrio, 0,9949 para a Malaquite e 0,9498 para a Lazurite para as médias de cada conjunto de três espectros analisados em cada pigmento.



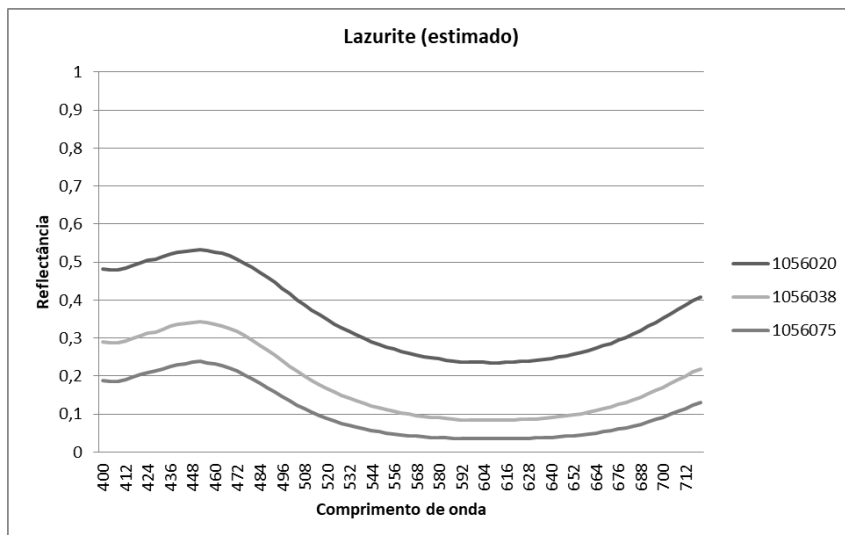
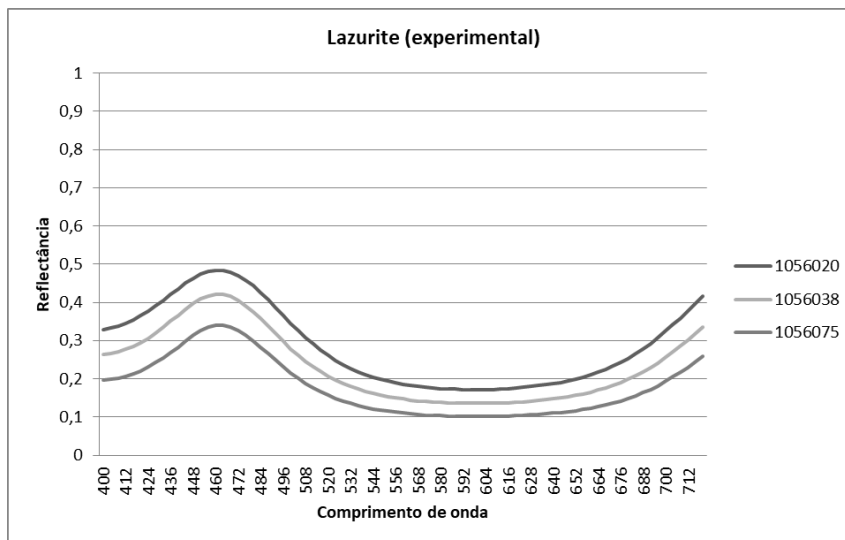
Correlação (Malaquite)	
10341	0,9910
10344	0,9965
10346	0,9973

Figura 4. 65: Reflectância espectral medida (em cima) e estimada (em baixo) para a Malaquite e tabela com os coeficientes de correlação para cada tamanho de grão.



Correlação (Cinábrio)	
10625	0,9978
10627	0,9990
10628	0,9994

Figura 4. 66: Reflectância espectral medida (em cima) e estimada (em baixo) para o Cinábrio e tabela com os coeficientes de correlação para cada tamanho de grão.



Correlação (Lazurite)	
1056020	0,9565
1056038	0,9521
1056075	0,9408

Figura 4. 67: Reflectância espectral medida (em cima) e estimada (em baixo) para a Lazurite e tabela com os coeficientes de correlação para cada tamanho de grão.

Enquanto em revestimentos de edificado, os pigmentos usados têm tamanhos de grão baixos ($< 20 \mu\text{m}$), em obras de arte policromadas mais antigas contêm, em geral pigmentos de origem mineral com tamanho de grão superior. Para que este efeito seja considerado, sugere-se como trabalho futuro a desenvolver, proceder a simulações de misturas com discriminação do tamanho do grão de acordo com a metodologia proposta.

4.3.3 Aplicação da teoria de Kubelka-Munk a misturas de pigmentos

A teoria de Kubelka-Munk, fornece-nos uma base para podermos prever a cor de uma mistura de pigmentos, partindo do conhecimento dos respetivos coeficientes de absorção (K) e difusão (S) dos pigmentos constituintes da mistura. De acordo com a metodologia proposta em 3.2.6, efetuaram-se medições e simulações de misturas de pigmentos, utilizando a Teoria de K-M de uma e duas constantes, sendo os resultados apresentados nas páginas seguintes.

4.3.3.1 Teoria de K-M de uma e duas constantes

Para simularmos a reflectância espectral de uma mistura de pigmentos partindo do conhecimento das reflectâncias de cada pigmento isolado, podemos utilizar o modelo de K-M de **uma constante** (K/S), (através da equação 3.19).

Com o objetivo de obtermos melhores resultados efetuaram-se simulações recorrendo ao modelo de K-M de **duas constantes** (equação 3.18). Para esse efeito é necessário estimar os coeficientes de absorção e difusão de cada elemento da mistura.

Assim na metodologia proposta, efetua-se determinação de K_P e S_P recorrendo à mistura de um pigmento P com pigmento branco. Neste caso a aproximação $S_w = 1$ é conveniente uma vez que a mistura de um pigmento colorido com branco é o método mais preciso, em geral, para estimarmos as constantes para os pigmentos coloridos, porque a *difusão* deve-se essencialmente ao *branco* [103-105].

Então, apenas para o pigmento branco isolado,

$$\left(\frac{K_W}{S_W}\right) = \frac{(1 - R_W)^2}{2R_W} \quad (4.1)$$

Logo ($S_w = 1$):

$$K_W = \frac{(1 - R)^2}{2R} \quad (4.2)$$

Em seguida, para a mistura do pigmento P com branco, $S_w \approx 1$, e sendo este preponderante em termos de difusão, ou seja a contribuição para a difusão deve-se maioritariamente ao pigmento branco, então:

$$C_P S_P + C_W S_W \approx 1 \quad (4.3)$$

Então, das equações (3.18) e (4.3):

$$\left(\frac{K}{S}\right)_M \approx C_P K_P + C_W K_W \quad (4.4)$$

Donde, podemos estimar o coeficiente de absorção K_P para o pigmento:

$$K_P = \left[\left(\frac{K}{S}\right)_M - C_W K_W \right] \frac{1}{C_P} \quad (4.5)$$

De seguida, utilizando os valores experimentais da reflectância do pigmento isolado R_P , podemos estimar o seu coeficiente de difusão S_P , a partir de (3.16) e (4.5):

$$S_P = K_P \frac{2R_P}{(1 - R_P)^2} \quad (4.6)$$

Deste modo, estabelece-se uma metodologia para estimar os coeficientes de difusão e absorção de cada pigmento, para que seja possível aplicar a teoria de K-M de duas constantes a misturas para a simulação das respetivas curvas de reflectância.

No entanto, dos vários testes e simulações efetuadas, verificou-se que a aproximação $S_w \approx 1$, não deverá ser tão razoável no caso do branco *Calcite* como no caso do *Sulfato de Bário* ($BaSO_4$). Esta ideia pode ser reforçada se observarmos e compararmos as respetivas curvas de reflectância, onde

se verifica que o BaSO_4 exibe uma curva de reflectância mais uniforme e mais próxima do máximo em todo o intervalo espectral considerado (400 a 720nm):

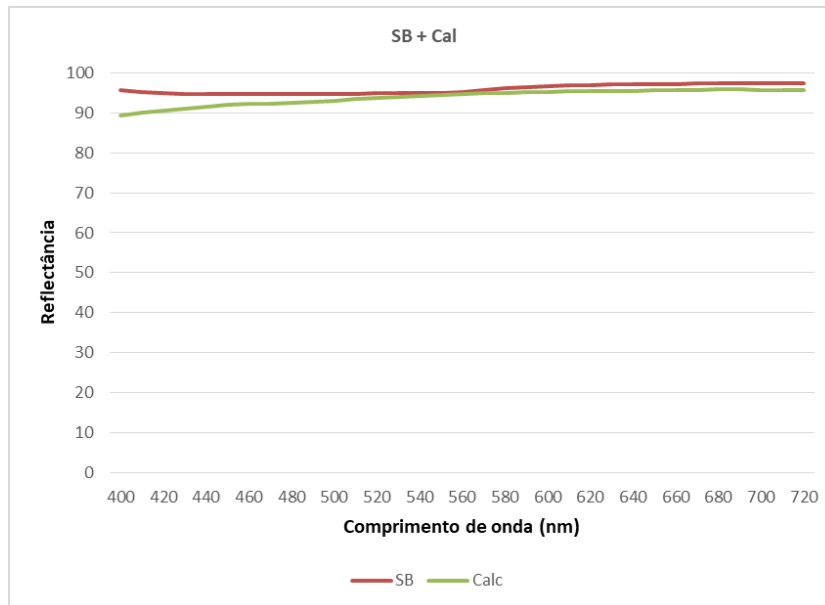


Figura 4. 68: Espectros de reflectância do BaSO_4 e da Calcite

Sendo o nosso objetivo simular várias misturas (proporções) de Lazurite + Calcite e Hematite + Calcite, amplamente aplicáveis a casos reais, nomeadamente no edificado do CHC, e tendo em conta o que foi dito anteriormente, aplicou-se a aproximação $S_w \approx 1$ ao branco de referência BaSO_4 tratando de seguida a Calcite como outro pigmento, ou seja recorrendo aos dados experimentais não só de **Lazurite + Calcite e Hematite + Calcite**, mas também de **BaSO_4 + Calcite**, para o cálculo estimado de S_{Lazurite} , K_{Lazurite} , S_{Hematite} , K_{Hematite} , S_{Calcite} , K_{Calcite} , aplicando-se posteriormente a teoria de K-M de duas constantes para a simulação das curvas de reflectância das várias misturas em análise.

4.3.3.2 Misturas: resultados experimentais e simulações

Preparação:

Foram testadas misturas em pó nas respetivas proporções, no entanto verificou-se que cada um dos vários pigmentos possui homogeneidades diferentes o que também dificulta a homogeneidade da

mistura em causa, em particular nas misturas contendo Sulfato de Bário, que misturado em pó forma agregados afetando a uniformidade da mistura.

Procurou-se atenuar este efeito, homogeneizando as misturas em óleo de linhaça, transparente e *neutro* em termos de reflectância espectral.

Resultados:

Nos gráficos seguintes apresentam-se os resultados das simulações utilizando a teoria de Kubelka-Munk de uma e duas constantes (KM1 e KM2 respetivamente) e a sua comparação com os resultados experimentais das medições da reflectância espectral das misturas apresentadas.

Para este efeito, após o cálculo estimado das reflectâncias nos dois casos, KM1 e KM2, calcularam-se (equações 3.4) os respetivos valores triestímulos, X , Y e Z , bem como X_n , Y_n e Z_n relativos a um branco de referência. Em seguida calcularam-se os valores L^* , a^* e b^* , de acordo com a equação 4.7. Deste modo podemos determinar as respetivas *diferenças de cor* ou *erro cromático*, ΔE^*_{ab} (4.9), de forma a avaliarmos a *qualidade* das simulações em termos da capacidade de um *observador médio* poder distinguir a cor original da simulada.

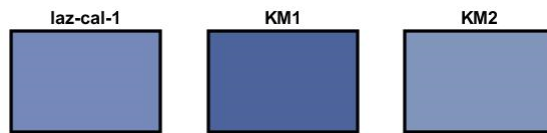
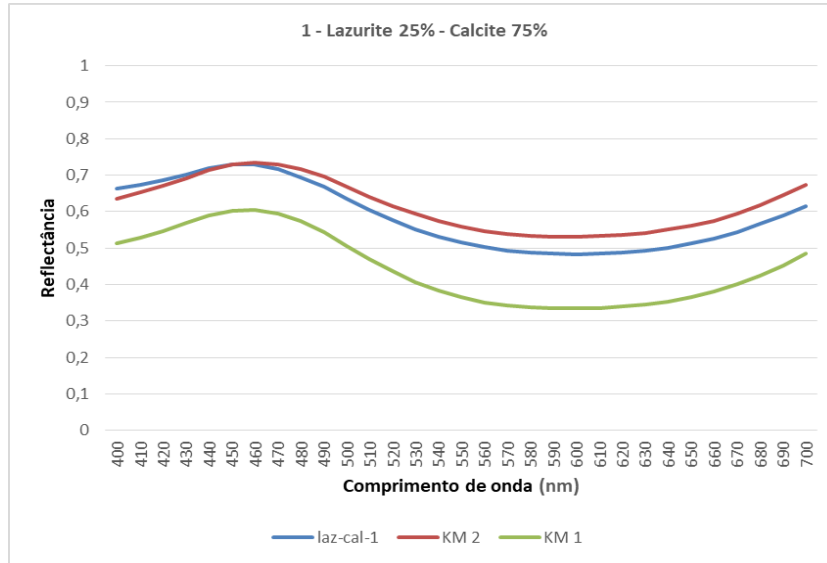


Figura 4. 69: Reflectância espectral (acima) e representação de cor (abaixo) da medição (laz-cal-1) e das respectivas simulações (KM1 e KM2) relativas à mistura de 25% de lazurite com 75% de calcite.

