

**ANÁLISE NÃO-DESTRUTIVA DE CAMADAS PICTÓRICAS ARTÍSTICAS POR ESPECTRÔMETROS  
PORTÁTEIS DE FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X**

Augusto Camara Neiva

LABENS – Laboratório de Caracterização de Bens Culturais

Escola Politécnica da USP – Departamento de Engenharia Química – 2011

A conservação do patrimônio cultural brasileiro caracteriza-se pela atuação de profissionais provenientes dos campos das artes e das ciências humanas, contando, usualmente, com uma contribuição muito pequena de profissionais oriundos das ciências físicas. Nos últimos anos, contudo, diversos esforços têm sido feitos para aumentar esta colaboração<sup>1</sup>. No âmbito deste esforço, a utilização de técnicas analíticas não-destrutivas que possam ser utilizadas *in situ*, sem retirada de amostras, ganha grande importância. A espectroscopia de fluorescência de raios X com equipamentos portáteis, PXRf (*Portable X-Ray Fluorescence*)<sup>2</sup>, apresenta estas características, e permite a análise de ligas, pigmentos, rochas, cerâmicas e de inúmeros outros materiais que compõem o acervo cultural da humanidade, tornando-se assim uma ferramenta importante para identificação de constituintes, para determinação de origem, processamento e uso, compreensão de processos de deterioração, definição de métodos de preservação e restauração, autenticação, etc. A técnica vem recebendo crescente atenção. Em 2008, por exemplo, a Open University publicou o livro “*Portable X-ray Fluorescence Spectrometry. Capabilities for In Situ Analysis*” [1], dedicado ao assunto.

A caracterização de camadas pictóricas artísticas é importante no estudo e preservação não apenas de pinturas sobre tela e pinturas murais, mas também de peças cerâmicas, esculturas e outros objetos do Patrimônio Cultural, uma vez que os pigmentos utilizados em artes plásticas e em componentes arquitetônicos freqüentemente são característicos dos autores, períodos, regiões, matérias-primas e outras variáveis de interesse para a construção do conhecimento histórico, artístico e técnico sobre os objetos sob estudo. A importância da caracterização dos pigmentos para subsidiar estudos em História da Arte é mencionada por inúmeros autores [2-9].

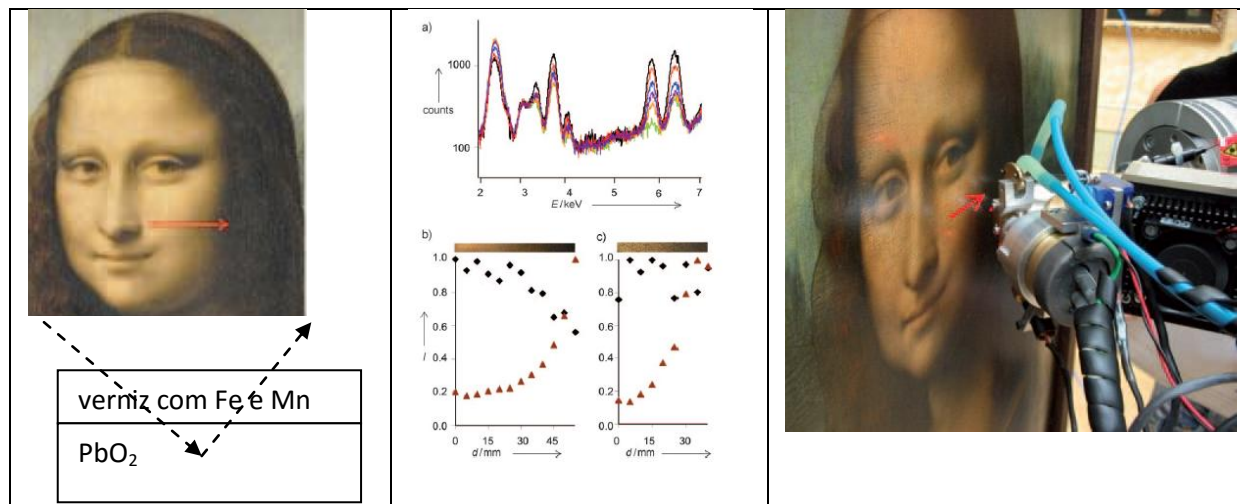
O uso de PXRf na análise de camadas pictóricas ganhou destaque público recentemente com a divulgação na imprensa (por exemplo, Carta Capital [10]) de resultados sobre a técnica

---

<sup>1</sup>No Brasil, há ao menos dois motivos importantes para que se dê atenção ao campo do patrimônio cultural. Um deles é a degradação de inúmeros objetos do patrimônio material, afetando-os do ponto de vista estético, documental e estrutural, tornando-se urgente estabelecer ou aperfeiçoar procedimentos para evitar, interromper ou reverter tais processos. Por outro lado, uma parte substancial das coleções de nossos museus nunca foi submetida a caracterizações químicas, o que limita grandemente sua utilização em estudos históricos, artísticos, etnológicos e antropológicos.

<sup>2</sup> Mesmo para equipamentos portáteis, freqüentemente não se utiliza a sigla PXRf, mas sim EDXRF (*Energy Dispersive X-Ray Fluorescence*), que se remete à técnica de detecção por energia dispersiva. Existem, contudo, inúmeros equipamentos de EDXRF que não são portáteis.

de *sfumato* utilizada por Leonardo da Vinci na Mona Lisa, em trabalho realizado por Viguerie et al. [11] em 2010. Estes autores concluíram que Leonardo utilizou de vinte a trinta camadas para obter as sombras mais intensas no rosto de Mona. A metodologia por eles utilizada baseia-se no ajuste dos espectros pelo programa PyMCA [12], que faz o modelamento de uma matriz de multicamadas (como estudado, por exemplo, por Bonizzoni et al [13] em 2007, por Nygård et al. [14] em 2004 e por Viguerie et al. [15] em 2009). No caso da Mona Lisa, o principal efeito que permitiu a caracterização das camadas do *sfumato* foi a absorção diferenciada de picos característicos Pb-L e Pb-M provenientes da camada pictórica inferior, absorção esta efetuada principalmente por Fe e Mn presentes nas camadas externas características do *sfumato* (Figura 1). A mudança no valor deste tipo de relações para determinação da espessura de camadas externas já vem sendo estudada ao longo deste decênio, por exemplo por Kolbe et al. [16] para nanocamadas de cobre e níquel, por Neelmeijer et al. [17] para camadas pictóricas em pinturas, e por Cesareo [18] para a determinação da espessura de camadas de ouro em pinturas<sup>3</sup>.

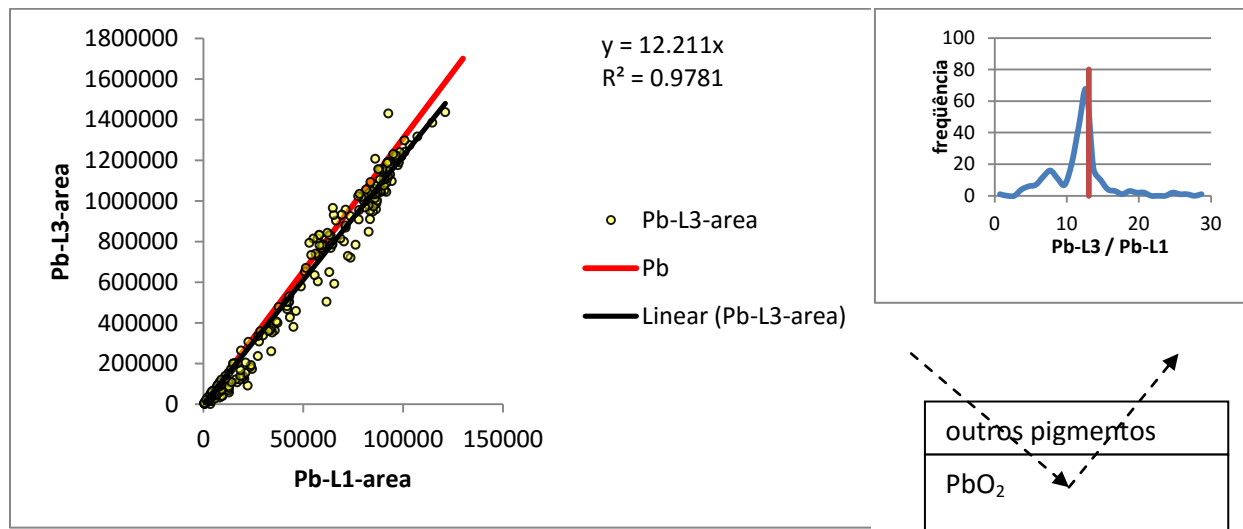


**Figura 1** – Determinação do número de camadas do *sfumato* na Mona Lisa [11]. À esquerda, posição das análises na tela. No centro, espectros obtidos e evolução do sinal Fe-K e da relação Pb-M/Pb-L. À direita, o equipamento de EDXRF. O esboço no canto esquerdo inferior é de nossa autoria.

