

CURSO DE CARACTERIZAÇÃO DE BENS CULTURAIS  
CABENS  
2011

# Espectrômetro de fluorescência de raios X semi-portátil

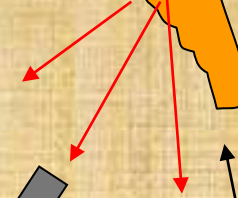
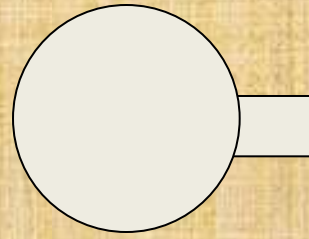
Augusto Camara Neiva

Escola Politécnica da USP, Departamento de Engenharia Química, Laboratório de Caracterização de Bens Culturais

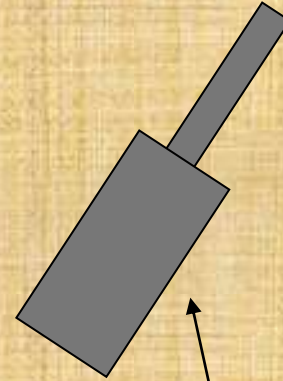
Colaborações: Jérémie Dron , Sílvia Cunha Lima (MAE), Regina Tirello (CPC-USP e Unicampi), Márcia Rizzutto (LAMFI-IFUSP), Bruna Fernandes Lopes (IC) e Lucas Boareto Lopes (IC), Herbert Prince Favero, Márcia Rizzo, Carlos Appoloni (UEL)



fonte de raios X



amostra

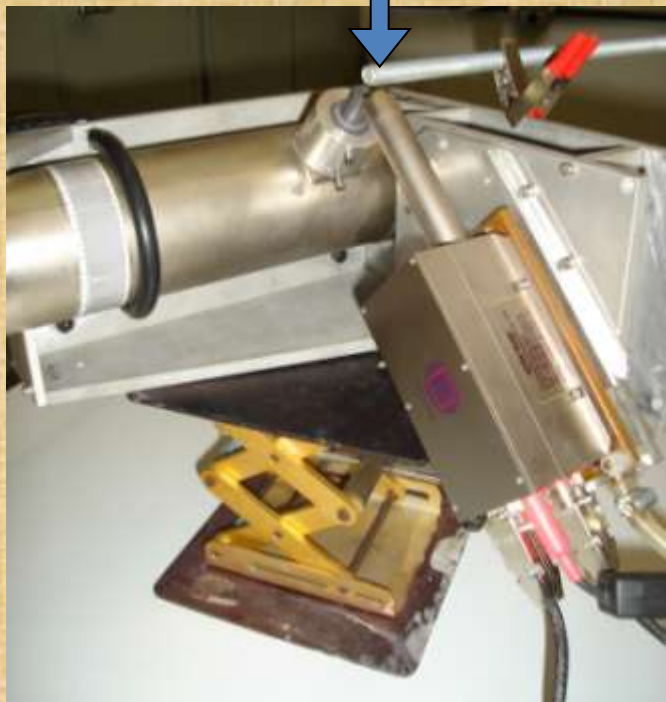


detector de raios X

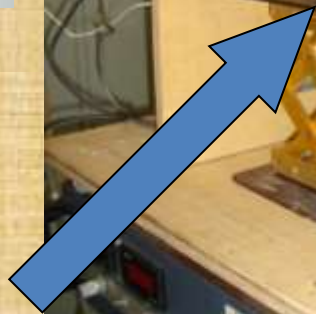
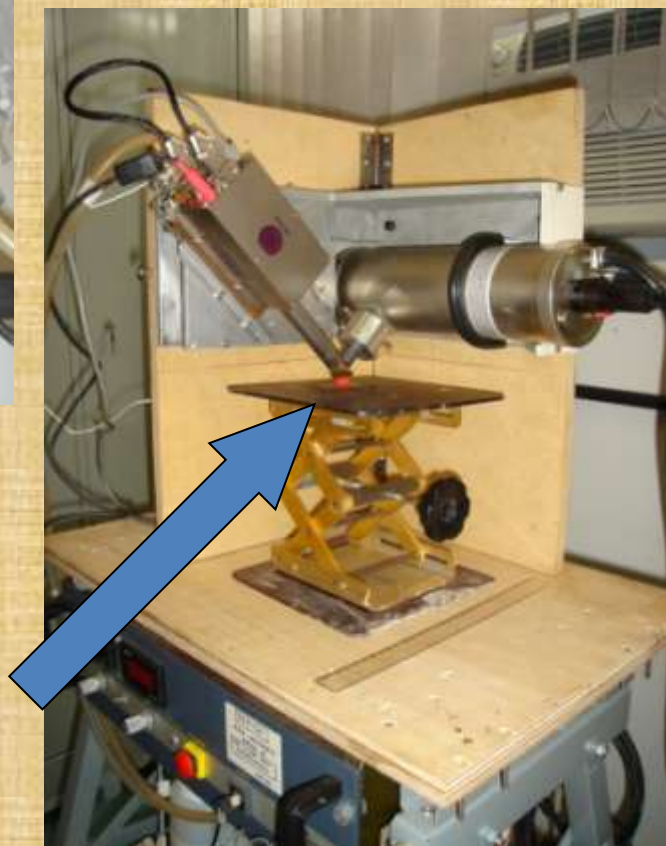




analisando uma peça em cima



analisando uma  
peça ao lado



analisando uma peça em baixo  
(por exemplo, para calibração)



Espectrômetro

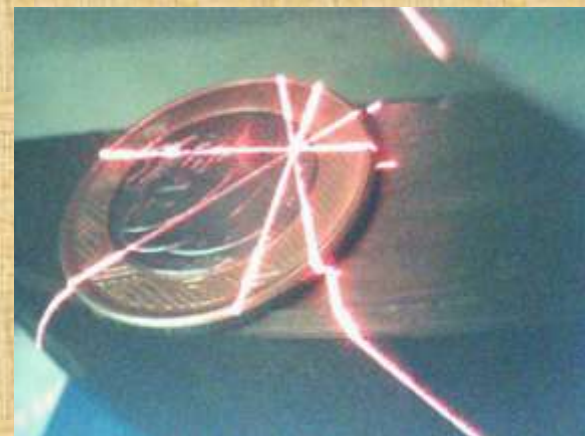
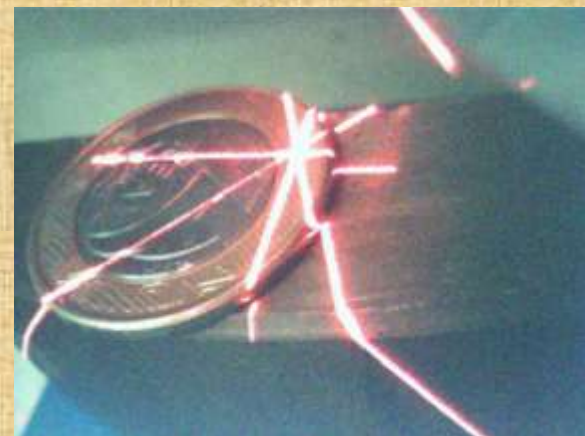
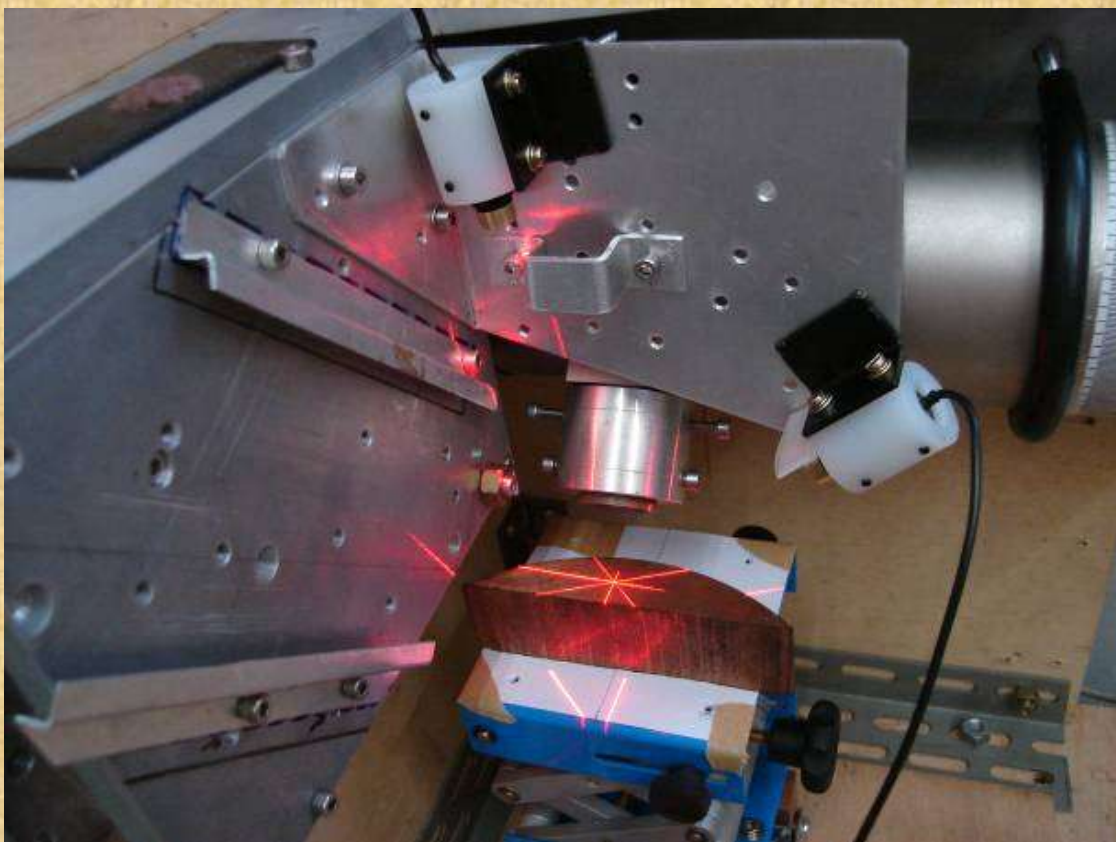
Fonte de alimentação do tubo

Refrigeração

Bancada dobrável e móvel



# posicionador a laser, câmara web



Por que não comprar um pronto?



# Por que não comprar um pronto?

- **Possibilidade de mudar geometria (ângulos, distâncias, etc)**
- **Usar colimadores, barreiras, filtros, etc**
- **Usar apontadores laser**
- **Escolher detector, fonte, etc**



# Nosso início

Peças metálicas Chimú, Huari e Inca (da coleção do MAE)

- **Au, Ag, Cu**
- **Cor: status**
- **Tratamento químico superficial: dissolução seletiva, gradiente de composição**

# O equipamento

*Fonte de raios X ( tubo de tungstênio)*

a) tubo vs. material radioativo



- A energia pode ser alta
- Pode-se escolher a energia
- Pode-se desligar

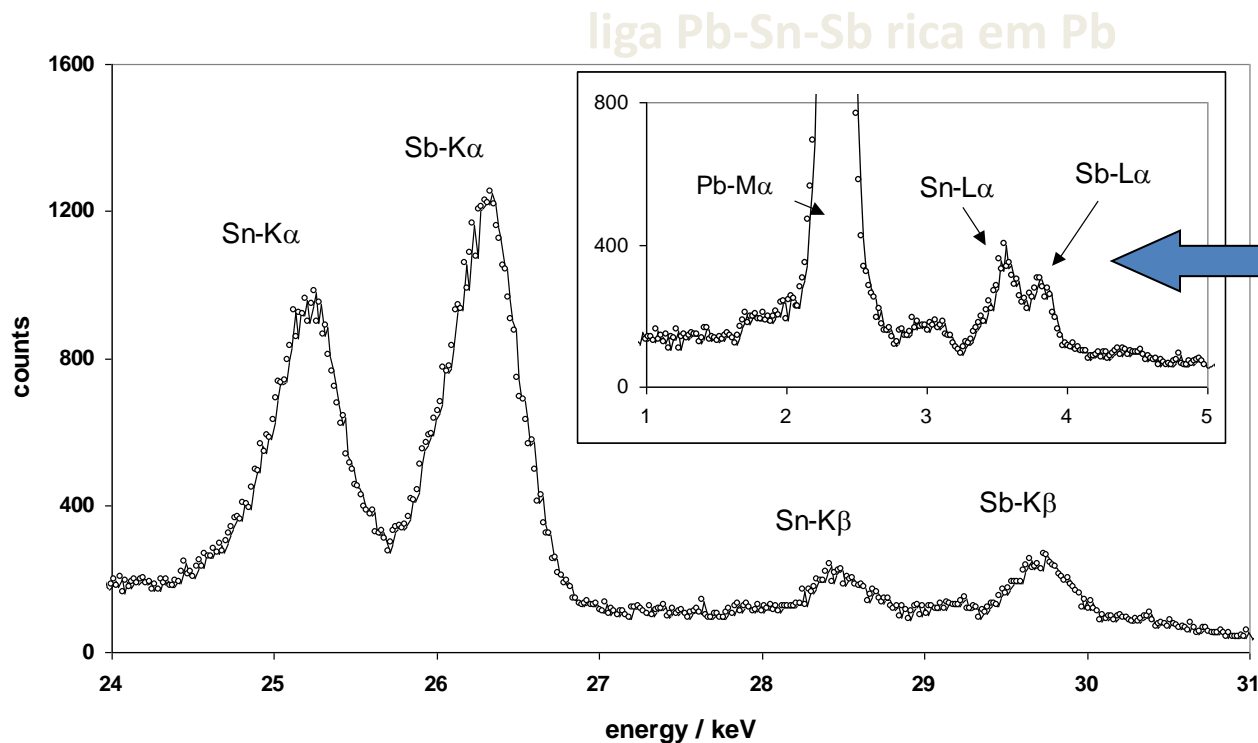
b) tubo: anodo de W vs. de elemento mais leve



- W → alta energia (até 60 keV): bom para elementos pesados, usando linhas K

# O equipamento

Por que altas energias podem ser interessantes?



se o tubo fosse de menor energia, só veríamos estes



# O equipamento

*o detector (Ketek)*

Si-drift com resfriamento Peltier e colimador de Zr

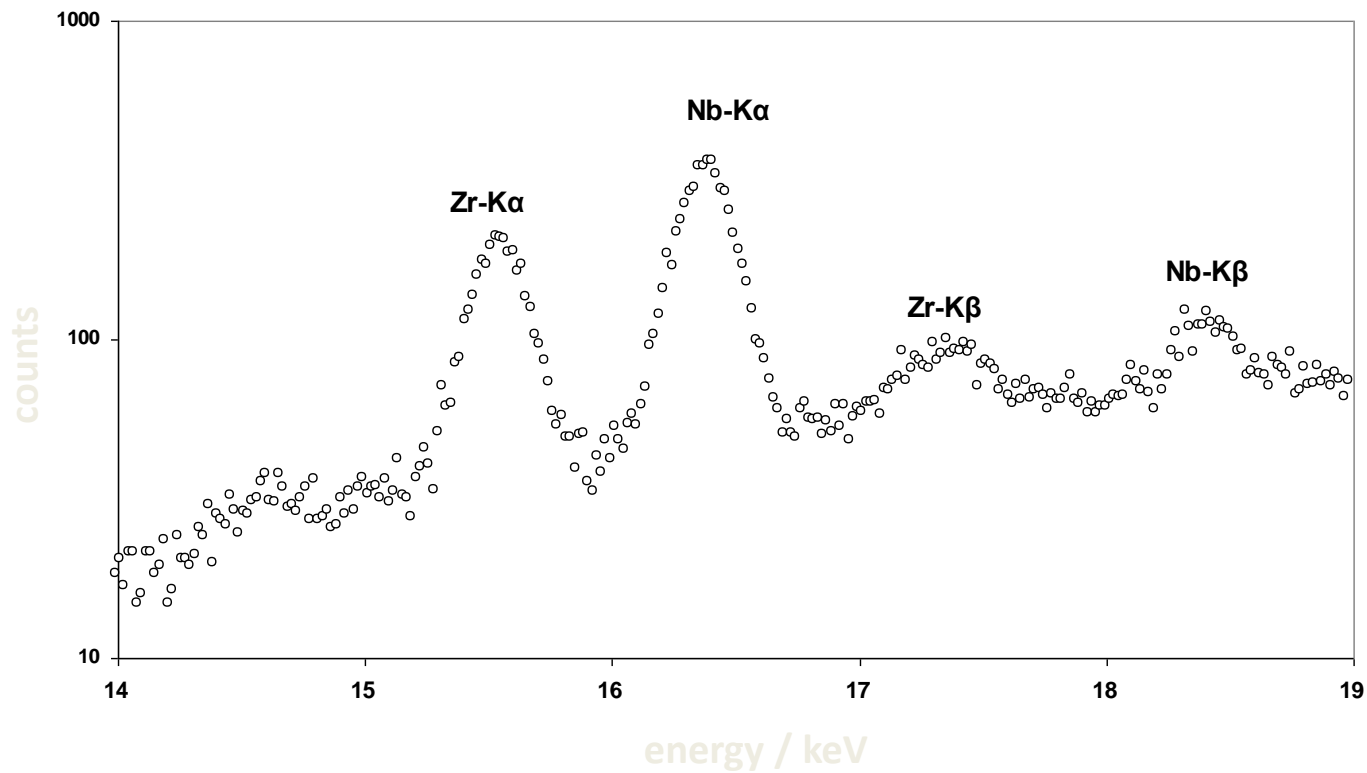
**FWHM: 142 eV**

**dispensa nitrogênio líquido**

**Para nossos objetivos, picos espúrios de Zr são menos danosos do que, por exemplo, de Ag**

# Resultados

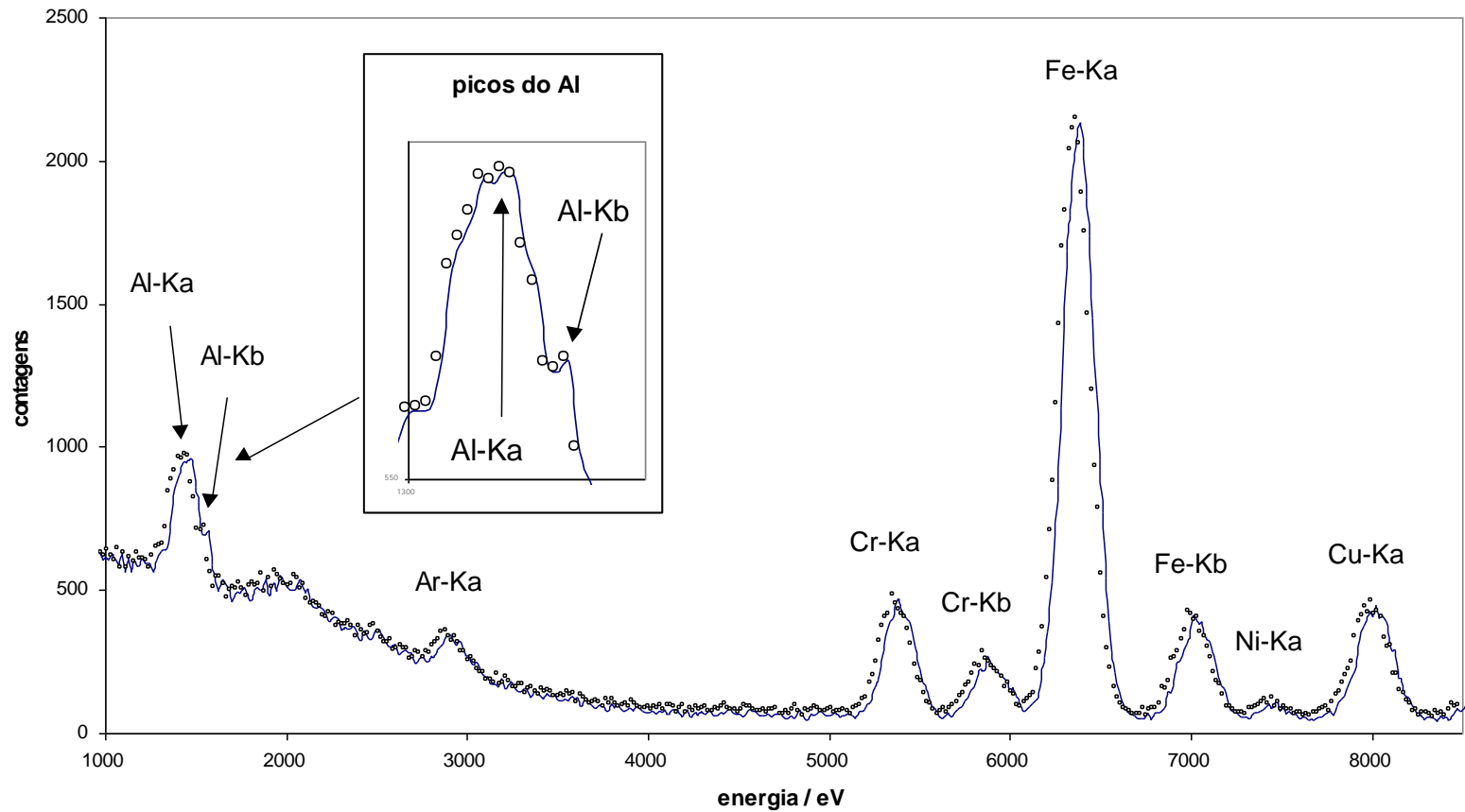
Exemplo:  $\text{Pr}_{14}\text{Fe}_{79,9}\text{B}_6\text{Nb}_{0,1}$  (baixo Nb: OK. Zr: problema)



# O equipamento

Baixa sensibilidade para elementos leves:

Al em liga Al-Fe-Cr-Cu-Ni rica em Al





# Técnica

- Identificar picos
- Medir áreas
- Converter áreas em teores

Análise qualitativa

Análise quantitativa

Absorção, fluorescência  
secundária,  
fluorescência terciária

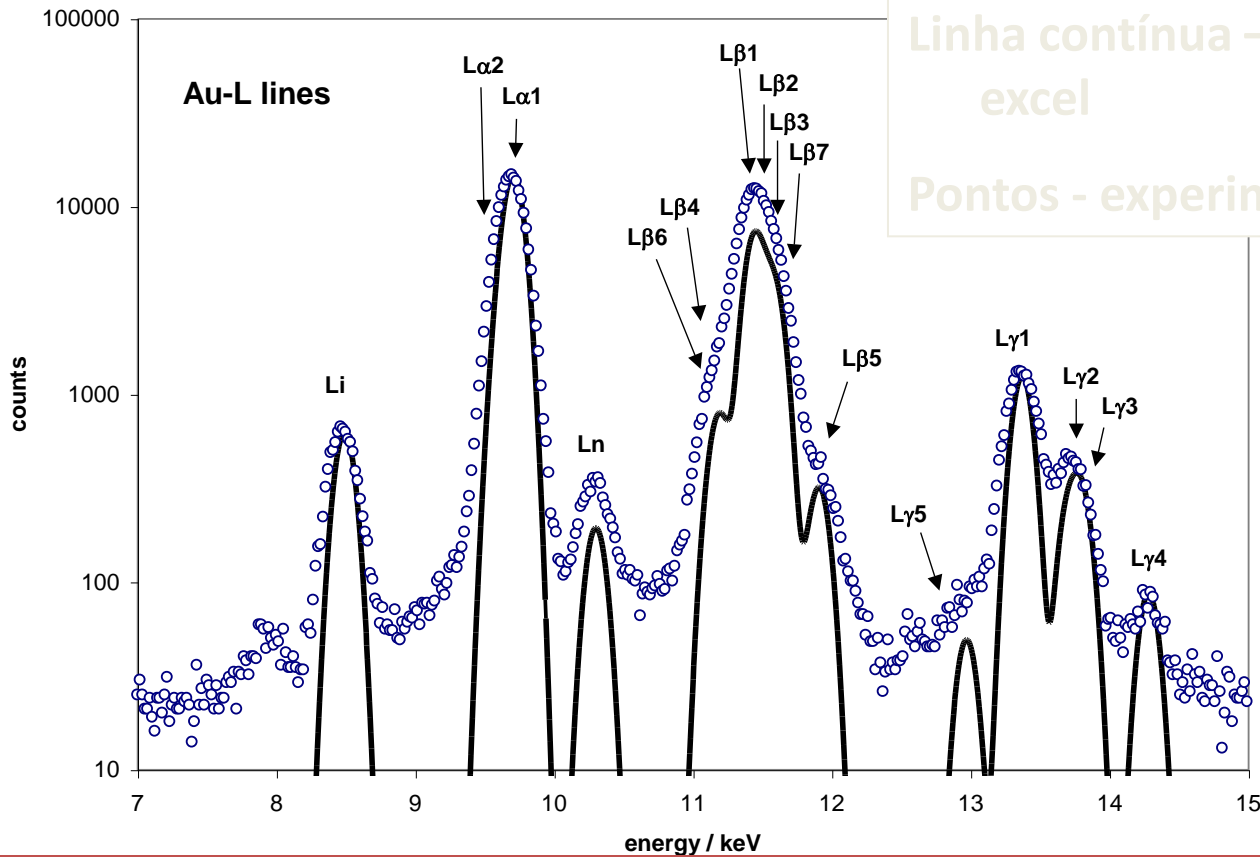
Métodos quantitativos usando  
resultados de diversas  
amostras-padrão

# Técnica

- Identificar picos
- Medir áreas
- Converter áreas em teores

# Técnica

Identificar picos: muitos picos L (elementos pesados)