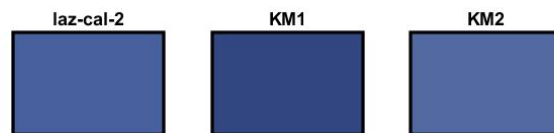
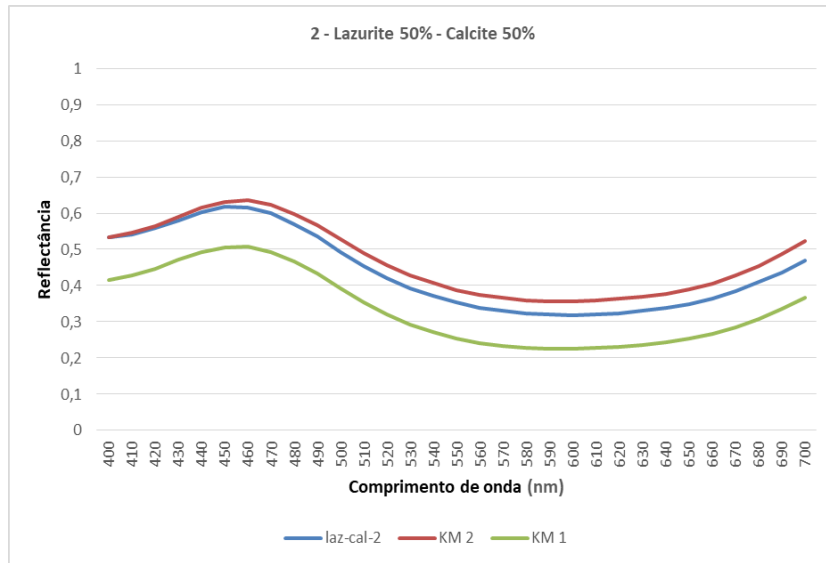


Figura 4. 70: Reflectância espectral (acima) e representação de cor (abaixo) da medição (laz-cal-2) e das respectivas simulações (KM1 e KM2) relativas à mistura de 50% de lazurite com 50% de calcite.

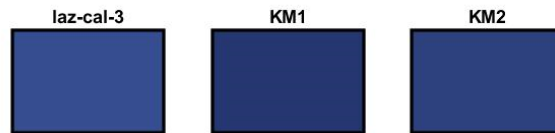
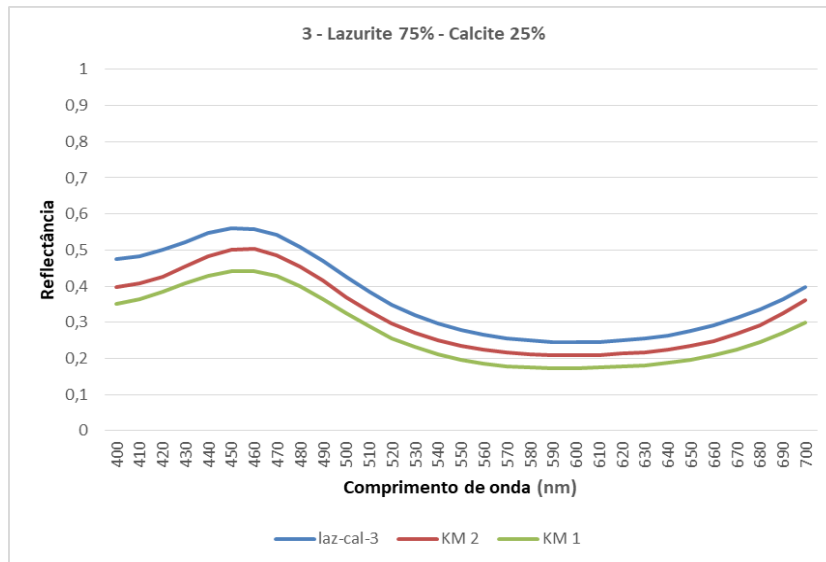


Figura 4. 71: Reflectância espectral (acima) e representação de cor (abaixo) da medição (laz-cal-3) e das respectivas simulações (KM1 e KM2) relativas à mistura de 75% de lazurite com 25% de calcite.

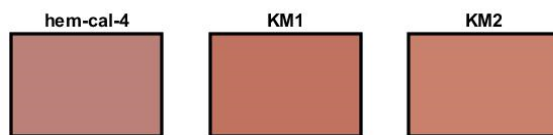
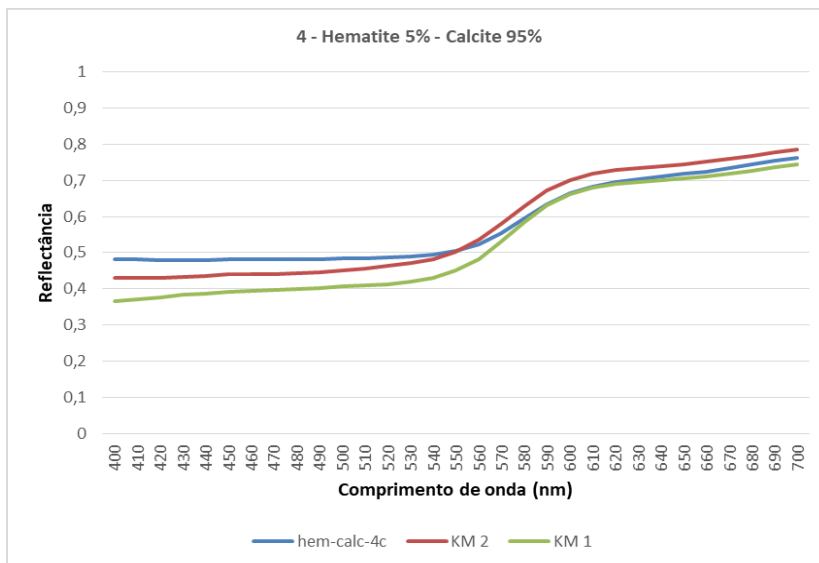


Figura 4. 72: Reflectância espectral (acima) e representação de cor (abaixo) da medição (hem-calc-4c) e das respectivas simulações (KM1 e KM2) relativas à mistura de 5% de hematite com 95% de calcite.

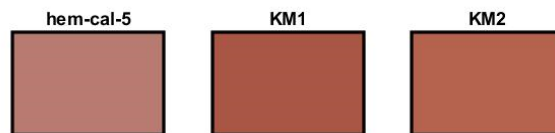
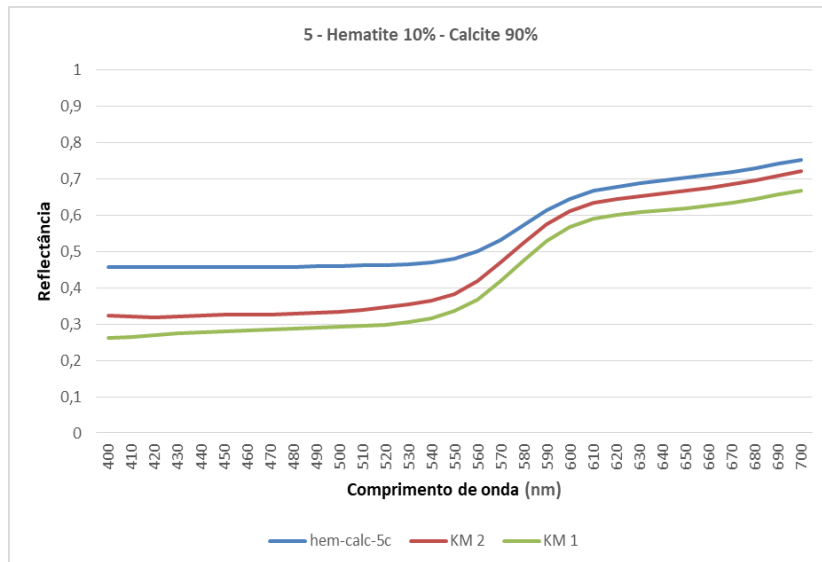


Figura 4. 73: Reflectância espectral (acima) e representação de cor (abaixo) da medição (hem-calc-5c) e das respectivas simulações (KM1 e KM2) relativas à mistura de 10% de hematite com 90% de calcite.

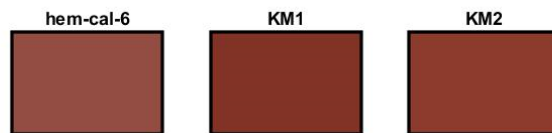
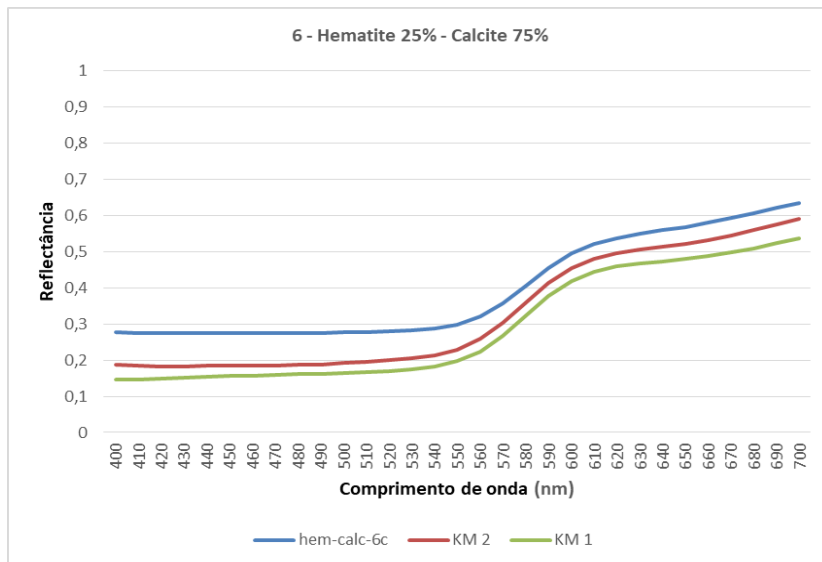


Figura 4. 74: Reflectância espectral (acima) e representação de cor (abaixo) da medição (hem-calc-6c) e das respectivas simulações (KM1 e KM2) relativas à mistura de 25% de hematite com 75% de calcite.

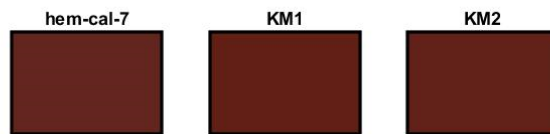
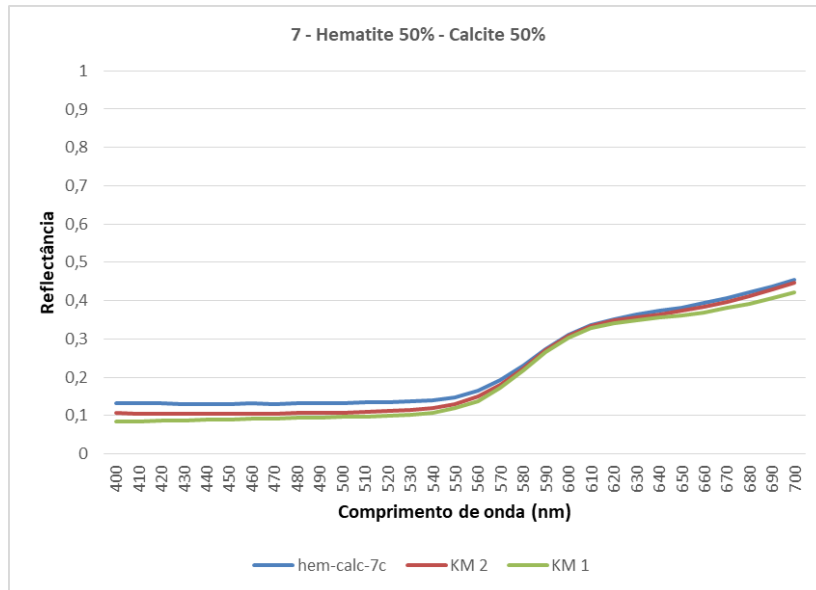


Figura 4. 75: Reflectância espectral (acima) e representação de cor (abaixo) da medição (hem-calc-7c) e das respectivas simulações (KM1 e KM2) relativas à mistura de 50% de hematite com 50% de calcite.

Avaliação e validação dos resultados das simulações:

Entre os vários espaços de cor *uniformes*, o $L^*a^*b^*$ é o mais utilizado [95]. E define-se como:

$$\begin{cases} L^* = 116 f\left(\frac{Y}{Y_N}\right) - 16 \\ a^* = 500 \left[f\left(\frac{X}{X_N}\right) - f\left(\frac{Y}{Y_N}\right) \right] \\ b^* = 200 \left[f\left(\frac{Y}{Y_N}\right) - f\left(\frac{Z}{Z_N}\right) \right] \end{cases} \quad (4.7)$$

Onde:

$$f(x) = \begin{cases} x^{1/3}, & x > 0.008856 \\ 7.787(x) + \frac{16}{116}, & x \leq 0.008856 \end{cases} \quad (4.8)$$

A diferença de cor total, ΔE^*_{ab} é definida como:

$$\Delta E^*_{ab} = [(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2]^{1/2} \quad (4.9)$$

De ressaltar que o espaço $L^*a^*b^*$, sendo o mais utilizado, nomeadamente para o cálculo de pequenas diferenças de cor, tem no entanto origem em condições “ideais” de laboratório que podem não corresponder exatamente à maioria das condições reais de observação, onde as cores podem aparecer num contexto complexo, com variações na interpretação cognitiva da iluminação, textura, sombras e configuração tridimensional das superfícies em observação, bem como a provável variação dinâmica destas mesmas condições.

Em seguida apresentam-se as tabelas com o resumo dos resultados obtidos para a comparação entre os espectros de reflectância experimentais e os estimados:

Tabela 2 Valores de L*, a* e b* experimentais e calculados para KM1 e KM2 das misturas, realizadas para o iluminante D65

Misturas	L*(D65)			a*(D65)			b*(D65)		
	Experimental	KM1	KM2	Experimental	KM1	KM2	Experimental	KM1	KM2
1 - Lazurite 25% - Calcite 75%	78,65	68,51	80,42	-1,00	1,99	0,34	-15,16	-20,82	-12,07
2 - Lazurite 50% - Calcite 50%	68,53	59,55	70,16	-0,70	3,73	2,14	-21,97	-26,00	-20,42
3 - Lazurite 75% - Calcite 25%	62,92	53,82	57,75	-0,44	4,93	4,86	-25,87	-28,51	-27,99
4 - Hematite 5% - Calcite 95%	78,90	76,69	79,47	10,71	14,34	12,86	6,92	13,58	12,72
5 - Hematite 10% - Calcite 90%	77,57	69,56	72,80	11,45	18,52	17,07	7,36	16,72	15,80
6 - Hematite 25% - Calcite 75%	65,95	58,20	61,21	17,42	23,57	22,52	11,40	20,27	19,18
7 - Hematite 50% - Calcite 50%	51,15	48,69	49,93	21,30	25,86	24,64	14,12	21,59	19,24

Partindo dos valores experimentais de L*, a*, e b*, medidos pelo espectrocolorímetro, e estimados para KM1 e KM2, podemos quantificar o erro cromático ΔE^*_{ab} entre esses valores (Tabela 3).