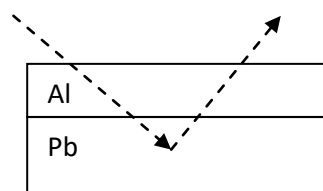
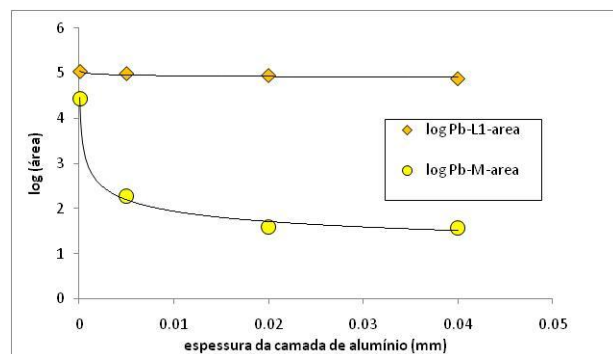
Temos observado modificação semelhante na relação Pb-M/Pb-L nos espectros obtidos em pinturas de Oscar Pereira da Silva, na Pinacoteca de São Paulo (Figura 2), o que sugere que o chumbo identificado nestes espectros pertence principalmente a uma camada subjacente de

<sup>3</sup> A equipe do Prof. Appoloni, da UEL, também aplicou este efeito para a determinação da espessura de camadas de ouro em policromias [19], em 2007.

branco de chumbo, e apenas secundariamente a uma mistura de branco de chumbo com pigmentos coloridos na camada externa. Uma simulação deste efeito com folha de alumínio sobre chumbo é mostrada na Figura 3.



**Figura 2** – Área dos picos Pb-L3 em função da área dos picos Pb-L1 para 228 espectros obtidos pelo proponente em diferentes telas na Pinacoteca. Linha vermelha: Pb na superfície. Linha preta: correlação linear para os pontos experimentais. No detalhe, distribuição da relação de áreas Pb-L3/Pb-L1, comparada com a relação para Pb na superfície.



**Figura 3** – Área dos picos Pb-M e Pb-L em função da espessura de folhas de alumínio colocadas sobre chumbo.

Em nosso caso, a diferenciação de camadas terá como objetivo inicial simplesmente identificar e estimar a concentração relativa<sup>4</sup> dos elementos presentes na camada pictórica externa — diferenciando-os daqueles das camadas subjacentes —, e assim identificar os pigmentos presentes. É importante destacar que, apesar de a técnica de EDXRF, especialmente se realizada ao ar, não detectar elementos com número atômico inferior ao do alumínio, ela

<sup>4</sup> Para se estimar a concentração relativa dos elementos, é importante se utilizar um modelamento físico que inclua a absorção da radiação pelas camadas pictóricas – cujas composições, portanto, precisam ser previstas no modelo – e a ocorrência de fluorescência secundária.

usualmente permite a identificação de pigmentos (mesmo sem a utilização de técnicas complementares), como defendido, por exemplo, por Janssens e Grieken [20], que os identificam com base na presença de um ou dois elementos característicos. No mesmo ano, Kontos & Kalaitzaki [21] discutiram a identificação de diversos pigmentos com base na presença de elementos característicos. Anteriormente, em 2000, Aloupi et al. [22] já mencionavam esta técnica para a identificação, por exemplo, de pigmentos azuis em pinturas murais da Idade do Bronze em Knossos, Thera, Pylos, Tyryns e Micenas<sup>5</sup>. No mesmo ano, Caneva & Ferretti [23] também mencionaram elementos-chave para identificação de 17 pigmentos.

Evidentemente, pigmentos formados apenas por elementos leves, como os pigmentos orgânicos, ou mesmo o *lapis lazulli*<sup>6</sup>, não podem ser identificados por XRF, como destacam Moili e Seccaroni [24]. Mas estes autores enfatizam a grande quantidade de pigmentos que podem ser por ela identificados, ou, ao menos, descartados<sup>7</sup>. Ainda assim, a determinação de elementos leves, como Al, Si, S, etc, é sempre um desafio importante. Para maior eficiência de excitação destes elementos, é interessante utilizar um tubo de raios X cujo alvo forneça picos característicos de baixa energia, como cromo ou sódio (vide por exemplo Cesareo [18]). Tsuji e Nakano [25], em 2007, relatam o uso tubo de Cr em um sistema confocal para análise de elementos leves. Uma outra alternativa, estudada também em 2007 por Diana et al. [26], utilizando tubos mais convencionais (no caso, de tungstênio), corresponde à utilização apenas de radiação de *bremsstrahlung*, aplicando-se um feixe de energia máxima muito baixa (<4keV), de forma a se evitar a excitação dos elementos mais pesados. Esta configuração foi utilizada para a determinação de enxofre em mármore expostos à poluição. Uma terceira alternativa é o uso de fluorescência secundária<sup>8</sup>. A simples identificação de pigmentos por EDXRF, independentemente da preocupação com a estrutura de camadas das pinturas, vem sendo

---

<sup>5</sup> Apenas dois pigmentos azuis eram então utilizados: glaucofana natural,  $\text{Na}_2(\text{Mg,Fe})_3\text{Al}_2\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2$ , do grupo amfibólico, ou o azul sintético egípcio,  $\text{CaCuSi}_4\text{O}_{10}$ . A presença de ferro ou de cobre diferenciaria os dois [22].

<sup>6</sup> O componente principal do lapis-lazulli é a lazurita, um mineral de fórmula química  $(\text{Na,Ca})_8(\text{AlSiO}_4)_6(\text{S,SO}_4,\text{Cl})_{1-2}$ .

<sup>7</sup> No caso de cores azuis, estes autores exemplificam: a ausência de cobre excluiria a azurita, a ausência de cobalto excluiria o azul de cobalto, o azul cerúleo, os esmaltes, etc, e a ausência de ferro excluiria o azul da Prússia ou a vivianita [24].

<sup>8</sup> Para a análise de Ti em peças de aço, nossa equipe utilizou com sucesso a fluorescência secundária de cromo em 2007 [27]. Entretanto, o fluxo obtido é muito baixo e pouco localizado, o que inviabiliza a solução para nossas presentes aplicações.

objeto de estudos há um tempo mais longo, datando do início deste decênio alguns textos que a discutem extensivamente. Em 2000, Mantler e Schreiner fizeram uma excelente discussão sobre o assunto [28]. Em 2002, Seccaroni e Moiola [3] apresentaram um livro sobre o uso de EDXRF para a análise de superfícies policromadas.

No Brasil, a técnica de EDXRF foi utilizada para análise de pigmentos principalmente na UEL [19, 29, 30], na UFRJ [31, 32] e por nossa equipe, que estudou pigmentos em pinturas murais [33], em telas-padrão [30], em cerâmicas [34], etc. Nossa equipe está presentemente analisando pigmentos de pinturas de Oscar Pereira da Silva<sup>9</sup>, na Pinacoteca de São Paulo, em trabalho conjunto com a equipe do IFUSP. A técnica vem sendo também utilizada no Brasil para outros bens do Patrimônio Cultural, como em trabalhos da equipe da UFRJ [32, 36, 37], da UEL [38], do CENA [39], do IFUSP [40] e da nossa equipe [27, 40-48].