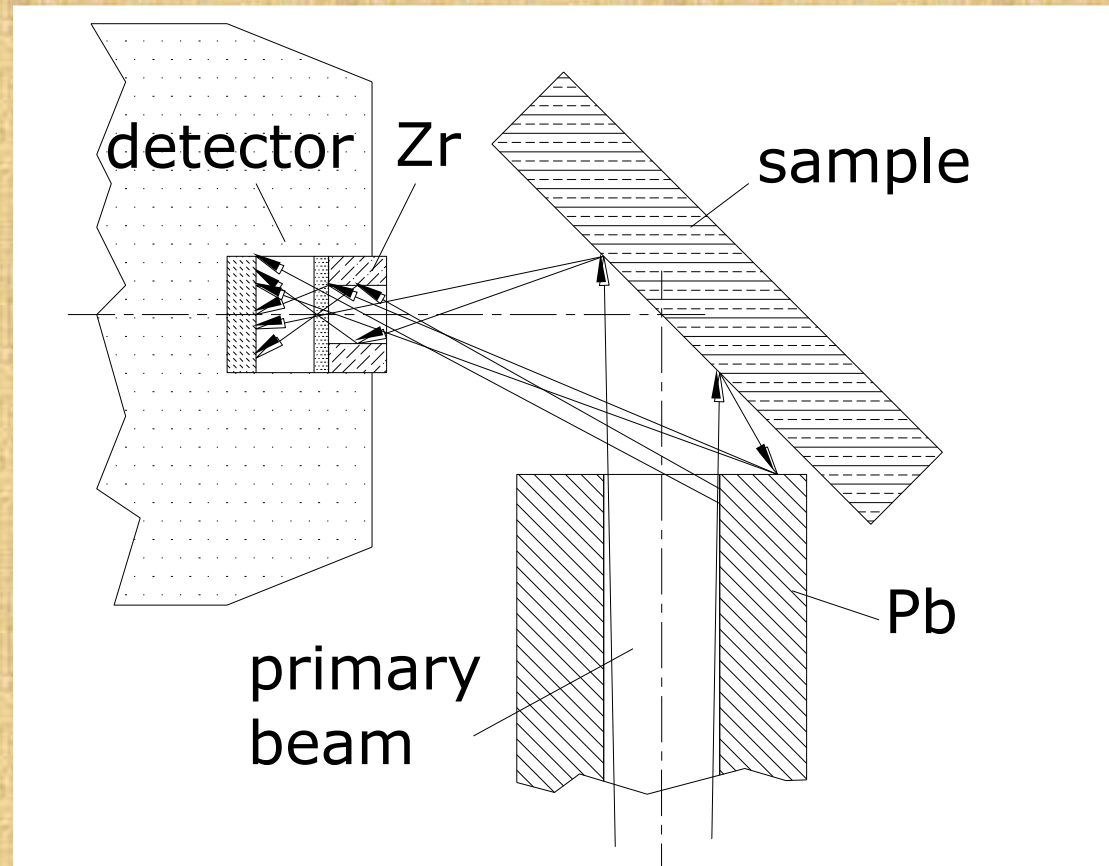
Linha contínua – simulação em excel

Pontos - experimental



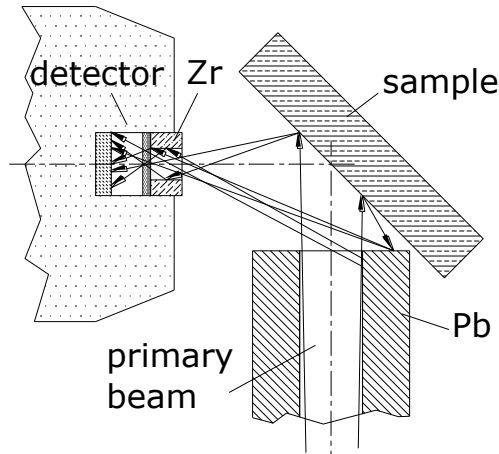
# Picos espúrios de Pb e Zr

Colimadores

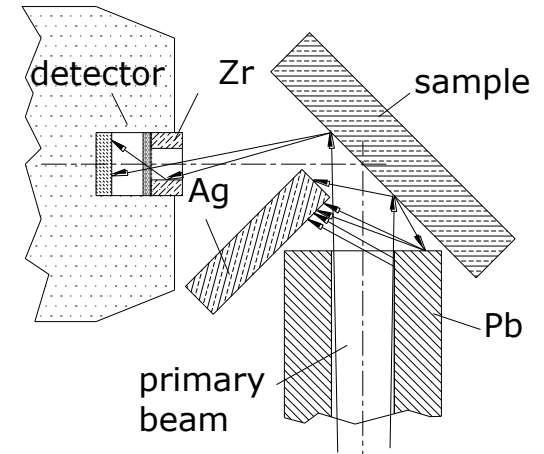


# Picos espúrios de Pb e Zr

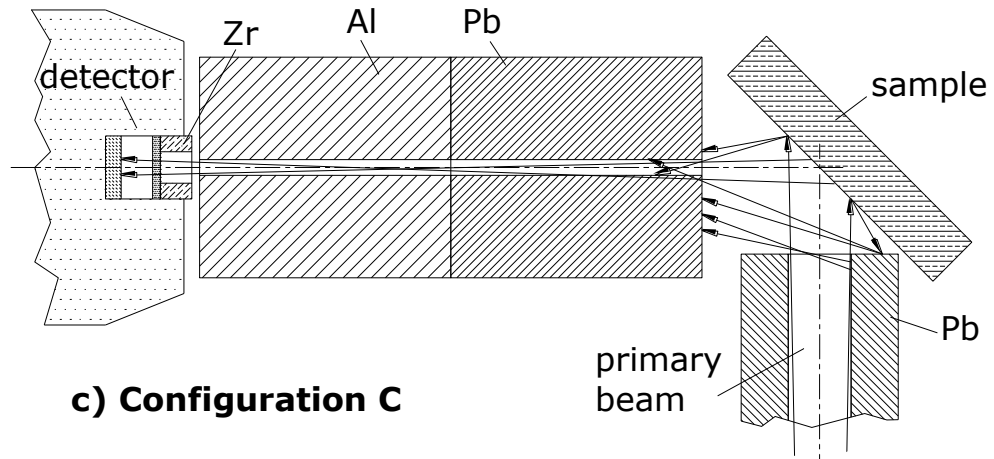
Colimadores



**a) Configuration A**



**b) Configuration B**

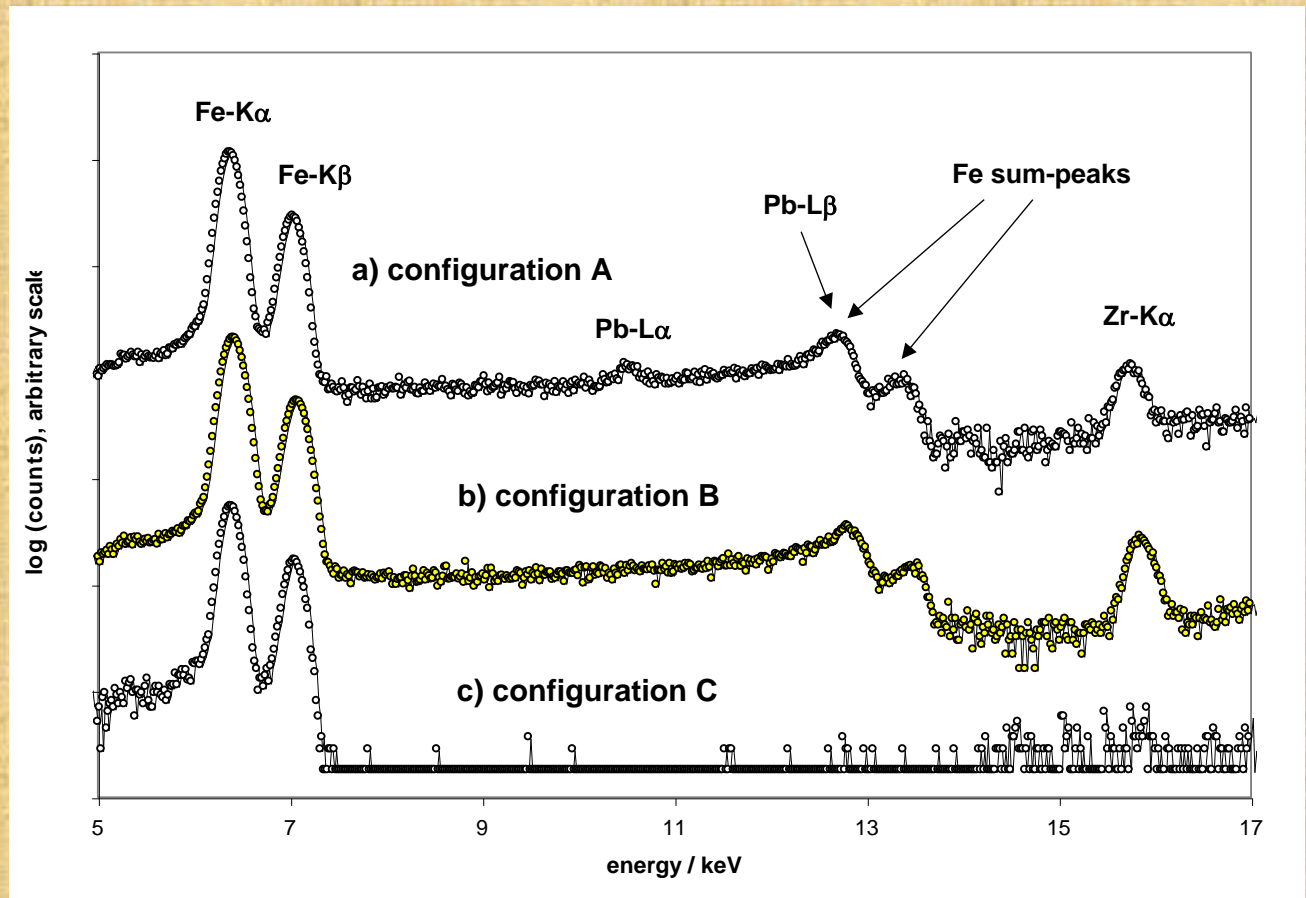


**c) Configuration C**

# Picos espúrios de Pb e Zr

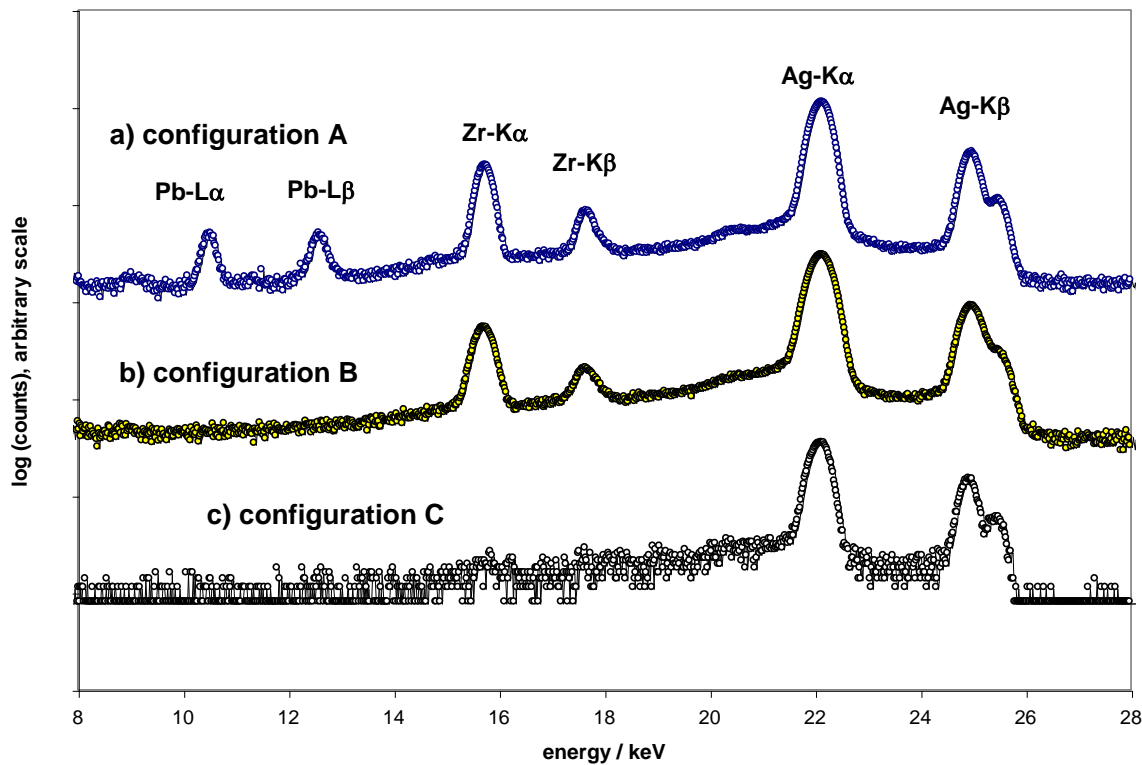
Amostra de Fe: feixe secundário com menor energia que Pb ou Zr

	Pb/Fe %	Zr/Fe %
A	.12	.32
B	.00	.38
C	.00	≈.03



# Picos espúrios de Pb e Zr

Amostra de Ag: feixe secundário com energia superior às de Pb ou Zr

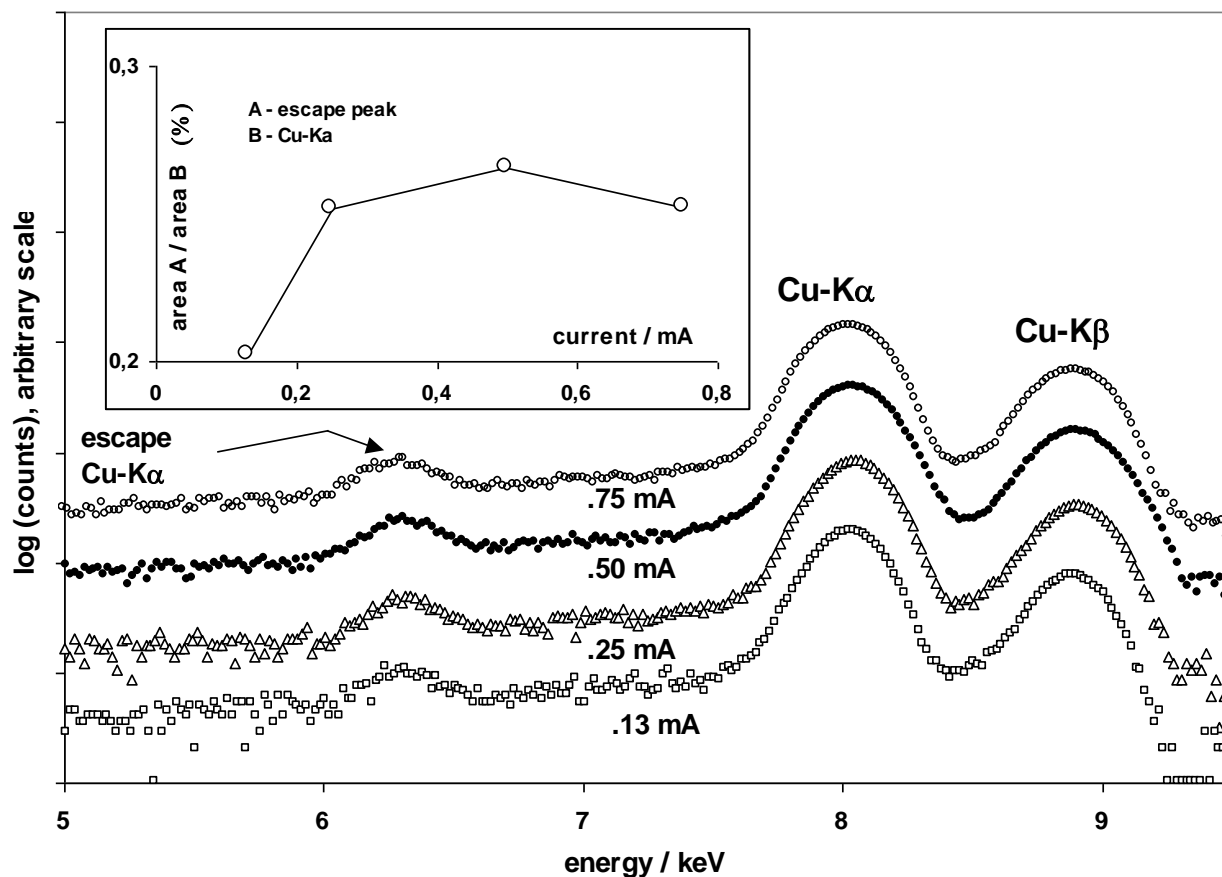


	Pb/A g %	Zr/Ag %
A	.85	7.93
B	.00	5.47
C	.00	$\approx$ .26



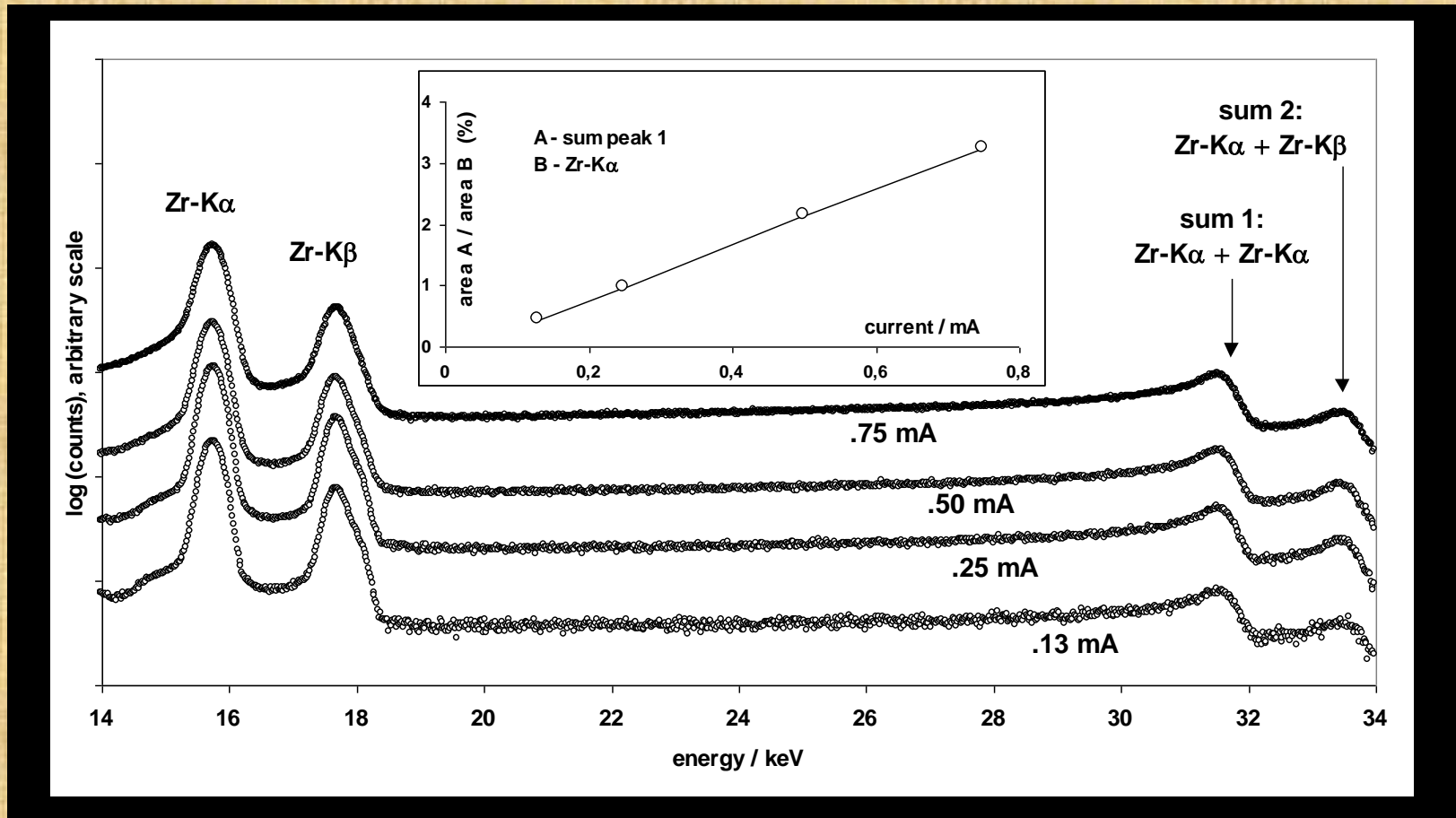
# Picos de escape e picos-soma

Picos de escape Cu-K $\alpha$  para diferentes correntes

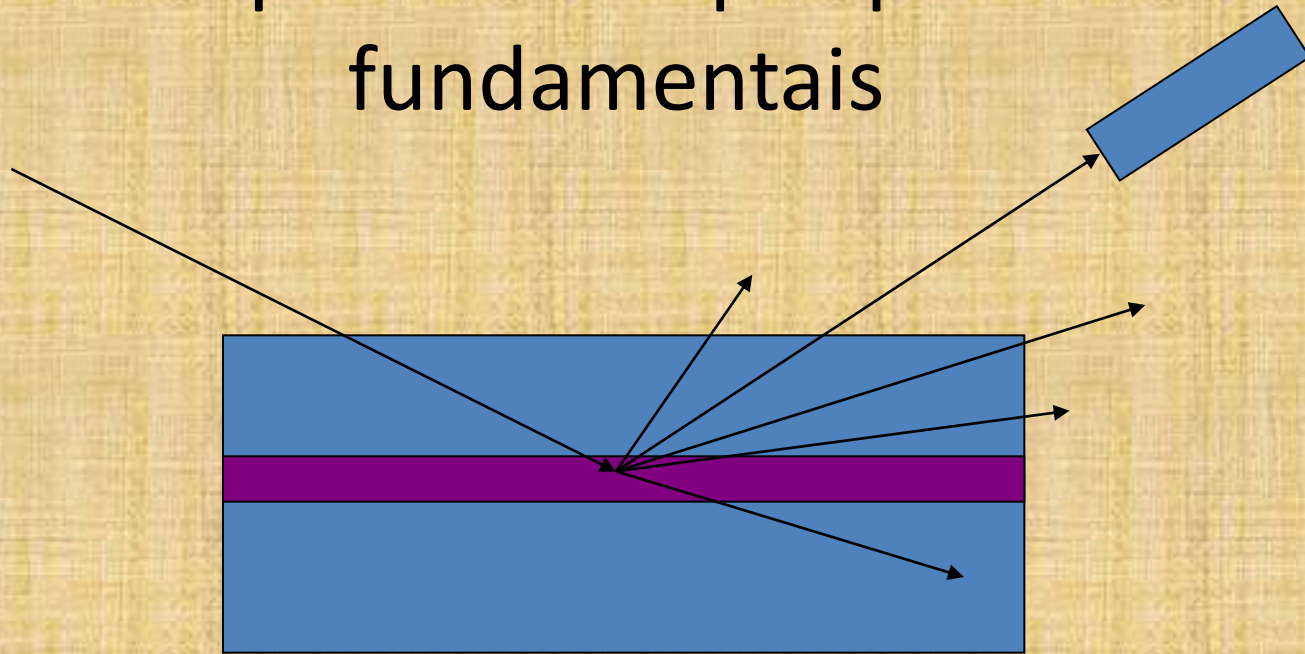


# Picos de escape e picos-soma

Picos-soma Zr-K $\alpha$  and Zr-K $\beta$  para diferentes correntes



# Análise quantitativa por parâmetros fundamentais

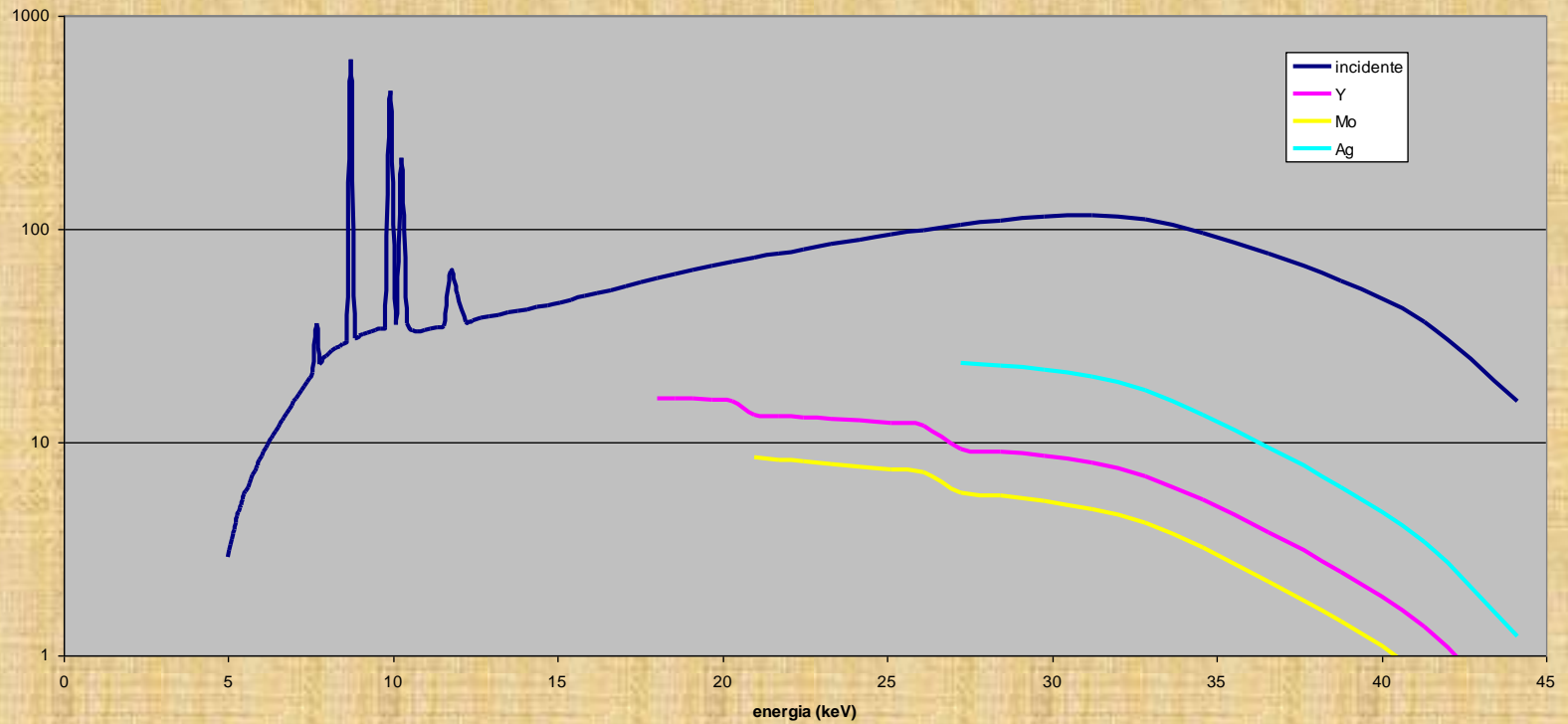


Intensidade primária de uma dada linha de um dado elemento depende de:

- absorção do feixe de entrada (ângulo, composição,  $\mu's$ ,  $\lambda_{inc}$ , profundidade)
- excitação, emissão (probabilidades,  $\mu's$ ,  $\lambda$ ,  $I_{inc}$ )
- absorção (ângulo, composição,  $\mu's$ ,  $\lambda_{linha}$ , profundidade)

Integração ao longo da profundidade  $\Rightarrow$  fórmula simples

Integração ao longo de  $\lambda_{inc} \Rightarrow$  numérica



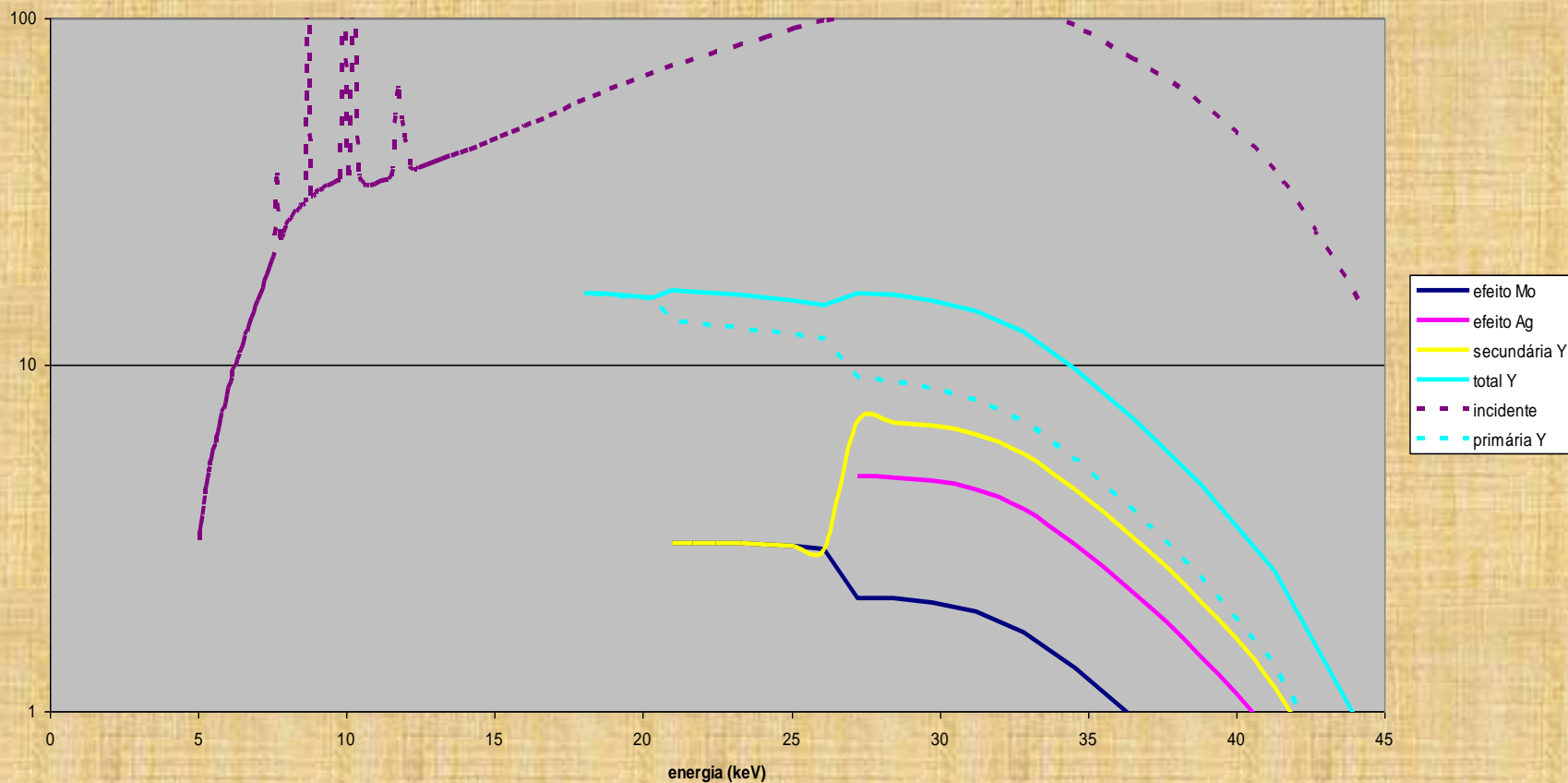
Fluorescência primária para liga 30%Y (Z=39), 20%Mo (Z=42), 50%Ag (Z=47)

intensidades teóricas (primárias) de picos K = áreas sob as curvas



# Fluorescência secundária e terciária

- A absorção na saída de cada linha emitida ocorre principalmente por excitação fotoelétrica de níveis eletrônicos cuja borda de absorção tem menor energia que a linha.
- Por exemplo, as linhas K do Y e do Mo são excitadas pela linha Ag- $K\alpha$ .
- Assim, as linhas Y- $K\alpha$  e Mo- $K\beta$  terão intensidade maior que as calculadas no slide anterior (fluorescência secundária).
- Da mesma forma, o Y também é excitado pelo Mo (fluorescência secundária e terciária).