Tabela 3 Comparação entre as curvas espectrais medidas e simuladas com KM1 e KM2

Nome	Mistura	Comparação - Simulações vs experimental			
		KM1		KM2	
		Correlação	ΔE^*_{ab}	Correlação	ΔE^*_{ab}
laz-cal-1	1 - Lazurite 25% - Calcite 75%	0,9899	11,9946	0,9706	3,8043
laz-cal-2	2 - Lazurite 50% - Calcite 50%	0,9919	10,7965	0,9930	3,6227
laz-cal-3	3 - Lazurite 75% - Calcite 25%	0,9920	10,8901	0,9971	7,6973
hem-cal-4	4 - Hematite 5% - Calcite 95%	0,9929	7,9031	0,9928	6,2074
hem-cal-5	5 - Hematite 10% - Calcite 90%	0,9958	14,2026	0,9961	11,2063
hem-cal-6	6 - Hematite 25% - Calcite 75%	0,9976	13,2842	0,9985	10,4401
hem-cal-7	7 - Hematite 50% - Calcite 50%	0,9976	9,0856	0,9994	6,2300

Os resultados obtidos mostram que os valores da correlação se mantêm acima de 0.99 para todas as misturas, exceto a primeira (laz-cal-1, com 25% lazurite + 75% calcite), com 0.9899 (KM1) e 0.9706 (KM2). No entanto, não considerámos este parâmetro suficiente para avaliar a qualidade das simulações pois o objetivo é o de obter a maior semelhança possível em termos de cor percebida pelo observador. Para avaliarmos a qualidade destes resultados, é necessário estimar as diferenças de cor ou o *erro cromático*, entre os valores experimentais medidos e as simulações efetuadas, de modo a que seja possível prever o grau de percepção que um *observador médio* terá para distinguir as diferenças de cor entre as misturas reais e as respetivas simulações [95].

O erro cromático, ΔE^*_{ab} quantifica a diferença de cor entre dois estímulos, sendo que o seu valor prevê se um *observador médio* é capaz de detetar essa diferença.

Embora o valor médio aceite para que a diferença entre dois estímulos visuais sejam impercetíveis para o observador médio seja de 3.6 com um intervalo entre 0.9 e 9.9 [95], é consensual que para valores abaixo de 2.2 as diferenças de cor são impercetíveis.

Embora os valores obtidos superem esse “limiar”, estão próximos, verificando-se uma melhoria nos resultados de KM1 para KM2, deixando-nos a indicação que a metodologia proposta pode evoluir e ser melhorada em futuros estudos.

Sendo as simulações com recurso a KM1 muito mais rápidas e práticas de obter, dado que K/S se determina diretamente a partir dos valores experimentais de $R_p(\lambda)$ (equação 3.19), os seus resultados podem satisfazer os objetivos pretendidos em algumas aplicações, ou quando se pretender obter resultados preliminares antes de se aplicar a KM2.

4.3.4 Simulações de Imagens Hiperespectrais no CHC

4.3.4.1 Campanha de aquisição de imagens no CHC

No âmbito da parceria estabelecida com a Universidade da Beira Interior para aquisição e tratamento de imagens hiperespectrais, realizou-se em 2011 uma campanha de aquisição de imagens na zona histórica da “alta” de Coimbra. Esta atividade implicou a deslocação de um vasto equipamento ao longo de várias ruas e também no final na margem sul do rio Mondego onde foram adquiridas imagens a grande distância (da ordem dos 300 metros) do CHC.

Nestas condições, em que os dados são adquiridos no exterior e o iluminante é a luz solar, é necessário utilizar a montagem descrita em 3.2.3.2., com filtro no detetor. A já referida campanha de aquisição de dados decorreu em boas condições atmosféricas e céu limpo, o que permitiu a aquisição de um conjunto de dados de boa qualidade experimental, representativos da zona em estudo e que permitiram a aplicação da metodologia proposta.

Foram obtidas Imagens hiperespectrais de várias fachadas de edifícios do CHC, cobrindo as imagens de detalhe (cerca de 70x80 cm tamanho), partes de edifícios, edifícios completos e conjuntos de edifícios (Figura 4.76).

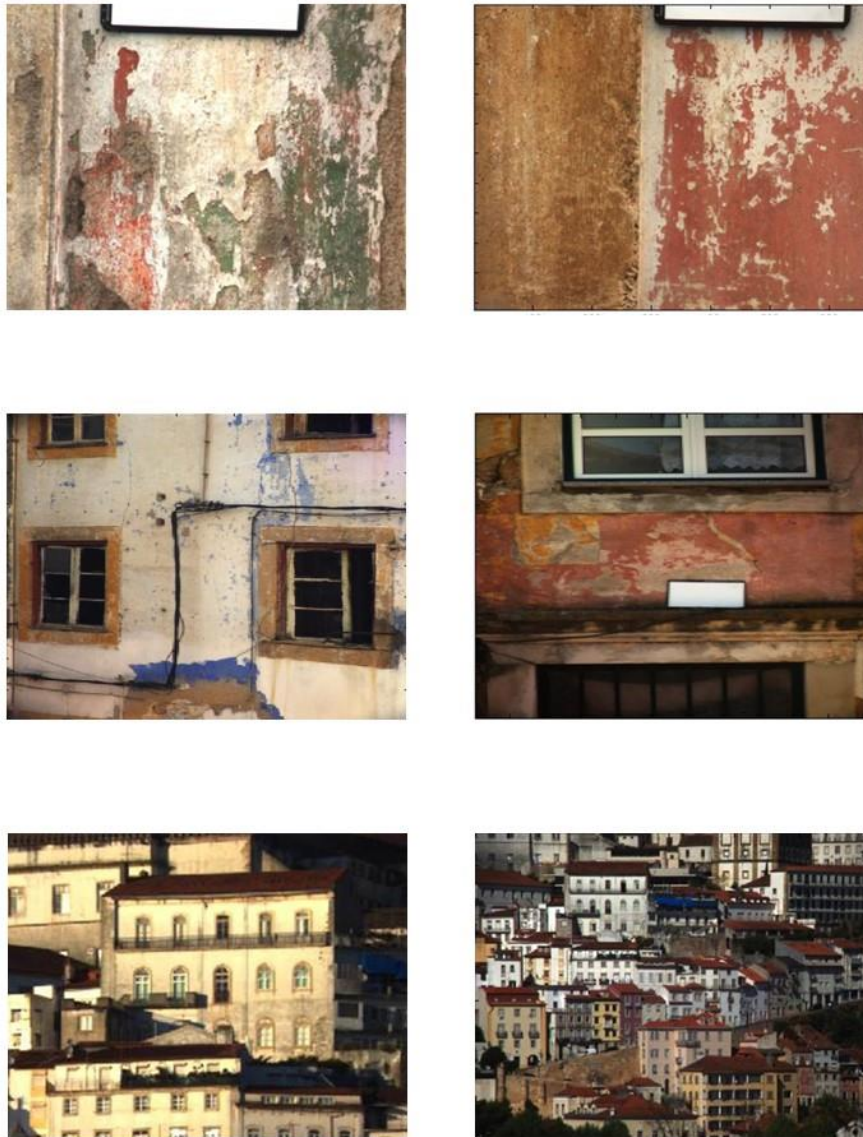


Figura 4. 76: Imagens Hiperespectrais de, detalhe (70x80cm de área de fachada) (acima), parte de um edifício (centro), um edifício completo (em baixo, à esquerda), e um conjunto de edifícios (em baixo, à direita).

Mede-se o espectro de reflectância médio de uma área da superfície do objeto, dependendo da abertura da lente da câmara (tipicamente 56°) e da sua distância ao objeto.

Por exemplo, numa imagem da fachada de um edifício, com cerca de 13x10 metros, cada *pixel* corresponde a aproximadamente 1 cm^2 de área e para uma imagem de um conjunto de edifícios com 300x230 metros, cada *pixel* corresponde a cerca de $0,5 \text{ m}^2$.

4.3.4.2 Representação da textura

De acordo com o procedimento exposto anteriormente, pode-se retirar a informação de cor de uma imagem hiperespectral e após esta operação pode-se representar essa imagem, como na figura seguinte, a partir da matriz de reflectâncias assim obtida:

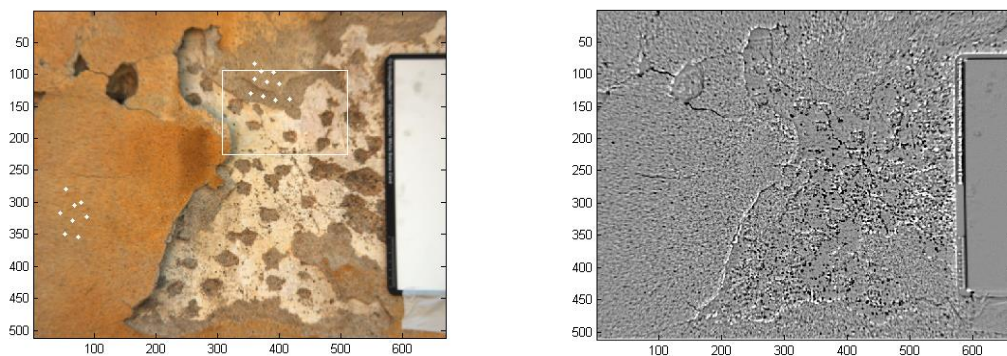


Figura 4. 77: Imagem do CHC e respetiva imagem após ser retirada a informação de cor (imagem da textura)

4.3.4.3 Manipulação de imagens: Simulações

Substituição de cor

A Figura 4.78 ilustra o resultado do procedimento de manipulação aplicado a uma imagem de um conjunto de fachadas de edifícios do CHC. O utilizador, após a escolha da imagem, define a região a ser processada, com o rato do computador, assinalada pelo retângulo delimitado a branco, e os pontos (assinalados a branco) da região *origem* (parede branca assinalada com um círculo) e da região *destino* (parede do edifício assinalado com o retângulo). Nesta figura podem-se observar também os respetivos espectros dos pontos amostrados e a imagem manipulada, após processamento.

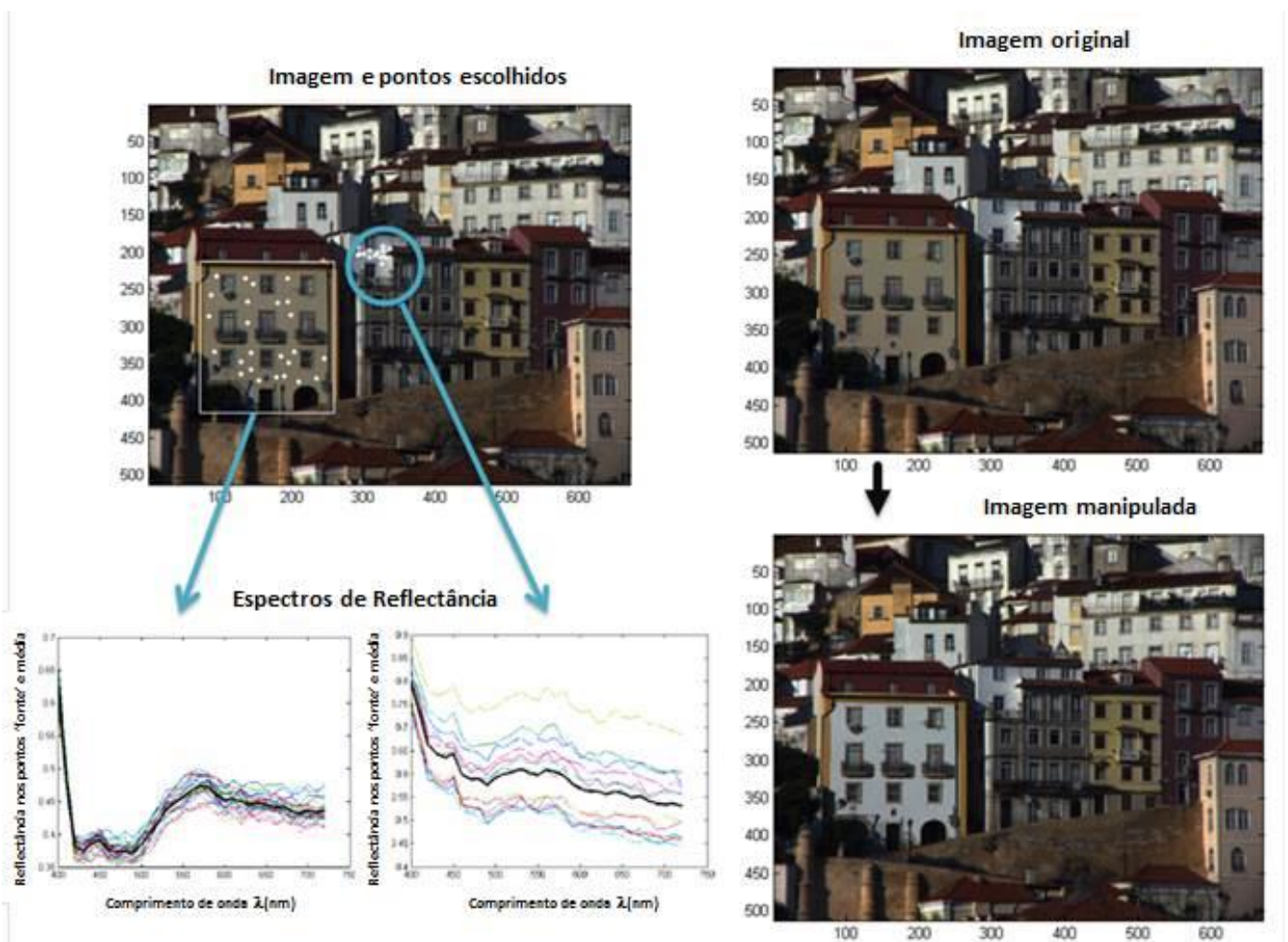


Figura 4. 78: Exemplo de uma imagem manipulada. A cor original da região marcada é substituída pela cor do outro edifício (marcado com um círculo).

Partindo da imagem anterior, efetuou-se o procedimento de substituição de cor na mesma região selecionada (superfície frontal do edifício assinalado na imagem anterior, situado à esquerda), utilizando diversos espectros obtidos de outras imagens do CHC (amarelo, azul e vermelho). Em detalhe pode-se observar que os limites da parede foram respeitados, tanto o limite físico, como os limites de transição para outras cores (barramento amarelo de contorno), bem como as varandas, portas, janelas, telhado e caleiras que mantiveram a mesma aparência da imagem original apesar de estarem contidos na área selecionada.