Freqüentemente há necessidade de complementar as informações elementares da espectroscopia de fluorescência de raios X com informações de espectroscopia molecular, como a espectroscopia Raman<sup>10</sup> ou FTIR, ou com informações colorimétricas [50], ou ainda com informações elementares provindas de outras técnicas, como PIXE ou RBS. No Brasil, podemos citar trabalhos utilizando a espectroscopia Raman pela Dra. Dalva Farias [51] e pela equipe UFJF/IQUSP [52], e a técnica de PIXE, no Instituto de Física da USP, em especial com o Dr. Paulo Pascholati e a Dra. Marcia Rizzutto [53-58].

### **Alguns desafios à caracterização de pigmentos por EDXRF**

Embora já no século XIX tenham se realizado alguns estudos importantes sobre os pigmentos utilizados em arte (um exemplo marcante é o livro *The chemistry of paints and painting*, de Arthur H. Church [6], cuja primeira edição data de 1890), a questão da identificação dos mesmos por técnicas não destrutivas ainda traz desafios. A técnica de EDXRF, por exemplo, vantajosa pela sua praticidade e custo relativamente baixo, tem duas limitações: por um lado, ela identifica elementos, e não compostos; por outro lado, como já mencionado,

---

<sup>9</sup> Sobre este importante pintor, há um excelente livro de Ruth Sprung Tarasantchi [35].

<sup>10</sup> Uma coleção de espectros Raman de pigmentos é apresentada por Burgio & Clarck [49].

elementos leves (tipicamente abaixo de  $Z=13$ ) não são detectados, e elementos como Al, Si e S são detectados com baixa eficiência, o que coloca um primeiro desafio a sua utilização.

Um segundo desafio decorre da penetração relativamente elevada dos raios X, que faz com que os elementos presentes nas camadas subjacentes à camada pictórica mais externa também gerem picos nos espectros, dando origem a possíveis ambigüidades em sua interpretação.

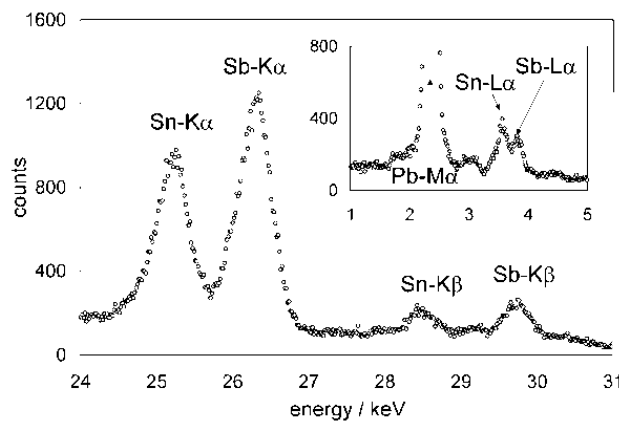
Assim, torna-se imperioso desenvolver métodos que permitam identificar os pigmentos presentes em multicamadas apenas a partir das intensidades dos picos dos elementos detectados, bem como aprimorar a detecção dos elementos na região do alumínio, silício, enxofre, etc. Estes dois desafios podem ser enfrentados basicamente da seguinte maneira:

- A detecção de elementos leves pode ser aprimorada pela utilização de um tubo cujo perfil incidente seja intenso em energias baixas, como é o caso, por exemplo, de tubos com anodo de cromo (que são muito interessantes para a análise de elementos leves em ligas de ferro, pois a excitação do ferro será minimizada), bem como pela utilização de um fluxo de hélio na região de análise. Por outro lado, as análises voltadas a um espectro mais completo devem ser realizadas com tubos cujo feixe incidente seja intenso em uma região mais ampla do espectro, como é o caso dos tubos com anodo de tungstênio, uma vez que é interessante trabalhar, sempre que possível, com linhas K em lugar de linhas L ou M, pois elas são mais intensas e diferenciadas (Figura 4)<sup>11</sup>.
- A distribuição de elementos em diferentes camadas pode ser determinada com o uso da rotina de multicamadas do software PyMCA [12] e por meio de modificação de variáveis geométricas do espectrômetro, atenuação do feixe incidente por meio de filtros, etc.
- A identificação de pigmentos por meio de apenas alguns de seus elementos constituintes pode ser realizada pela verificação das intensidades relativas destes picos (corrigidas em função da absorção e da fluorescência secundária provocada por elementos pertencentes a

---

<sup>11</sup> Com um tubo de tungstênio, é possível obter linhas K de elementos razoavelmente pesados frequentemente presentes em objetos do Patrimônio Cultural, como bário, por exemplo.

outros pigmentos); em nosso laboratório, utilizamos rotinas desenvolvidas no software Ara-Lihuen.<sup>12</sup>



**Figura 4** – Comparação entre picos K e picos L de Sn e Sb em liga Pb-Sn-Sb. Resultados do proponente [42]

Um terceiro desafio reside no equilíbrio entre portabilidade e sensibilidade. Um peso razoavelmente baixo – menor que o do equipamento atual – é necessário para que se possam utilizar suportes leves e portáteis de alta rigidez. Estes suportes são necessários para que se possam fazer medidas com o equipamento mantido imóvel por alguns minutos, situado na posição exata desejada. Além disso, o equipamento deve poder ser movimentado com precisão e delicadeza a poucos milímetros das obras sob estudo, sem oferecer risco às mesmas. Em contrapartida, a diminuição do peso do tubo de raios X se faz às expensas de sua potência. Uma diminuição excessiva da potência diminui sensivelmente a capacidade de detecção de elementos presentes em baixos teores. Assim, o dimensionamento dos tubos de raios X é uma questão delicada. Os tubos leves oferecidos recentemente no mercado<sup>13</sup> têm sido adotados por inúmeros pesquisadores – bem como nos equipamentos portáteis comerciais –, mas podem ter rendimento insatisfatório se utilizados com detectores de baixa sensibilidade, especialmente para a análise de pequenos teores. Com os detectores atualmente disponíveis no mercado, contudo, não há usualmente necessidade de fluxos muito elevados (exceto no caso de se desejar utilizar fluorescência secundária). As características de alguns tubos encapsulados refrigerados a ar encontrados no mercado em 2010 são apresentadas na Tabela I.

<sup>12</sup> Este software foi desenvolvido pelo proponente [27] e traz rotinas de manuseio e tratamento dos espectros obtidos, incluindo análise quantitativa pelo método dos Parâmetros Fundamentais [59, 60]. Presentemente, o software não inclui a simulação de matrizes com multicamadas.

<sup>13</sup> Os tubos mais leves oferecem correntes da ordem de 0,1 mA.



Um quarto desafio consiste na dificuldade em se observar visualmente a presença de áreas restauradas, ou a presença de pinturas ou esboços subjacentes à camada pictórica externa. Este desafio pode ser enfrentado com a utilização de fotografia com luz ultra-violeta (com observação e registro na faixa do visível) e de fotografia na faixa do infra-vermelho (com câmara sensível a esta faixa do espectro). Um exemplo é mostrado na Figura 5.

