

DESENVOLVIMENTO DE SISTEMA PORTÁTIL DE FLUORESCÊNCIA DE
RAIOS X COM APLICAÇÕES EM ARQUEOMETRIA

Cristiane Ferreira Calza

TESE SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DA COORDENAÇÃO DOS
PROGRAMAS DE PÓS-GRADUAÇÃO DE ENGENHARIA DA UNIVERSIDADE
FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE DOS REQUISITOS
NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE DOUTOR EM CIÊNCIAS
EM ENGENHARIA NUCLEAR.

Aprovada por:

Prof. Ricardo Tadeu Lopes, D.Sc.

Prof. Marcelino José dos Anjos, D.Sc.

Prof^a. Maria Izabel Maretti Silveira Bueno, D.Sc.

Prof. Edgar Francisco Oliveira de Jesus, D.Sc.

Prof. Joaquim Teixeira de Assis, D.Sc.

Prof. Delson Braz, D.Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ – BRASIL

OUTUBRO DE 2007

CALZA, CRISTIANE FERREIRA

Desenvolvimento de Sistema Portátil de
Fluorescência de Raios X com Aplicações
em Arqueometria [Rio de Janeiro] 2007

X, 163 p. 29,7 cm (COPPE/UFRJ, D.Sc.,
Engenharia Nuclear, 2007)

Tese – Universidade Federal do Rio de
Janeiro, COPPE

1. EDXRF
2. Sistema Portátil
3. Arqueometria

I. COPPE/UFRJ II. Título (série)

À minha mãe, Ana Maria (*in memoriam*),
pelos quatorze anos e nove meses de amor, carinho, dedicação
e pelos bons exemplos que valeram por toda uma vida;
Às tias Tota, Marina e Dondoca (*in memoriam*),
pelo carinho e apoio nos momentos difíceis;
À minha irmã e amiga Tati,
pelo apoio e paciência;
À minha sobrinha Maria Victoria,
por me fazer rir até quando estou de mau humor.

AGRADECIMENTOS

Ao meu orientador, Prof. Ricardo Tadeu Lopes, pela confiança que vem depositando em mim desde o mestrado, pela atenção, disponibilidade, amizade e pelo apoio fundamental na realização deste trabalho.

Ao meu co-orientador, Prof. Marcelino José dos Anjos, pela amizade, confiança, paciência e, principalmente, pelo incentivo e participação nos projetos que desenvolvi desde que cheguei ao LIN.

À Prof^a. Maria Izabel Maretti Silveira Bueno, pelo carinho e amizade desde os tempos da graduação no IQ da Unicamp, por me iniciar na Fluorescência de Raios X e na Análise Multivariada, pelo incentivo para prosseguir na pesquisa e pela valiosa colaboração nos trabalhos.

À Andrea Pedreira, do MNBA, pela oportunidade de trabalhar nas análises do “Primeira Missa”, pela confiança, pelo valioso apoio na realização das medidas de XRF e Radiografia Computadorizada no museu, pela disponibilidade, amizade, carinho e atenção com que sempre me tratou.

À equipe do Laboratório de Restauro de Pintura do MNBA (Larissa, Geisa, Valéria, Cristina, Eli, Denise e Wallace) - com quem convivi diariamente por várias semanas e acabaram se tornando meus amigos – pelo apoio e pela companhia agradável e divertida.

À Mônica Xexéo, diretora do MNBA, e Nancy de Castro Nunes, coordenadora de conservação e restauro, pela atenção e pela oportunidade de realizar as medidas no acervo do museu.

Aos amigos do LIN – pelo apoio, carinho e amizade - e ao pessoal da eletrônica e da mecânica - pelo apoio na confecção das peças e montagem do sistema e também na resolução dos eventuais problemas de funcionamento.

Resumo da Tese apresentada à COPPE/UFRJ como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Doutor em Ciências (D. Sc.)