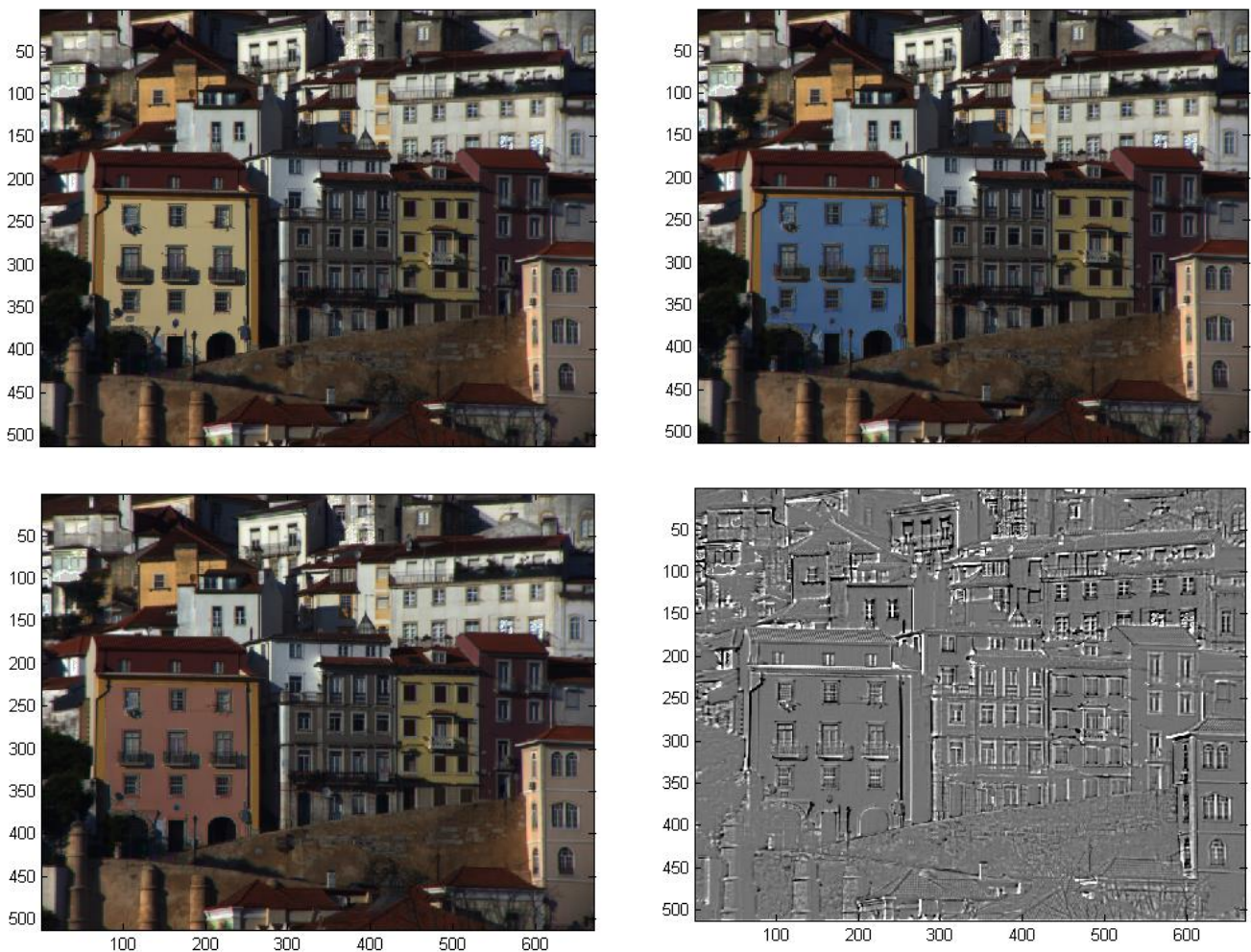


Figura 4. 79: Exemplos de substituição de cor na mesma região da imagem da figura anterior com: amarelo (em cima à esquerda), azul (em cima à direita) e vermelho (em baixo à esquerda) e uma imagem que representa apenas a informação de *textura* (em baixo à direita).

Compensação de efeitos de distância

Quando se pretende efetuar um procedimento de substituição de cor, utilizando a informação espectral, como descrito anteriormente, e o espectro *origem* for adquirido a menor distância do que o espectro *destino* então os resultados obtidos não são satisfatórios, porque devido aos efeitos de absorção e dispersão da atmosfera, os espectros para as mesmas superfícies, adquiridos a maior distância possuem valores inferiores relativamente aos espectros obtidos a distâncias maiores.

Este efeito pode observar-se nas figuras seguintes em que a cor de alguns edifícios da imagem (assinalados) foi substituída por cor baseada em espectros obtidos de imagens macro a curta distância, verificando-se que o resultado não é satisfatório.

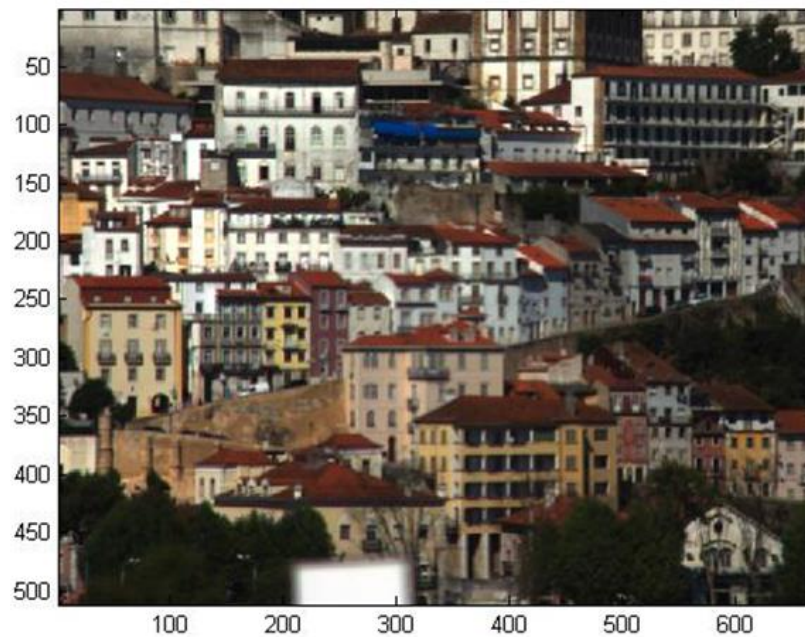


Figura 4. 80: Imagem original

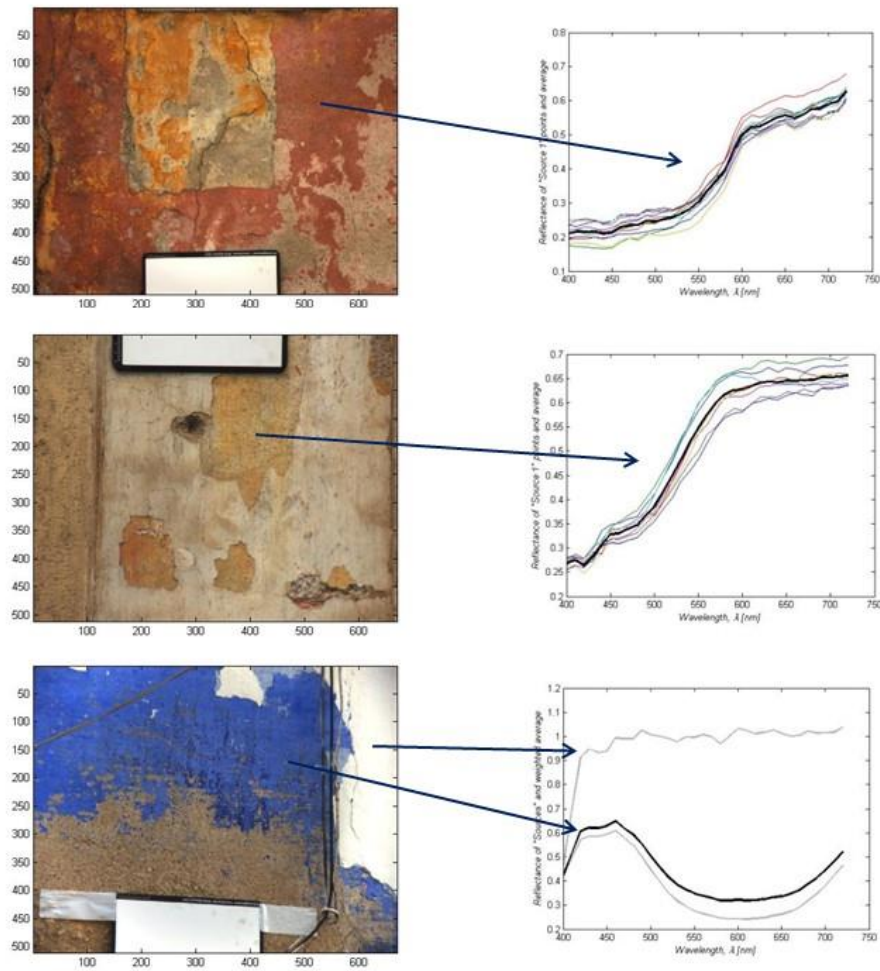


Figura 4. 81: Imagens de onde foram adquiridos espectros utilizados para substituição de cor na imagem da Figura 4.82, e os respectivos espectros, adquiridos nas zonas assinaladas.

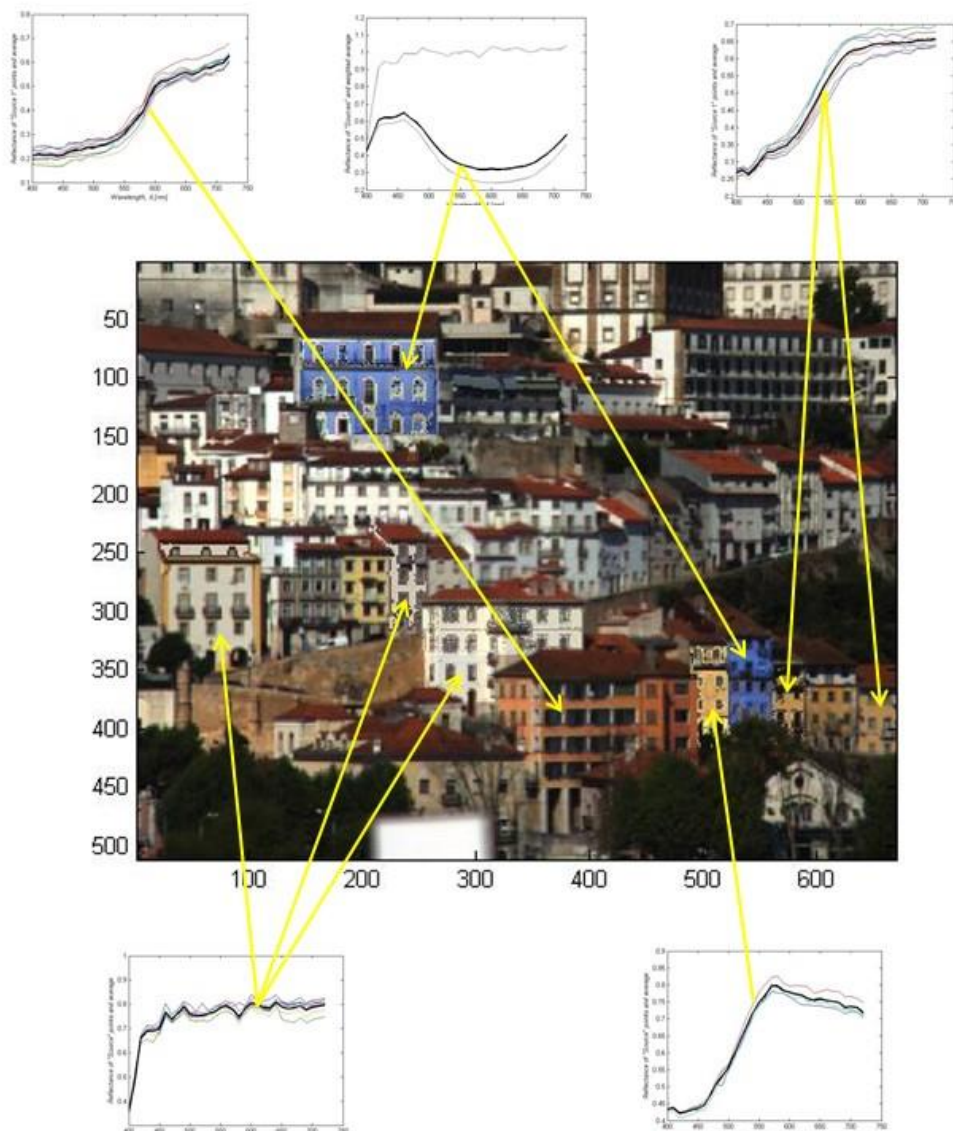


Figura 4. 82: Imagem manipulada nas zonas assinaladas e respetivos espectros obtidos a curta distância, onde se pode observar que o resultado não é satisfatório, porque a manipulação não teve em consideração o efeito da distância.

Para o cálculo da função de transferência aplicada a cada superfície (3.2.7), é necessário obter os espectros das mesmas superfícies a diferentes distâncias. Na imagem seguinte podemos observar diferentes superfícies em edifícios do CHC, onde estes dados foram obtidos.