**Tabela I** – Alguns tubos encapsulados refrigerados a ar encontrados no mercado

Marca e modelo	Alvo	Encapsulado?	T ou R *	Área focal (mm)**	Potência máxima (W)	Tensão máxima (kV)	Corrente máxima (mA)	Be (mm)	Peso (g)	Preço FOB (USD)
Moxtek Magnum 40	W, Rh, Cu, Cr	sim	T	0,3	4	40	0,1	0,127	450	5895
Moxtek Magnum 50	Ag, W, Pd, Rh	sim	R	0,4	10	50	0,2	0,25	500	4900
Amptek/Oxford Eclipse	Rh	sim	T	1,5	2,25	45	0,05	0,25	300	
Amptek Mini-X	Ag, W	sim		2	4	40/20	0,1/0,2	0,5	280	6500
Amptek Cool-X	Cu	sim			0,3	35	Variável***			
Oxford XTF5011	W, Mo, Rh, Cr, Pd		R	0,11	50	50	1	0,075/0,125/0,250	1816	5316
Oxford XTF5011\HP	W	sim	R	0,047	50	50	1	0,125	1816	
Oxford XTF5011\75	W, Mo, Rh, Cr, Pd	sim	R	<0,1	75	50	1,5	0,075/0,125/0,250	1816	
Oxford Apogee	W, Mo, Cu	sim	R	0,035	50	50	1	0,125	1816	
Oxford XTF5011\HC	W, Mo, Rh, Cr, Pd	sim	R	0,07	50	50	2,5	0,075/0,125/0,250	1816	
Oxford XTF6011	W	sim	R	0,07	50	60	1	0,125	2823	
Oxford XTF5011\HH	W, Mo, Rh, Ag, Pd	sim	R	<0,1	50	50	2,5	0,075/0,125/0,250	6450	
Oxford XTF6000	W, Rh	sim	R	0,08	60	60	1	0,075/0,125/0,250	5897	

\* “T” corresponde a transmissão (*end window*), “R” a reflexão (*side window*).

\*\* Uma pequena área focal é um parâmetro importante para finalidades radiográficas. Para espectroscopia, este valor é pouco crítico.

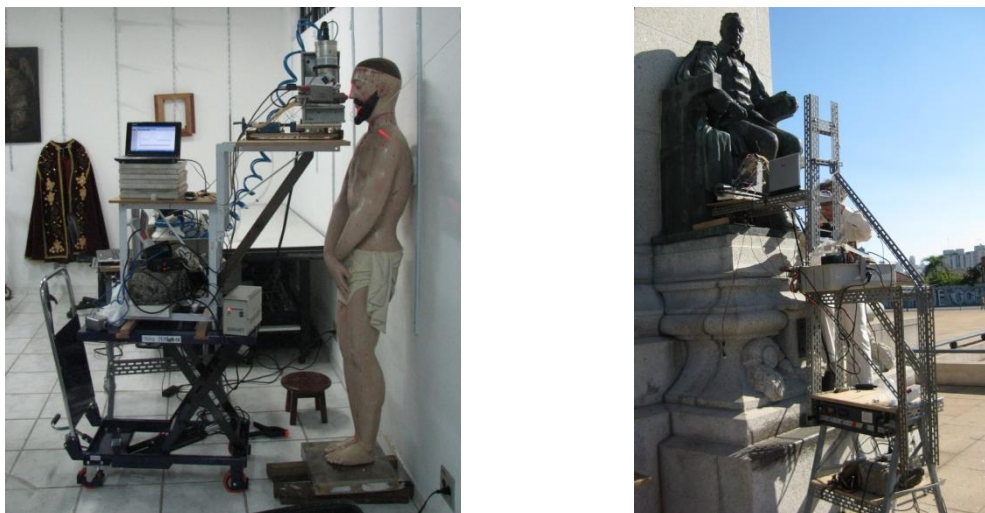
\*\*\* O Amptek Cool-X é um pequeno tubo de raios X com concepção muito diferente da tradicional e que produz um fluxo variável ao longo do tempo.



**Figura 5** – Esquerda: cabine escura em nosso laboratório na EPUSP. Centro: Fotografia com luz visível. Direita: Fotografia com luz ultravioleta. Tela cuzquenha sob restauro de Elizabeth Kajiya. Equipamento de iluminação e fotografia da restauradora e do IFUSP.

Um quinto desafio consiste na dificuldade em se conceber suportes para o equipamento que conciliem características conflitantes: a) devem ser portáteis; b) devem permitir que se

mantenha o equipamento imóvel durante a realização das medidas; c) devem permitir movimentação suave e precisa do equipamento nas três direções, para seu posicionamento correto para cada medida; d) devem ter flexibilidade para serem usados em diferentes situações e posições. Um exemplo de suporte desmontável é apresentado na Figura 6.



**Figura 6** –À esquerda, análise de pigmentos de uma imagem religiosa do século XVII. À direita, análise de bronze em escultura do Monumento à Independência.

Um sexto desafio consiste no domínio conceitual dos fenômenos físicos envolvidos na fluorescência de raios X de corpos espessos<sup>14</sup> e em especial de multicamadas. O software PyMCA, como já mencionado, realiza este trabalho, mas seria importante dispormos de uma ferramenta mais transparente. O software quantitativo que desenvolvemos [27], baseado no modelo de Parâmetros Fundamentais, procura ter esta transparência, apresentando ao usuário todos os resultados intermediários na forma de tabelas que podem ser facilmente transformadas em gráficos (v. exemplos nas Figuras 7 e 8)<sup>15</sup>.

Em suas rotinas de análise quantitativa, nosso software parte de uma composição arbitrária inicial, calcula um espectro teórico para a mesma e o compara ao espectro real, corrigindo então a composição por um método iterativo. O espectro teórico é obtido a partir do cálculo da intensidade das linhas geradas em cada ponto da amostra, que depende dos

<sup>14</sup> A formulação física para filmes espessos é mais complexa que a feita para filmes finos, e se baseia no modelo desenvolvido por Cris & Birks [60], descrito em detalhe por Lachance & Claisse [59].

<sup>15</sup> Na presente proposta, pretende-se modificar o procedimento que utiliza uma normalização das áreas dos picos e das concentrações (o que tem sentido para ligas metálicas em que todos os elementos presentes podem ser detectados), e adotar-se um procedimento baseado em valores absolutos, uma vez que alguns dos elementos leves presentes nos pigmentos não são detectados por EDXRF.

seguintes fatores: a) intensidade do feixe incidente no ponto em questão em cada comprimento de onda (esta intensidade depende do perfil  $I$  vs  $\lambda$  do feixe incidente, mostrado na Figura 12, da distância percorrida pelo feixe incidente na amostra e da composição da amostra); b) excitação de cada camada por cada  $\lambda$  do feixe incidente, bem como pela radiação característica gerada na própria amostra; c) emissão de linhas referentes a cada camada; d) atenuação de cada linha emitida, dada pelo coeficiente de atenuação total ( $\mu_t$ ) dos diversos elementos da amostra e pela distância percorrida pelo feixe emitido. O cálculo da intensidade final de cada linha depende de uma integração ao longo da profundidade e outra ao longo dos comprimentos de onda do feixe incidente<sup>16</sup>. Assim, para uma dada composição da amostra, a intensidade teórica de uma dada linha de um dado elemento será dada pela área sob a curva  $I(\lambda)$  vs.  $\lambda$ , como exemplificado na Figura 12.

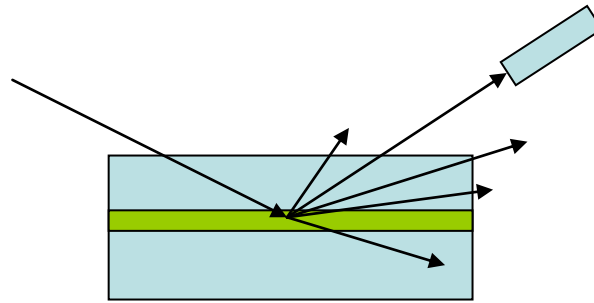
Diferentemente do que ocorre no software PyMCA, nosso software utiliza constantes de calibração baseadas em experimentos com amostras-padrão. Para uma amostra real, a intensidade de uma dada linha pode ser associada à concentração do elemento correspondente pela expressão  $C_i = K_i I_i M_i$ , onde  $K$  é um fator de calibração independente — em princípio — da composição, e  $M$  é um fator teórico, dependente da composição, que leva em conta os efeitos de absorção e reforço. Para uma amostra de composição conhecida,  $M_{ir} = C_{ir} / R_{ir}$ , onde  $R_{ir}$  é calculado a partir de  $C_{ir}$  através de um modelo de parâmetros fundamentais. A partir do valor experimental da intensidade  $I_{ir}$  para esta referência, obtém-se um valor de  $K_i$  para o equipamento e as condições experimentais utilizadas:  $K_i = C_{ir} / (I_{ir} M_{ir}) = R_{ir} / I_{ir}$ . Para uma amostra desconhecida, este valor pode ser aplicado:  $R_{iu} = C_{iu} / M_{iu} = K_i I_{iu}$ . Temos, então, um conjunto de valores de  $R_{iu}$  para os  $i$  elementos da amostra de composição desconhecida.