DESENVOLVIMENTO DE SISTEMA PORTÁTIL DE FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X COM APLICAÇÕES EM ARQUEOMETRIA

Cristiane Ferreira Calza

Outubro/2007

Orientadores: Ricardo Tadeu Lopes

Marcelino José dos Anjos

Programa: Engenharia Nuclear

Este trabalho apresenta o desenvolvimento de um sistema portátil de EDXRF para realizar análises não destrutivas, *in situ*, em obras de arte e objetos de valor arqueológico. São descritas algumas aplicações deste sistema na área de arqueometria, tais como: as análises do quadro “Primeira Missa no Brasil”, de Vitor Meireles, e de quadros de pintores brasileiros do século XIX, pertencentes ao acervo do Museu Nacional de Belas Artes. O sistema portátil utiliza um tubo de raios X TF3005, com anodo de W, da Oxford e um detector Si-PIN XR-100CR da Amptek. As medidas foram realizadas utilizando-se uma voltagem de 25 kV, corrente de 100 μ A e 2 mm de colimação no feixe. Os espectros obtidos foram analisados com auxílio do *software* QXAS-AXIL da IAEA. A partir da análise dos resultados, foi possível identificar os pigmentos utilizados nas pinturas, a camada preparatória e, no caso do quadro “Primeira Missa no Brasil”, alterações visíveis na camada pictórica que revelaram retoques antigos realizados durante o primeiro processo de restauro da obra. Estes resultados foram de grande importância para os restauradores, auxiliando na escolha do procedimento mais adequado para a recuperação da pintura. O sistema portátil de EDXRF demonstrou ser bastante adequado para a análise de obras de arte *in situ*, o que foi fundamental no caso de algumas das obras relatadas neste trabalho, que apresentavam grandes dimensões e não poderiam ser removidas para um laboratório.

Abstract of Thesis presented to COPPE/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Doctor of Science (D. Sc.)

DEVELOPMENT OF A PORTABLE X-RAY FLUORESCENCE SYSTEM WITH
APPLICATIONS IN ARCHAEOOMETRY

Cristiane Ferreira Calza

October/2007

Advisors: Ricardo Tadeu Lopes

Marcelino José dos Anjos

Department: Nuclear Engineering

This work presents the development of an EDXRF portable system to perform non-destructive *in situ* analysis in works of art and objects of archaeological interest. Some applications in the field of archaeometry are described, such as: the analysis of the painting “The First Mass in Brazil”, from Vitor Meireles, and paintings of Brazilian artists from the XIX century, belonging to the National Museum of Fine Arts collection. The portable system uses an x-ray tube TF3005, with W anode, from Oxford and a Si-PIN XR-100CR detector from Amptek. The measurements were performed with a voltage of 25 kV, current of 100 μ A and a beam collimation of 2 mm. The obtained spectra were analyzed using the software QXAS-AXIL from IAEA. Through the results analysis, it was possible to identify the pigments used in the paintings, the preparatory layer and, in the case of the painting “The First Mass in Brazil”, visible alterations in the paint layer that revealed ancient retouchings performed during the first restoration process. These results were of great importance to the restorators, helping in the choice of the most suitable process to the painting recovery. The EDXRF portable system proved to be very suitable to *in situ* analysis of works of art, which was fundamental in the case of some canvas reported in this work that presented large dimensions and could be not removed to a laboratory.

ÍNDICE

1. INTRODUÇÃO	1
1.1. Arqueometria	1
1.2. Análise de pigmentos	2
1.3. História da descoberta e utilização de alguns pigmentos	4
1.3.1. Vermelhos	4
1.3.2. Azuis	5
1.3.3. Verdes	7
1.3.4. Amarelos	9
1.3.5. Marrons	11
1.3.6. Negros	11
1.3.7. Brancos	12
1.4. Aplicações da Fluorescência de Raios X em arqueometria	13
1.5. Análises realizadas utilizando o sistema portátil de EDXRF	15
1.5.1. Análise do quadro “Primeira Missa no Brasil” de Vitor Meireles	15
1.5.2. Análise de obras de pintores brasileiros do século XIX	16
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	17
3. FUNDAMENTOS TEÓRICOS	23
3.1. A Fluorescência de Raios X	23
3.1.1. Linhas de emissão	25
3.1.2. A probabilidade de excitação	27
3.1.3. A razão salto/absorção	27
3.1.4. O rendimento de fluorescência	28
3.2. A interação dos raios X com a matéria	30
3.2.1. O coeficiente de absorção de massa	30
3.2.2. A absorção fotoelétrica	31
3.2.3. O espalhamento coerente	32
3.2.4. O espalhamento incoerente	32
3.3. Análise quantitativa por Fluorescência de Raios X	34