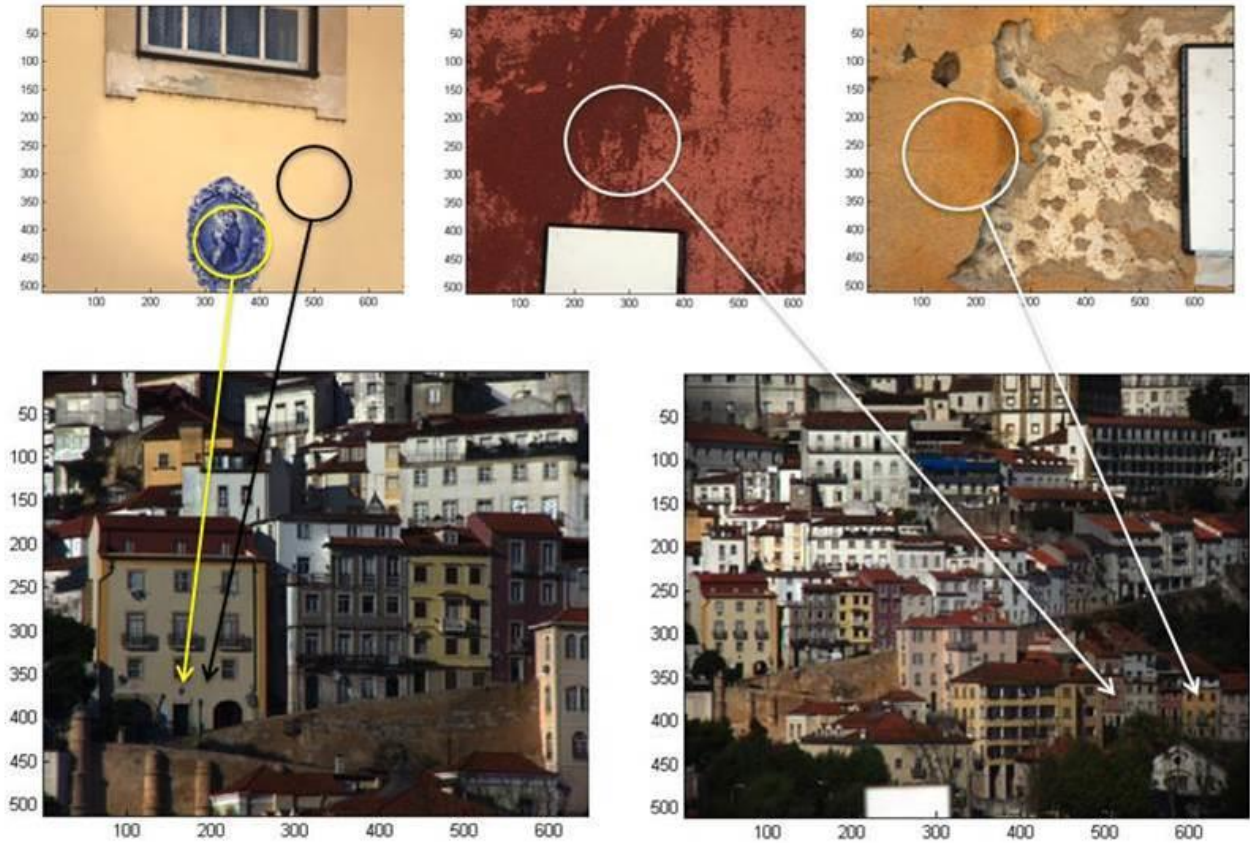


Figura 4. 83: Exemplos de imagens para as quais foram adquiridos espectros de reflectância das mesmas superfícies, amostrados a diferentes distâncias.

Os gráficos seguintes representam os espectros obtidos em superfícies assinaladas na imagem anterior (Figura 4.83), a diferentes distâncias. Tal como se pode observar, os espectros obtidos a longa distância são mais “baixos” relativamente aos obtidos a curta distância. Também podemos observar que este efeito não é uniforme ao longo do espectro, dado que o próprio perfil do espectro de absorção e dispersão da atmosfera também depende de λ (3.2.7).

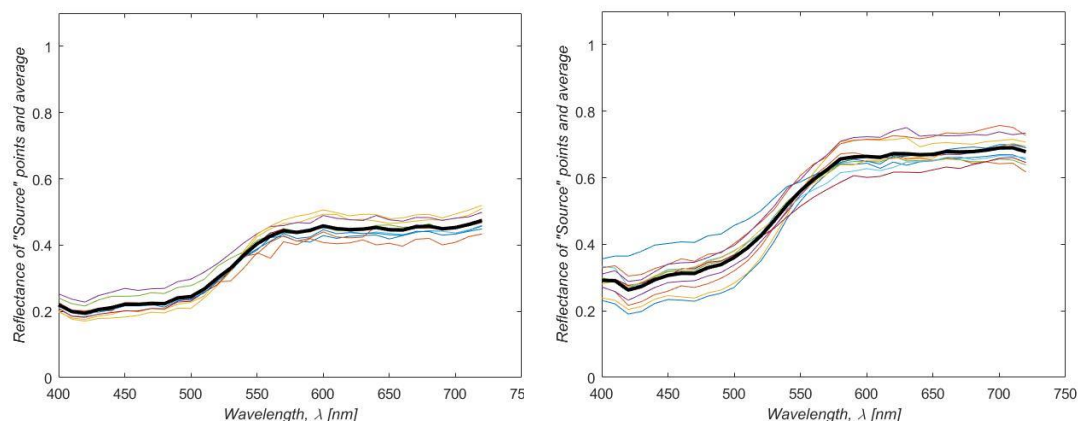


Figura 4. 84: Espectros obtidos da superfície amarela, assinalada à direita, em cima, da imagem da Figura 4.83, obtidos ao *longe* (esquerda) e de *perto* (direita). O espectro obtido a maior distância é mais “baixo” que o obtido a curta distância.

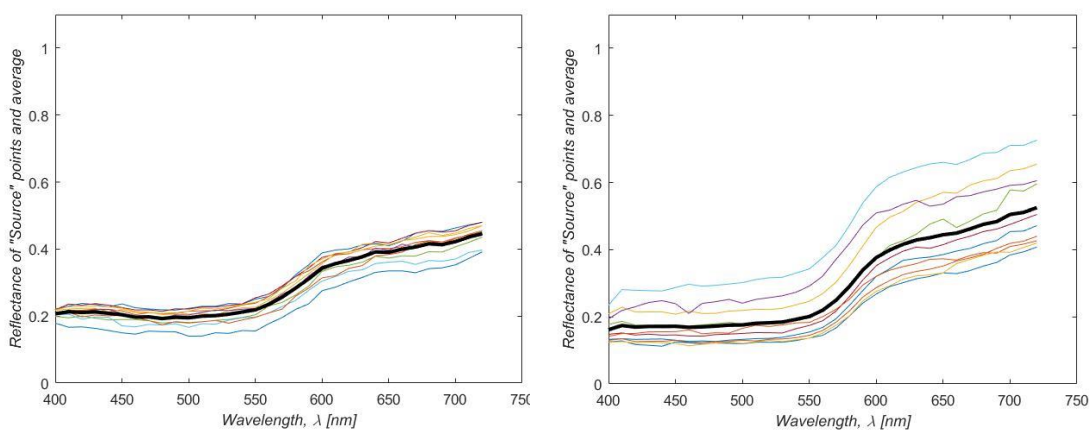


Figura 4. 85: Espectros obtidos da superfície vermelha, assinalada em cima, ao centro, da imagem da Figura 4.83, obtidos ao *longe* (esquerda) e de *perto* (direita). Tal como no exemplo anterior, o espectro obtido a maior distância é mais “baixo” que o obtido a curta distância, embora este efeito não seja uniforme ao longo do espectro.

Torna-se assim necessário compensar o efeito da distância no espectro “origem” efetuando a transformação em $R(\lambda)$ de acordo com o procedimento descrito em 3.2.7. Após o cálculo das médias das reflectâncias de imagens próximas e distantes da mesma superfície, usou-se uma regressão linear para determinar o melhor ajuste e repetiu-se o procedimento para várias cores (Figura 4.86). A aplicação deste procedimento separadamente para cada cor, justifica-se pelo facto de que a absorção e a difusão da radiação eletromagnética pela atmosfera dependerem do comprimento de onda.

Quando $R_{Surface}$ é zero, a reflectância à distância, $R_{Distance}$, corresponde à reflectância emitida pela própria atmosfera ($-b/m$).

Como se pode observar nos gráficos da Figura 4.86, os pontos estão distribuídos ao longo das respectivas retas de ajuste, havendo no entanto alguma dispersão. Esta dispersão de pontos deve-se não só aos erros experimentais de amostragem, mas também ao facto dos pontos amostrados de perto e de longe, apesar de serem da mesma superfície, não pertencerem exatamente às mesmas coordenadas, dado que os pontos são escolhidos pelo utilizador. Além disso, as imagens de perto e de longe possuem escalas muito diferentes, ou seja, cada ponto amostrado a partir da imagem à distância, corresponde a uma “mancha” de pontos da mesma superfície da imagem amostrada a curta distância.

$$\bar{R}_{Surface}(\lambda) = m \bar{R}_{Distance}(\lambda) + b \quad (4.10)$$

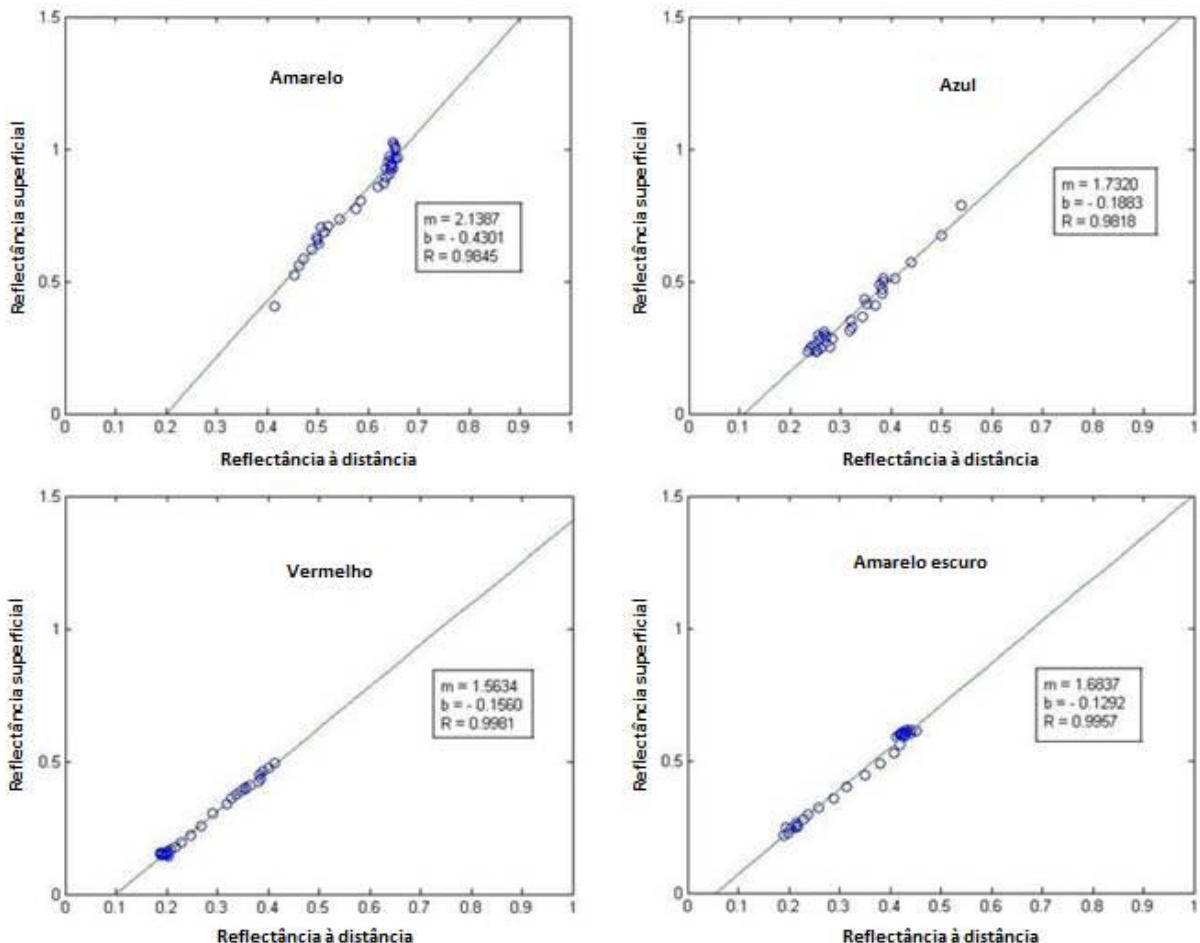


Figura 4. 86: Relação linear entre reflectâncias de várias superfícies (imagens macro) e reflectâncias medidas à distância (~ 370m) da mesma superfície para vermelho, amarelo, amarelo escuro e azul da Figura 4.83. Os parâmetros que caracterizam o melhor ajuste são m e b . A sua qualidade é avaliada pelo coeficiente de correlação, R .

No gráfico correspondente à cor azul, podemos observar uma maior dispersão de valores o que se pode relacionar com dois fatores; para a imagem à *distância* (Figura 4.83, canto inferior esquerdo) a área azul é muito pequena, tornando mais difícil a marcação dos pontos pelo utilizador, e além disso, também existe alguma mistura de azul claro e escuro (Figura 4.83 acima à esquerda).

Usando os parâmetros para o melhor ajuste da curva, podemos transformar a reflectância da superfície de uma imagem próxima (referida aqui como "macro", obtida a poucos metros), para a reflectância à distância (aproximadamente 370 metros neste exemplo), para o qual foram calculados os melhores parâmetros de ajuste e, em seguida, foram aplicados os procedimentos descritos anteriormente para substituir a imagem obtida a partir do espectro de reflectância original de uma região delimitada, pela imagem obtida a partir do novo espectro (Figura 4.87).