O cálculo da intensidade final de cada linha depende de uma integração ao longo da profundidade e outra ao longo dos comprimentos de onda do feixe incidente. A primeira é feita de modo analítico. A segunda é feita de modo numérico, uma vez que a variação dos diversos parâmetros envolvidos em função do comprimento de onda não é descrita por uma expressão matemática integrável. Assim, para

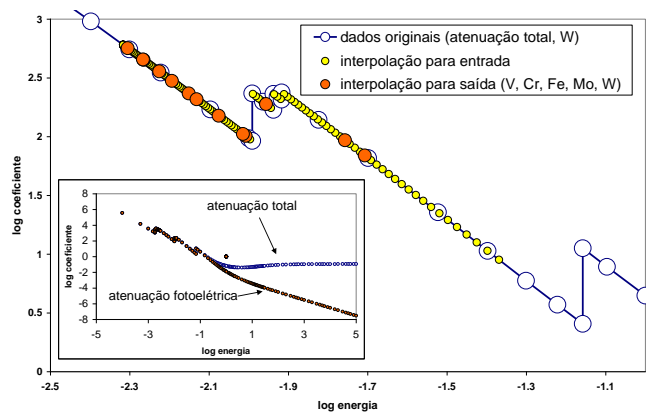
---

<sup>16</sup> A primeira é feita de modo analítico. A segunda é feita de modo numérico.

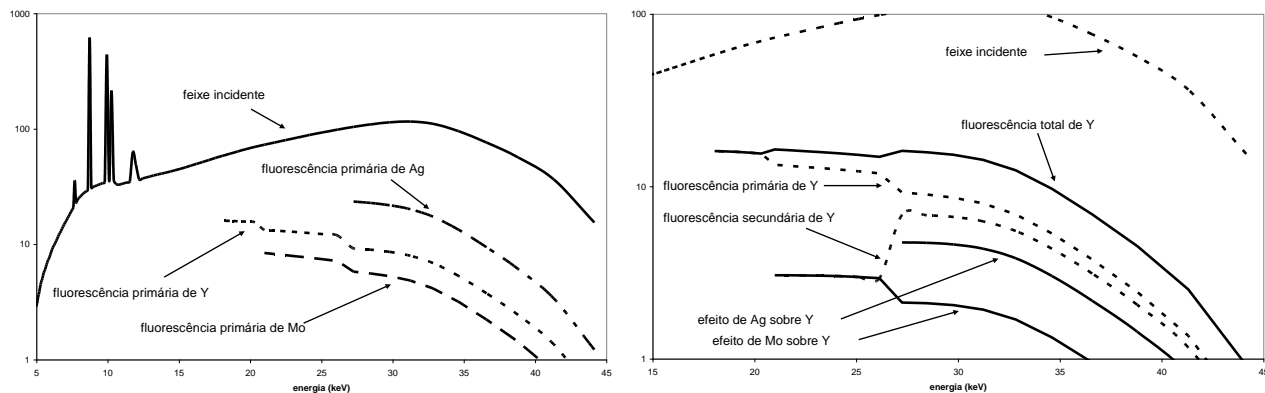
uma dada composição da amostra, a intensidade teórica de uma dada linha de um dado elemento será dada pela área sob a curva  $I(\lambda)$  vs.  $\lambda$ , como exemplificado na **Figura 4.14**.



**Figura 4.12** – Feixe incidente e feixes emitidos em faixa de espessura  $\Delta e$  da amostra (NEIVA, 2011).

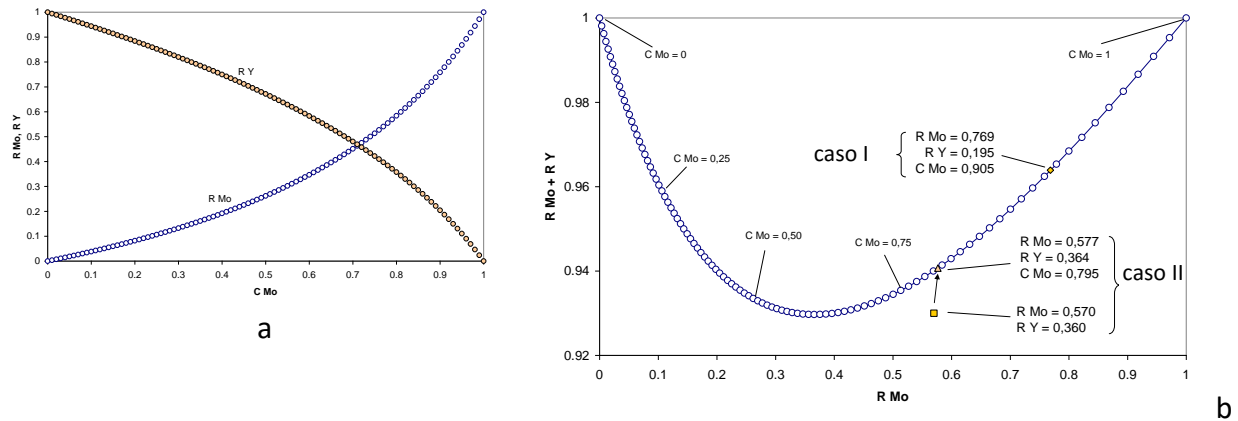


**Figura 7** – Dados de uma das saídas de nosso programa, mostrando parte da curva  $\mu_{\text{total}}$  para o W e as interpolações feitas para as energias utilizadas para o feixe de entrada e para as energias das linhas características de saída de uma liga V-Cr-Fe-Mo-W. No detalhe, as curvas completas  $\mu_{\text{total}}$  e  $\mu_{\text{fotoelétrico}}$  para o W.

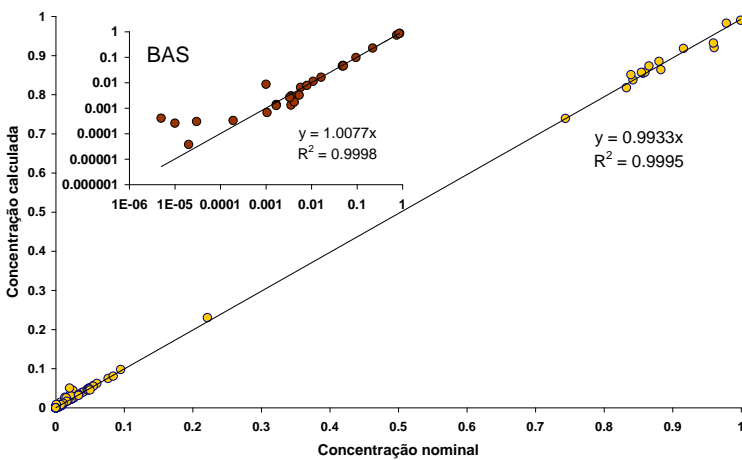


**Figura 8** – Fluorescência primária e secundária. para liga 30%Y, 20%Mo, 50%Ag. À esquerda, fluorescência primária dos três elementos. À direita, fluorescência primária e total para Y. Curvas obtidas em nosso programa.