4. MATERIAIS E MÉTODOS	38
4.1. O sistema portátil de EDXRF	38
4.1.1 Tubo de Raios X	38
4.1.2. Detector	39
4.1.3. Analisador Multicanal	40
4.1.4. Fonte de alta tensão	41
4.1.5. Módulo para alojar o sistema detector-tubo	41
4.2. Espectro do feixe de raios X	53
4.3. Curvas de sensibilidade do sistema	54
4.4. Limites de detecção do sistema	59
4.5. Medidas realizadas em pigmentos comerciais	61
4.6. Amostras analisadas utilizando o sistema portátil de EDXRF	67
4.6.1. Análise do quadro “Primeira Missa no Brasil”	67
4.6.2. Análise dos quadros “O Último Tamoio”, “Estudo de Mulher”, “Busto da Senhora Amoedo” e “Más Notícias”	71
4.6.3. Análise dos quadros “O Derrubador Brasileiro” e “Caipiras Negaceando”	74
4.6.4. Análise do quadro “Messalina”	76
4.6.5. Análise do quadro “Elevação da Cruz em Porto Seguro”	77
4.6.6. Análise do quadro “Exéquias de Atalá”	79
4.6.7. Análise do quadro “Redenção de Can”	80
4.6.8. Análise do quadro “Interior de Atelier”	82
4.6.9. Análise do quadro “Gioventú”	83
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	86
5.1. Análise dos resultados para o quadro “Primeira Missa no Brasil”	86
5.1.1. Análise detalhada de alguns resultados	87
5.1.1.1 Céu	87
5.1.1.2. Árvore grande do lado direito da pintura	88
5.1.1.3. Árvore atrás do altar	94
5.1.1.4. Palmeira do lado direito	95
5.1.1.5. Tons de pele dos índios e portugueses	98
5.1.1.6. Cabelos	99

5.1.1.7. Vestimentas brancas do padre e do sacristão	101
5.1.1.8. Trajes em tons de ocre	102
5.1.1.9. Trajes em tons de cinza	103
5.1.1.10. Traje marrom alaranjado	104
5.1.1.11. Trajes vermelhos	105
5.1.1.12. Capuz marrom	105
5.1.1.13. Trajes azuis	106
5.1.1.14. Trajes amarelos	107
5.1.1.15. Cocares de penas	108
5.1.1.16. Objetos metálicos	110
5.1.1.17. Pluma do elmo	111
5.1.1.18. Peças e detalhes dourados	113
5.1.1.19. Alterações na pintura do céu	114
5.1.1.20. Craquelamento da pintura	116
5.1.1.21. Alterações próximas às folhas das árvores	116
5.1.1.22. Emassamento na pintura	117
5.2. Análise de obras de pintores brasileiros do século XIX	118
5.2.1. Análise do quadro “Busto da Senhora Amoedo” (Rodolfo Amoedo)	119
5.2.2. Análise do quadro “Más notícias” (Rodolfo Amoedo)	120
5.2.3. Análise do quadro “Estudo de mulher” (Rodolfo Amoedo)	123
5.2.4. Análise do quadro “O último tamoio” (Rodolfo Amoedo)	125
5.2.5. Análise do quadro “Messalina” (Henrique Bernardelli)	127
5.2.6. Análise do quadro “O derrubador brasileiro” (Almeida Júnior)	129
5.2.7. Análise do quadro “Caipiras negaceando” (Almeida Júnior)	131
5.2.8. Análise do quadro “Exéquias de Atalá” (Augusto Rodrigues Duarte)	133
5.2.9. Análise do quadro “Interior de atelier” (Rafael Frederico)	135
5.2.10. Análise do quadro “Redenção de Cã” (Modesto Brocos)	137
5.2.11. Análise do quadro “Gioventú” (Eliseu Visconti)	140
5.2.12. Análise do quadro “Elevação da Cruz” (Pedro Peres)	142
6. CONCLUSÕES	145
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	149

APÊNDICE	160
Tabela A1	160
ANEXO	162
Artigos Publicados	162

CAPÍTULO I

INTRODUÇÃO

Os objetivos principais deste trabalho consistem no desenvolvimento, montagem e caracterização de um sistema portátil de Fluorescência de Raios X por Dispersão em Energia (EDXRF), o que permitirá a realização de análises não-destrutivas, *in situ*, em obras de arte e objetos de valor arqueológico.

1.1. Arqueometria

Nos últimos anos, a análise científica de obras de arte e objetos de valor arqueológico vem adquirindo crescente interesse, ocasionando uma interação entre diferentes ramos da ciência. Além de fornecer informações acerca da composição destes artefatos, das técnicas utilizadas em sua confecção e do local de manufatura - o que permite associá-los a um determinado período histórico - estas análises auxiliam, ainda, na identificação de falsificações e na avaliação de tratamentos de conservação e restauro [1,2,3].