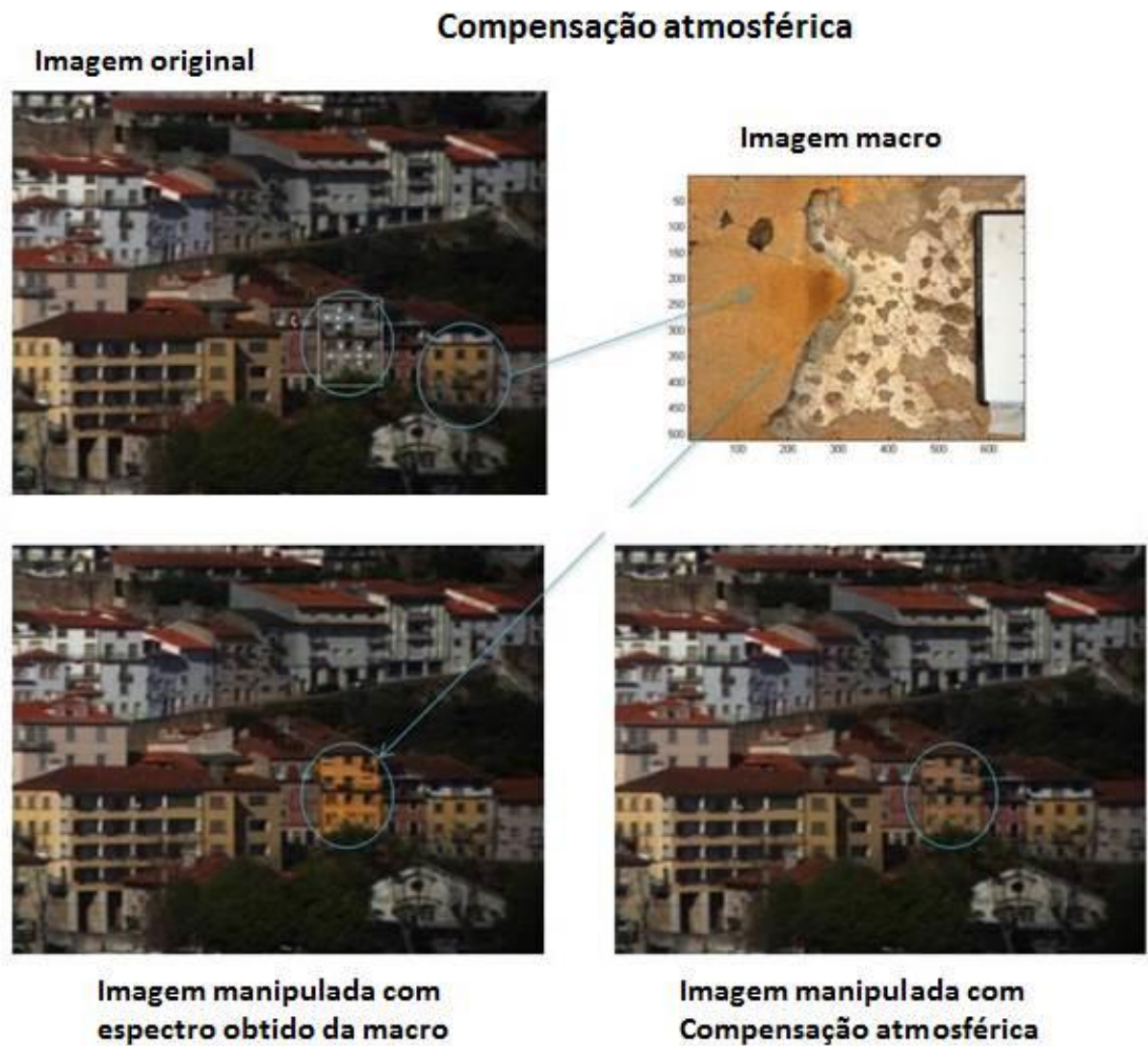


Figura 4. 87: Substituição de cor num edifício seleccionado, sem compensação de efeitos da atmosfera (canto inferior esquerdo), e com compensação, aplicando-se o método empírico linear (canto inferior direito).

Substituição de textura

Utilizando o modelo proposto em 3.2.5.2., apresentam-se nas figuras seguintes alguns exemplos do resultado do processamento de uma imagem hiperespectral pelo algoritmo desenvolvido para substituição de textura. A imagem escolhida tem uma grande variedade de cores e texturas, o que permite testá-lo nas condições mais exigentes. Pretendeu-se transferir a textura de regiões da imagem que apresentam rugosidade e uniformidade de cor, conforme os critérios do modelo de simulação apresentado, para diferentes regiões da mesma imagem com características distintas.

Nas imagens seguintes, estão representados alguns exemplos de transferência de textura, partindo da região *origem* assinalada na figura seguinte com o retângulo delimitado a branco e os respectivos pontos amostrados dentro dessa região. Na Figura 4.89 representa-se o gráfico da reflectância espectral desses pontos.



Figura 4. 88: Imagem original e o retângulo que representa a zona escolhida pelo utilizador que será a fonte da informação de textura bem como os pontos de amostragem espectral.

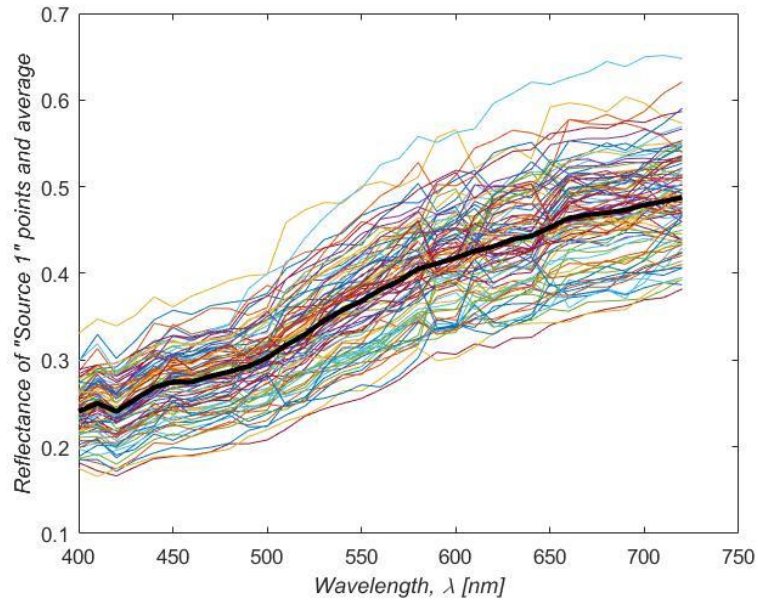


Figura 4. 89: Espectros (e respetiva média espectral) dos pontos amostrados e representados na Figura 4.88.

Nas imagens seguintes (Figuras 4.90, 4.91 e 4.92), podemos observar vários exemplos da transferência de textura com a origem já mencionada, e para várias regiões diferentes da mesma imagem (também assinaladas com um retângulo branco), com texturas e propriedades colorimétricas distintas.



Figura 4. 90: Resultado da substituição da textura na zona delimitada (retângulo) pela textura da região delimitada na Figura 4.88.



Figura 4. 91: Substituição da textura noutra região da imagem



Figura 4. 92: Substituição da textura noutra região da imagem

No exemplo da Figura 4.93, pode observar-se o resultado da transferência de textura em que a região de destino é uma superfície aproximadamente plana (azulejos) e com cores bastante diferenciadas (branco e azul), sendo portanto um resultado representativo do potencial de utilização do modelo proposto, onde se observa a nova textura mantendo-se as cores originais.



Figura 4. 93: Exemplo de substituição textura mantendo as informações de cor.

Tal como mencionado na descrição deste procedimento em 3.2.5.2., a forma e dimensão da zona escolhida pelo utilizador na região origem da imagem são as mesmas da região de destino.

Futuramente, caso seja necessário estender a textura calculada a uma região maior do destino, será necessário repetir o procedimento na extensão dessa nova região, utilizando a informação de textura previamente calculada e contida em $R_T(m, n, \lambda)$.

Tal como já apresentado neste trabalho, noutros exemplos com IHE, na imagem seguinte podemos observar a representação de textura da imagem utilizada nos exemplos anteriores.

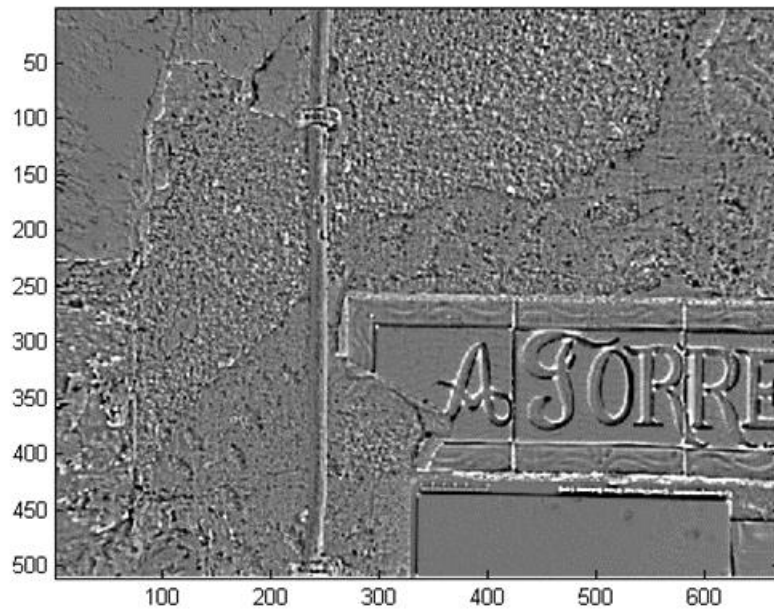


Figura 4. 94: Representação de “textura” da imagem em estudo.

5 Conclusões e trabalho futuro

Com as simulações apresentadas, e os resultados experimentais obtidos, com base nos modelos propostos, somos capazes não só de construir um método consistente para representar imagens de centros históricos, edifícios e obras de arte em geral, usando informação espectral muito superior à da representação convencional, mas também de manipular essas imagens pixel a pixel, ou apenas em pixéis selecionados, para representar outras condições de visualização, que pode incluir a mudança do iluminante e, a possibilidade de se obterem representações, não só de outras épocas da história desses objetos, após a sua criação ou restauro, mas também de ensaiar colorimetricamente, o uso de novos revestimentos ou pigmentos.

Estas "novas" representações incluem mudança de cores ou texturas em regiões selecionadas das imagens, tirando partido dos dados disponíveis acerca das diferentes épocas, tais como as composições de pigmentos em várias camadas estratigráficas, argamassas e outros materiais utilizados, sendo assim possível obter uma base de dados com informação espectral desses materiais.

Pretende-se que estes procedimentos sejam aperfeiçoados e aplicados em outros casos que estão a ser estudados em simultâneo e não constam desta tese, nomeadamente dos túmulos em pedra da Rainha Sta Isabel e sua neta Infanta Isabel [40,41,93] que apresentam relevo considerável. Esta característica implica que a obtenção das imagens hiperespectrais seja feita em vários planos focais com profundidade de campo baixa e acoplamento das imagens, de modo que seja possível a aplicação da metodologia proposta ao espaço tridimensional.

A seleção dos pixéis que são processados, nos procedimentos de manipulação de imagens é feita recorrendo ao espaço HSV, por ser um espaço prececional (3.2.5.1 e 4.3.1). Nos exemplos deste trabalho, todo o procedimento de escolha dos pixéis a ser processados se baseia na *perceção de cor* (Hue), quantificado pelo parâmetro H. No, no futuro esta seleção de pixéis pode ser alargada á *perceção da quantidade de cinzento* (Saturation, "S"), ou da quantidade de branco (Value, "V"), estes combinados ou individualmente. O software desenvolvido neste trabalho já permite esta possibilidade, faltando apenas a aquisição de um conjunto mais alargado de novas matrizes de reflectância para novas imagens, nomeadamente com gradientes de escala de cinzentos e de quantidade de branco, de modo a que os procedimentos possam ser devidamente testados e validados.

O carácter inovador das metodologias desenvolvidas e implementadas neste trabalho, permitem uma nova abordagem, nomeadamente a manipulação de IHE baseada em informação espectral, como a substituição de cor, mantendo a textura ou a substituição de textura, mantendo a cor, a

compensação de efeitos de distância em IHE manipuladas, a simulação de espectros de reflectância para misturas de pigmentos, ou em função do tamanho do grão, permitindo simular e prever diferenças de cor em pigmentos quimicamente idênticos mas com diferentes origens (naturais ou artificiais) e diferentes tamanhos de grão.

Pretende-se que estas metodologias tenham aplicação em instituições e museus, e possa ter aplicação comercial.

6 Referências

- 1 - Danilo Bersani, Gianni Antonioli, Pier Paolo Lottici, Antonella Casoli. 2003. *Raman microspectrometric investigation of wall paintings in S. Giovanni Evangelista Abbey in Parma: a comparison between two artists of the 16th century*. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy. Volume 59, Issue 10.
- 2 - Danilo Bersani, Pier Paolo Lottici, Gianni Antonioli, Antonella Casoli, Elisa Campani, Carla Violante. 2004. *Raman and Gas Chromatography/Mass Spectrometry Investigation of Parmigianino's Wall Paintings in Santa Maria Della Steccata Church in Parma, Italy*. IRUG6 Conference.
- 3 - Alberto De Santis, Elisabetta Mattei and Claudia Pelosi. 2007. *Micro-Raman and stratigraphic studies of the paintings on the 'Cembalo' model musical instrument (A.D. 1650) and laser-induced degradation of the detected pigments*. J. Raman Spectrosc., 38: 1368– 1378.
- 4 - Maria João Benquerença, N. F. C. Mendes, E. Castellucci, Vítor M. F. Gaspar and Francisco P. S. C. Gil. 2009. *Micro-Raman spectroscopy analysis of 16th century Portuguese Ferreirim Masters oil paintings*. J. Raman Spectrosc., 40: 2135–2143.
- 5 - Susan Bioletti, Rory Leahy, John Fields, Bernard Meehan and Werner Blau. 2009. *The examination of the Book of Kells using micro-Raman spectroscopy*. J. Raman Spectrosc., 40: 1043–1049.
- 6 - G. Burrafato, M. Calabrese, A. Cosentino, A. M. Gueli and S. O. Troja A. Zuccarello. 2004. *Raman and fluorescence spectroscopy of oil, tempera and fresco paint pigments*. J. Raman Spectrosc., 35: 879–886.
- 7 - Katja Hühnerfuß, Alex von Bohlen, Dieter Kurth. 2006. *Characterization of pigments and colors used in ancient Egyptian boat models*. Spectrochimica Acta, Part B 61: 1224– 1228.