Pelo modelo de parâmetros fundamentais, contudo, os valores de  $R_i$  são obtidos *a partir* da composição, e não o oposto. Assim, os valores desejados de  $R_{iu}$  devem ser obtidos a partir de aplicações iterativas do modelo. Entretanto, o procedimento acima só leva a uma convergência perfeita caso o conjunto de valores de  $R_i$  seja internamente coerente. Para uma liga binária A-B, por exemplo, o modelo de parâmetros fundamentais fornece, para cada composição  $C_A$ , um par  $R_A / R_B$ , o que é ilustrado na Figura 9-a para uma liga Mo-Y. Se as intensidades experimentais  $I_i$  da amostra desconhecida e os valores de  $K_i$  da amostra-padrão *não* levarem a um conjunto coerente de  $R_i$ 's, deverá ocorrer a convergência em direção a um *outro* conjunto de  $R_i$ 's que pode ser razoavelmente próximo daquele desejado (o que denominamos “convergência indireta” em nosso software). Na Figura 9-b, para ilustração, são reapresentados os dados da Figura 9-a em nova escala. Nesta figura são apresentados exemplos de pares  $R_{Mo}/R_Y$  obtidos com convergência direta (caso I) e com convergência indireta (caso II). A aplicação deste software com amostras de aço e ligas de cobre de composição conhecida mostrou bom ajuste para elementos com teores acima de 0,15% (Figura 10).



**Figura 9** – Correlação entre  $R_Y$  e  $R_{Mo}$  (concentração em passos de 0,01). a)  $R_Y$  e  $R_{Mo}$  em função de  $C_{Mo}$ . b)  $R_Y$  e  $R_{Mo}$  em função de  $R_{Mo}$ .



**Figura 10** – Concentrações estimadas pelo nosso programa ARA-LIHUEN em função das concentrações nominais de amostras-padrão de aço e ligas de cobre. No detalhe, amostras de latão e bronze do Bureau of Analysed Samples (BAS, Inglaterra).

Para que a distância amostra-detector seja mantida constante, o sistema possui um par de apontadores *laser* com feixes em cruz, cujos centros coincidem se a amostra estiver na distância correta. Além disso, o ponto do cruzamento indicará a região de incidência do feixe de raios X, ou seja, a região que será analisada (NEIVA & PINTO, 2016). A **Figura 4.5** apresenta um exemplo do método de ajuste da distância amostra-detector e a **Figura 4.6** um exemplo de calibração da geometria dos feixes *laser*.

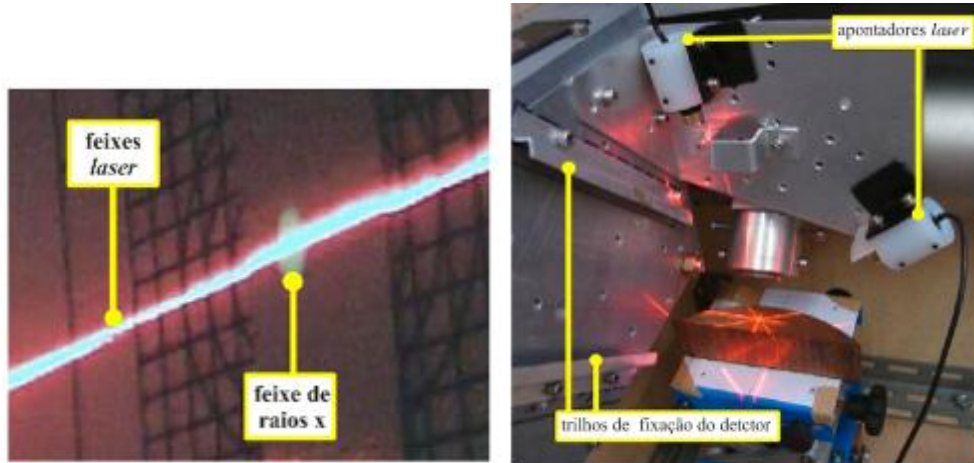


a) na distância correta

b) aquém da distância correta

c) além da distância correta

**Figura 4.5** – Posicionamento da distância da amostra ao espectrômetro com o laser (NEIVA, XXXX).



**Figura 4.6** – Ajuste dos posicionadores *laser* por meio de uma tela fluorescente (à esquerda) e de alinhamento com o trilho de fixação do detector (à direita).

## BIBLIOGRAFIA

- 1 - Portable X-ray Fluorescence Spectrometry. Capabilities for In Situ Analysis (Philip J Potts & Margaret West, editors). The Open University, Milton Keynes, UK. The Royal Society of Chemistry 2008, Cambridge, Inglaterra.
- 2 - CRUZ, A. J. Para que serve à história da arte a identificação dos pigmentos utilizados numa pintura? *Artis*, Revista do Instituto de História da Arte da Faculdade de Letras de Lisboa, n5, 445-462 (2006).
- 3 - Claudio Seccaroni e Pietro Moioli. *Fluorescenza X. Prontuario per l'analisi XRF portatile applicata a superfici policrome*. Nardini Editore. Firenze, Itália, 2002.
- 4 - Tellechea, D. I. *Pintura en Restauo. Tomo II*. Instituto Domingo Tellechea de Conservação e Restauo, São Paulo, 1998.
- 5 - Mayer, R. *Manual do artista de técnicas e materiais*. (The artist's handbook of material and techniques, Penguin, 1970), Martins Fontes, 1996.
- 6 - Church, A.H. *The chemistry of paints and painting*. 4.ed London: Seeley, Service & CO. Limited, 1915 (digitalizado por Google Books)

- 7 - Johnston, R. M. Color Theory. In PATTON, T C. *Pigment handbook: applications and markets*. Estados Unidos: John Wiley, 1973. p.423-434.
- 8 - Levison, H.W. Pigmentation of Artists' colors. In PATTON, T C. *Pigment handbook: applications and markets*. Estados Unidos: John Wiley, 1973. p. 423-434.
- 9 - Andrea Urgan. Colour: specification and measurement. ARC Laboratory Handbook. In Conservation of architectural Heritage, Historic Structures and Materials. ICCROM, 1999. (ISBN 92-9077-157-7), Roma.
- 10 – As Fumaças da Mona Lisa, Carta Capital, 4 de agosto de 2010, pg. 47 (traduzido do The Economist)
- 11 - Laurence de Viguerie, Philippe Walter, Eric Laval, Bruno Mottin, and V. Armando Sol. Revealing the sfumato Technique of Leonardo da Vinci by X-Ray Fluorescence Spectroscopy. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2010, 49, 1 – 5 (paginação provisória)
- 12 - V.A. Solé, E. Papillon, M. Cotte, Ph. Walter, J. Susini, A multiplatform code for the analysis of energy-dispersive X-ray fluorescence spectra, *Spectrochim. Acta Part B* 62 (2007) 63-68.
- 13 - L. Bonizzoni, A. Galli, G. Poldi and M. Milazzo. In situ non-invasive EDXRF analysis to reconstruct stratigraphy and thickness of Renaissance pictorial multilayers. *X-Ray Spectrometry*, 2007, v.36, 55–61.
- 14 - K. Nygård, K. Hämäläinen, S. Manninen, P. Jalas and J.-P. Ruottinen. Quantitative thickness determination using x-ray fluorescence: application to multiple layers. *X-Ray Spectrometry*, 2004, v. 33, 354–359.
- 15 - Laurence de Viguerie, V. Sole, Philippe Walter, Multilayers quantitative X-ray fluorescence analysis applied to easel paintings. *Anal. Bioanal. Chem.* 2009, 395, 2015.
- 16 - Michael Kolbe, Burkhard Beckhoff, Michael Krumrey, Gerhard Ulm. Thickness determination for Cu and Ni nanolayers: Comparison of completely reference-free fundamental parameter-based X-ray fluorescence analysis and X-ray reflectometry. *Spectrochimica Acta Part B* 60 (2005) 505 – 510.
- 17 - C. Neelmeijer, I. Brissaud, T. Calligaro, G. Demortier, A. Hautojärvi, M. Mäder, L. Martinot, M. Schreiner, T. Tuurnala and G. Weber. Paintings— a challenge for XRF and PIXE analysis. *X-Ray Spectrometry*, 2000, v. 29, 101–110.
- 18 – R. Cesareo, A. Brunetti, A. Castellano and M. A. Rosales. Portable Equipment for X-ray Fluorescence Analysis. In “X-Ray Spectrometry: Recent Technological Advances” K. Tsuji J. Injuk and R. Van Grieken (eds), Wiley, 2004.
- 19 - Blonski, M.S. *Estudo da composição elementar e estratigrafia das camadas de pigmentos em estátuas de madeira policromada usando um sistema portátil de EDXRF*. 2007, 106f. Tese (Doutorado em Física) – Universidade Estadual de Londrina, Paraná.
- 20 – K. Janssens. X-ray based methods of analysis. In “Non-Destructive Microanalysis of Cultural Heritage Materials” K. Janssens and R. Van Grieken (eds), Elsevier, 2004.
- 21 - N. Kallithrakas-Kontos, P. Maravelaki-Kalaitzaki. EDXRF as an analytical tool in art: Case studies from pigment identification and treatment assessment. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, Vol. 262, No. 3 (2004) 713-719
- 22 - E. Aloupi, A. G. Karydas and T. Paradellis. Pigment analysis of wall paintings and ceramics from Greece and Cyprus. The optimum use of x-ray spectrometry on specific archaeological issues. *X-Ray Spectrometry*, 2000, v. 29, 18–24.