Fluorescência secundária e total de Y para liga 30%Y (Z=39), 20%Mo (Z=42), 50%Ag (Z=47)

intensidade teórica de pico K = área sob a curva

- Modelo de parâmetros fundamentais:  
Composição  $\Rightarrow$  Intensidades

- Padrões certificados:

$$K = I_{\text{teórica}} / I_{\text{experimental}}$$

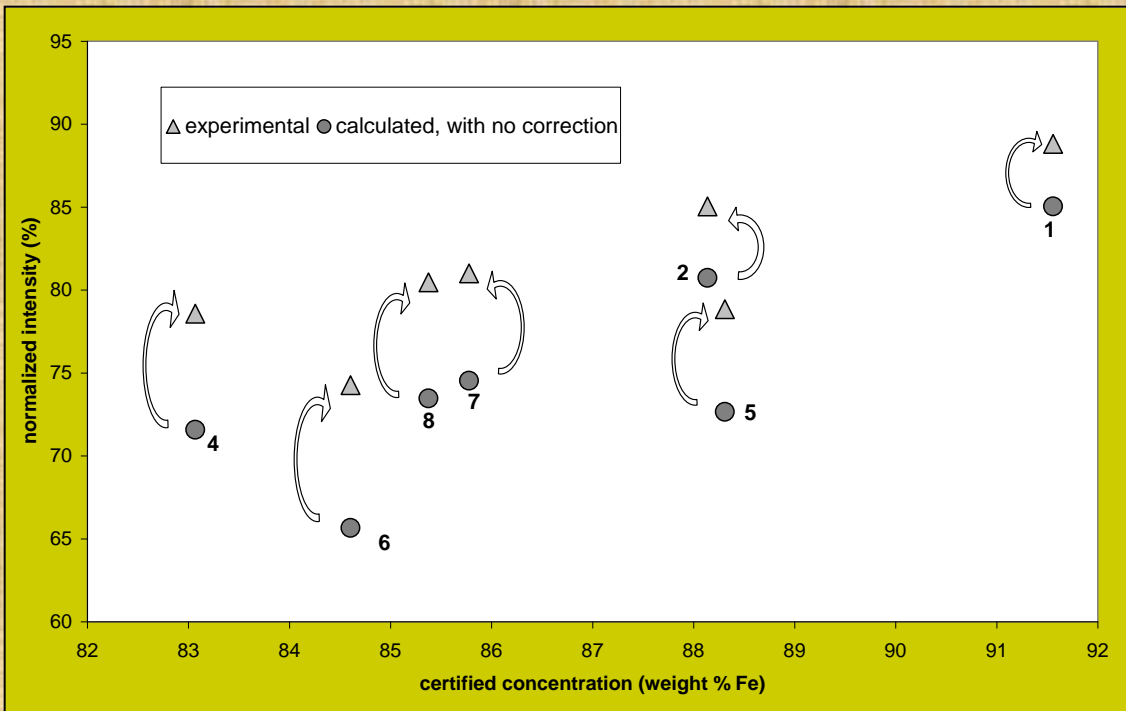
K – fator de calibração para cada elemento

(depende das condições experimentais e usualmente também da composição)

- Amostras desconhecidas:

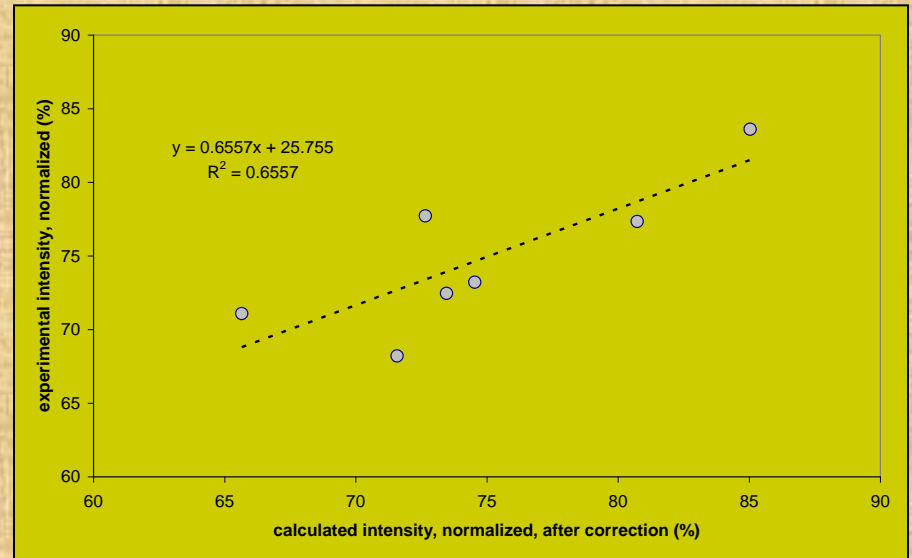
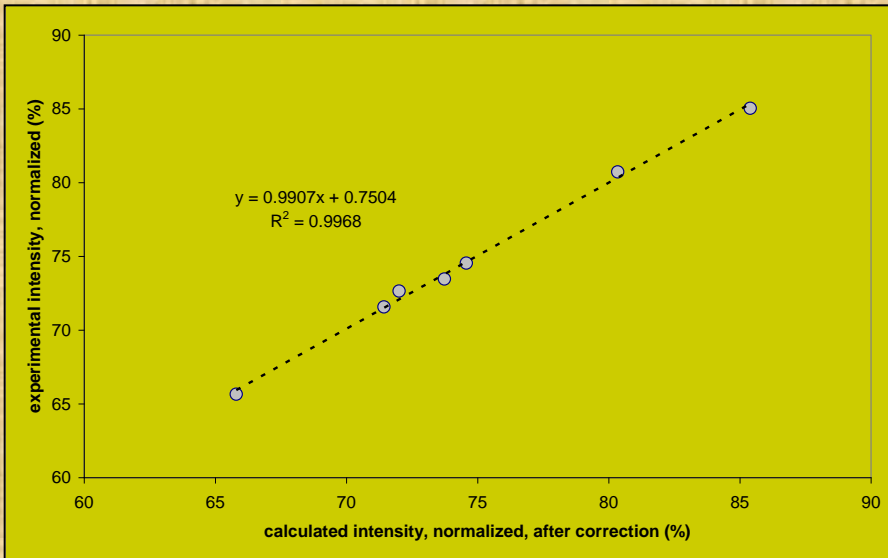
$$I_{\text{“teórica espererada”}} = K I_{\text{experimental}}$$

Faz-se “chute” de composição, obtendo-se um conjunto de valores de  $I_{\text{teórico}}$ . Compara-se com  $I_{\text{esperado}}$  e corrige-se o chute de composição, com iterações até convergência.



Amostra 2 – 3,0 % W

Amostra 5 – 1,3 % W



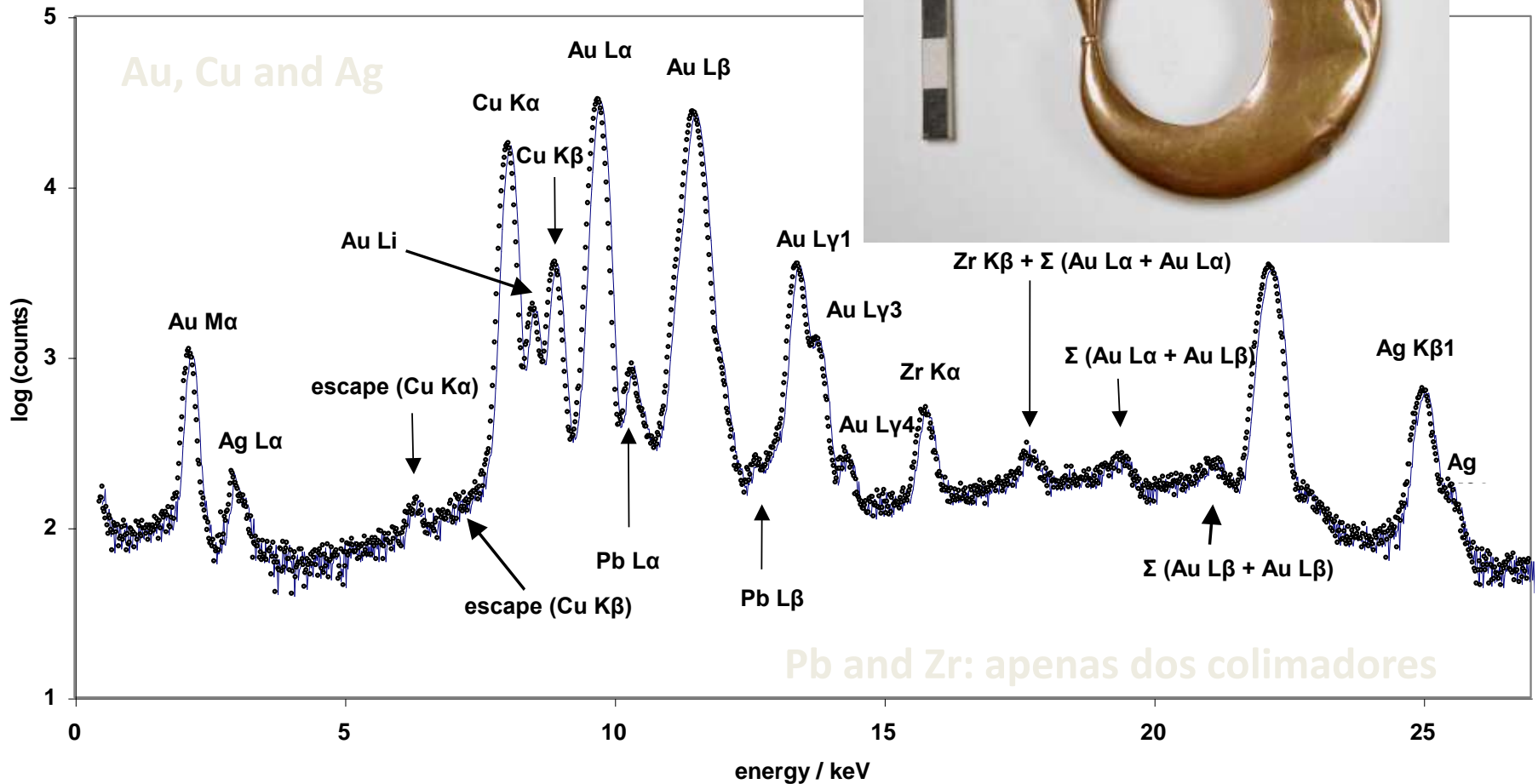


This table compares the certified and the calculated compositions for sample 3CD, which was not used to obtain the above correction factors. One observes that a very good agreement was obtained for Fe, Cr and Mo.

	V	Cr	Fe	Mo	W
certified (%)	0.74	3.26	85.35	4.87	5.79
obtained (%)	0.67	3.22	85.21	4.86	6.05
difference	0.07	0.04	0.14	0.01	-0.26
difference/certified	0.095	0.012	0.002	0.002	-0.045

# Finalmente: peças pré-colombianas

- Exemplo: ornamento nasal



# Finalmente: peças pré-colombianas

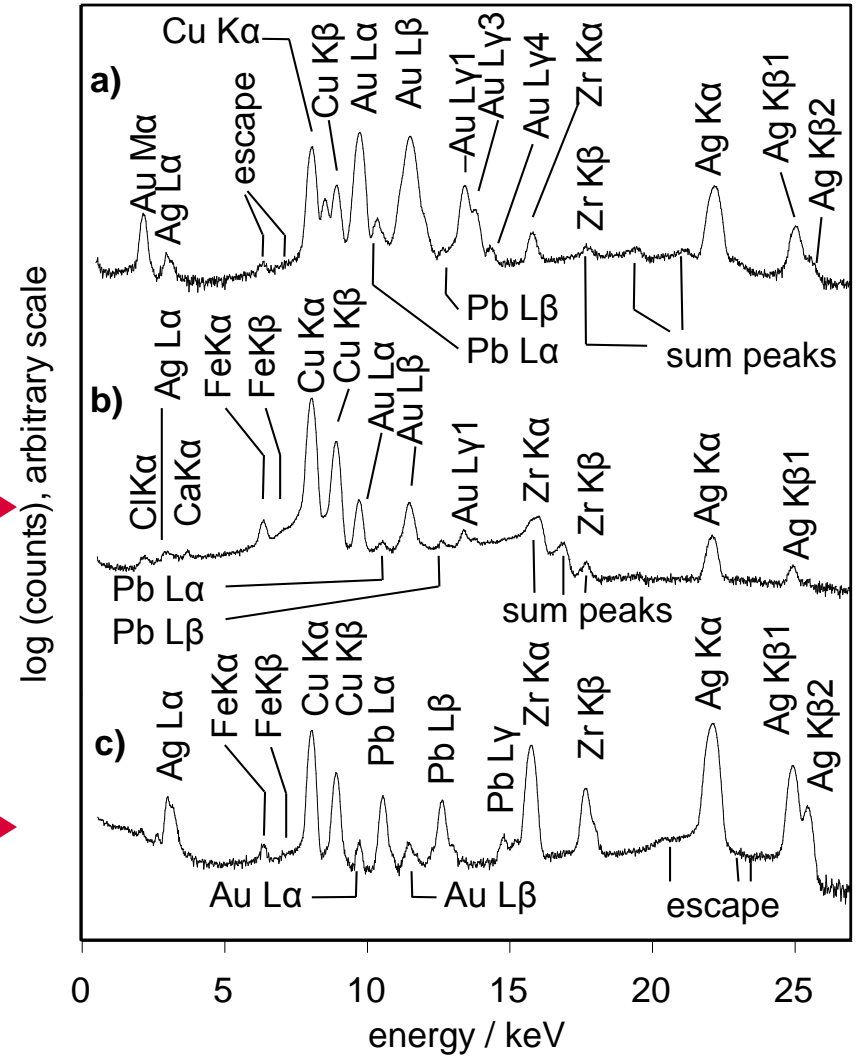
## Outros exemplos



Cu, Ag, Au,  
Fe, Ca



Cu, Ag, Au,  
Fe, Pb



# Finalmente: peças pré-colombianas

Exemplos de peças contendo apenas Ag, Au e Cu

piece, region, probable origin	concentrations	
	high	low and medium
Nose Ornament	Au	Ag, Cu
Plate, Central Coast	Cu	Ag
Ornament, Lima Valley, Inca	Cu, Ag	
Plate, Central Coast	Cu, Ag	Au
Plate, Central Coast	Cu	Ag
Plate, Central Coast	Ag, Au, Cu	

nenhuma delas é Chimu ou Huari



# Finalmente: peças pré-colombianas

Exemplos  
de peças  
com  
elementos  
adicionais

piece, region, probable origin	concentrations	
	high	low and medium
Plate, Huali	Cu	Au, Ag, Fe, Ca, Cl
Pectoral, Chimu	Ag, Cu	Au, Fe, Pb
Clamp, Central Coast (Inca?)	Ag, Cu	Au, Fe, Pb
Bowl, Central Coast	Ag, Cu	Fe, Pb
Weapon, Tiahuanaco	Cu	Pb
Ornament, Central Coast, Inca	Ag, Cu	Au, Fe, Zn
Ornament, Inca	Cu	Ag, Fe
Plate	Au, Ag, Cu	Fe
Plate, Proto-Chimu	Cu, Au	Ag, Fe, Ca
Clamp (Chimu?)	Ag	Fe, Cu, Au, Pb
Ear Adornment, Chimu	Ag, Cu, Au	Fe, Pb
Ear Adornment, Chimu	Ag, Cu	Ca, As, Bi
Bracelet, Chimu	Ag, Cu	As, Au, Ca

# Pré-colombianas: conclusões iniciais

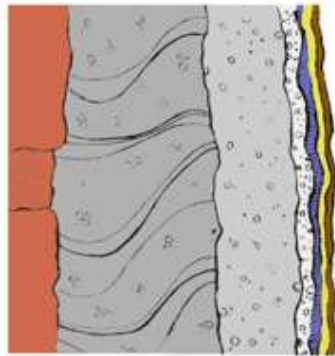
- A maioria das peças ornamentais continha prata, ouro e cobre como constituintes principais
- Algumas delas apresentavam apenas estes elementos, enquanto outras apresentavam também elementos adicionais como Pb, Fe, Ca, As, Bi e Zn. Isto foi observado com todas as peças identificadas como Chimu e Huari. As demais peças (Incas ou não-identificadas) poderiam estar em um caso ou no outro,

# Pinturas murais:

CHARACTERIZATION BY EDXRF OF WHITE PIGMENTS OF 19TH CENTURY  
COFFEE CYCLE WALL PAINTINGS IN VALE PARAÍBA, SÃO PAULO, BRAZIL.





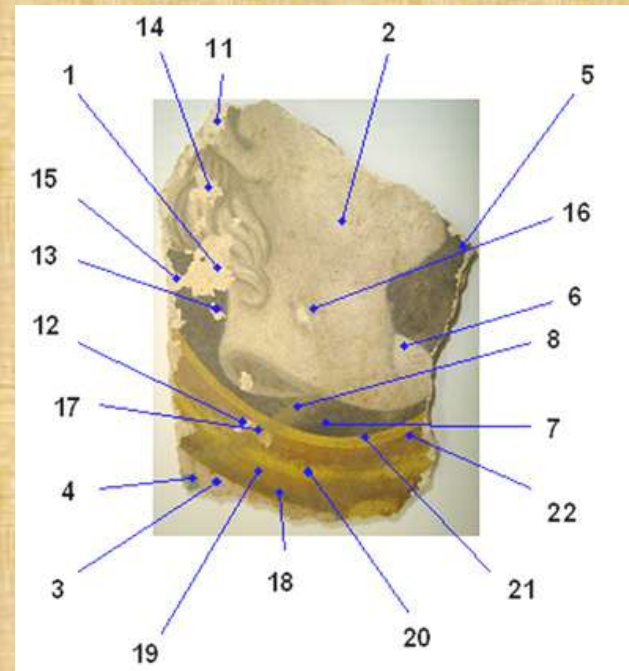
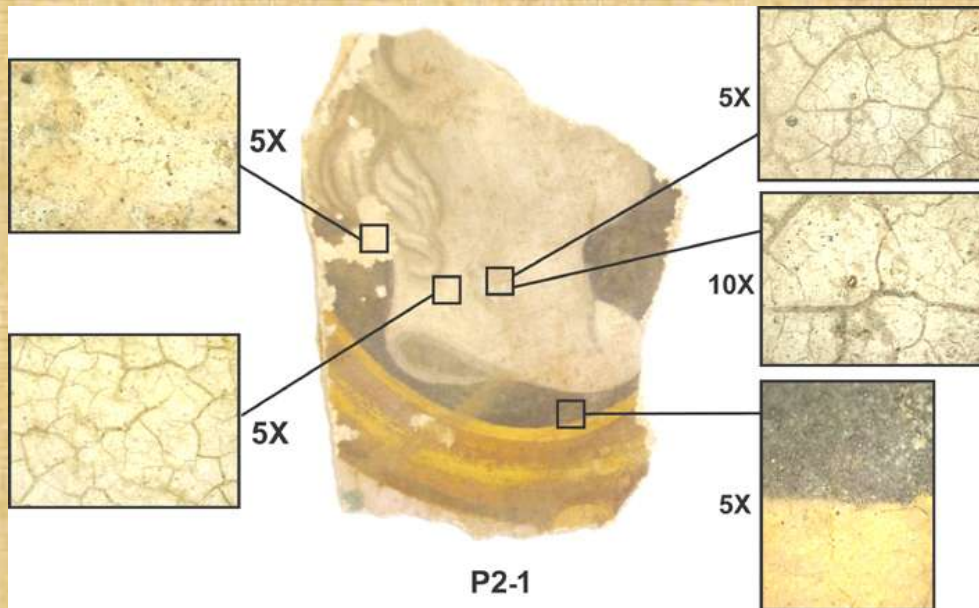


### Morphological parameters for analytical studies of fragments

Wall		Support
First plaster	large granulometry	Plasters
Second plaster	medium granulometry	
Third plaster	thin granulometry	
Primer *		Paint Layer
Paint (Pigment + medium) *		
Varnish		Finishing

0 1 2 3 4 5 6  
SUPPORT PREPARATORY LAYERS COLOR FINISHING

 \*Layers to be studied

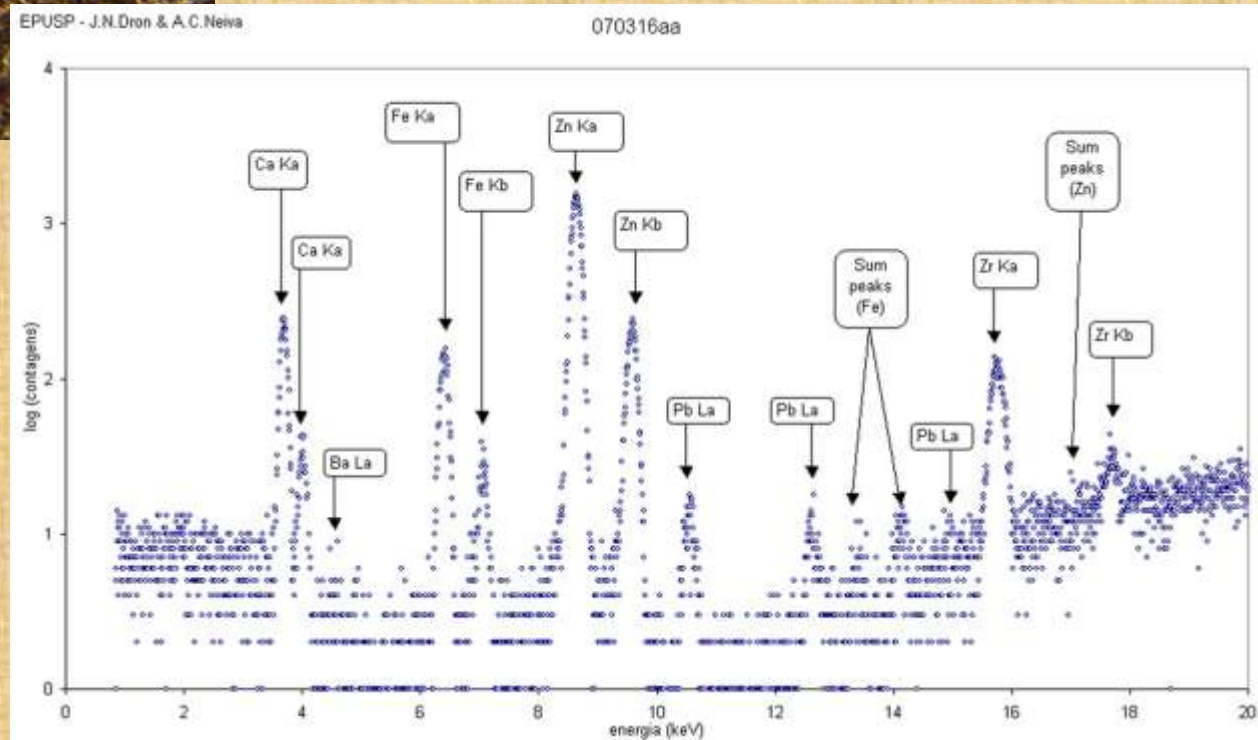




## camada de imprimação



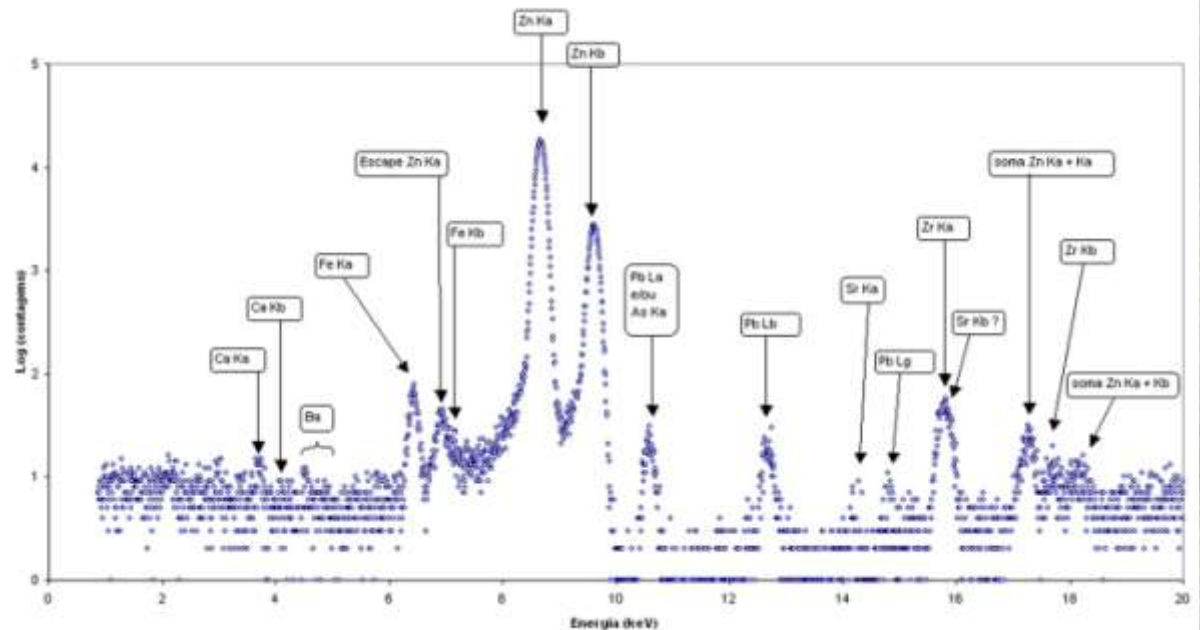
Most probably,  $\text{CaCO}_3$  and  $\text{ZnO}$ , which are usual components of white pigments, are present, as well as iron oxides





Only Painter 1 presents pure white regions. The cloud was painted as a layer over the blue of the sky: transparency of the white, not by mixing pigments.