- 8 - Birgit Kanngiesser, Wolfgang Malzer, Alexis Fuentes Rodriguez, Ina Reiche. 2005. *Three-dimensional micro-XRF investigations of paint layers with a tabletop setup*. Spectrochimica Acta, Part B, 60: 41 – 47.
- 9 - Carmen Vazquez-Calvo, Blanca Gómez Tubío, Monica Alvarez de Buergo, Inés Ortega Feliu, Rafael Fort and Miguel Angel Respaldiza. 2008. *The use of a portable energy dispersive x-ray fluorescence spectrometer for the characterization of patinas from the architectural heritage of the Iberian peninsula*. X-Ray Spectrom. 37: 399–409.
- 10 - Beata Trzcinska, Rafał Kowalski, Janina Zieba-Palus. 2014. *Comparison of pigment content of paint samples using spectrometric methods*. Spectrochimica Acta, Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy 130: 534–538.
- 11 - M. San Andrés, J. M. de la Roja, V. G. Baonza and N. Sancho. 2010. *Verdigris pigment: a mixture of compounds. Input from Raman spectroscopy*. J. Raman Spectrosc., 41: 1178– 1186.
- 12 - M. Ortega-Avilés, P. Vandenabeele, D. Tenorio, G. Murillo, M. Jiménez-Reyes, N. Gutiérrez. 2005. *Spectroscopic investigation of a 'Virgin of Sorrows' canvas painting: A multi-method approach*. Analytica Chimica Acta, 550: 164– 172.
- 13 - Renata Garcia Moreno, David Strivay and Bernard Gilbert. 2008. *Maya blue–green pigments found in Calakmul, Mexico: a study by Raman and UV-visible spectroscopy*. J. Raman Spectrosc., 39: 1050– 1056.
- 14 - I. Osticioli, N.F.C. Mendes, A. Nevin, Francisco P.S.C. Gil, M. Becuccia, E. Castellucci. 2009. *Analysis of natural and artificial ultramarine blue pigments using laser induced breakdown and pulsed Raman spectroscopy, statistical analysis and light microscopy*. Spectrochimica Acta, Part A 73: 525– 531.
- 15 - A. Bonneau, D.G. Pearce, A.M. Pollard. 2012. *A multi-technique characterization and provenance study of the pigments used in San rock art, South Africa*. Journal of Archaeological Science, 39: 287- 294.

- 16 - Vinka Tanevska, Philippe Colombari, Biljana Minceva-Sukarova and Orhideja Grupce. 2009. *Characterization of pottery from the Republic of Macedonia I: Raman analyses of Byzantine glazed pottery excavated from Prilep and Skopje (12th–14th century)*. J. Raman Spectrosc.
- 17 - M. Gil, M. L. Carvalho, A. Seruya, I. Ribeiro, P. Alves, A. Guilherme, A. Cavaco, J. Mirão and A. Candeias. 2008. *Pigment characterization and state of conservation of an 18th century fresco in the Convent of S. António dos Capuchos (Estremoz)*. X-Ray Spectrom., 37: 328–337.
- 18 - L. Pappalardo, G. Pappalardo, F. Amorini, M. G. Branciforti, F. P. Romano, J. de Sanoit, F. Rizzo, E. Scafiri, A. Taormina and G. Gatto Rotondo. 2008. *The complementary use of PIXE-a and XRD non-destructive portable systems for the quantitative analysis of painted surfaces*. X-Ray Spectrom., 37: 370–375.
- 19 - Pablo Manuel Ramos, Itziar Ruisánchez. 2006. *Data fusion and dual-domain classification analysis of pigments studied in works of art*. Analytica Chimica Acta, 558: 274–282.
- 20 - I.Osticioli, N.F.C.Mendes, A.Nevin, Francisco P.S.C.Gil, M.Becucci, E.Castellucci. 2009. *Analysis of natural and artificial ultramarine blue pigments using Laser Induced Breakdown and pulsed Raman Spectroscopy, statistical analysis and light microscopy*. Spectrochimica Acta Part A, 73: 525–531.
- 21 - Isabel Matias, Eduardo Oliveira, Nuno Gonçalves, N. Mendes, Ramos Silva, Matos Beja and Francisco Gil. 2010. *João de Ruão sculptures – characterisation through pigment analysis*. Newsletter 2, 11-14 Sculpture, Polychromy and Architectural Decoration. ICOM Committee for Conservation Triennium 2008-2011.
- 22 - Pedro Providência, Francisco Gil, Lúcia Catarino and José Aguiar. 2010. *Study of the coatings and finishing touches on the Colégio de Jesus in Coimbra*. Newsletter 2, 14-16, Sculpture, Polychromy and Architectural Decoration - ICOM Committee for Conservation Triennium 2008-2011.
- 23 - M.Ramos Silva, J.E.G.Oliveira, F.P.S.C.Gil, A.Matos Beja, C.G.Alarcão. 2007. *Powder diffraction studies and Raman analysis of two XVIth century altarpieces*. 24th European Crystallographic Meeting - ECM24, Marrakech, Morocco.

24 - L. Palombi, D. Lognoli¹, V. Raimondi¹, G. Cecchi¹, J. Hällström, K. Barup, C. Conti, R. Grönlund, A. Johansson, and S. Svanbe. 2008. *Hyperspectral fluorescence lidar imaging at the Colosseum, Rome: Elucidating past conservation Interventions*. Vol. 16, No. 10 / Optics Express 6794.

25 - Jenny Hallstrom, Kerstin Barup, Rasmus Gronlund, Ann Johansson, Sune Svanberg, Lorenzo Palombi, David Lognoli, Valentina Raimondi, Giovanna Cecchi, Cinzia Conti. 2009. *Documentation of soiled and biodeteriorated facades: A case study on the Coliseum, Rome, using hyperspectral imaging fluorescence lidars*. Journal of Cultural Heritage, 10: 106-115.

26 - C. Seco-Martorell, V. López-Domínguez, G. Arauz-Garofalo, A. Redo-Sanchez, J. Palacios, and J. Tejada. 2013. *Goya's artwork imaging with Terahertz waves*. OSA | Vol. 21, No. 15 | Optics Express 17800.

27- S. Baronti, A. Casini, F. Lotti, Simone Porcinai. 1997. *Principal component analysis of visible and near-infrared multispectral images of works of art*. Elsevier Science B.V. Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems, 39: 103-114.

28 - Michael Attas, Edward Cloutis, Catherine Collins, Douglas Goltz, Claudine Majzels, James R. Mansfield, Henry H. Mantsch. 2003. *Near-infrared spectroscopic imaging in art conservation: investigation of drawing constituents*. Journal of Cultural Heritage, 4: 127– 136.

29 - Costanza Cucci, Marcello Picollo, Muriel Vervat. 2012. *Trans-illumination and trans-irradiation with digital cameras: Potentials and limits of two imaging techniques used for the diagnostic investigation of paintings*. Journal of Cultural Heritage, 13: 83– 88.

30 - C. Sessa, A. Vila, J. F. García. 2011. *Determination of detection limits for SEM-EDS and m-FTIR analysis of artwork*. Anal. Bioanal. Chem. 400: 2241– 2251.

31 - Stijn Legrand, Frederik Vanmeert¹, Geert Van der Snickt, Matthias Alfeld, Wout De Nolf, Joris Dik and Koen Janssens. 2014. *Examination of historical paintings by state-of-the-art hyperspectral*

imaging methods: from scanning infra-red spectroscopy to computed X-ray laminography. Legrand et al. Heritage Science, 2:13.

32 - Katrien Keune, Jennifer Mass, Apurva Mehta, Jonathan Church and Florian Meirer. 2016. *Analytical imaging studies of the migration of degraded orpiment, realgar, and emerald green pigments in historic paintings and related conservation issues*. Herit. Sci. 4:10.

33 - Alex Brambilla, Iacopo Osticioli, Austin Nevin, Daniela Comelli, Cosimo D'Andrea, Cristiana Lofrumento, Gianluca Valentini, and Rinaldo Cubeddu. 2011. *A remote scanning Raman spectrometer for in situ measurements of works of art*. Review of Scientific Instruments 82, 063109.

34 - I. Osticioli, N. F. C. Mendes, S. Porcinai, A. Cagnini, E. Castellucci. 2009. *Spectroscopic analysis of works of art using a single LIBS and pulsed Raman setup*. Anal. Bioanal. Chem., 394: 1033 – 1041.

35 - Sílvia A. Centeno, Jacob Shamir. 2008. *Surface enhanced Raman scattering (SERS) and FTIR characterization of the sepia melanin pigment used in works of art*. Journal of Molecular Structure, 873: 149– 159.

36 - S. Q. Lomax, J. F. Lomax, A. De-Luca Westrate. 2014. *The Examination of Synthetic Organic Pigments in Modern Works of Art by Raman Microscopy and Laser Desorption Ionization Mass Spectrometry*. 11th International GeoRaman Conference.

37 - Kui Chen, Marco Leona, Tuan Vo-Dinh. 2007. *Surface-enhanced Raman scattering for identification of organic pigments and dyes in works of art and cultural heritage material*. Sensor Review, Vol. 27 Issue: 2, pp.109-120.

38 - Marco Leona, Peter Decuzzi, Thomas A. Kubic, Glenn Gates, John R. Lombardi. 2011. *Nondestructive Identification of Natural and Synthetic Organic Colorants in Works of Art by Surface Enhanced Raman Scattering*. Anal. Chem., 83: 3990– 3993.

- 39 - Luís C.G.N.Freire, André F.V.Cortez, M.Fernanda P.Silva, Vítor M.F.Gaspar, M.Ramos Silva, A.Matos Beja, Francisco J.P.P.Macedo, Francisco P.S.C.Gil. 2010. *Policromia em suportes pétreos analisada por técnicas de raios-X*. Apresentação oral ao Colóquio: 'A escultura patrocinada pela Rainha Santa: uma perspetiva interdisciplinar', Museu Nacional de Machado de Castro.
- 40 - Luís C.G.N.Freire, André F.V.Cortez, M.Fernanda P.Silva, Vítor M.F.Gaspar, M.Ramos Silva, A.Matos Beja, Francisco J.P.P.Macedo, Francisco P.S.C.Gil. 2010. *XIVth century tombs studied by X-ray techniques*. Apresentação oral ao European Conference on X-ray Spectrometry (EXRS2010), Figueira-da-Foz, Portugal.
- 41 - Luís Freire, Francisco Brardo, Jorge Santos, Lídia Catarino, Paulo Fiadeiro, e Francisco Gil. 2012. *Characterization of historic buildings coverings based on spectral methods*. XXIII Reunión Nacional de Espectroscopía VII Congreso Ibérico de Espectroscopía – Cordoba.
- 42 - Lidia Catarino, Tiago M.S. Duarte, Francisco P.S.C. Gil, J. R. Mendes da Silva, e Luis Freire. 2013. *Characterization of Coimbra's Historic Centre coatings and finishes*. 3rd Historic Mortars Conference, Glasgow, Scotland.
- 43 - F. Gil, L. Freire. 2017. *Estudo colorimétrico dos revestimentos do CHC*, Chapter 4 in Francisco Gil, Lídia Catarino (coord), 'Os revestimentos e os acabamentos do Centro histórico de Coimbra - um contributo para o seu estudo', Series 'Cidades e Arquitectura', nº 5, Almedina, CES-UC, pp.75-91.
- 44 - F. Gil, P. Fiadeiro, F. Brardo, L. Freire, J. Santos. 2017. *Reconstrução da cor do CHC*, Chapter 5 in Francisco Gil, Lídia Catarino (coord) 'Os revestimentos e os acabamentos do Centro histórico de Coimbra - um contributo para o seu estudo', Series 'Cidades e Arquitectura', nº 5, Almedina, CES-UC, pp.93-105.
- 45 - Stijn Legrand, Frederik Vanmeert, Geert Van der Snickt, Matthias Alfeld1, Wout De Nolf, Joris Dik and Koen Janssens. 2014. *Examination of historical paintings by state-of-the-art hyperspectral imaging methods: from scanning infra-red spectroscopy to computed X-ray laminography*. Legrand et al. Heritage Science, 2:13.

- 46 - M. Bacci, A. Casini, C. Cucci, M. Picollo, B. Radicati, M. Vervat. 2003. *Non-invasive spectroscopic measurements on the Il ritratto della figliastra by Giovanni Fattori: identification of pigments and colourimetric analysis*. Journal of Cultural Heritage, 4: 329–336.
- 47 - K. C. Lawrence, B. Park, W.R. Windham, C. Mao. 2003. *Calibration of a pushbroom hyperspectral imaging system for agricultural inspection*. T. ASAE. 46(2), 513–521.
- 48 - P. Ardisson, P. Boccardo, E. Borgogno Mondino. 2003. *Digital images processing of hyperspectral airborne data: a cultural heritage example*. The proposed procedure completes and integrates the project “Landscape heritage and resource management: an integrated information system of the Marchesato di Saluzzo” which was aimed at studying the settlement development and the use of land in the Po valley between X and XIV Centuries.
- 49 - D. Stein, J. Schoonmaker, E. Coolbaugh. 2001. *Hyperspectral Imaging for Intelligence, Surveillance, and Reconnaissance*. Space and Naval Systems Warfare Center (SSC) San Diego Biennial Review, 108–116.
- 50 - Davood Akbari, Abdorreza Safari. 2012. *Support Vector Machine for Target Detection in Hyperspectral Images*. FIG Working Week, Knowing to manage the territory, protect the environment, evaluate the cultural heritage. Rome, Italy.
- 51 - J. Pearlman, S. Carman, C. Segal, P. Jarecke, P. Clancy, W. Browne. 2001. *Overview of the Hyperion Imaging Spectrometer for the NASA EO-1 mission*. IGARSS Proceedings, 7: 3036-3038.
- 52 - F.A. Kruse, J.W. Boardman, J.F. Huntington. 2003. *Comparison of airborne hyperspectral data and EO-1 Hyperion for mineral mapping*. IEEE T. Geosci. Remote Sens. 41(6), 1388-1400.
- 53 - R.A. Schultz, T. Nielsen, J.R. Zavaleta, R. Ruch, R. Wyatt, H.R. Garner. 2001. *Hyperspectral Imaging: A Novel Approach For Microscopic Analysis*. Cytometry 43(4), 239–247.
- 54 - M.L. Huebschman, R.A. Schultz, H.R. Garner. 2002. *Characteristics and capabilities of the hyperspectral imaging microscope*. IEEE Eng. Med. Biol. 21(4), 104- 117.
- 55 - R. de Roode, H.J. Noordmans, R. Verdaasdonk. 2007. *Feasibility of multi-spectral imaging system to provide enhanced demarcation for skin tumor resection*. Proc. SPIE, 6424, 64240B.