- 23 - Claudio Caneva & Marco Ferretti, "XRF Spectrometers for Non-Destructive Investigations in Art and Archaeology: the Cost of Portability", Proceedings of the 15th World Conference on Non-Destructive Testing, 15-231 oct. 2000, Roma, Itália (site consultado em abril de 2005: <http://www.ndt.net/article/wcndt00/papers/idn680/idn680.htm>)
- 24 - P. Moiola and C. Seccaroni. Analysis of art objects using a portable x-ray fluorescence spectrometer. *X-Ray Spectrometry*, 2000, v. 29, 48–52.
- 25 - Kouichi Tsuji and Kazuhiko Nakano. Development of confocal 3D micro-XRF spectrometer with dual Cr–Mo excitation. *X-Ray Spectrom.* 2007; 36: 145–149
- 26 - M. Diana, N. Gabrielli and S. Ridolfi. Sulfur determination on stone monuments with a transportable EDXRF system. *X-Ray Spectrometry*, 2007, v. 36, 424–428
- 27 - Neiva, A. C., Dron, Jérémie Nicolae, Lopes, Bruna Fernandes, Appoloni, Carlos Roberto, Parreira, Paulo Sergio, Tschiptschin, A. P., Landgraf, Fernando J. G. Development of EDXRF Quantitative Analysis Methodology for the Study of Ferrous Alloys of Historical Importance. In: 1º Simpósio LatinoAmericano sobre Métodos Físicos e Químicos em Arqueologia, Arte e Conservação de Patrimônio Cultural - LASMAC2007, 2007, São Paulo. p.168 – 177.
- 28 - Michael Mantler and Manfred Schreiner. X-ray fluorescence spectrometry in art and archaeology. *X-Ray Spectrometry*, 2000, v. 29, 3–17.
- 29 - Appoloni, C. R. ; Blonski, Maria Sélia ; Parreira, P. S. ; Souza, Luiz A C. Study of the pigments elementary chemical composition of a painting in process of attribution to Gainsborough employing a portable X-rays fluorescence system. *Nuclear Instruments & Methods in Physics Research A*, v. 580, p. 710-713, 2007.
- 30 - C.R. Appoloni, F. Lopes, M.A. Rizzutto, A.C. Neiva, R. Ikeoka, A. Cacione and M. Rizzo. PIXE and PXRf comparison analysis of a standard canvas painting. Book of Abstracts. EUROPEAN CONFERENCE ON X-RAY SPECTROMETRY, 20-25 JUNE 2010, Figueira da Foz, Coimbra, PORTUGAL.
- 31 - Cristiane Calza, Marcelino J. Anjos, Maria Izabel M. S. Bueno, Sheila Mendonça de Souza, Antonio Brancaglioni Jr, Tânia A. Lima and Ricardo Tadeu Lopes. XRF applications in archaeometry: analysis of Marajoara pubic covers and pigments from the sarcophagus cartonnage of an Egyptian mummy. *X-Ray Spectrometry*, 2007, v. 36, 348–354
- 32 - Calza, C. ; Pedreira, Andrea ; Lopes, R.T. . Analysis of paintings from the nineteenth century Brazilian painter Rodolfo Amoedo using EDXRF portable system. *X-Ray Spectrometry*, v. 38, p. 327-332, 2009.
- 33 - R. A. Tirello, Neiva, A. C., Dron, Jérémie Nicolae, Lopes, Bruna Fernandes. Characterization by EDXRF of white pigments of 19th Century Coffee Cycle wall paintings in Vale do Paraíba, São Paulo, Brazil In: 1o Simpósio LatinoAmericano sobre Métodos Físicos e Químicos em Arqueologia, Arte e Conservação de Patrimônio Cultural - LASMAC2007, 2007, São Paulo. p.211 – 220.
- 34 - Augusto Camara Neiva, Márcia de Almeida Rizzutto, Herbert Prince Favero Pinto, Elizabeth Alfredi de Mattos Kajiya. Análises por EDXRF de Cerâmicas do Acervo do Instituto Portucale. A ser submetido em 2010.
- 35 - Tarasantchi, Ruth Sprung. *Oscar Pereira da Silva*. São Paulo : Empresa das Artes, 2006
- 36 - C. Calza; M. José dos Anjos; A. Brancaglioni Jr; S. Mendonça de Souza; T. Andrade Lima. Fluorescência de raios x aplicada à arqueometria. *Revista Brasileira de Arqueometria Restauração Conservação, Edição Especial, Nº 1, março de 2006, AERPA Editora.*

- 37 - C. Calza; M. José dos Anjos; A. Brancaglion Jr.; S. Mendonça de Souza; T. Andrade Lima; R. Tadeu Lopes Fluorescência de Raios X Aplicada à Arqueometria. Revista Brasileira de Arqueometria, Restauração e Conservação. Vol.1, No.6, pp. 338 – 342
- 38 - C.R. Appoloni, F.R. Espinoza Quinones, P.H.A. Aragão, A.O. dos Santos, L.M. da Silva, P.F. Barbieri, V.F. do Nascimento Filho, M.M. Coimbra, A. EDXRF study of Tupi-Guarani archaeological ceramics. - Radiation Physics and Chemistry 61 (2001) 711–712.
- 39 - Richard Maximiliano da Cunha e Silva. Utilização da técnica de fluorescência de raios X com microsonda ( $\mu$ -XRF) aplicada a amostras de interesse arqueológico Tese apresentada ao Centro de Energia Nuclear na Agricultura, Universidade de São Paulo (Orientador: Prof. Dr. VIRGÍLIO FRANCO DO NASCIMENTO FILHO), agosto de 2002
- 40 - P. H. O. V. Campos, M. Rizzutto, A. C. Neiva, R. P. Bendezú Hernández. Characterization of Artificial Patinas on Copper and Bronze by External Pixe and EDXRF. Apresentado no XI Latin American Seminar of Analysis by X-Ray Techniques – SARX 2008- Cabo Frio, RJ, nov. 16-20, 2008. A ser publicado nos anais do evento.
- 41 - Neiva, A. C., Melo, Hercílio G. de, Bendezú, Rocio P, Rizzutto, Márcia A., Tabacniks, Manfredo H., Added, Nemitala, Appoloni, Carlos R., Parreira, Paulo S., Lima, Silvia Cunha. Caracterização Espectroscópica das Ligas e dos Produtos de Corrosão de Peças Metálicas do Museu de Arqueologia e Etnologia da USP In: 2. Congresso Latino-Americano de Restauração de Metais, 2005, Rio de Janeiro. Anais - 2o Congresso Latino-Americano de Restauração de Metais. Rio de Janeiro: Museu de Astronomia e Ciências Afins, 2005.
- 42 - Neiva, A. C., Dron, Jérémie Nicolae, Lima, Sílvia Cunha. Considering spurious peaks in the EDXRF analysis of metallic pre-Columbian pieces of the Museum of Ethnology and Archaeology of the University of Sao Paulo In: Heritage, Weathering and Conservation International Conference, 2006, Madrid. Heritage, Weathering and Conservation International Conference. Leiden: Taylor & Francis, 2006. v.2. p.605 – 611.
- 43 - Neiva, A. C., Dron, Jérémie Nicoläe, Hernández, Rocio Del Pilar Bendezú, Melo, Hercílio Gomes de, Lima, Sílvia Cunha. Cuidados com picos espúrios no uso de espectroscopia de fluorescência de raios x para a análise de peças metálicas pré-hispânicas do Museu de Arqueologia e Etnologia da USP In: III Simpósio de Técnicas Avançadas em Conservação de Bens Culturais, 2006, Olinda. Recife: Agência de Estudos e Restauo do Patrimônio - AERPA, 2006.
- 44 - Neiva, A. C., Dron, Jérémie Nicoläe, Melo, Hercílio Gomes de, Lima, Silvia Cunha. EDXRF Analysis of Alloys and Corrosion Products of Metallic Pre-Hispanic Pieces of the Museum of Ethnology and Archaeology of the University of Sao Paulo In: TMS 2006 - 135th Annual Meeting & Exhibition of The Minerals, Metals & Materials Society, 2006, San Antonio, Texas. TMS 2006, Collected Proceedings: Structure, Extraction, Processing and Properties. Warrendale, PA, USA: The Minerals, Metals & Materials Society, 2006. p.189 - 198
- 45 - Neiva, A. C., Melo, Hercilio Gomes de, Hernández, Rocio Del Pilar Bendezú, Pinheiro, Cyntia Helena Ravena, Dron, Jérémie Nicoläe. Relatório “Avaliação de componentes metálicos do Teatro Municipal de São Paulo”, 2006
- 46 - Neiva, A. C., Dron, Jérémie Nicoläe, Lima, Silvia Cunha. EDXRF Analysis of Metallic Pre-Hispanic Pieces of The Museum of Ethnology and Archaeology of The University of Sao Paulo In: 1o Simpósio LatinoAmericano sobre Métodos Físicos e Químicos em Arqueologia, Arte e Conservação de Patrimônio Cultural - LASMAC2007, 2007, São Paulo. p.296 - 306