Spectrum: Zn, Fe and small amounts of Ca, Ba and Sr. Zn can be most probably ascribed to ZnO (for instance, Zinc White). The other constituents probably belong to the priming layer.

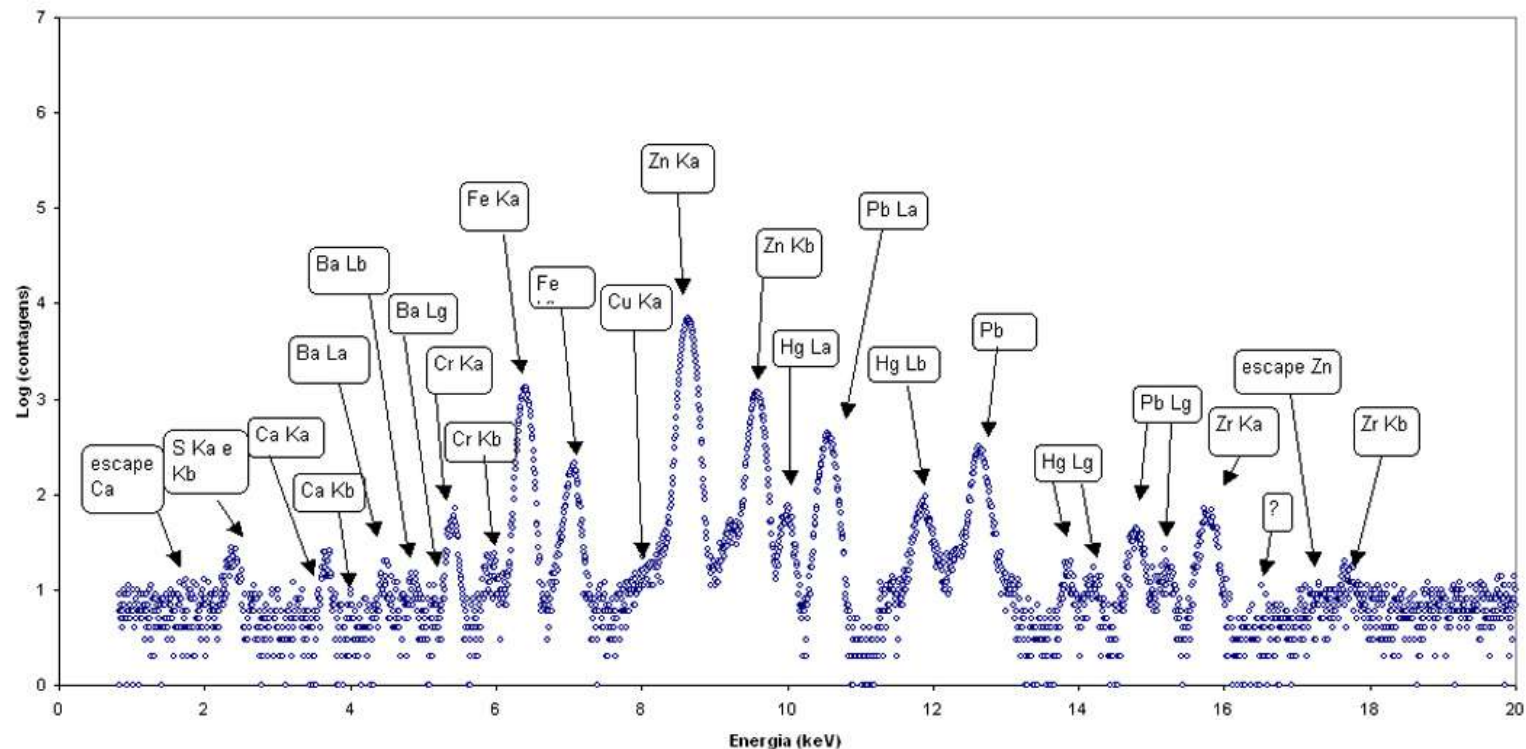




- Regions with color pigments were also analyzed. Zn is a main constituent in all of them, with exception of the yellow-A of Painter 2 (point 21). This suggests that almost no white zinc pigment was used for this color. Its spectrum shows high Fe and Cr, and medium Ba, which may suggest the use of Barium Yellow pigment4 ( $\text{BaCrO}_4$ ) and Mars Yellow pigment ( $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{Al}_2\text{O}_3$ ).

EPUSP - J.N.Dron & A.C.Neiva

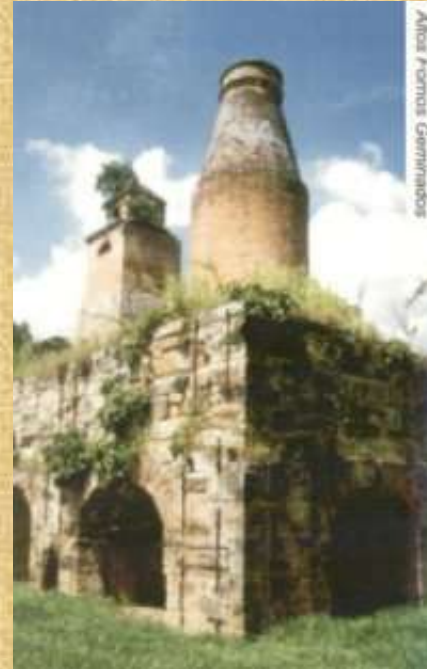
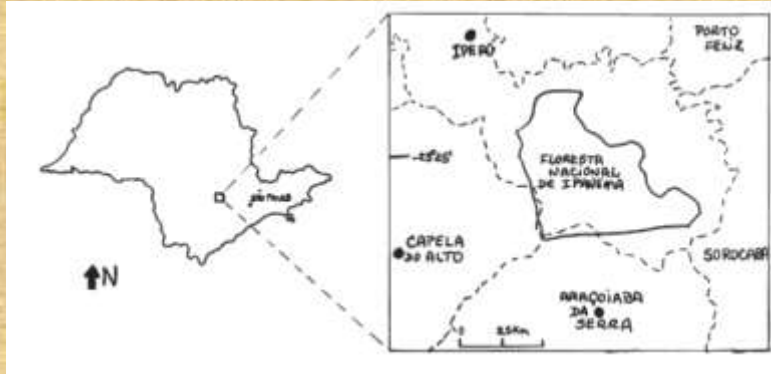
070404ae

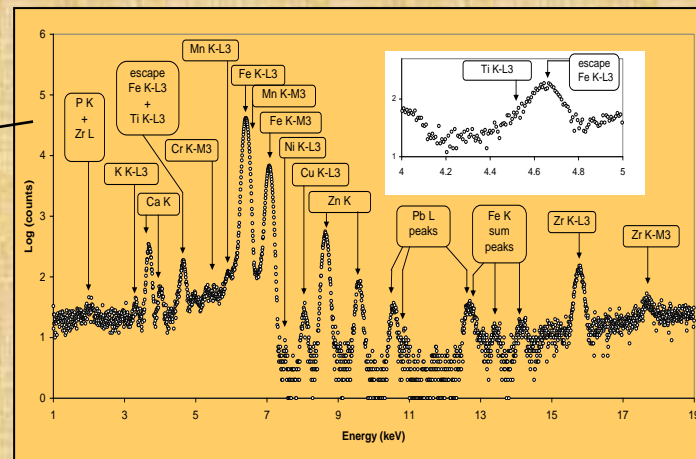
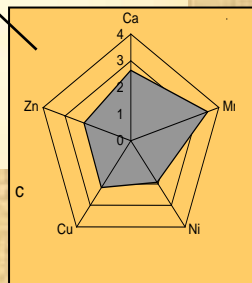
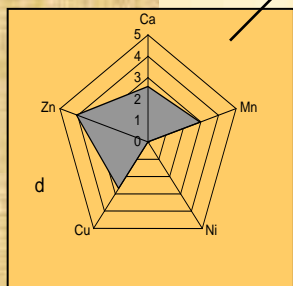
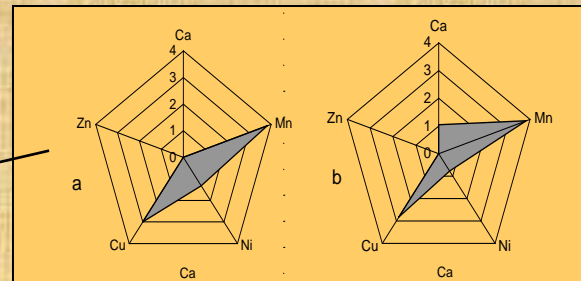
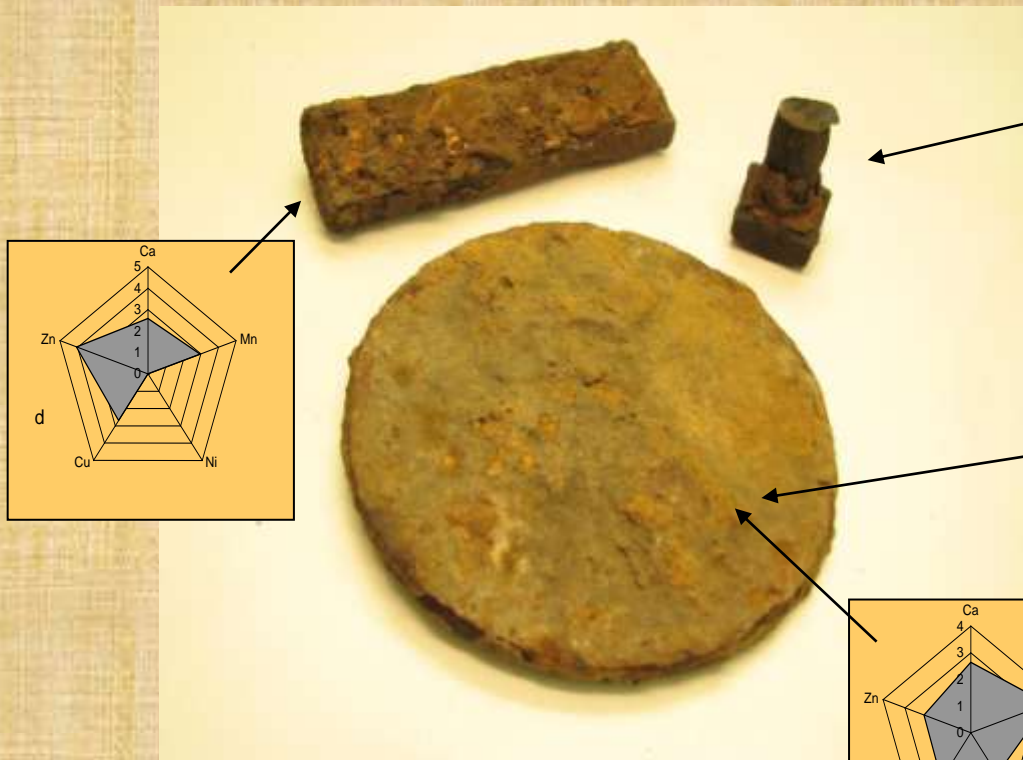


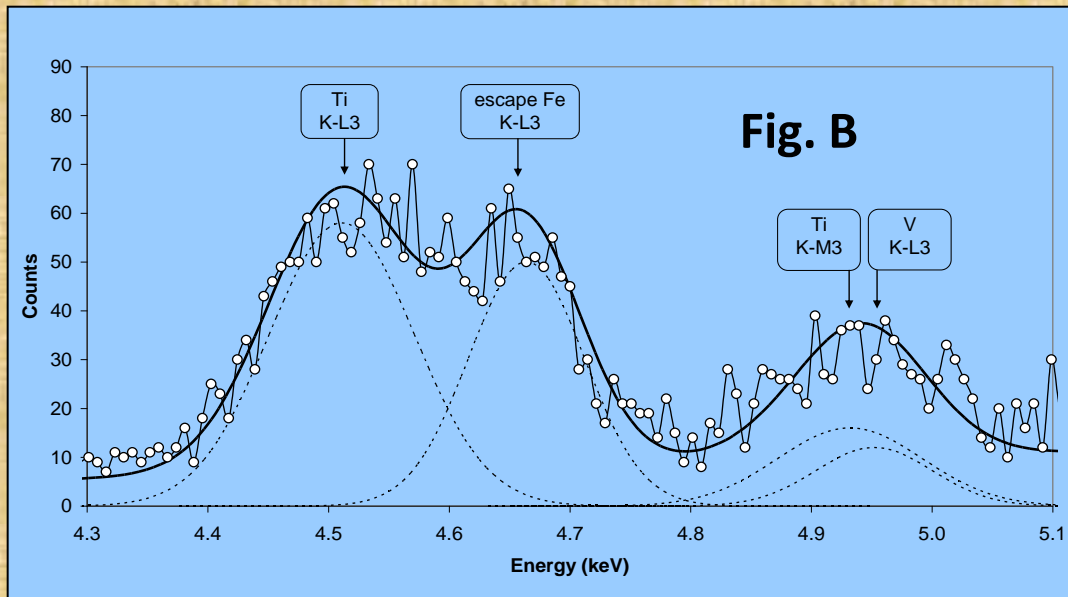
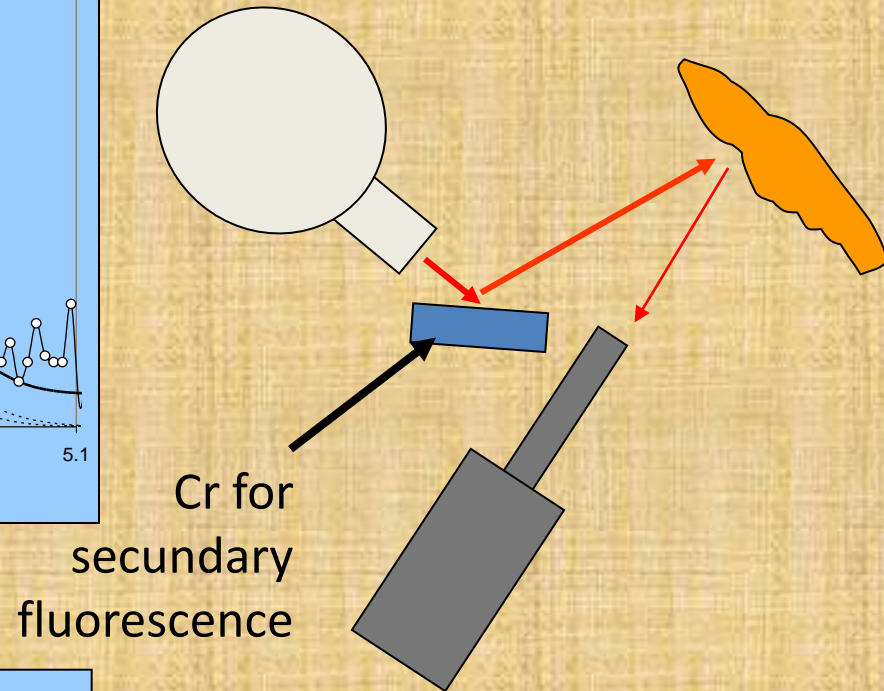
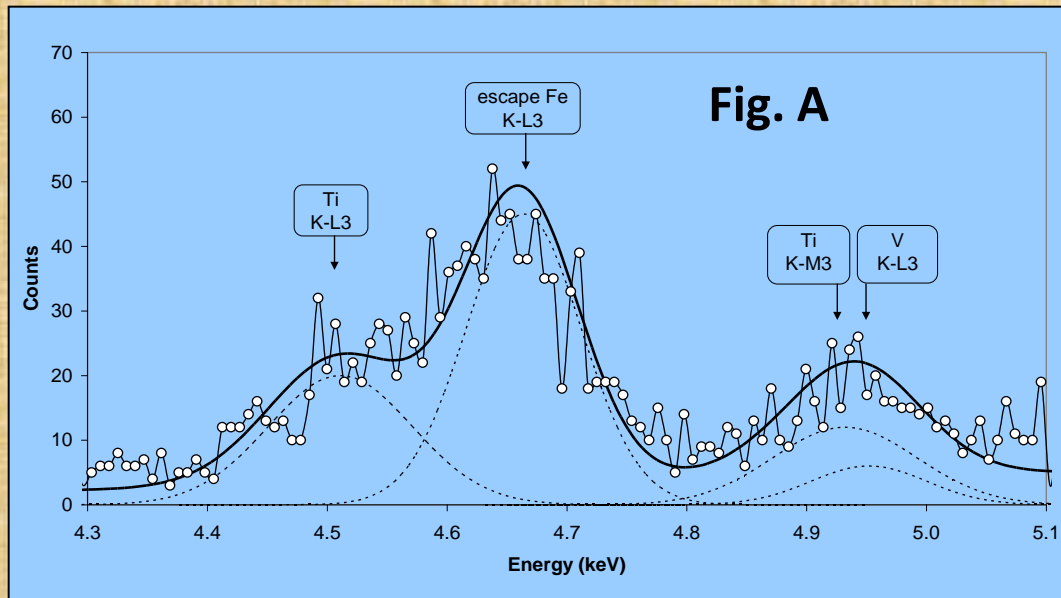
- Although, as mentioned, the analysis of the paint layer is always affected by the composition of the priming layer, the method was able to show differences between the painters.
- Pure white in the figurative central paintings, for instance, was only found with Painter 1, who used Zinc White pigment.
- On the other side, when using pure white (in the *ornatos*), Painter 2 used some amount of White Lead pigment, together with Zinc White.
- In the colors, also, differences were found: Painter 1 probably used Cinnabar Green, while Painter 2 used green pigments with Cu and As.
- On the other side, almost no difference was found in the priming: spectra from the priming layers of all three painters presented predominantly Zn, Fe and Ca.



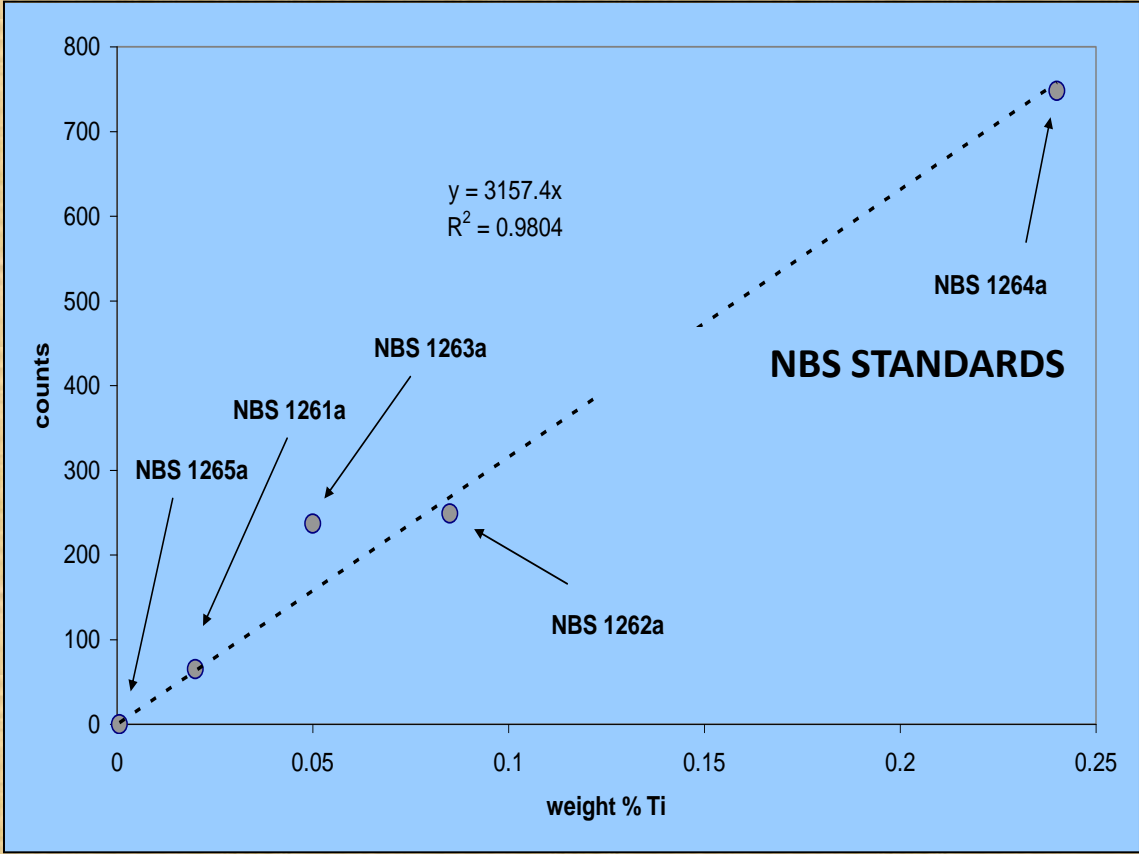
# Peças de aço da Usina Ipanema







The relative area of the Fe K- $\alpha$  escape peak decreased 2.3 times, compared to the Ti K- $\alpha$  peak. The relative uncertainty of the Ti K- $\alpha$  area decreased correspondently: from  $286 \pm 48$  counts, to  $748 \pm 44$  counts.





























Conjunto de murais da Sala de Jantar da Fazenda Rialto.1996

*Quando ainda íntegros*



*Em um dos 12 painéis , a paisagem e arquitetura local representadas*



Murais da Sala de Jantar da Fazenda Rialto





A sala de Jantar da Rialto em 1996



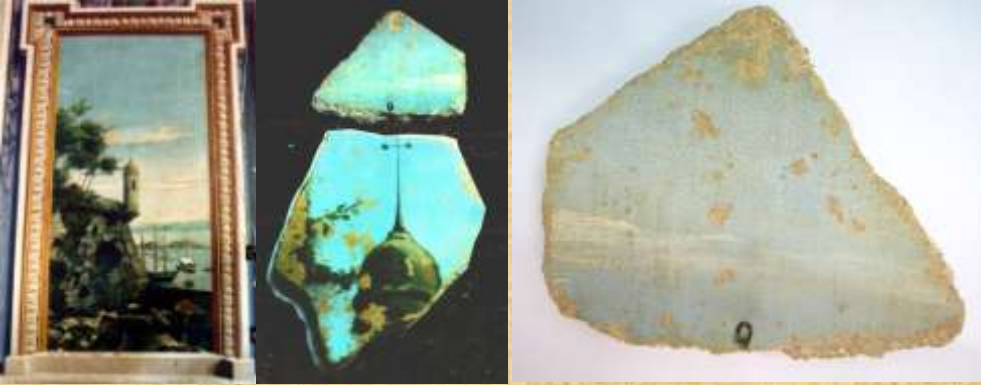
A mesma sala em 1998

# Os conjuntos fragmentos estudados



Documentos primordiais de técnicas pictóricas





1. Sala de jantar = Pintor 1



2. Vestíbulo = Pintor 2



3. Capela = Pintor 3

Os **três conjuntos** de fragmentos estudados provém de **três ambientes distintos**:

1. Sala de jantar
2. Vestíbulo
3. Capela

E, apesar das evidências formais, eram todas **atribuídas a um único pintor !**

Em pesquisas realizadas em 1998, fragmentos destes ambientes foram analisados com fotografias ultravioleta e infravermelha e SEM-EDXA.

Identificaram-se diferenças consideráveis na seqüência estratigráfica e características de emprego dos materiais constituintes entre os três conjuntos de fragmentos.