- 56 - M. Kubik, D. Creagh. 2007. *Physical techniques in the study of art, archaeology and cultural heritage*. Ed.; Elsevier: Amsterdam, The Netherlands, pp. 199-259.
- 57 - R.L. Easton, Jr.; K.T. Knox, W.A. Christens-Barry. 2003. *Multispectral imaging of the Archimedes palimpsest*. Appl. Imagery Pattern Recognition Workshop Proceedings, 15-17.
- 58 - Fenella G. France, Michael B. Toth, Eric F. Hansen. 2011. *Advanced spectral imaging for interdisciplinary cultural heritage preservation*. ICOMCC Lisbon.
- 59 - K. Melessanaki, V. Papadakis, C. Balas, D. Anglos. 2001. *Laser induced breakdown spectroscopy and hyper-spectral imaging analysis of pigments on an illuminated manuscript*. Spectrochim. Acta B, 56: 2337-2346.
- 60 - A. Casini, F. Lotti, M. Picollo, L. Stefani, A. Aldrovandi. 2002. *Fourier transform interferometric imaging spectroscopy: a new tool for the study of reflectance and fluorescence of polychrome surfaces*. Conservation Science Proceedings, 249-253.
- 61 - J.R. Mansfield, M. Attas, C. Majzels, E. Cloutis, C. Collins, H.H. Mantsch. 2002. *Near infrared spectroscopic reflectance imaging: a new tool in art conservation*. Vib. Spectrosc., 28(1), 59-66.
- 62 - M. Attas, E. Cloutis, C. Collins, D. Goltz, C. Majzels, J.R. Mansfield, H.H. Mantsch. 2003. *Near infrared spectroscopic imaging in art conservation: investigation of drawing constituents*. J. Cult. Herit. 4(2), 127-136.
- 63 - Costas Balas, Vassilis Papadakis, Nicolas Papadakis, Antonis Papadakis, Eleftheria Vazgiouraki, George Themelis. 2003. A novel hyper-spectral imaging apparatus for the non-destructive analysis of objects of artistic and historic value, *Journal of Cultural Heritage*, 4, 330s–337s.
- 64 - Elena Paz Rebollo San Miguel. 2010. *Applications of imaging spectroscopy to the chemistry of cultural heritage field*. Scuola di Dottorato di Ricerca in Scienze Molecolari Indirizzo Scienze Chimiche Ciclo XXIII, Università degli Studi di Padova Dipartimento di Scienze Chimiche.
- 65 - Min H. Kim, Todd Alan Harvey, David S. Kittle, Holly Rushmeier, Julie Dorsey, Richard O. Prum, David J. Brady. 2012. *3D Imaging Spectroscopy for Measuring Hyperspectral Patterns on Solid Objects*. ACM Transactions on Graphics, 31(4), Article 38.

- 66 - J. Havermans, H.A. Aziz, H. Scholten. 2003. *Non destructive detection of iron gall inks by means of multispectral imaging. Part 1: Development of the detection system.* Restaurator, 24, 55-60.
- 67 - J. Havermans, H.A. Aziz, H. Scholten. 2003. *Non destructive detection of iron gall inks by means of multispectral imaging. Part 2: Application on original objects affected with iron gall ink corrosion.* Restaurator, 24(2), 88-94.
- 68 - M.E. Klein, J.H. Scholten, G. Sciutto, Th.A.G. Steemers, G. de Bruin. 2006. *The Quantitative Hyperspectral Imager - A Novel Non-destructive Optical Instrument for monitoring Historic Documents.* International Preservation News, 40, 4-9.
- 69 - R. Padoan, Th.A.G. Steemers, M.E. Klein, B.J. Aalderink, G. de Bruin. 2008. Quantitative Hyperspectral Imaging of Historical Documents: Technique and Application, *ART Proceedings*.
- 70 - Marvin E. Klein, Bernard J. Aalderink, Roberto Padoan, Gerrit de Bruin, Ted A.G. Steemers. 2008. *Quantitative Hyperspectral Reflectance Imaging.* Sensors, 8, 5576-5618.
- 71 - Roberto Padoan, Marvin E. Klein, Gerrit de Bruin, Bernard J. Aalderink, Ted A. G. Steemers. 2009. *Monitoring Aging Processes of Archival Documents by Means of Quantitative Hyperspectral Imaging.* A Part of the Hyperspectral Project at the Nationaal Archief (National Archives of the Netherlands). The Book and Paper Group Annual, 28, 63.
- 72 - Camille Simona, Uwe Huxhagen, Alamin Mansouri, Adrian Heritage, Frank Boochs, Franck S. Marzani. 2010. *Integration of high-resolution spatial and spectral data acquisition systems to provide complementary datasets for cultural heritage applications.* IS&T/SPIE Electronic Imaging meeting, San Jose, United States.
- 73 - Martha S. Gilmore, David R. Thompson, Laura J. Anderson, Nader Karamzadeh, Lukas Mandrake, and Rebecca Castaño. 2011. *Superpixel segmentation for analysis of hyperspectral data sets, with application to Compact Reconnaissance Imaging Spectrometer for Mars data, Moon Mineralogy Mapper data, and Ariadnes Chaos, Mars.* Journal of Geophysical Research, Vol. 116, E07001.
- 74 - Antonino Cosentino. 2014. *Identification of pigments by multispectral imaging: a flowchart method.* (<http://www.heritagesciencejournal.com/content/2/1/8>).

75 - Matthias Alfeld, José A.C. Broekaert. 2013. *Mobile depth profiling and sub-surface imaging techniques for historical paintings - A review*. Elsevier - Spectrochimica Acta, Part B, 88: 211 – 230.

76 - F. Daniel, A. Mounier, J. Pérez-Arantegui, C. Pardos, N. Prieto-Taboada, S. Fdez-Ortiz de Vallejuelo, K. Castro. 2016. *Hyperspectral imaging applied to the analysis of Goya paintings in the Museum of Zaragoza*. Elsevier - Microchemical Journal 126: 113– 120

77 - Silvia Serranti, Aldo Gargiulo, Giuseppe Bonifazi. 2011. *Characterization of post-consumer polyolefin wastes by hyperspectral imaging for quality control in recycling processes*. Elsevier - Waste Management 31 2217 – 2227.

78 - Haida Liang, Andrei Lucian, Rebecca Lange, Chi Shing Cheung, Bomin Su. 2014. *Remote spectral imaging with simultaneous extraction of 3D topography for historical wall paintings*. Elsevier - ISPRS Journal of Photogrammetry and Remote Sensing 95: 13– 22.

79 - Aurélie Mounier, Gwénaëlle Le Bourdon, Christian Aupetit, Colette Belin, Laurent Servant, Sylvain Lazare, Yannick Lefrais and Floréal Daniel. 2014. *Hyperspectral imaging, spectrofluorimetry, FORS and XRF for the non-invasive study of medieval miniatures materials*. Mounier et al. Heritage Science.

80 - Alejandro Giacometti, Alberto Campagnolo, Lindsay MacDonald, Simon Mahony, Melissa Terras, Stuart Robson, Tim Weyrich and Adam Gibson. 2012. *Cultural Heritage Destruction: Documenting Parchment Degradation via Multispectral Imaging*. Conference: Proc. of Electronic Visualisation and the Arts.

81 - J. S. Pozo-Antonio, M.P. Fioruccia, A. Ramil, A.J. López, T. Rivas. 2015. *Evaluation of the effectiveness of laser crust removal on granites by means of hyperspectral imaging techniques*. Elsevier - Applied Surface Science 347: 832 – 838.

82 - Rachid Hedjam, Mohamed Cheriet. 2013. *Historical document image restoration using multispectral imaging system*. Elsevier - Pattern Recognition 46: 2297 – 2312

83 - Rei Kawakami, John Wright, Yu-Wing Tai, Yasuyuki Matsushita, Moshe Ben-Ezra, Katsushi Ikeuchi. 2011. *High-resolution Hyperspectral Imaging via Matrix Factorization*. *Computer Vision and Pattern Recognition (CVPR)*. IEEE Conference.

84 - V. Papadakis, Y. Orphanos, S. Kogou, K. Melessanaki, P. Pouli, C. Fotakis. 2011. “*IRIS*”; *a novel spectral imaging system for the analysis of Cultural Heritage objects*. *Optics for Arts, Architecture, and Archaeology III*, edited by Luca Pezzati, Renzo Salimbeni, Proc. of SPIE Vol. 8084.

85 - Marvin E. Klein, Bernard J. Aalderink, Roberto Padoan, Gerrit de Bruin and Ted A.G. Steemers. 2008. *Quantitative Hyperspectral Reflectance Imaging*. *Sensors*, 8: 5576-5618.

86 - Camille Simon, Uwe Huxhagen, Alamin Mansouri, Adrian Heritage, Frank Boochs, et al. 2010. *Integration of high resolution spatial and spectral data acquisition systems to provide complementary datasets for cultural heritage applications*. IS&T/SPIE Electronic Imaging meeting, San Jose, United States.

87 - Douglas Goltz, Michael Attas, Gregory Young, Edward Cloutis, Maria Bedynski. 2010. *Assessing stains on historical documents using hyperspectral imaging*. *Journal of Cultural Heritage*, 11: 19– 26.

88 - Silvia Serranti, Daniela Cesare, Giuseppe Bonifazi. 2013. *The development of a hyperspectral imaging method for the detection of Fusarium-damaged, yellow berry and vitreous Italian durum wheat kernels*. *Biosystems engineering*, 115: 20-30.

89 - Zohaib Khan, Faisal Shafait, Ajmal Mian. 2013. *Hyperspectral Imaging for Ink Mismatch Detection*. 12th International Conference on Document Analysis and Recognition.

90 - Francisco Brardo. 2010. *Digitalização Hiperespectral de Pinturas e Obras de Arte*. Dissertação para obtenção do grau de Doutorado em Física. UBI.

- 91 - Luis Freire, Francisco Brardo, Francisco Gil, Paulo Fiadeiro. 2011. *Digital Hyperspectral Imaging Applied to the Characterization of Coatings and Finishes in Historic Buildings*. Proceedings of 5th International Congress on: “Science and technology for the Safeguard of Cultural Heritage in the Mediterranean Basin”, Vol.II Diagnostics and Restoration (1st Part), Istanbul, Turkey, pg. 63-67.
- 92 - Pedro Providência, Luís Freire, Francisco Brardo, Lídia Catarino, José Aguiar, Paulo Fiadeiro, Francisco Gil. 2011. *Colorimetric characterization of (historic) coverings based on the hyperspectral method*. Proceedings of 5th International Congress on: “Science and technology for the Safeguard of Cultural Heritage in the Mediterranean Basin”, Vol.II Diagnostics and Restoration (1st Part), Istanbul, Turkey, pg. 113-118.
- 93 - L.C.G.N. Freire, F.M.P.B. Ferreira, F.P.S.C. Gil, P.T. Fiadeiro. 2010. *Imagens Hiperespectrais em Escultura*. Apresentação oral ao Colóquio ‘A escultura patrocinada pela Rainha Santa: uma perspectiva interdisciplinar’ Museu Nacional de Machado de Castro.
- 94 - Luís C. G. N. Freire, J. L. A. Santos, Francisco P. S. C. Gil, F. M. P. B. Ferreira, e P. T. Fiadeiro. 2013. *Color appearance reconstruction of old building paints in the historic centre of Coimbra using hyper-spectral images*. RIAO/OPTILAS, 2013, FCUP, Porto, Portugal.
- 95 - Hsien-Che Lee. 2005. *Introduction to Color Imaging Science*. Cambridge University Press.
- 96 - Steven K. Shevell. 2003. *The Science of Color*. 2nd Ed. Elsevier. OSA.
- 97 - R.W.G. Hunt. 2004. *The Reproduction of Colour*. John Wiley & Sons Ltd.
- 98 - Haida Liang. 2012. *Advances in multispectral and hyperspectral imaging for archaeology and art conservation*. Appl. Phys. A 106: 309– 323.
- 99 - Kurt Nassau. 1998. *Color For Science, Art and Technology*. Elsevier.
- 100 - Danny Pascale. 2003. *A Review of RGB Color Spaces*. The BabelColor Company.

- 101 - Kubelka P. and Munk F. 1931. Ein Beitrag zur Optik der Farbanstriche. *Z. Tech. Phys.* 12: 593–601
- 102 - Kubelka P. 1948. *New contributions to the optics of intensely light-scattering materials.* *J. Opt. Soc. Am.* 38: 448–57.
- 103 - Hugh R. Davidson, Henry Hemmendinger. 1966. *Color Prediction Using the Two-Constant Turbid-Media Theory.* *Journal of the Optical Society of America*, Vol.56, N.8.
- 104 - V. Barron, J. Torrent. 1986. *Use of the Kubelka-Munk theory to study the influence of iron oxides on soil colour.* *Journal of Soil Science*, 37: 499-510.
- 105 - J. L. Saunderson. 1942. Calculation of the Color of Pigmented Plastics. *J.O.S.A.*, Vol. 32.
- 106 - Paul Centore. 2014. Perceptual Reflectance Weighting for Estimating Kubelka-Munk Coefficients.
- 107 - Eric Walowit, Cornelius J. McCarthy, Roy S. Berns. 1987. *An algorithm for the optimization of kubelka-munk absorption and scattering coefficients.* *Color Research and Application*. Vol. 12, Iss. 6. Pages 340-343.
- 108 - Michael K. Griffin and Hsiao-hua K. Burke. 2003. *Compensation of Hyperspectral Data for Atmospheric Effects.* *Lincoln Laboratory Journal*, 14(1).
- 109 - E. Karpouzli, T. Malthus. 2003. *The empirical line method for the atmospheric correction of IKONOS imagery.* *International Journal of Remote Sensing*.
- 110 - Christopher D. Cooper and John F. Mustard. 1999. *Effects of Very Fine Particle Size on Reflectance Spectra of Smectite and Palagonitic Soil.* Academic Press.
- 111 - Bruce Hapke, Robert Nelson. 1975. *Evidence for an Elemental Sulfur Component of the Clouds from Venus Spectrophotometry.* *Journal of Atmospheric Sciences*, vol.32, pag 1212.

112 - Tanya L. Myers, Carolyn S. Brauer, Yin-Fong Su, Thomas A. Blake, Russel G. Tonkyn, Alyssa B. Ertel, Timothy J. Johnson, Robert L. Richardson. 2015. *Quantitative reflectance spectra of solid powders as a function of particle size*. Vol. 54, No. 15. Applied Optics.

113 - P. Fiadeiro, F. Brardo, J. Santos. 2012. *Mistura de Pigmentos*. Relatório interno (UBI).

114 - L. Catarino, F. Gil, T. Duarte, R. Veiga, A. Santos Silva, M. Tavares, A. Santos. 2017. *Estudo laboratorial dos revestimentos do Centro Histórico de Coimbra*, Chapter 3 in Francisco Gil, Lúcia Catarino (coord), 'Os revestimentos e os acabamentos do Centro histórico de Coimbra - um contributo para o seu estudo', Series 'Cidades e Arquitectura', nº 5, Almedina, CES-UC, pp.49-74.