No caso de cerâmicas, a avaliação de sua procedência baseia-se na suposição de que objetos produzidos a partir de uma argila específica apresentarão uma composição química semelhante entre si, diferindo em relação a outros que sejam produzidos a partir de uma argila diferente. Deste modo, as cerâmicas relacionam-se a grupos de produção específicos, os quais, por sua vez, são correlacionados com suas respectivas origens [4]. Os componentes de interesse para a análise da composição são os chamados “caracterizantes”, que são utilizados para identificar o material, além de estabelecer sua provável procedência, seja ele argila ou o corpo cerâmico de um artigo manufaturado. Para tal fim é necessário o conhecimento da percentagem de alguns óxidos, dentre os quais os mais importantes são: SiO₂, TiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃, MnO, MgO, CaO, Na₂O, K₂O e P₂O₅ [2].

Entre os objetos metálicos, moedas são os mais estudados em arqueometria por fornecerem os melhores resultados. Geralmente, são confeccionadas com uma liga metálica bem controlada para uma cunhagem conhecida (algumas vezes exibindo a data

da mesma); além disto, podem ser encontradas referências em documentos antigos e sua tipologia, metrologia e cronologia têm sido bastante estudadas. Entretanto, existem casos onde a ausência de documentação escrita gera algumas dificuldades experimentais [5].

No estudo de materiais vítreos o interesse é determinar a tecnologia de manufatura e procedência a partir dos materiais de origem e aditivos. Conhecendo-se as razões entre as matérias-primas de objetos vítreos pode-se estabelecer uma classificação cronológica que permita uma relativa datação e, ainda, o conhecimento da tecnologia utilizada na manufatura. Nesta análise podem ser utilizados tanto constituintes majoritários e minoritários quanto elementos-traço. Todavia, a alta corrosão sofrida por este tipo de material pode inibir o uso de técnicas superficiais, além do que, a reutilização de vidro para abaixamento do ponto de fusão, durante o processo de produção, pode dificultar a determinação da procedência do artefato. Algumas vezes a análise elementar identifica a oficina onde o vidro foi manufaturado, e, no caso de tratar-se de origens geográficas muito diferentes, uma simples análise permite estabelecer as rotas comerciais [5,6].

1.2. Análise de pigmentos

O estudo dos pigmentos utilizados na composição de uma pintura é extremamente importante por uma série de motivos. O primeiro deles seria a possibilidade de analisar o método de trabalho do artista, conhecer quais pigmentos foram utilizados por ele, de que forma estes pigmentos foram misturados para criar uma determinada tonalidade de cor e, ainda, quais pigmentos foram utilizados na camada preparatória da pintura. A análise de pigmentos é igualmente importante para processos de restauro, uma vez que auxilia a diferenciar entre as regiões que exibem a pintura original e aquelas que apresentam sinais de restaurações posteriores, ou que possam ter sido adicionadas posteriormente pelo próprio artista. Sendo, portanto, crucial para decisões relacionadas à remoção de camadas espúrias ou à escolha de pigmentos mais próximos aos utilizados pelo artista, quando se fazem necessários retoques na pintura. Um outro propósito seria auxiliar na conservação das obras de arte, uma vez que, dependendo de sua natureza, pigmentos podem ser sensíveis à luz, à umidade, a poluentes atmosféricos ou ao calor - o que pode requerer condições bastante específicas de armazenamento e cuidados na exposição de uma obra. Além disto, pode ser necessário identificar os pigmentos antes

da aplicação de produtos químicos ou quaisquer outros tratamentos, no intuito de reverter ou, ao menos, estacionar o processo de deterioração de uma pintura. Finalmente, a caracterização dos pigmentos pode auxiliar no estabelecimento de uma provável data para a pintura, reconstruindo sua história, processos de restauro antigos, técnicas que possam ter sido utilizadas em sua conservação e, ainda, detectando possíveis falsificações [7].