Para referir essas potenciais diferenças nos resultados das análises de **EDXRF** os autores das pinturas foram nomeados

***Pintor 1, Pintor 2 e Pintor 3***



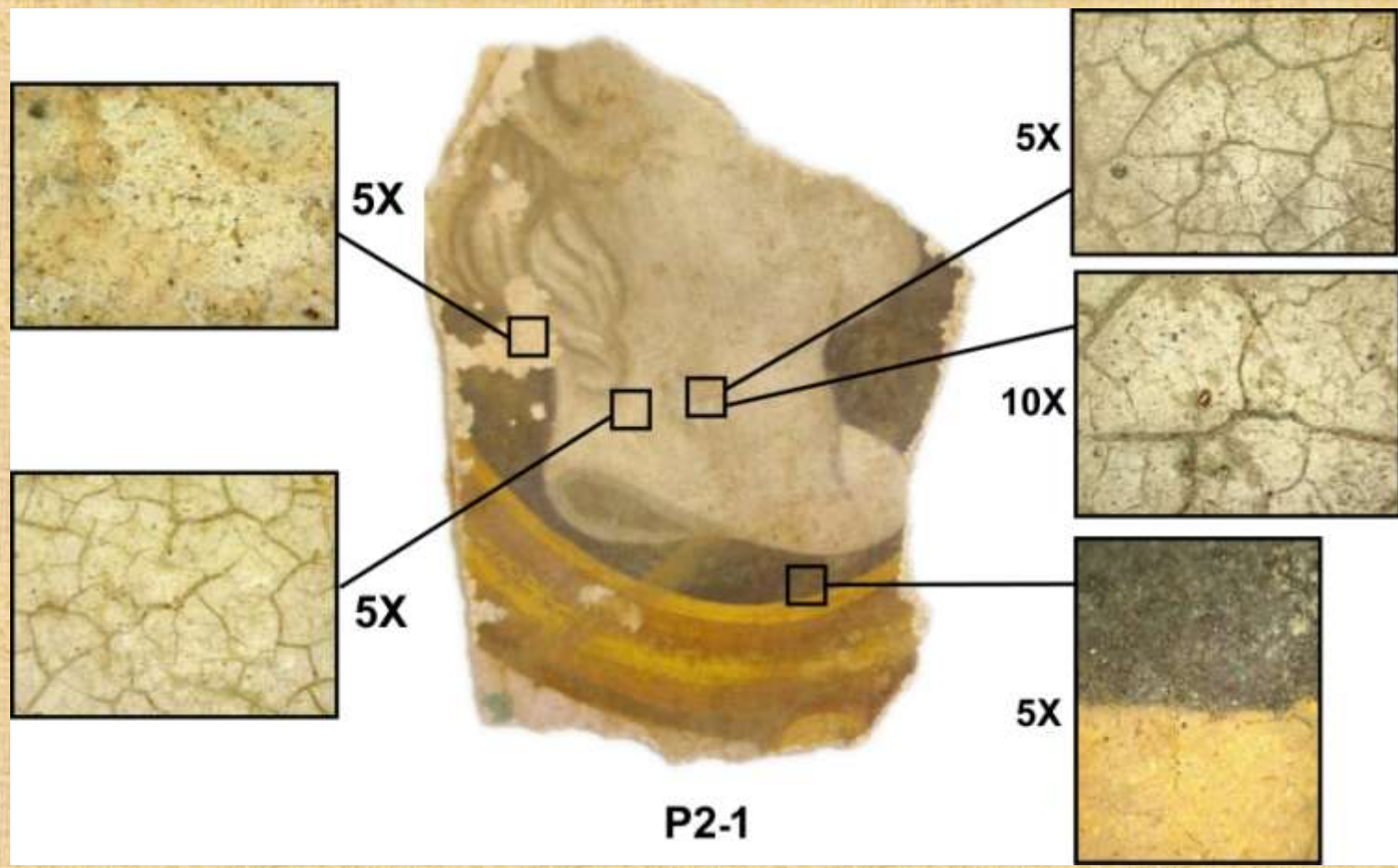
# métodos e técnicas



## Definição dos pontos a analisar

-Seleção de 27 fragmentos organizados em 8 grupos de acordo com “pontenciais autores”

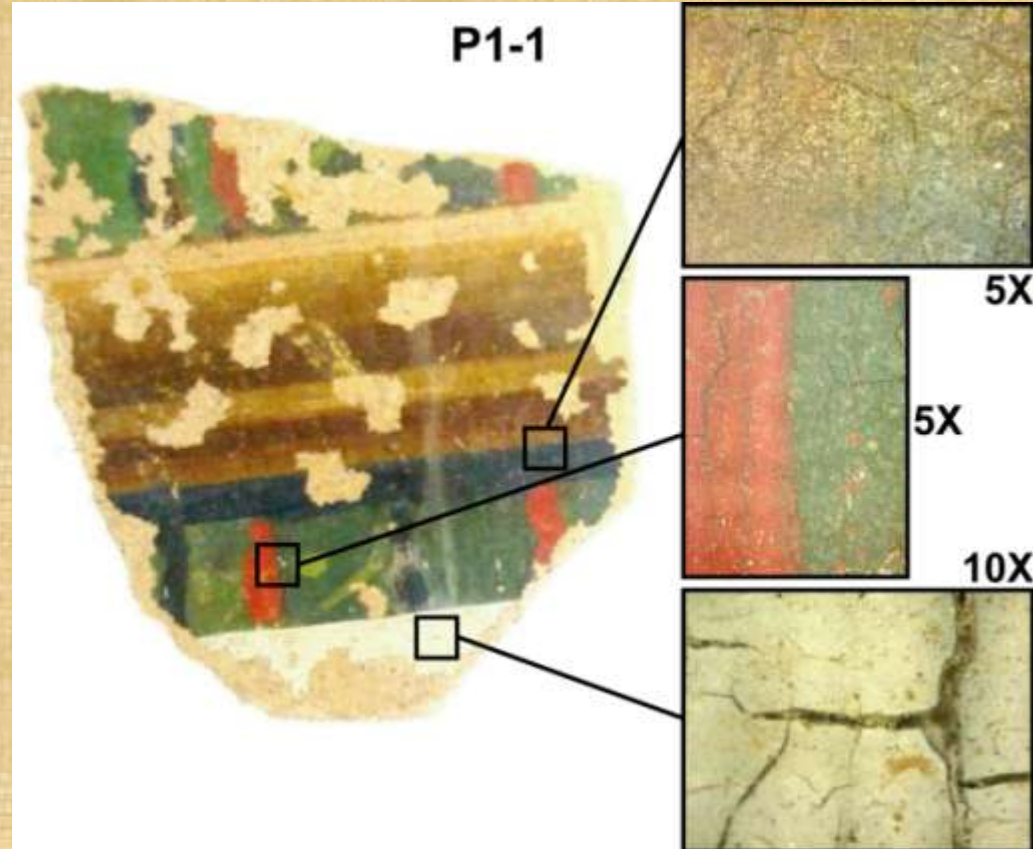
Fotografados e analisados no microscópio óptico para seleção dos pontos a analisar com EDXRF



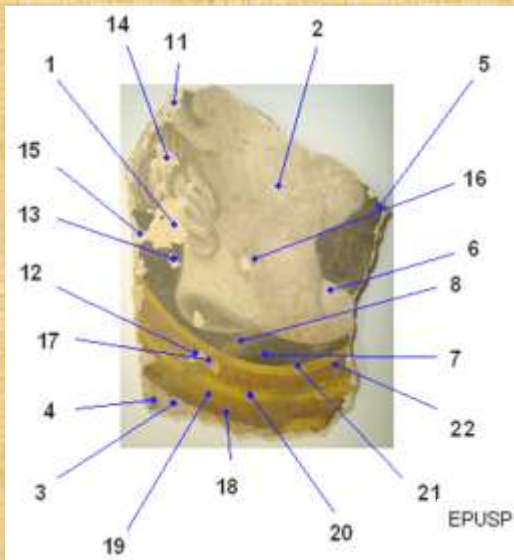


## Parâmetros para análise das cores :

- Codificação provisória das cores analisadas referidas a partir do **croma** (vermelho, azul, amarelo etc) com seus matizes diferenciando com letras
- Identificação metálica primordial das **cores puras** para posterior avaliação de suas **misturas com pigmentos brancos**
- Literatura referencial



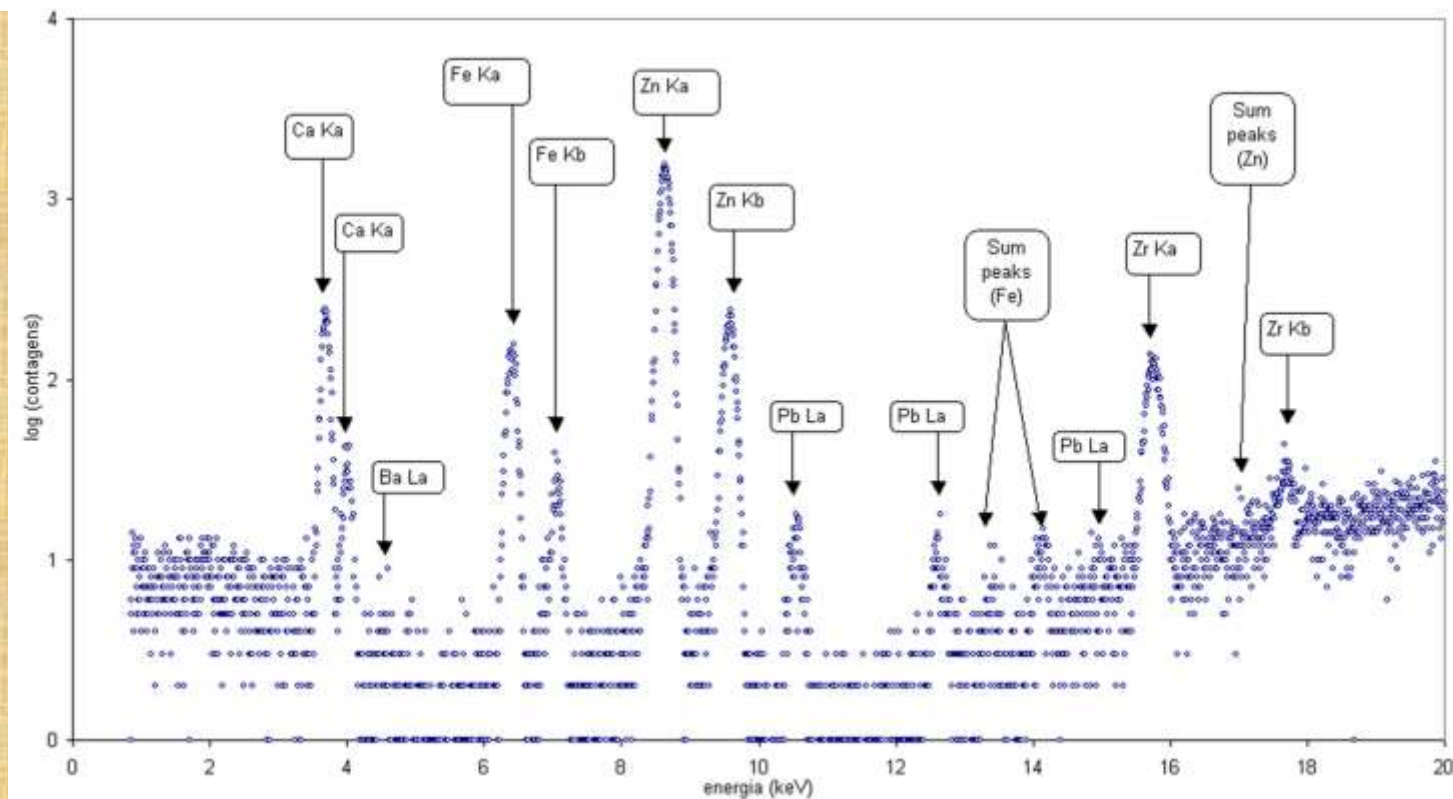
# CARACTERIZAÇÃO POR EDXRF DE PIGMENTOS BRANCOS EM FRAGMENTOS DE PINTURAS MURAIS OITOCENTISTAS DO CICLO DO CAFÉ NO VALE DO PARAÍBA



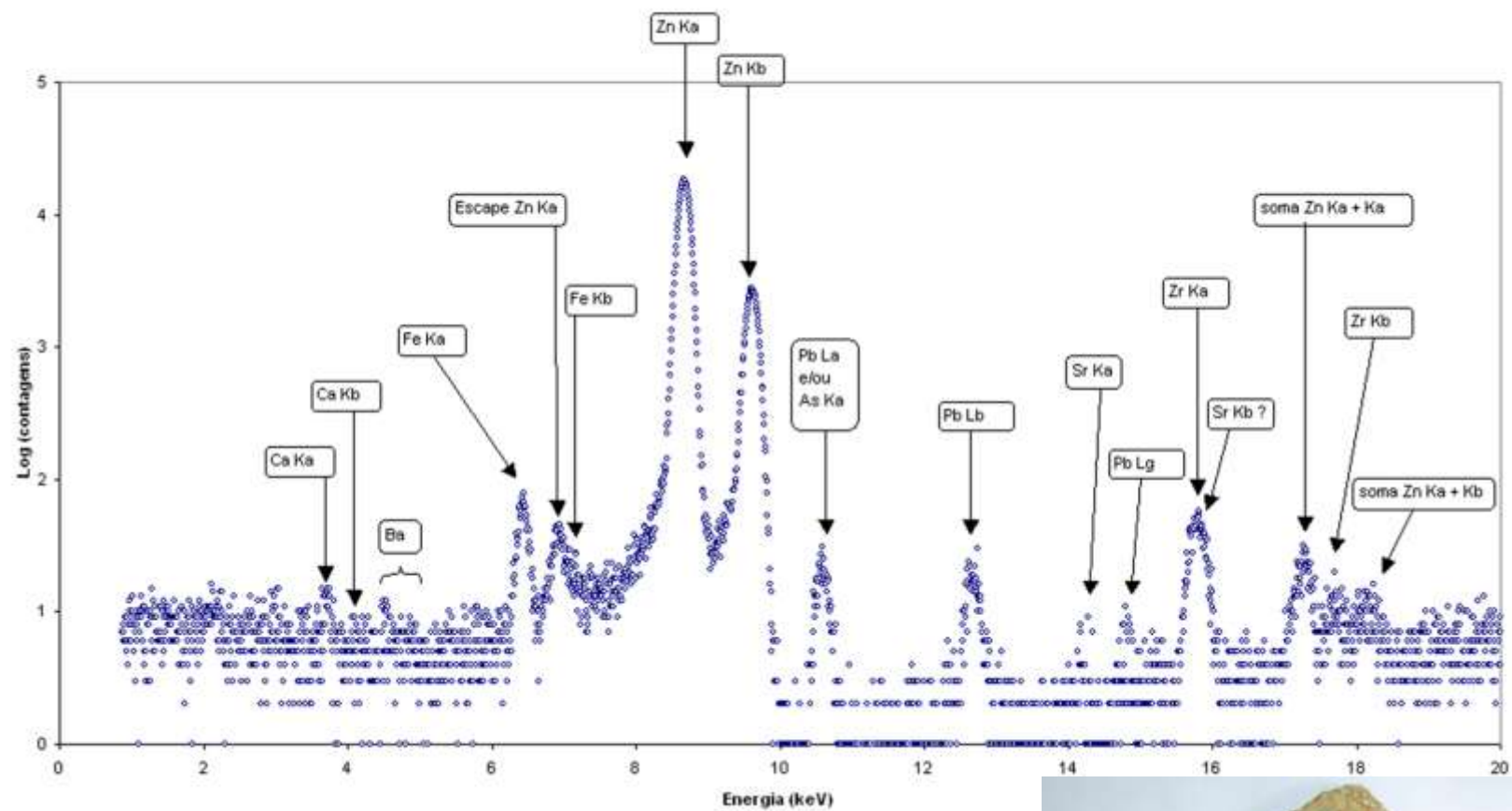
EPUSP - J.N.Dron & A.C.Neira

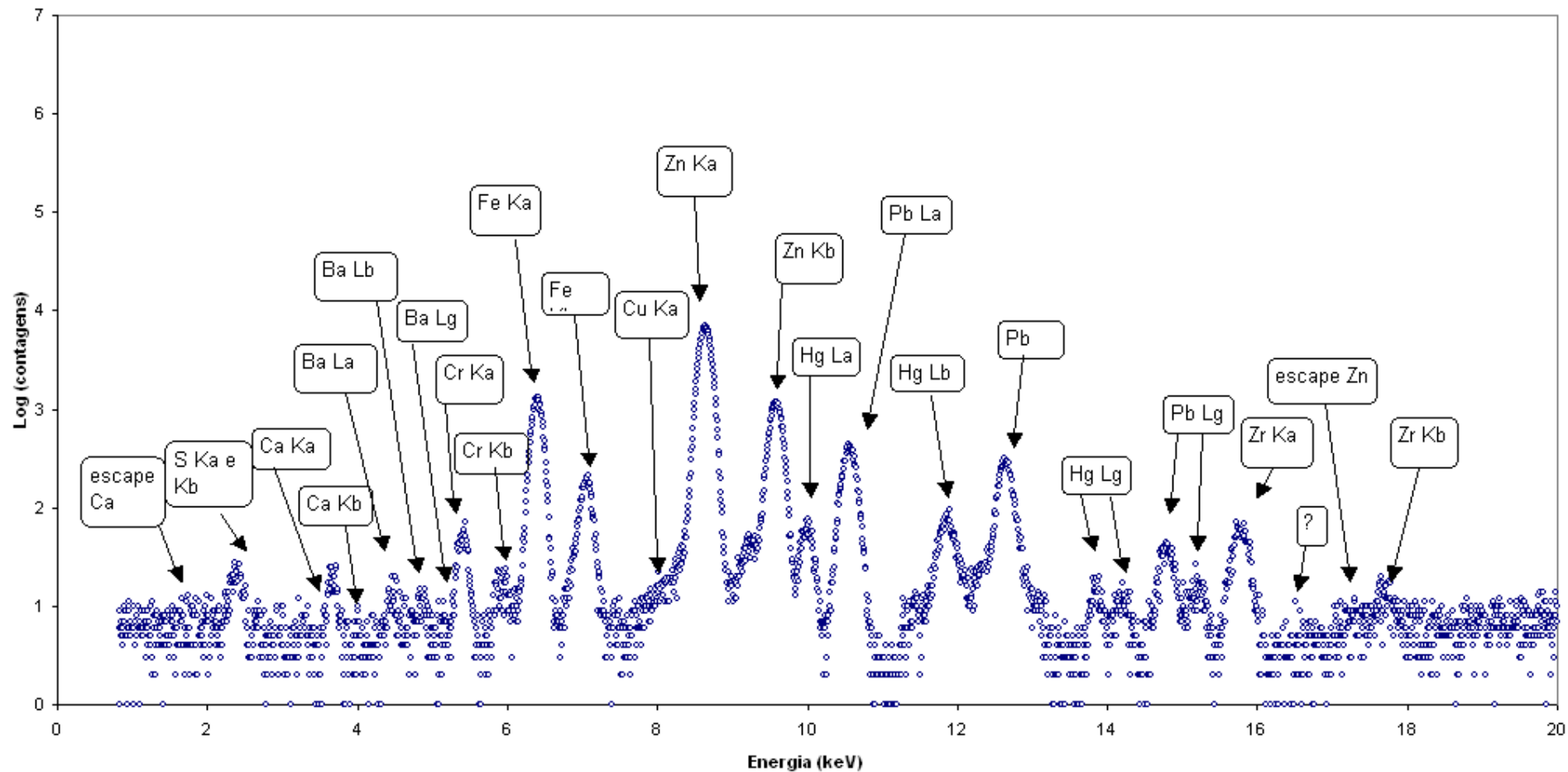


070316aa









Spectrum P2-1-11 (070330aa)

# Tabelas

Analysis ref.	Painter	Fragment	Point	Analyzed Layer	Grupo Cromático	Color (ref. Cod.)	Colour Group	Founded elements																	
								Zr	Pb	Zn	Fe	Ca	Hg	S	Ba	Ti	Mn	Ni	Cr	Si	Cu	As	Nb	Al	
070404ad	P2	P2-1	20	5	Amarelo		Amarelo A	D	D	S	S	W	S		M				S		?				
070404ae	P2	P2-1	21	5	Amarelo		Amarelo A	D	D	W	S	W	W		M				S		?				
070316ad	P2	P2-1	4	5			Azul B (claro)	D	D	S	M	S	S		S			?	?						
070316ae	P2	P2-1	5	5	Marrom		Marrom A	D	D	S	S	M	M	W	W										
070323aa	P2	P2-1	7	5	Marrom		Marrom A	D	D	S	S	M	M	?	W			?		?					
070404ab	P2	P2-1	18	5	Marrom		Marrom B	D	D	S	S	W	S		W			?	W		W				
070404ac	P2	P2-1	19	5	Marrom		Marrom C	D	D	S	S	W	M	?	W			?		W		?	?		
070404af	P2	P2-1	22	5	Marrom		Marrom C	D	D	S	S	W	M	W	W					W		?			
070323ab	P2	P2-1	8	5				D	D	S	S	S	S	?	W				?	?					
070402ac	P2	P2-2	9	5			Azul B (claro)	D	D	S	M	W	S		S			?	?	?		M			
070404aa	P2	P2-2	1	5			Verde A (escuro)	D	D	S	M	W	W		M			?	?			S	S		
070330aj	P2	P2-2	3	5				D	D	S	S	S	W		M				?		S	S			
070425aa	P1	P1-1	7	5			Amarelo B (clarissimo)	D	D	S	M	W	S	S	W					W					
070420ae	P1	P1-1	5	5			Azul A (escuro)	D	D	S	S	W	S	S	W					W					
070420ad	P1	P1-1	4	5			Verde A (escuro)	D	D	S	M	W	W	S	W					W		?			
070420ac	P1	P1-1	3	5			Verde B (claro)	D	D	S	W	W	W	S	W					M					
070420aa	P1	P1-1	1	5			Vermelho	D	D	S	W	W	S	S	W									?	
070420ab	P1	P1-1	2	5			Vermelho	D	D	S	W	W	S	S	W									?	
070523aa	P1	P1-2	1	5			Azul B (claro)	D	D	S	M	W			W										
070530aa	P1	P1-3	1	5			Azul B (claro)	D	D	S	M	W			W										
070607aa	P3	P3-1	3	5			Azul A (claro)	D	D	S	W	W			W			?	?						
070607ab	P3	P3-1	4	5			Azul B (escuro)	D	D	S	W	W			W			?	?				?		
070607ac	P3	P3-1	5	5			Marrom	D	D	S	S	W		W	W					W					
070606aa	P1	P1-4	1	5			Azul A (claro)	D	D	S	M	W			W				?						
070606ab	P1	P1-4	2	5			Azul A (claro)	D	D	S	M	W			W	?					?				
070606ac	P1	P1-4	3	5			Azul A (claro)	D	D	S	M	W			W	?									
070606ad	P1	P1-4	4	5			Preto	D	D	S	M	W			W	?					?				?
070606ae	P1	P1-4	5	5			Verde (escuro)	D	D	S	S	W	W	M				?		M		?			



Imprimação: **Zn, Fe and Ca**

(e um pouco de Ba)

Nenhum S, Cl, Si or P.

Assim, provavelmente:  $\text{CaCO}_3$  and  $\text{ZnO}$ .

## Pintor 2

- nenhum branco puro
- todas as cores claras: Hg (pigmentos vermelhos)
- Zn: ZnO

## Pintor 1

- Único com branco puro
- ZnO
- ZnO and  $\text{PbCO}_3$





# CORES: sempre com branco?

- um dos amarelos do Pintor 2 sem Zn
- demais cores – sempre com Zn

# VERDE

- Pintor 2 - Cu e As (além do Zn)
- $\text{CuHAsO}_3$  (Scheele Green)
- $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 3\text{Cu}(\text{AsO}_2)_2$  (Schweinfurt Green)
- $\text{Cu}_3(\text{AsO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (Veronese Green).

# VERDE

- Pintor 1 - Pb e S (e Zn), e tb Fe e Cr
- Cinnabar Green:  $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3 + \text{PbCrO}_4$



# VERMELHO

- Pintor 1 – Hg e S (além de Zn)
- HgS: Cinnabar







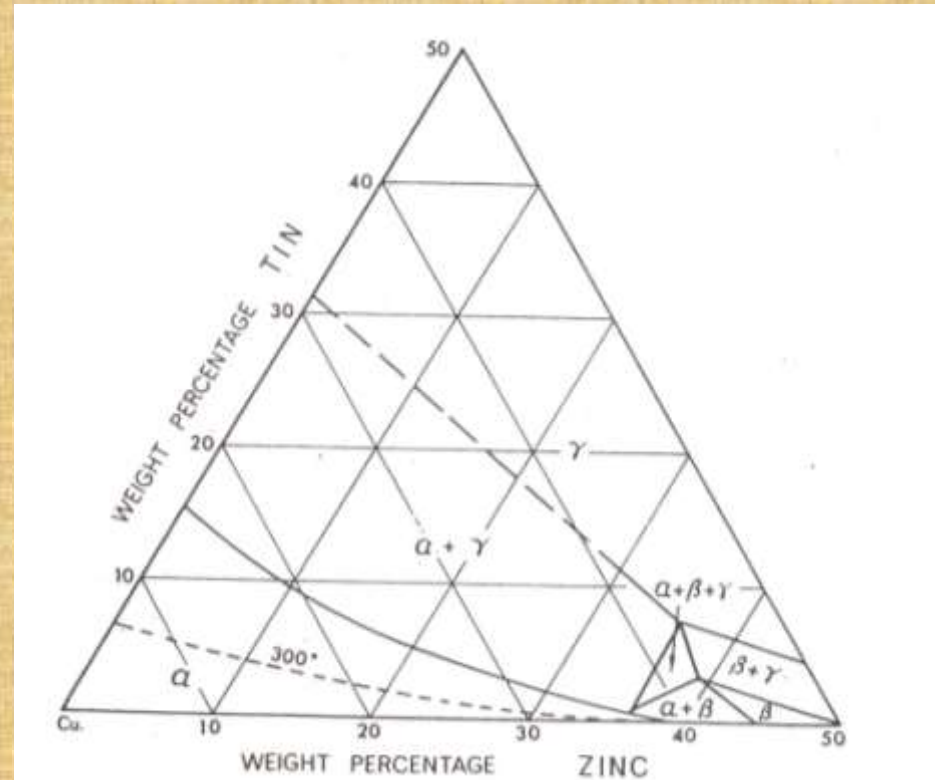
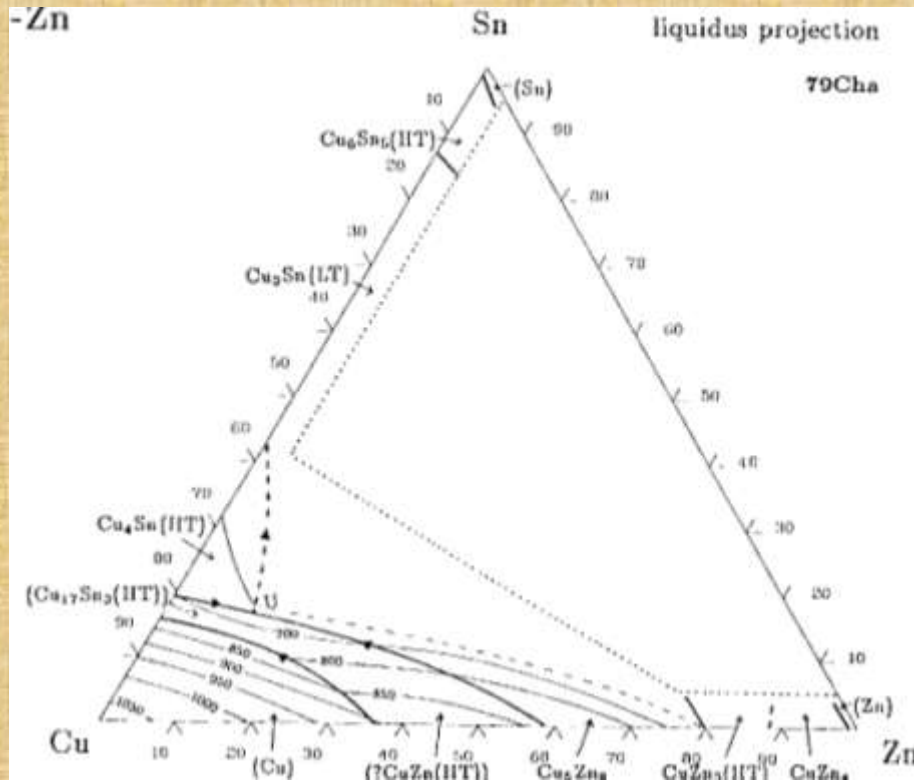