- 47 - A. C. Neiva, H. G. de Melo, L. R. Diegoli, L. B. Lopes, R. P. Bendezú Hernández. XRD and in-situ EDXRF analysis of alloys and corrosion products of the bronze outdoor sculptures of the Monumento à Independência in São Paulo. XI Latin American Seminar of Analysis by X-Ray Techniques – SARX 2008 - Cabo Frio, RJ, november 16-20, 2008. Submetido a X-Ray Spectrometry em 2010.
- 48 - Neiva, A. C., Dron, Jérémie Nicoläe. Caracterização de bens culturais por espectroscopia de fluorescência de raios X. Revista CPC, v.6, p.188 - 197, 2008.
- 49 - Lucia Burgio, Robin J.H. Clark. Library of FT-Raman spectra of pigments, minerals, pigment media and varnishes, and supplement to existing library of Raman spectra of pigments with visible excitation. Spectrochimica Acta Part A 57 (2001) 1491–1521.
- 50 - G. Dupuis, M. Quantitative characterisation of pigment mixtures used in art by fibre-optics diffuse-reflectance spectroscopy. Appl. Phys. A 83, 469–474 (2006)
- 51 - Faria D L A; Edwards, H.G.M. ; David, A. R. ; Farwell, D. W. . Raman Spectroscopic Analysis of Ancient Egyptian Pigments. Archaeometry (Oxford ), Inglaterra, v. 43, n. 4, p. 461-473, 2001.
- 52 - Oliveira, L.F.C. et. al. Identificação por microscopia RAMAN de pigmentos da pintura a óleo "Retrato de Murilo Mendes" de Cândido Portinari In Química Nova, v.21, n.2, 1998.
- 53 - Rizzutto, M. A., Tabacniks, M. H., Added, N., Barbosa, M. D. L., Curado, J. F., Pascholati, P. R., Lima, S C, Mello, H. G. de, Neiva, A. C.. PIXE Externo para Análise de Objetos de Arte e Arqueologia In: III Simpósio de Técnicas Avançadas em Conservação de Bens Culturais, 2006, Olinda. III Simpósio de Técnicas Avançadas em Conservação de Bens Culturais. Recife: Agência de Estudos e Restauro do Patrimônio - AERPA, 2006.
- 54 - Pascholati, P. R. ; Rizzutto, M. A. ; Barbosa, M. D. L. ; Albuquerque, C. ; Neves, G. . External Beam PIXE Analysis of Painting. In: International Nuclear Atlantic Conference - INAC2005, 2005, Santos. Proceedings of International Nuclear Atlantic Conference - INAC2005. Rio de Janeiro, RJ, Brazil : Brazilian Association for Nuclear Energy - ABEN, 2005.
- 55 - Pascholati, P. R. ; Rizzo, M. ; Neves, G ; Rizzutto, M. A. ; Tabacniks, M. H. ; Barbosa, M D L . Pigments Study of an Old Painting using the PIXE Technique. In: IX International Conference on Nucleus Nucleus Collisions, 2006, Rio de Janeiro. Proceedings of the IX International Conference on Nucleus Nucleus Collisions, 2006. v. 1. p. 294-294
- 56 - Pascholati, P. R. ; Rizzutto, M. A. ; Neves, G ; Tabacniks, M. H. ; Moleiro, G. ; Dias, F. A. ; Mendonca, V. . PIXE Technique Applied to Almeida Junior Materials. In: International Nuclear Atlantic Conference, 2007, Santos. Abstracts of International Nuclear Atlantic Conference, 2007. v. 1. p. 129-129
- 57 - Kajiya, E. ; Rizzutto, M. A. ; Pagliaro, V. ; Finazzo, S. I. ; Pascholati, P. R. . Images Analysis Coupled with PIXE Technique for Picture Characterization. In: XVIII International Materials Research Congress (IMRC2009), 2009, Mexico. Livro de Resumos, 2009. v. 1. p. 44-44.
- 58 - Campos, P. H. O. V., Rizzutto, Marcia de Almeida, Neiva, A. C., Bendezú, Rocio Del Pilar. Estudo de pátinas artificiais pelo método PIXE In: 1o Simpósio LatinoAmericano sobre Métodos Físicos e Químicos em Arqueologia, Arte e Conservação de Patrimônio Cultural - LASMAC2007, 2007, São Paulo. São Paulo: Instituto de Física da USP, 2007. p.221 - 227
- 59 - “Quantitative X-ray fluorescence analysis theory and application”, Gerald R. Lachance, Fernand Claisse (1995), Chichester; New York : Wiley, c1995.

- 60 - J. W. Criss & L. S. Birks, "Calculation methods for fluorescent x-ray spectrometry", *Anal. Chem.* 40, 1080-1086, 1968.
- 61 - Marco Ferretti. Fluorescence from the collimator in Si-PIN and Si-drift detectors: problems and solutions for the XRF analysis of archaeological and historical materials. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 226 (2004) 453–460.
- 62 - R. Cesareo, M. Ferretti, G. E. Gigante, G. Guida, P. Moiola, S. Ridolfi and C. Roldán Garcia. The use of a European coinage alloy to compare the detection limits of mobile XRF systems. A feasibility study. *X-Ray Spectrom.* 2007; 36: 167–172.
- 63 - M.D. Ynsa, J. Chamón, P.C. Gutiérrez, I. Gomez-Morilla, O. Enguita, A.I. Pardo, M. Arroyo, J. Barrio, M. Ferretti, A. Climent-Font. Study of ancient Islamic gilded pieces combining PIXE-RBS on external microprobe with sem images. *Appl. Phys. A* 92, 235–241 (2008).
- 64 - L. Campanella, O. Colacicchi Alessandri, M. Ferretti, S.H. Plattner. The effect of tin on dezincification of archaeological copper alloys. *Corrosion Science* 51 (2009) 2183–2191.