Alguns pigmentos naturais, minerais ou orgânicos são conhecidos desde a antiguidade, enquanto outros foram descobertos mais recentemente. Uma vez conhecida a cronologia de utilização da maioria dos pigmentos, pode-se associar um artefato (ou partes restauradas do mesmo) a uma determinada época. Desta forma, o conhecimento da composição permite a caracterização de um pigmento em seus constituintes majoritários e minoritários, possibilitando que sejam estabelecidas a procedência, o período histórico e, conseqüentemente, a autenticidade do artefato que o contém. Entretanto, esta identificação nem sempre é simples e livre de ambigüidade. Ocasionalmente, compostos que diferem apenas pelas frações de massa de alguns elementos constituintes podem dar origem ao mesmo pigmento (como, por exemplo, o amarelo de Nápoles). Outros, como o ultramarino, podem ser encontrados em sua forma natural ou artificial, as quais são distinguidas apenas pelas impurezas presentes. Pigmentos podem apresentar, ainda, diferentes modificações cristalográficas, como o dióxido de titânio, que pode ser encontrado sob a forma de rutilo ou anatase [7]. Obviamente, se pigmentos são misturados entre si no intuito de se obter uma cor particular, a identificação torna-se mais difícil, sendo o que costuma ocorrer na maioria das pinturas, nas quais o artista comumente mistura dois ou mais pigmentos no intuito de obter uma tonalidade distinta.

Pigmentos orgânicos ou pigmentos compostos por elementos de baixo número atômico, não podem ser diretamente detectados por Fluorescência de Raios X. Entretanto, em muitos casos, sua presença pode ser deduzida a partir da ausência de certos elementos pesados associados com a cor analisada. Para pigmentos azuis, por exemplo, a ausência de cobre pode excluir azurita ($2\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$) e azul egípcio ($\text{CaO} \cdot \text{CuO} \cdot 4\text{SiO}_2$), entre outros; enquanto a ausência de cobalto pode excluir azul de cobalto ($\text{CoO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$), azul cerúleo ($\text{CoO} \cdot n\text{SnO}_2$), esmalte ($\text{CoO} \cdot n\text{SiO}_2 (+ \text{K}_2\text{O} + \text{Al}_2\text{O}_3)$), etc.; e, finalmente, a ausência de ferro pode excluir azul da Prússia ($\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3 \cdot 14-16\text{H}_2\text{O}$), por exemplo [8].

1.3. História da descoberta e utilização de alguns pigmentos

1.3.1. Vermelhos

O vermelho ocre encontra-se entre os primeiros pigmentos utilizados pelo homem e pode ser encontrado em pinturas pré-históricas, como as existentes nas cavernas de Altamira (Espanha), Lascaux e Niaux (França) e na Serra da Capivara (Piauí) – que possui a maior concentração de sítios com pinturas rupestres do mundo. A palavra “ocre” deriva do grego *ochros* (amarelo). A cor amarela vem do óxido de ferro (III) monohidratado – $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ – comumente encontrado na natureza, misturado com argila e sílica. O vermelho ocre podia ser facilmente encontrado em sua forma mineral (hematita - $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) ou produzido através do aquecimento do ocre amarelo (goetita), de forma a retirar-se a água do composto, obtendo-se o óxido de ferro anidro. Controlando-se o grau de aquecimento, era possível obter-se uma gama de tonalidades que variavam do amarelo ao vermelho escuro, passando pelo marrom. Devido à excelente permanência da cor e à abundância de matéria-prima, os ocre permanecem, ainda hoje, como os mais baratos dentre os pigmentos utilizados por artistas [9,10].

O realgar ($\alpha\text{As}_4\text{S}_4$) era um pigmento utilizado para obtenção de vermelhos brilhantes. Em sua forma mineral pode ser encontrado em depósitos de fontes termais, sublimação vulcânica e em alguns tipos de rochas calcárias e dolomitas. Este pigmento, entretanto, pode esmaecer facilmente e até mesmo descolorir completamente, sofrendo degradação fotoquímica e originando o Pararealgar ($\gamma\text{As}_4\text{S}_4$) – que apresenta coloração amarelo/laranja. Pode ocorrer, ainda, uma reação com o oxigênio do ar originando um composto branco: As_2O_3 . O realgar começou a ser utilizado no Egito a partir do Novo Império (1570 – 1080 a.C.), continuando em uso até o século XIX [11].

O pigmento vermilion (HgS) foi desenvolvido pelos chineses, cerca de 2000 anos antes de sua utilização pelos romanos, através da trituração, lavagem e aquecimento do mineral cinábrio. Um preparo alternativo, desenvolvido durante o século I d.C., envolvia misturar mercúrio com enxofre fundido e aquecer a mistura. O nome *vermilion* deriva do latim *vermiculus* (pequenos vermes) ou *vermis* (vermes), por causa do corante vermelho extraído do quermes (embora ele fosse um tipo de pulgão e não um verme, como acreditavam os romanos). O vermilion era utilizado ainda como cosmético, pelas mulheres, aplicado nas maçãs do rosto e nos lábios para dar um tom avermelhado à pele. Durante o Império Romano, o cinábrio era minerado em Almadén, na Espanha, e

extensivamente utilizado em pinturas decorativas em paredes, estátuas e ainda aplicado na pele dos gladiadores. A intensidade de sua cor garantiu sua utilização por artistas até o século XIX [9].