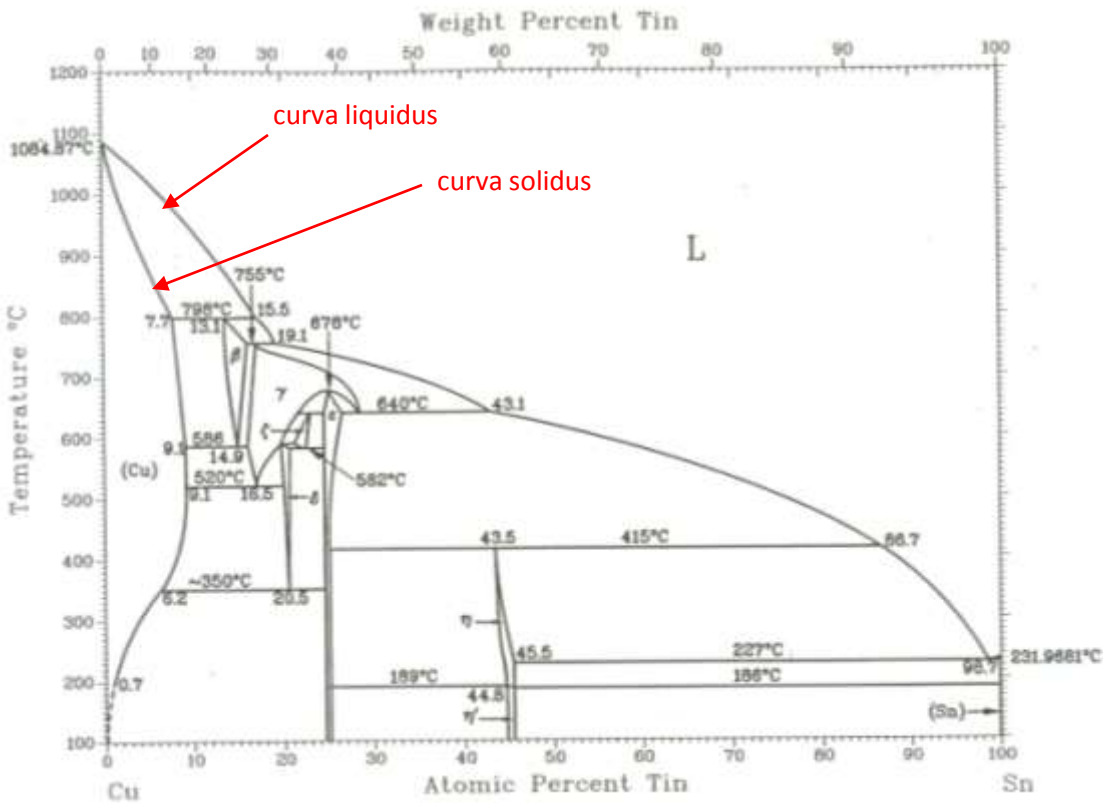




# BRONZES: LIGAS COBRE, ESTANHO, ZINCO, CHUMBO

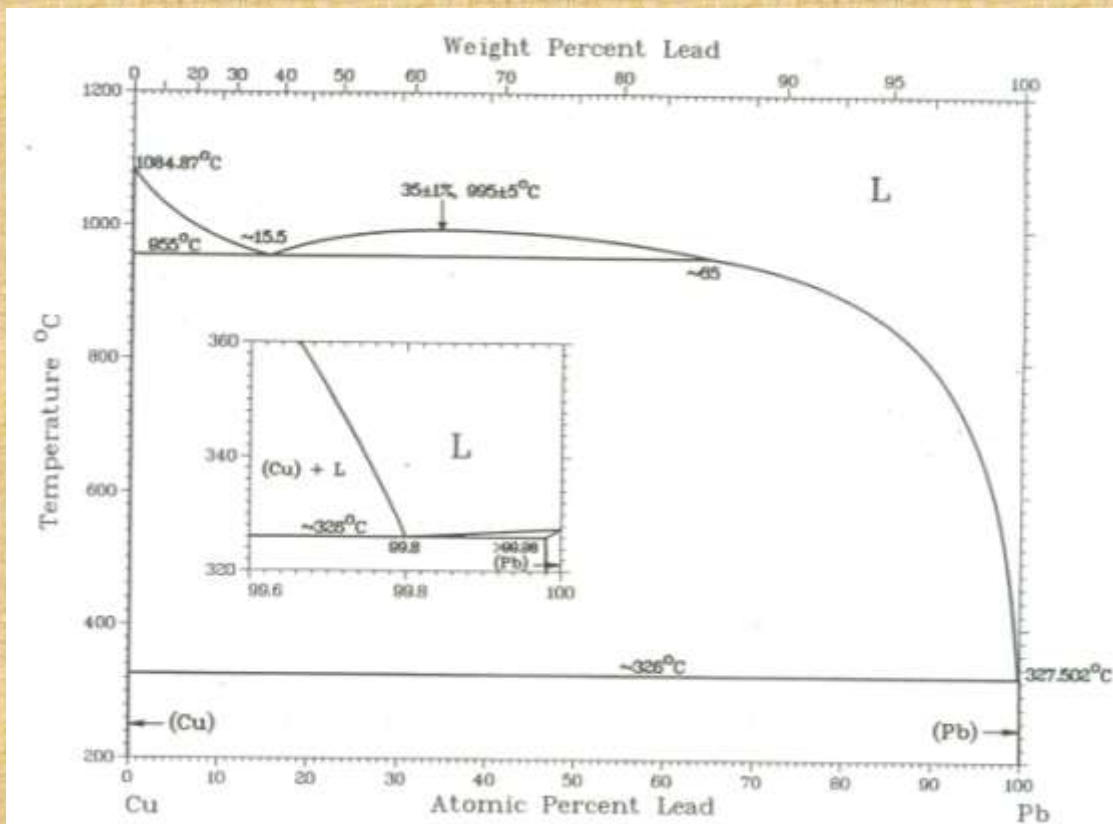






A fase  $\delta$  é dura e quebradiça, evitando-se, por este motivo, teores de estanho acima de 12% nas ligas binárias.





A presença de Pb contribui para aumentar a ductilidade e a usinabilidade das ligas produzidas, bem como para o preenchimento de vazios interdendríticos



A capacidade de preenchimento de moldes está diretamente relacionada à faixa de solidificação, ou seja, à diferença entre a *liquidus* e a *solidus*.

Ela é muito mais ampla para as ligas cobre-estanho que para as ligas cobre-zinco, o que explica a maior capacidade de preenchimento destas últimas.

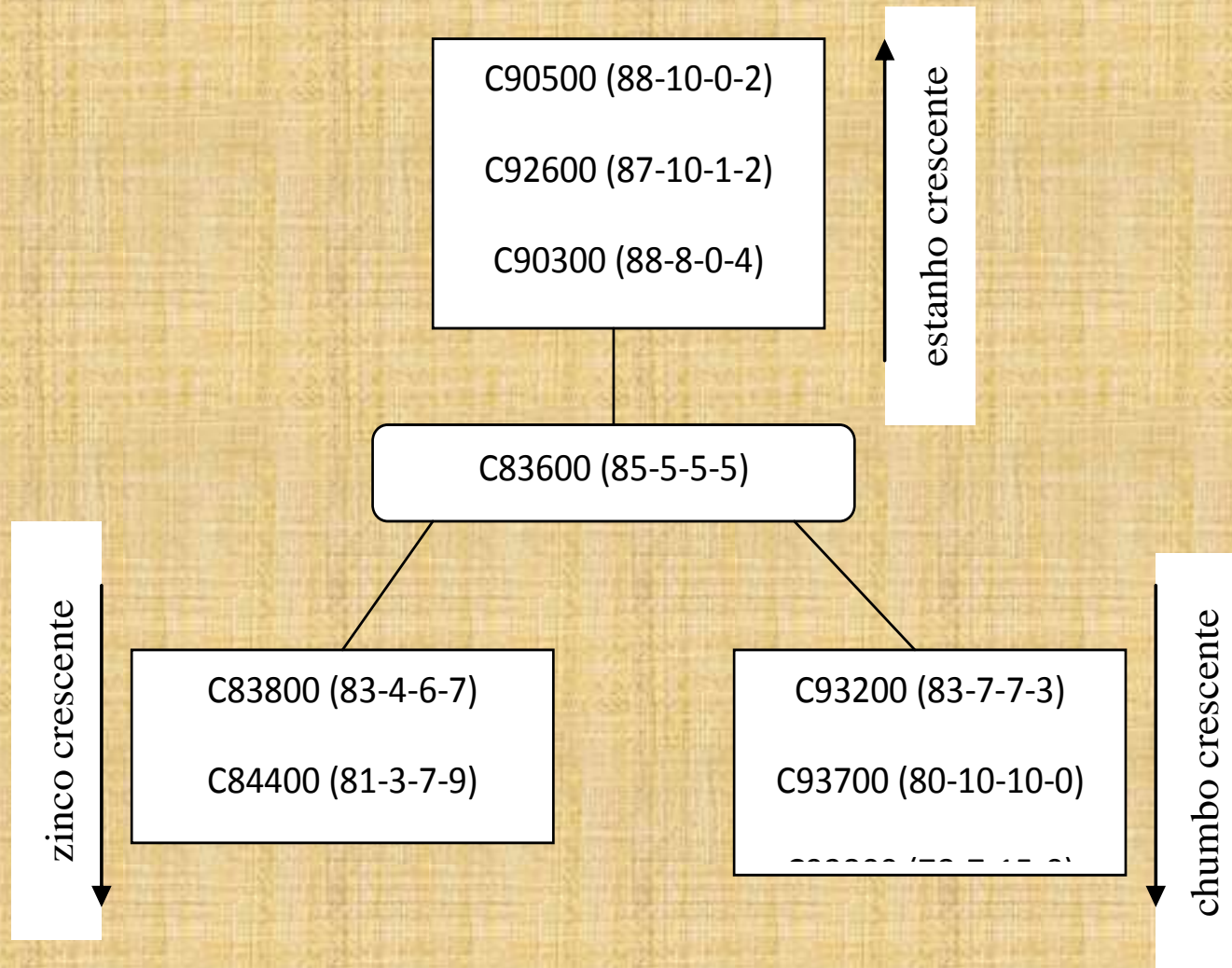
Grupo I - ligas com faixa de solidificação estreita, da ordem de até 50°C. Ele inclui o cobre não-ligado, as ligas cobre-cromo, os bronzes de manganês, de alumínio e de níquel, e os latões brancos e amarelos.

Grupo II - faixa entre aproximadamente 50 e 110°C, e inclui as ligas cobre-berílio e cobre-níquel, os latões ao silício e os bronzes ao silício.

Grupo III - faixa acima de aproximadamente 110°C, inclui os latões vermelhos e semi-vermelhos ao chumbo, e os bronzes de estanho.

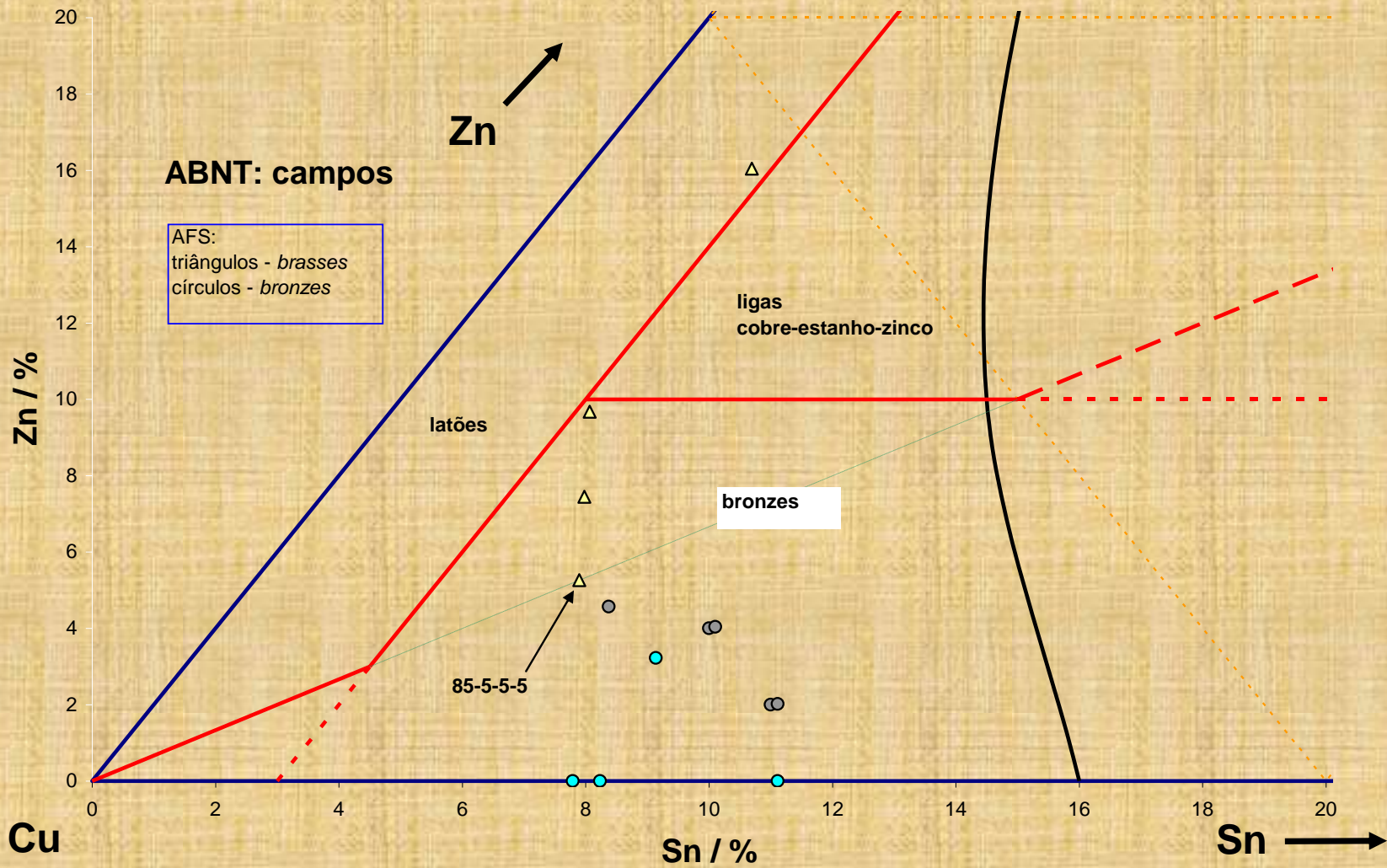
Ou seja, os outrora chamados “bronzes genuínos” pertencem ao grupo que apresenta maiores dificuldades de fundição, enquanto os latões de alto zinco (latões brancos e amarelos) pertencem ao grupo que apresenta menores dificuldades de fundição, do ponto de vista da faixa de solidificação.

Em contrapartida, as ligas com faixas de solidificação estreita apresentam maior tendência à formação de óxidos, o que exige cuidados específicos no vazamento, para que estes óxidos não passem para o interior das peças, formando inclusões deletérias. Este problema não ocorre com as ligas com faixa de solidificação larga.



**Figura 2.9** - Ligas cobre-estanho-chumbo-zinco [10]. Os teores apresentados são valores médios dentro das faixas apresentadas nas normas, ou valores mínimos. Um valor da figura original estava incorreto e foi corrigido.

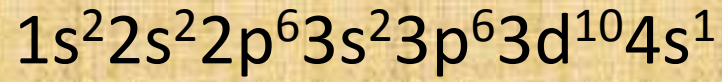




código	nomenclatura tradicional			nomenclatura ABNT			item
	Sn	Pb	Zn	ABNT	critério (ABNT)		
C90500	tin bronzes	9,0-11,0	máx..3	1,0-3,0	bronze	Sn maior que os demais	2.2.7.1-a
C92600	leaded tin bronzes	9,3-10,5	0,8-1,5	1,3-2,5	bronze	Sn maior que os demais	2.2.7.1-a
C90300	tin bronzes	7,5-9,0	máx..3	3,0-5,0	bronze	Sn maior que os demais	2.2.7.1-a
C92300	leaded tin bronzes	7,5-9,0	0,3-1,0	2,5-5,0	bronze	Sn maior que os demais	2.2.7.1-a
C92200	leaded tin bronzes	5,5-6,5	1,0-2,0	3,0-5,0	bronze	Sn maior que os demais	2.2.7.1-a
C83600	leaded red brasses	4,0-6,0	4,0-6,0	4,0-6,0	v. Tabela 2.3		
C83800	leaded red brasses	3,3-4,2	5,0-7,0	5,0-8,0	v. Tabela 2.3		
C84400	leaded semi-red brasses	2,3-3,5	6,0-8,0	7,0-10,0	v. Tabela 2.3		
C84800	leaded semi-red brasses	2,0-3,0	5,5-7,0	13,0-17,0	v. Tabela 2.3		
C93200	high-leaded tin bronzes	6,3-7,5	6,0-8,0	2,0-4,0	v. Tabela 2.3		
C93700	high-leaded tin bronzes	9,0-11,0	8,0-11,0	máx.0,8	v. Tabela 2.3		
C93800	high-leaded tin bronzes	6,3-7,5	13,0-16,0	máx.0,8	cobre-chumbo-estanho	Sn < Pb	2.2.11
C94100	high-leaded tin bronzes	4,5-6,5	15,0-22,0	máx.3,0	cobre-chumbo-estanho	Sn < Pb	2.2.11

código	Sn	Pb	Zn	nomenclatura	critério	item
C83600	6.0	5.0	5.0	bronze	Sn maior que os demais	2.2.7.1-a
C83600	5,5	5.0	6.0	bronze	Sn > 3 e Zn < 10	2.2.7.1-b
C83600	5.0	6.0	5.0	cobre-chumbo-zinco-estanho	Sn<Pb (não é bronze), Sn>3 (não é latão)	2.2.11
C83800	4.0	6.0	7.0	cobre-zinco-chumbo-estanho	Sn<Pb (não é bronze), Sn>3 (não é latão)	2.2.11
C83800	4.0	7.0	6.0	cobre-chumbo-zinco-estanho	Sn<Pb (não é bronze), Sn>3 (não é latão)	2.2.11
C84400	2.3	7.0	9.0	latão	Sn<Pb (não é bronze), Zn maior que os demais	2.2.6.1-a
C84400	3.5	7.0	9.0	cobre-zinco-chumbo-estanho	Sn<Pb (não é bronze), Sn>3 (não é latão)	2.2.11
C84800	2.5	6.0	15.0	latão	Sn < 3 e Zn maior que os demais	2.2.6.1-c
C84800	3.0	6.0	15.0	cobre-zinco-chumbo-estanho	Sn>3 (não é latão), Zn>10 (não é bronze)	2.2.11
C93200	6,5	7,5	3.0	cobre-chumbo-estanho	Sn < Pb	2.2.11
C93200	7,5	6,5	3.0	bronze	Sn maior que os demais	2.2.7.1-a
C93700	9.0	10.0	0.0	cobre-chumbo-estanho	Sn < Pb	2.2.11
C93700	10.0	9.0	0.0	bronze	Sn maior que os demais	2.2.7.1-a

Cobre

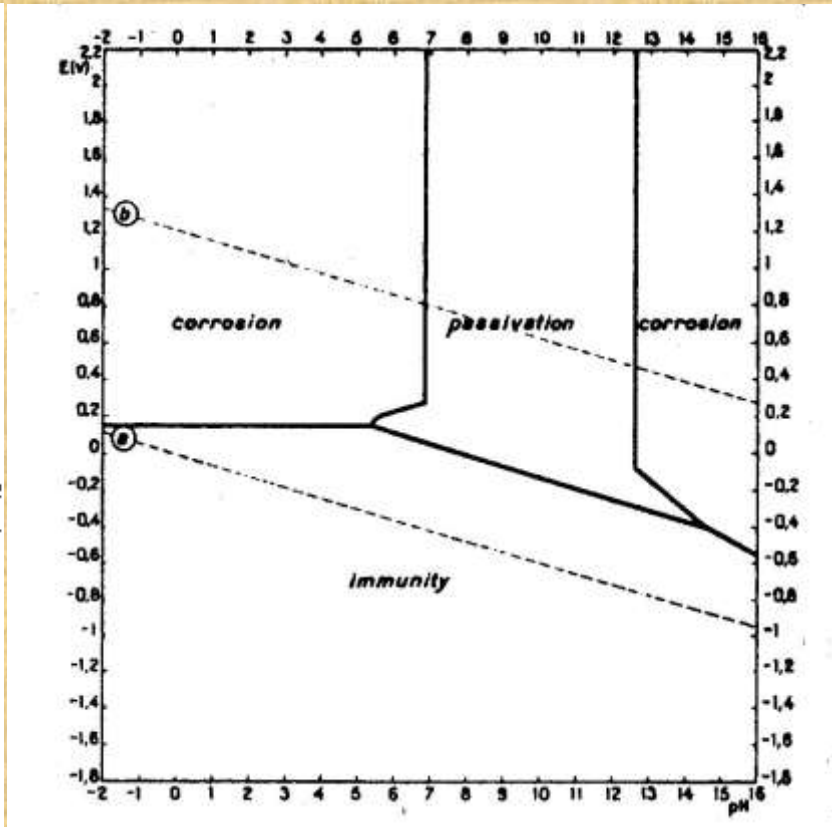
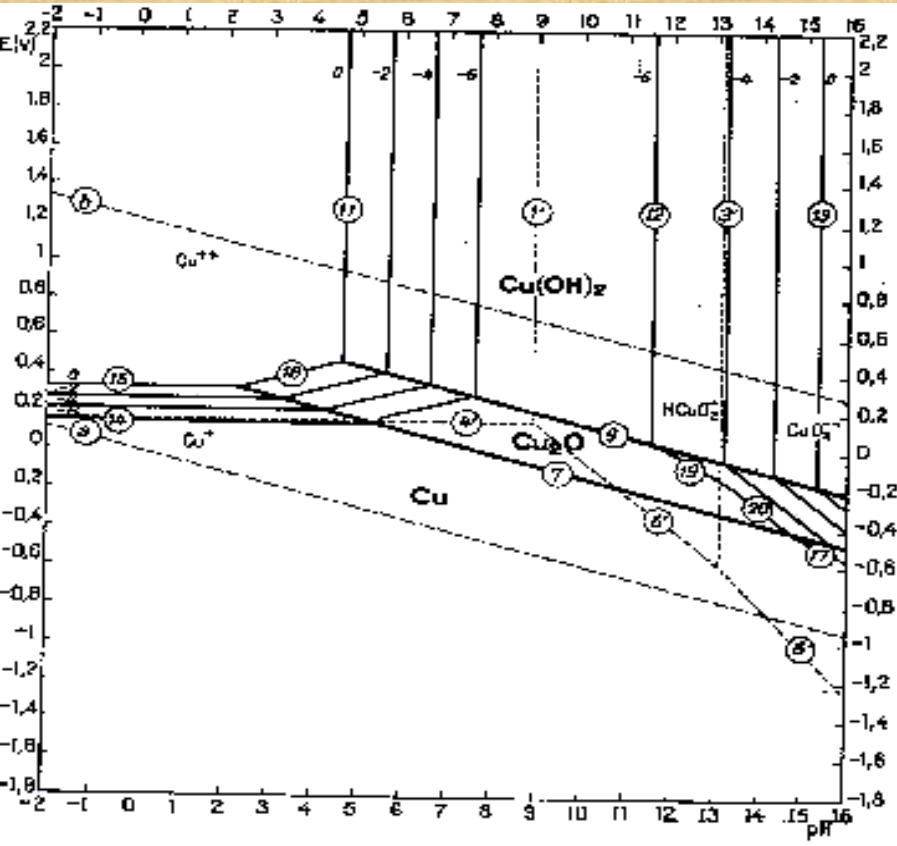


$4s^1$

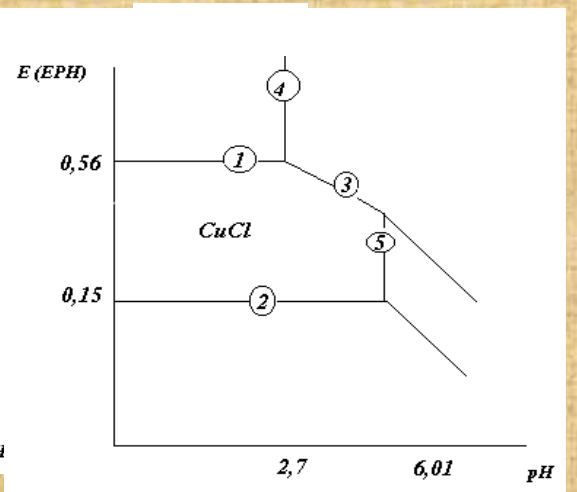
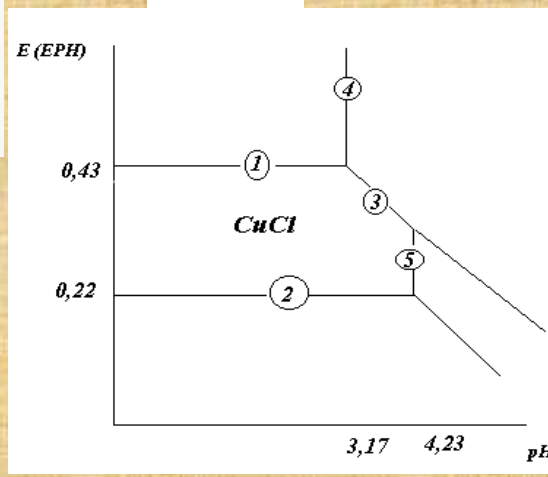
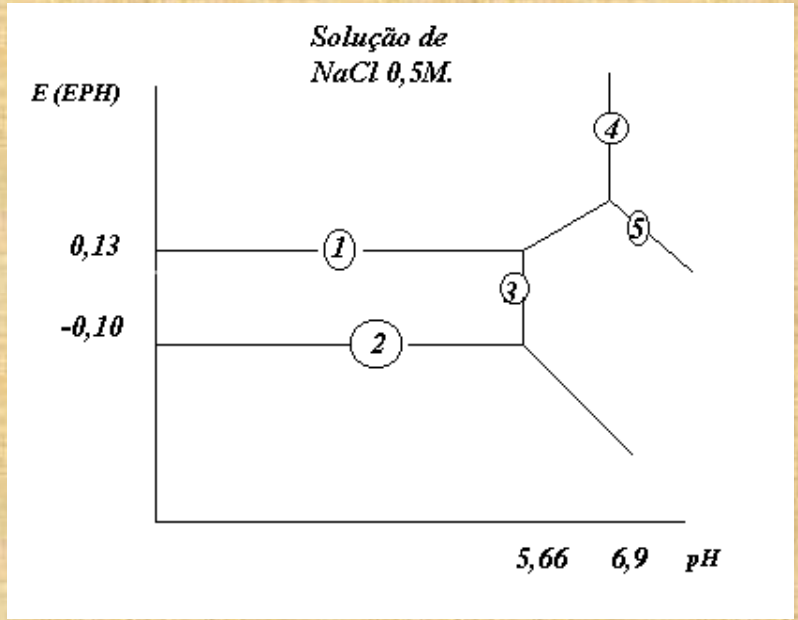
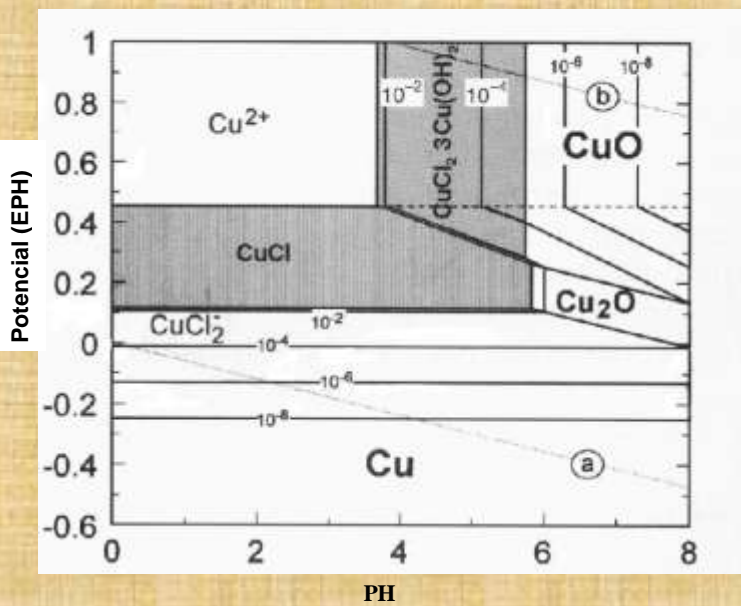
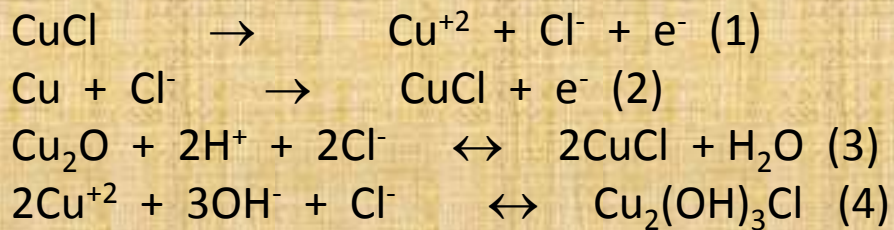
$\text{Cu}^+$  (ión cúprico)

$3d^{10}$

$\text{Cu}^{2+}$  (ión cuproso)







**Figura 2.16** - Esboço do diagrama de Pourbaix para o sistema cobre–cloreto–água a 25 C, com concentrações  $[\text{Cl}^-]$  0,0185M. e  $[\text{Cu}^{2+}]$  0,46M (figura a, à esquerda) e .para a solução 1,13M  $\text{Cl}^-$  e 1,15M  $\text{Cu}^{2+}$  (figura b, à direita).

Cor - A origem física da cor destes compostos nem sempre é conhecida, e pode ser alterada pela presença de pequenos teores de contaminantes, por exemplo.

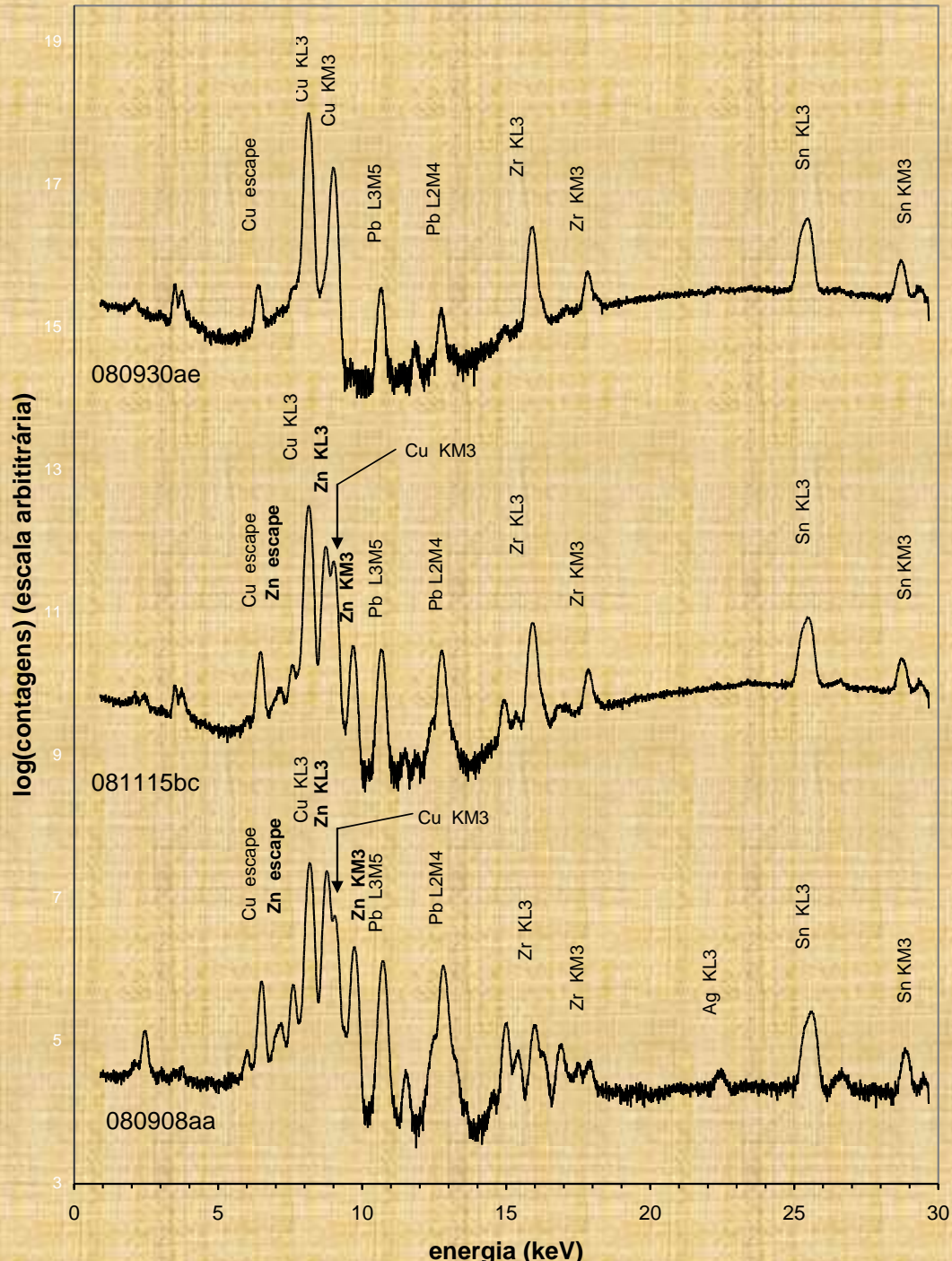
Coeficiente de expansão - O coeficiente de expansão representa o aumento de volume do produto de corrosão em relação ao metal consumido. Certos compostos com o coeficiente de expansão entre 1 e 2 podem ter um efeito protetor. Por outro lado, este coeficiente pode ser um acelerador da corrosão quando tem um valor acima de 2, devido à indução de trações mecânicas.

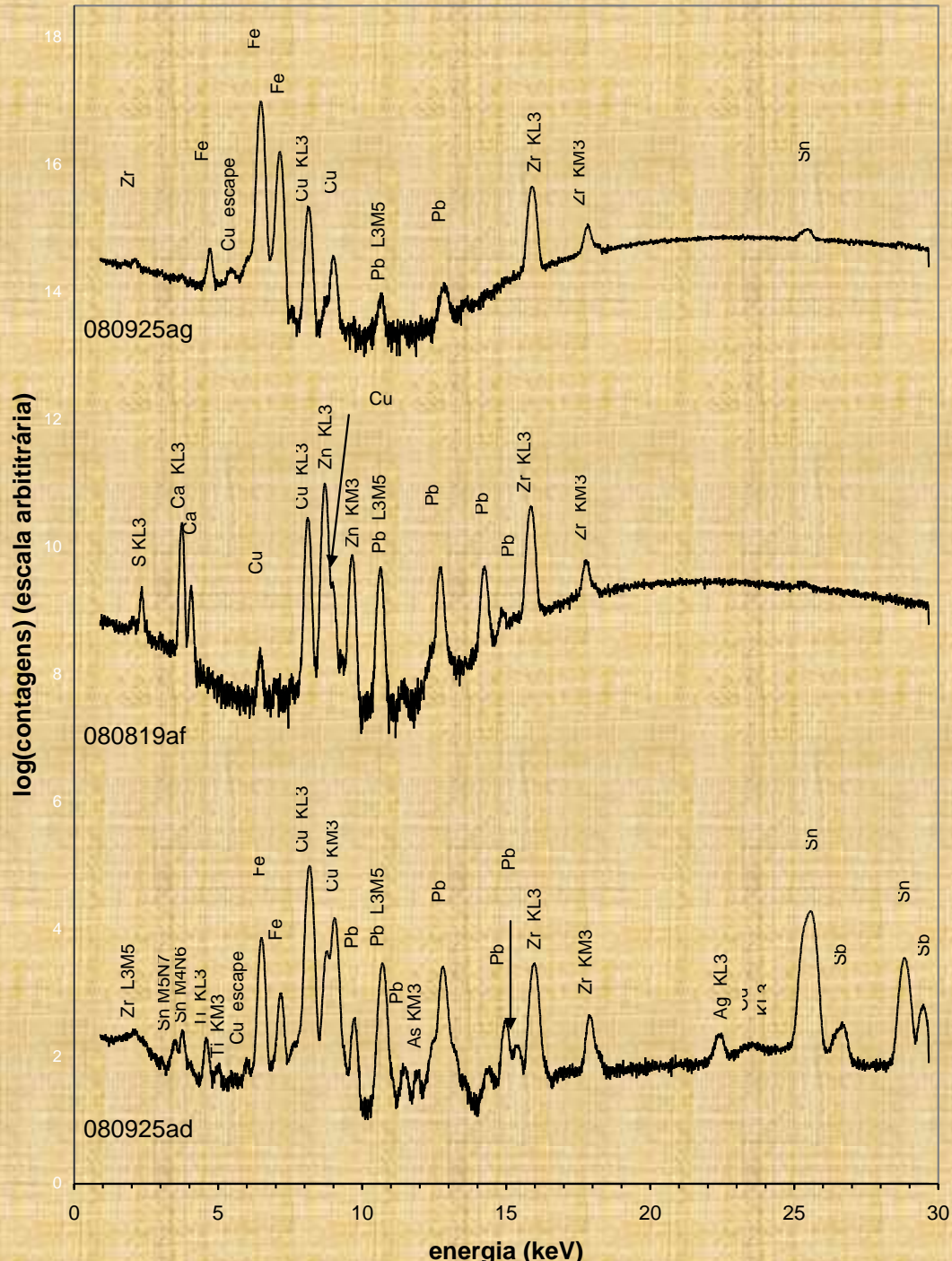
Solubilidade - A solubilidade é importante para se avaliar a resistência do composto a um dado meio.

**Tabela 2.4 - Produtos de corrosão – bronzes antigos [ROBBIOLA]**

Composto	Formula	Mineral	Meio			Cor	Sol.	Dur. mm	e @	Sistema cristalino
			at.	ma.	sol.					
<i>Oxido</i>										
Oxido de cuproso (I)	Cu <sub>2</sub> O	cuprita	+++	+++	+++	vermelho	h, m	3,5-4	1,66 ± 0,03	cúbico
Oxido de cuprico (II)	CuO	tenorita	r.	r.	r.	preto	h, m	3-4	1,8 ± 0,1	monoclinico
Oxido misto de cobre	Cu <sub>4</sub> O <sub>3</sub>	parameleconita	-	-	r.	preto	h, m		1,8 ± 0,1	monoclinico
Oxido de estânico (II)	SnO	rossaquita	-	-	r.	preto	h, m		1,28 ± 0,02	quadrático
Oxido de estanho hidratado (II)	SnO · 2H <sub>2</sub> O	hidromarquita	-	-	r.	preto a gris	h, m			-
Oxido de estânico (IV)	SnO <sub>2</sub>	caumbrita	+	+	+	gris a amarelo	h, m	6-7	1,33 ± 0,02	quadrático
Oxido de estanho hidratado (IV)	SnO <sub>2</sub> · nH <sub>2</sub> O	ácido estânico	-	+	+	gris	h, m			amorfo
<i>Sulfetos</i>										
Sulfeto de cobre (I)	Cu <sub>2</sub> S	Calcozita*	-	++	r.	gris	h, m	2,5-3	2 ± 1	ortorrômbico
Sulfeto de cobre	Cu <sub>2</sub> S <sub>2</sub>	digenita	-	+	r.	azul	h, m	2,5-3	2,05 ± 0,05	ortorrômbico
Sulfeto de cobre	Cu <sub>4</sub> S <sub>2</sub> r	dywida	-	+	r.	gris	h, m	2,5-3	2 ± 0,1	monoclinico
Sulfeto de cobre (II)	CuS	covelita**	-	++	r.	azul	h, m	1,5-2	2,9 ± 0,02	hexagonal
Sulfeto de cobre	SnS	herzenbergita	-	r.	-	preto	h, m		1,7 ± 0,02	cu, mon
<i>Sulfatos</i>										
Sulfato básico de Cu (II)	Cu <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (OH) <sub>2</sub>	azulenta	++	-	-	verde	h, m	3,5	4,27 ± 0,04	ortorrômbico
Sulfato básico de Cu (III)	Cu <sub>3</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (OH) <sub>4</sub>	bonazita	+++	-	r.	verde	h, m	3,5-4	4,15 ± 0,05	monoclinico
Sulfato básico hidratado de Cu (III)	Cu <sub>3</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (OH) <sub>4</sub> · H <sub>2</sub> O	posnjakita*	r.	-	-	azul	h, m	2-3	4,87 ± 0,05	monoclinico
Oxido sulfato de Sn (III)	Sn <sub>2</sub> O <sub>3</sub> SO <sub>4</sub>	-----	-	r.	-					-
<i>Cloratos</i>										
Clorato de cobre (I)	CuCl	antozquita	+	+	+	branco	h, m	2-2,5	3,37	cúbico
Clorato de estanho (II)	SnCl <sub>2</sub>	-----	-	r.	-	branco	h, m		2,85 ± 0,05	romboédrico
Clorato básico de cobre (II)	Cu <sub>2</sub> Cl(OH) <sub>2</sub>	atacamita	++	++	++	verde	h, m	3-3,5	4 ± 0,1	ortorrômbico
Clorato básico de cobre (III)	Cu <sub>3</sub> Cl(OH) <sub>4</sub>	paratacamita	++	++	++	verde	h, m	3-3,5	4 ± 0,1	hexagonal
Clorato básico de cobre (II)	Cu <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> (OH) <sub>2</sub> · 2H <sub>2</sub> O	botallacrita	+	-	r.	verde	h, m	3-3,5	4 ± 0,1	monoclinico
Clorato básico de cobre(II) (hid.)	Cu <sub>2</sub> (OH) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> · 2H <sub>2</sub> O	chazulita	r.	-	-	verde				-
Clorato básico de estanho	Sn <sub>2</sub> OCCl <sub>2</sub>	-	-	r.	-				4 ± 0,1	monoclinico

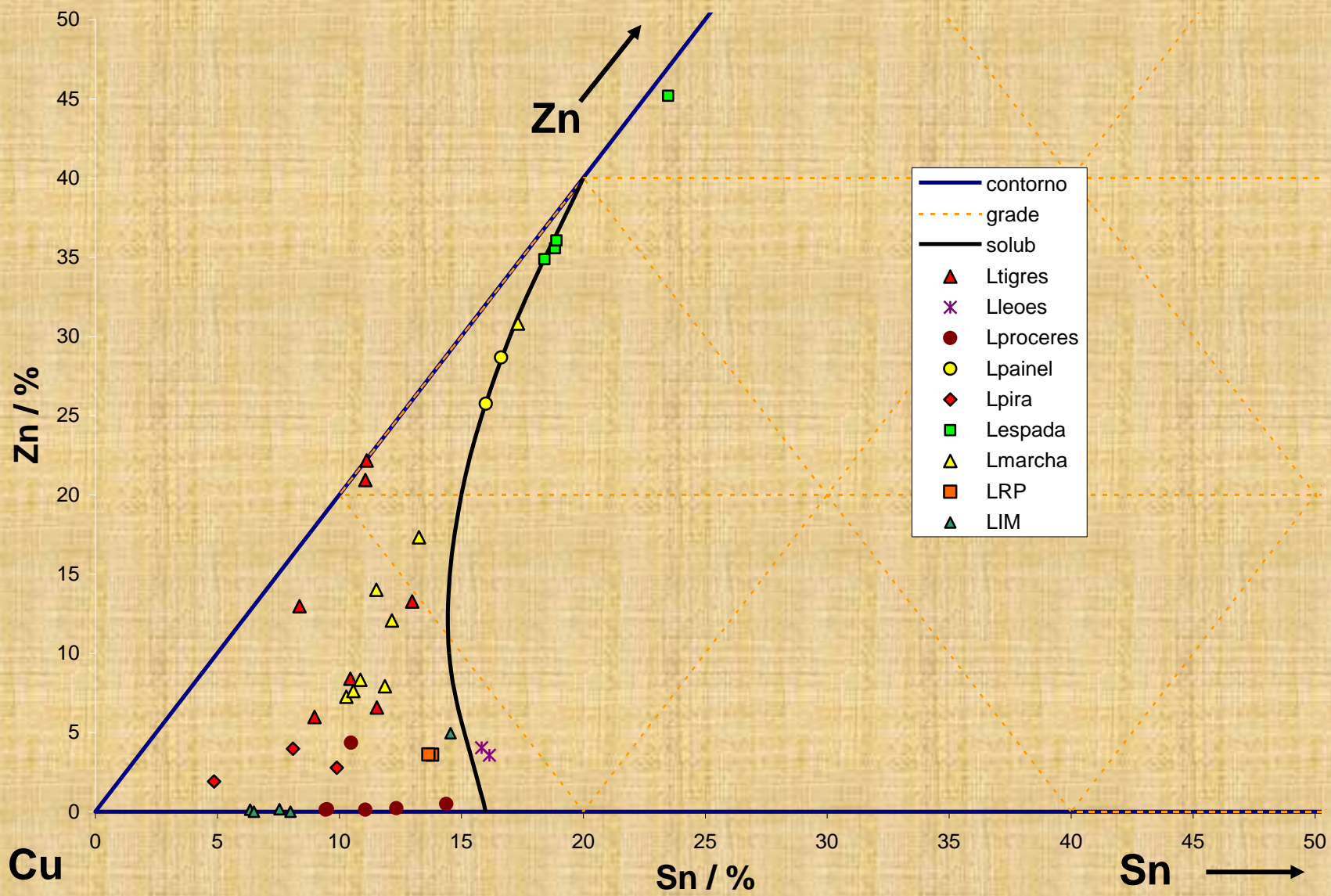


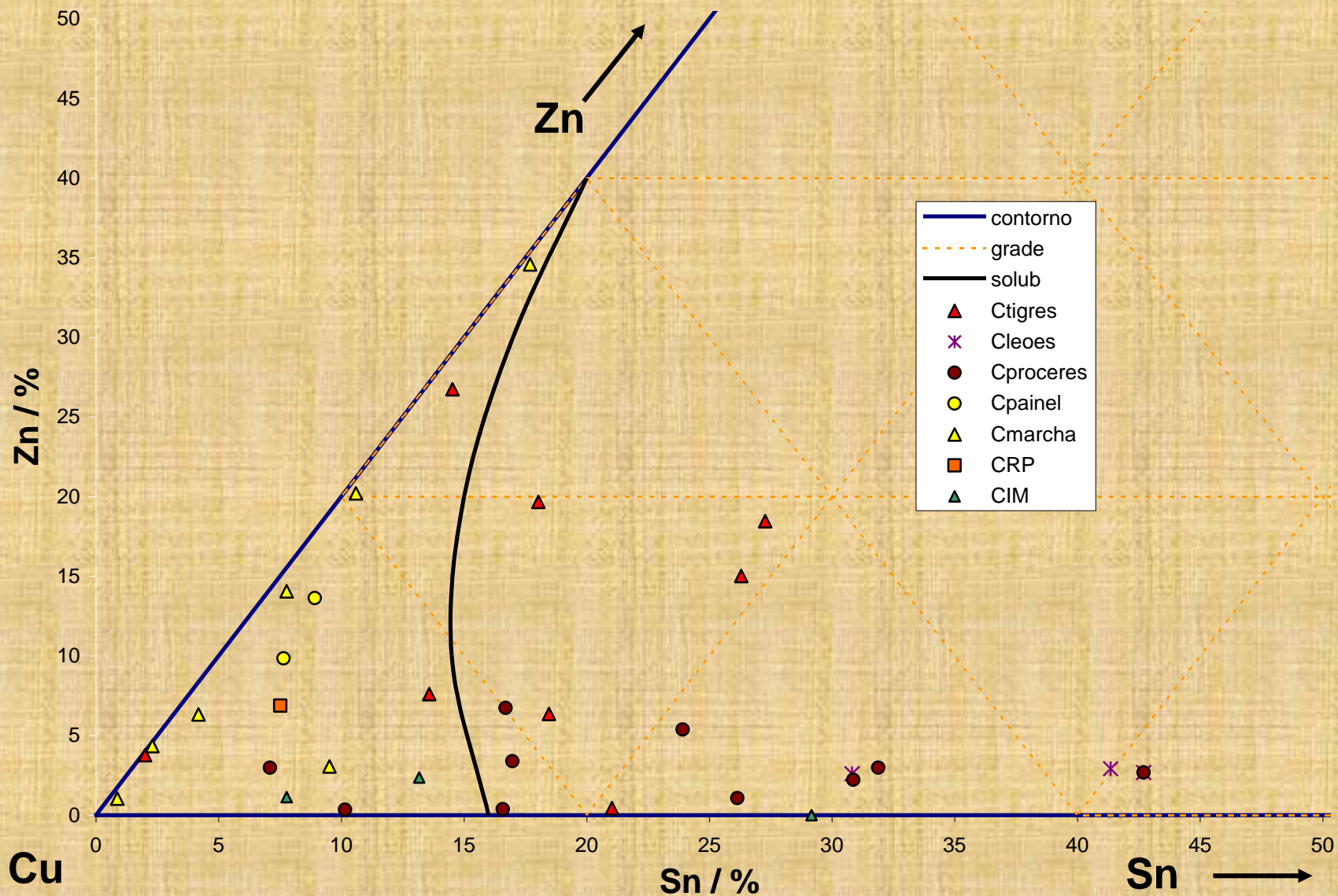




espectro	local	Cu	Sn	Zn	Pb	Mn	Fe	Ni	As	Ag	Sb
080819ab	E-1	61	1	34	2	0.03	0.4	0.9	0.0	0.3	0.1
080819ac	E-2	58	1	33	6	0.02	0.3	0.7	0.2	0.2	0.1
080908ab	E-3	62	1	34	2	0.04	0.5	1.4	0.0	0.3	0.1
080908aa	E-4	50	1	42	5	0.05	0.5	1.0	0.1	0.2	0.0
081115bd	IM-1	91	7	0	1	0.00	0.1	0.4	0.1	0.3	0.1
081115be	IM-2	90	8	0	1	0.00	0.0	0.3	0.1	0.4	0.2
081115aa	IM-3	78	11	5	4	0.00	0.4	0.0	0.2	0.0	1.5
080930ad	IM-4	93	6	0.1	0.3	0.00	0.0	0.1	0.2	0.1	0.1
080930ae	IM-5	93	6	0.0	0.3	0.00	0.0	0.0	0.2	0.3	0.0
081124ae	LSE-1	81	8	7.0	2.3	0.00	0.2	0.5	0.2	0.1	0.3
081104aa	LSO-1	77	13	4	4	0.02	0.4	0.0	0.1	0.0	1.3
081104ab	LSO-2	75	13	3	6	0.01	0.6	0.0	0.2	0.1	1.4
081115at	MT-1	84	6	7	1	0.00	0.3	0.4	0.1	0.2	0.1
081115au	MT-2	79	4	14	2	0.01	0.2	0.5	0.1	0.0	0.2
081115av	MT-3	83	7	8	2	0.01	0.4	0.4	0.1	0.0	0.0
081115ax	MT-4	82	8	8	1	0.01	0.2	0.3	0.1	0.0	0.1
081115az	MT-5	81	6	12	1	0.00	0.2	0.2	0.1	0.0	0.0
081115ba	MT-6	84	7	7	2	0.00	0.3	0.4	0.2	0.0	0.0
081115bb	MT-7	63	2	29	2	0.00	4.5	0.0	0.0	0.0	0.0
081115bc	MT-8	76	4	17	2	0.01	0.3	0.6	0.0	0.0	0.0
080930ab	P-1	70	3	25	1	0.03	0.4	0.1	0.1	0.0	0.1
080930ac	P-2	68	2	28	1	0.02	0.4	0.1	0.2	0.2	0.0
080925aa	PDF-1	86	12	0.2	0	0.00	0.1	0.3	0.2	0.6	0.2
080925ae	PDF-2	89	9	0.2	0	0.00	0.1	0.4	0.2	0.5	0.2
080930aa	PDF-3	82	8	4	6	0.01	0.1	0.1	0.2	0.1	0.6
081124ab	PGL-1	85	12	0	1	0.00	0.2	0.1	0.4	0.7	0.2



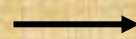




**Cu**

**Sn / %**

**Sn**



**Zn**



	local: espectro: cor:	TNE-1 1536 verde	TNO-7 1708 verde	TNO-5 1534 verde	IM-7 1707 verde	PDF-6 1698 verde	PJB-6 2008 verde	IM-9 2063 verde	MT-12 2068 verde	PDF-7 1697 marrom	RP-3 2009 marrom	TNO-4 1532 marrom	TNO-6 1535 marrom
$\text{CuSO}_4$												XX	
$\text{Cu}_2\text{SO}_4$													X
$\text{Cu}_3\text{SO}_4(\text{OH})_4$								XXX	X				
$\text{Cu}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$			X									XX	
$\text{Cu}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6$					XXX		X		XXX				
$\text{Cu}_2\text{O}$		X	X		XX	XX	XX	X				XX	XXX
$\text{CuO}$		XXX									X		X
$\text{CuCl}$								X					XX
$\text{SnO}_2$					XX	XXX	XXX			XX			
$\text{SnSO}_4$			X										
$\text{Sn}_3\text{S}_4$		XX				XX				XXX		X	
$\text{FeO}(\text{OH})$						X	X					X	XX
$\text{Fe}_2\text{O}_3$					XXX	XX							
$\text{Fe}_3\text{O}_4$								X		X			
$\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$											X		
$\text{ZnO}$		XXX	X						XXX			XXX	
$\text{Zn}(\text{OH})_2$		XX									X		
$\text{ZnS}$						X							
$\text{PbSO}_4$								XX					
$\text{SiO}_2$										X	XX		
$\text{Cu}$			XXX										
$\text{Cu}_3\text{Zn}_2$				X									
$\text{Fe}$										XX	XXX		



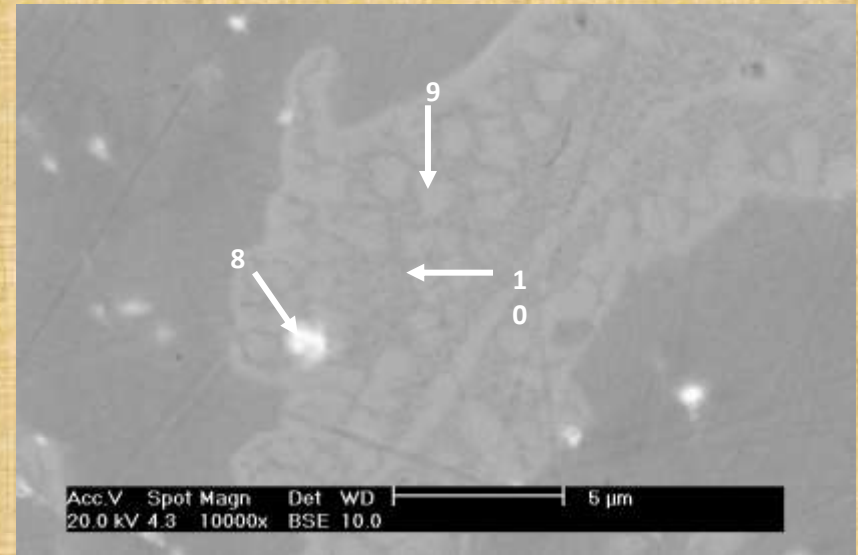
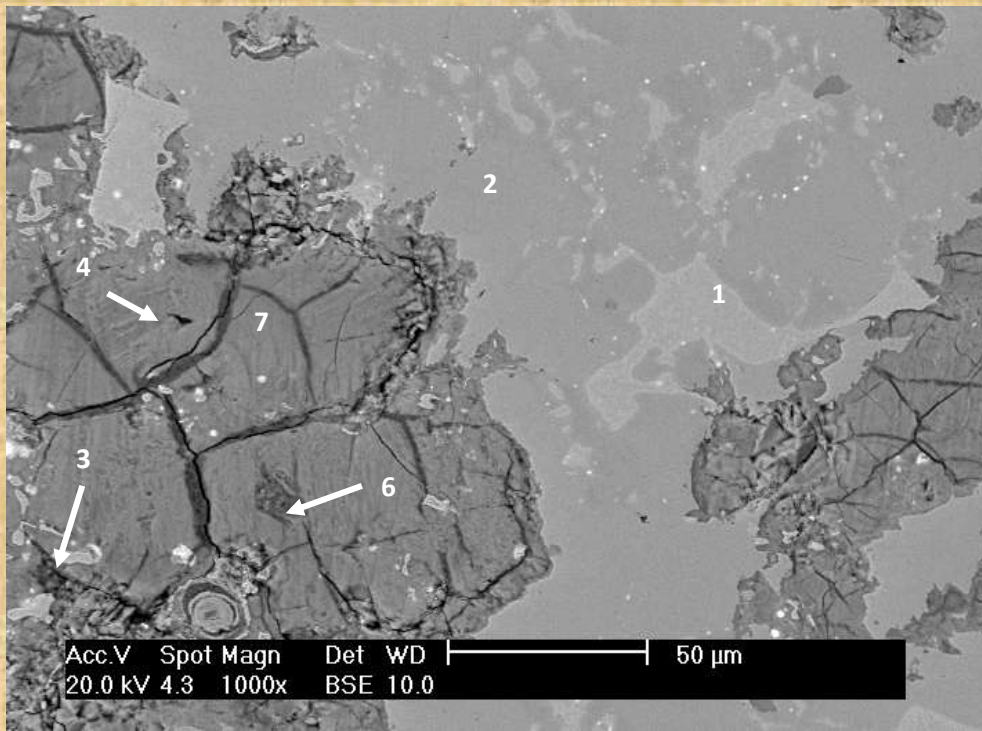
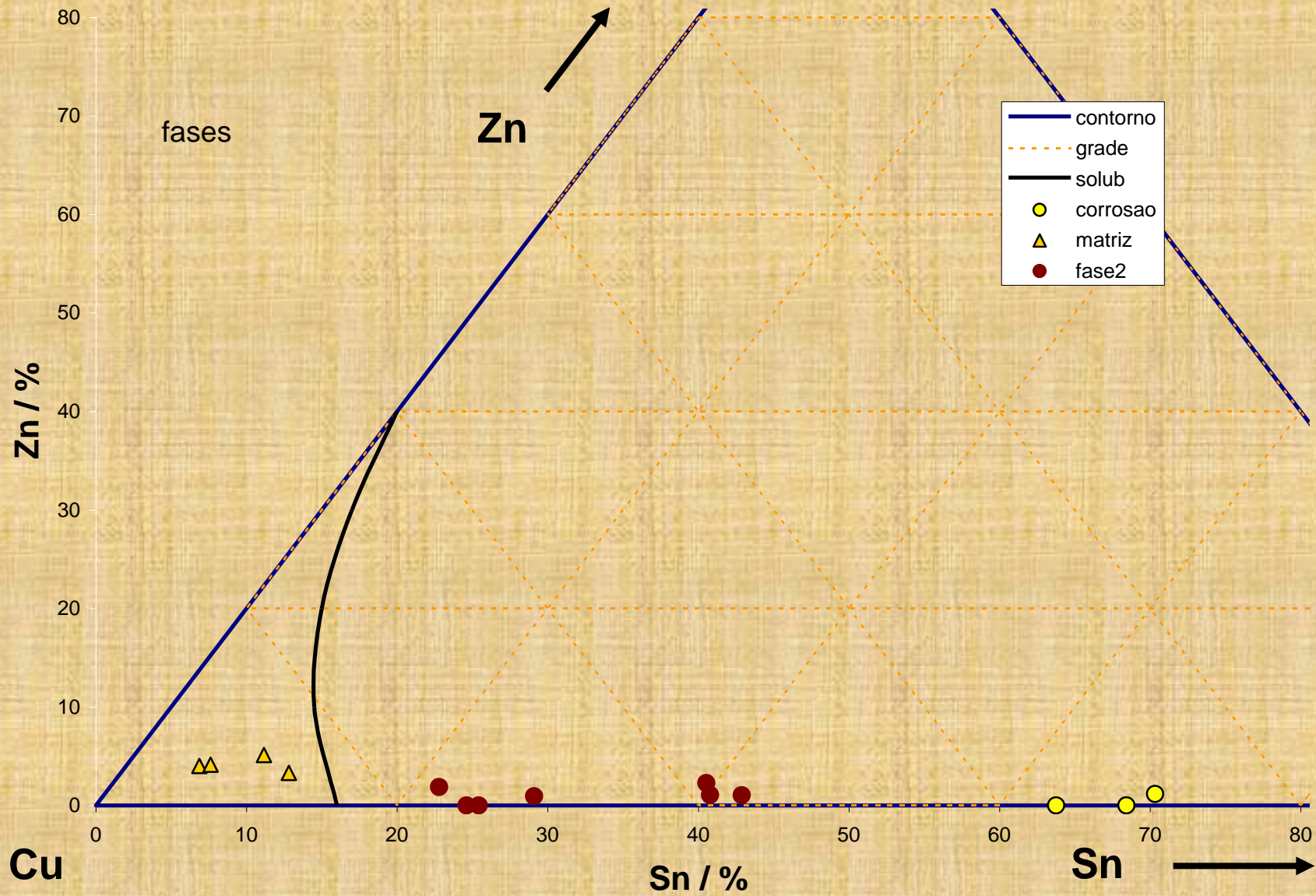


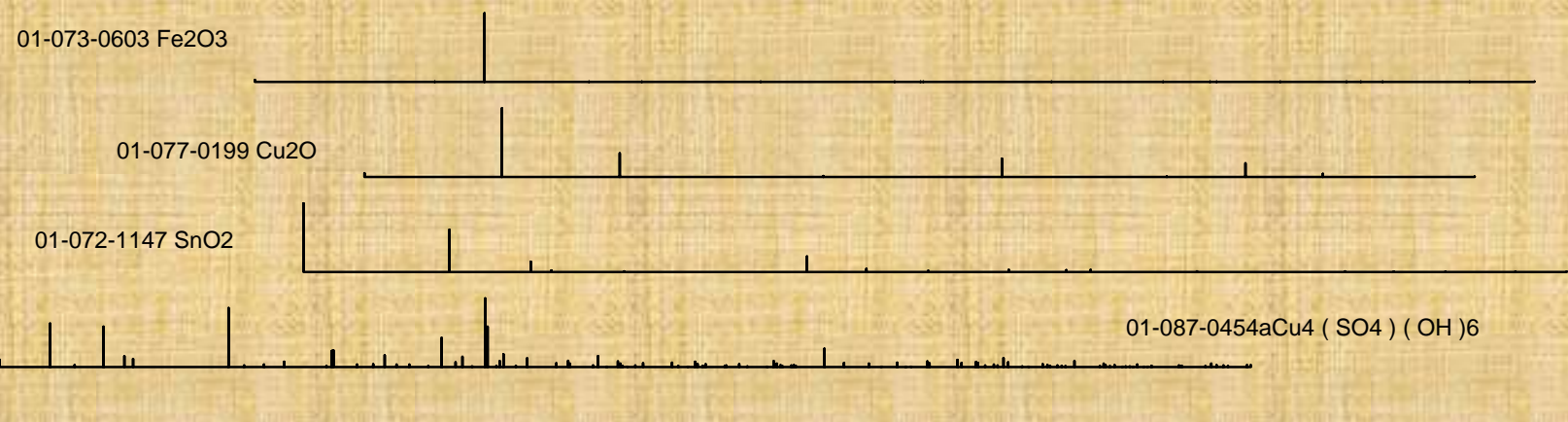
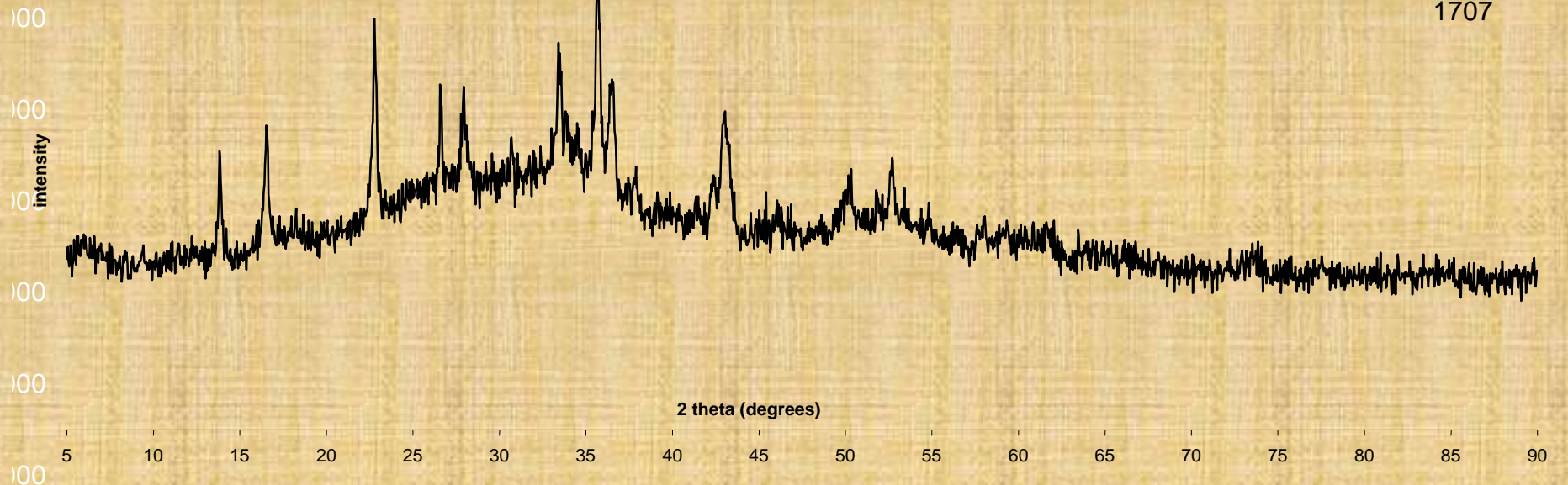
foto	posição	Si	S	Cl	Ca	Fe	Cu	Zn	Ag	Sn	Pb
Fig. 5.39	geral	0.5	0.4				84.0			15.1	
Fig. 5.39	1	0.6					74.7		0.4	24.4	
Fig. 5.39	2	0.6					85.9		0.0	13.5	
Fig. 5.39	3	0.1	18.6				80.0		0.5	0.8	
Fig. 5.39	4	0.8	2.6				35.0			61.6	
Fig. 5.39	6	0.7	2.6	15.3			73.9			7.6	
Fig. 5.39	7				0.2		90.2			8.9	0.7
Fig. 5.40	8				0.8		45.4			17.4	36.4
Fig. 5.40	9				0.8		73.6			25.1	0.4
Fig. 5.40	10				0.5		82.2			17.0	0.4







1707



Quadro-padrão com pigmentos e resinas – Márcia Rizzo e Carlos Apploni

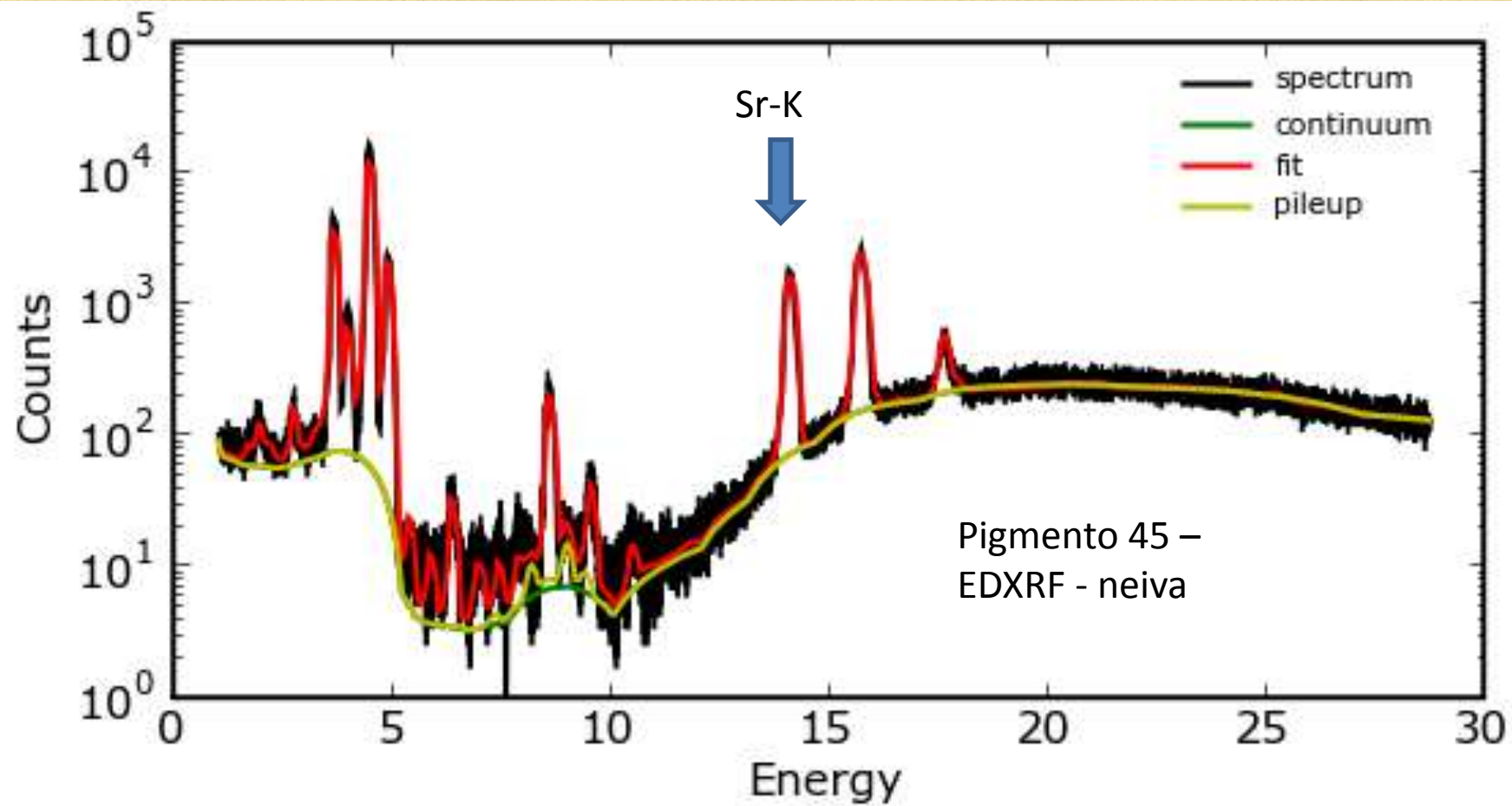


45	Titanium White
48	Zinc Yellow
49	Cadmium Yellow medium
50	Indian Yellow
51	Naples Yellow light
52	Cobalt-Turquoise Blue
53	Cerulean Blue
54	Phthalocyanine Greenish Blue
55	Artificial Ultramarine Blue
56	Ultramarine Violet
57	Violet Lac
58	Magenta Lac
59	Manganese Violet
60	Cadmium Red medium
61	English Red
62	Iron Red
63	Vermilion
64	Red Cinabrian
65	Cinabrese
68	Ultramarine green
74	Raw Umber
76	Cassel Earth
77	Black Roman Earth
78	Ivory Black

pigment	peaks	LEC - PXRF		LFNA - PXRF		LAMFI - PXE	
		ratio	deviation	ratio	deviation	ratio	deviation
45	Ti-K / Ca-K	3,61	0,38%	9,28	0,83%	398,6	5,9%
48	Zn-K / Cr-K	4,19	0,14%	4,38	0,25%	0,31	0,34%
49	Cd-L / Zn-K	7,39	0,87%	0,87	1,80%	224,2	4,7%
50	Ni-K / Ca-K	6,32	0,38%	8,80	0,20%	4,54	1,7%
51	Pb-L / Sb-L	84,04	0,65%	253,1	1,9%	0,58	0,44%
	Pb-L / Ti-K	58,82	0,57%	21,33	0,60%	0,13	0,36%
52	Zn-K / Co-K	2,16	0,29%	1,96	0,47%	0,52	1,1%
	Zn-K / Ti-K	1,29	0,27%	1,37	0,41%	0,04	0,93%
53	Sn-K / Co-K	0,81	0,40%	0,10	0,98%	4,40	0,45%
54	Cu-K / Ca-K	0,79	0,52%	1,10	0,78%	0,07	1,3%
	Cu-K / Cl-K	4,68	0,87%	7,09	1,6%	0,03	1,3%
55	Fe-K / Ca-K	0,24	1,1%	0,19	1,8%	0,15	2,2%
	Fe-K / K-K	13,44	8,2%	8,55	10,0%	0,46	2,7%
56	Fe-K / Ca-K	1,19	1,7%	0,29	2,2%	0,29	3,2%
	Fe-K / K-K	6,23	4,9%	4,76	7,4%	0,17	3,0%
57	Ca-K / Fe-K	107,6	2,7%	56,65	4,7%	866,4	8,2%
	Fe-K / Cl-K	0,21	3,02%	0,44	4,72%	0,00	8,18%
58	Cu-K / Ni-K	84,21	2,2%	84,54	4,7%	55,05	7,9%
	Cu-K / Fe-K	5,53	0,50%	5,47	0,77%	1,52	1,2%
	Cu-K / Ca-K	1,90	0,35%	2,00	0,50%	0,13	0,78%
59	Mn-K / Ca-K	5,91	0,42%	4,86	0,64%	15,02	1,1%
	Mn-K / P-K	104,53	2,3%	267,59	6,8%	5,55	0,61%



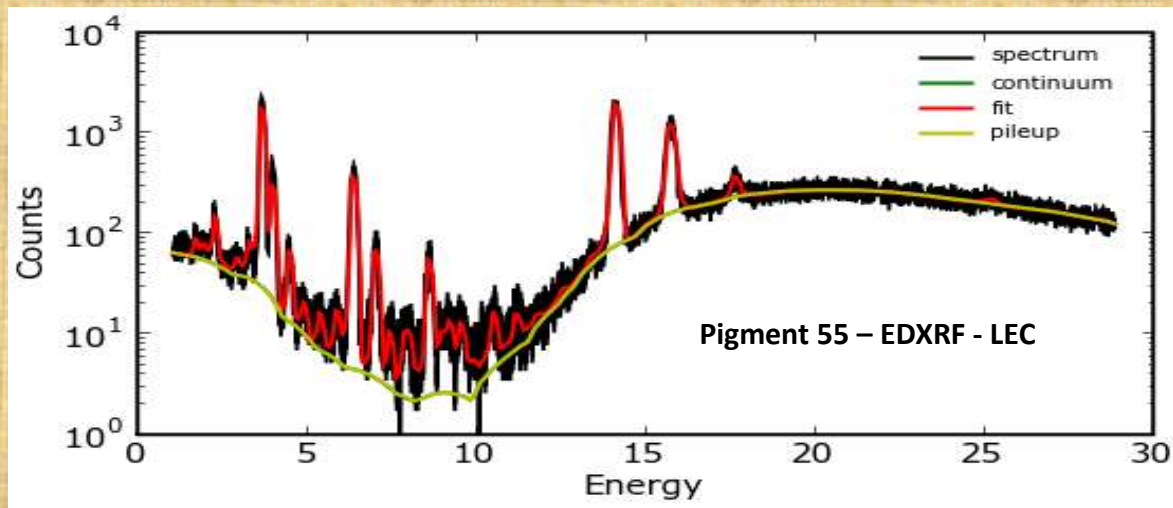
60	Cd-L / Se-K	0,12	0,42%	0,02	1,2%	17,51	1,2%
	Cd-L / S-K	69,28	8,9%	14,14	12,9%	5,85	0,87%
61	Fe-K / Ca-K	3,19	0,33%	5,16	0,47%	0,57	0,36%
62	Fe-K / Ca-K	23,50	0,42%	19,12	0,58%	5,28	0,43%
63	Hg-L / S-K	71,16	0,78%	746,19	5,0%	1,05	1,9%
64	Cd-L / Hg-L	0,02	0,36%	0,02	6,4%	7,55	1,3%
	Cd-L / Ba-L	0,31	0,44%	0,26	6,4%	0,79	0,86%
	Cd-L / S-K	1,18	1,6%	1,07	7,4%	1,29	1,2%
65	Zn-K / Fe-K	13,03	0,36%	14,09	0,58%	0,44	0,67%
68	Ni-K / Co-K	2,61	0,55%	2,34	0,95%	1,47	1,9%
	Ni-K / Cr-K	0,36	0,38%	0,34	0,57%	0,06	1,2%
74	Fe-K / Mn-K	7,07	0,30%	7,22	0,50%	4,41	0,44%
76	Fe-K / Ca-K	0,53	0,41%	0,92	0,50%	0,09	0,38%
77	Fe-K / Ca-K	1,96	0,38%	2,16	0,52%	0,26	0,56%
78	Ca-K / Fe-K	31,66	1,3%	26,52	2,1%	294,89	2,4%



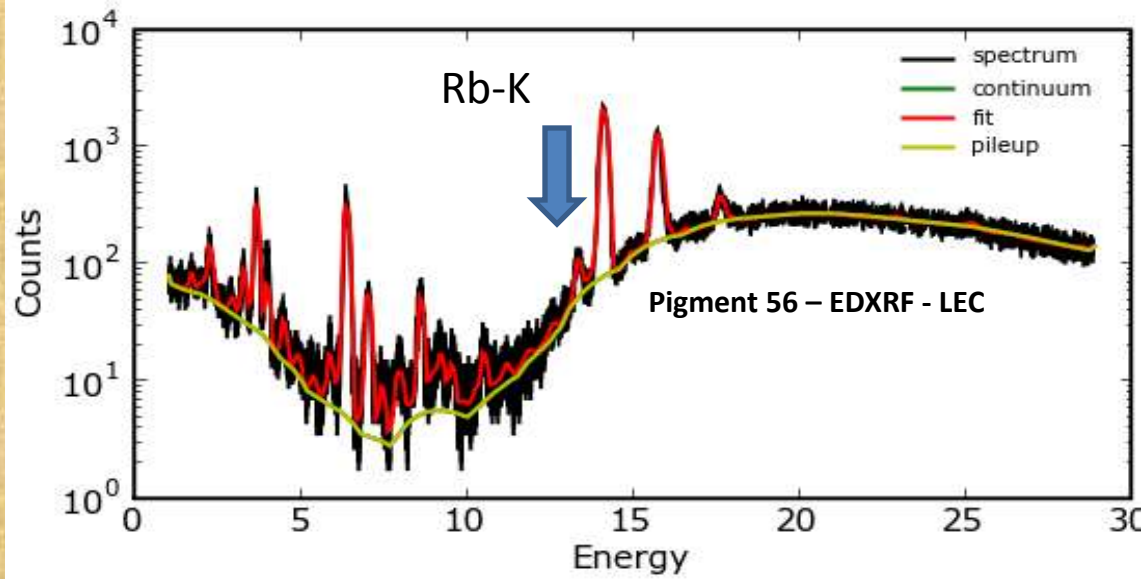
# • CAMADAS SUBJACENTES

- **O PIXE é menos afetado pelas camadas subjacentes**
- Camada de cola de ossos e carbonato de cálcio: alto **Ca, Sr e Zn**
- EDXRF apresentou estes elementos sempre. PIXE não.
- No pigmento 48, PIXE mostrou Sr (mas não Zn e Ca). Assim, Sr é da camada externa.
- Em EDXRF, Zn é muito mais fraco quando a camada externa contém Pb (p. ex. pigmentos 46 and 47).. Com Sr, isto não é observado (por exemplo, pigmento 47)





ultramarine blue



ultramarine blue