Os gregos desenvolveram o uso do vermelho de chumbo (Pb_3O_4), que podia ser manufaturado através do aquecimento de PbO . Este pigmento era conhecido pelos romanos como *minium*, derivado do mineral utilizado em sua manufatura, encontrado na região do rio Minius, no noroeste da Espanha. O vermelho de chumbo foi bastante utilizado nas iluminuras dos manuscritos medievais, de tal forma que os artistas que trabalhavam com *minium* ficaram conhecidos como *miniator* (miniaturistas) – aqueles que faziam *miniaturas*. O termo *miniaturas* era originalmente utilizado para as letras capitais vermelhas dos manuscritos, sendo eventualmente aplicado a pequenos caracteres e, posteriormente, a qualquer coisa que apresentasse dimensões reduzidas [9].

1.3.2. Azuis

Por volta de 3000 a.C., os egípcios criaram o primeiro pigmento sintético produzido pelo homem – o azul egípcio – que foi largamente utilizado durante a antiguidade, difundindo-se por toda a bacia do Mediterrâneo até o século 7 d.C. [12,13]. Este pigmento é bastante estável e, nos dias atuais, ainda se observa seu frescor nas paredes de tumbas e templos que foram preservados. O azul egípcio ($CaO.CuO.4SiO_2$) era obtido a partir da mistura de um composto de cálcio (carbonato, sulfato ou mesmo hidróxido) com óxido de cobre (ou malaquita) e areia (sílica). A mistura era aquecida produzindo um tipo de vidro colorido, o qual, por sua vez, era moído até se transformar em pó. Este último era adicionado à cola animal, de forma a facilitar sua utilização na pintura de superfícies [9].

A azurita ($2CuCO_3.Cu(OH)_2$), um pigmento azul-esverdeado, ocorria naturalmente no Egito, na sua forma mineral, associado com a malaquita ($CuCO_3.Cu(OH)_2$). O pigmento era produzido através da trituração e lavagem do mineral. Sua utilização iniciou-se a partir da IV Dinastia. Era utilizado, juntamente com a malaquita, pelas mulheres como maquiagem (para colorir as pálpebras). Na Europa, estes pigmentos foram bastante utilizados em pinturas entre os séculos XV e XVI [9].

O azul ultramarino ($Na_8[Al_6Si_6O_{24}]S_n$), obtido a partir do mineral *lapis-lazuli*, era utilizado no Afeganistão desde o século VI. Durante a Renascença, a cor azul era

associada à pureza e o ultramarino era bastante utilizado em pinturas retratando a Virgem Maria. Para produzir o pigmento, a rocha de *lapis-lazuli* era triturada e misturada com cera, e posteriormente, os cristais de lazurita eram separados das impurezas, em um processo um tanto complexo. O fato de ser preparado a partir de uma pedra semipreciosa somado ao custo do processo de manufatura, acabou por tornar este pigmento mais caro que o ouro. O termo *ultramarino* surgiu somente por volta do século XIV, a fim de distingui-lo da azurita, referindo-se ao fato de que o pigmento era importado do norte do Afeganistão, através do mar. Em 1824, em Paris, foi oferecido um prêmio de seis mil francos a quem conseguisse produzir ultramarino sintético a um custo de menos de trezentos francos por quilo. Somente quatro anos depois, Jean Baptiste Guimet conseguiu sintetizar o pigmento, a um custo de quatrocentos francos por quilo. Este pigmento ficou conhecido como ultramarino francês, sendo quimicamente idêntico ao *lapis-lazuli*, e rapidamente tornou-se uma coloração bastante popular entre os artistas [9,14].

O azul da Prússia – o primeiro pigmento moderno produzido em laboratório - foi descoberto em 1704 pelo colorista Diesbach de Berlim, enquanto ele tentava produzir laca vermelha utilizando carbonato de potássio e uma base como substrato. Ao utilizar um banho contaminado com gordura animal, ele acidentalmente obteve um pigmento púrpura que, posteriormente, se tornou azul. Este pigmento ficou conhecido como azul da Prússia e foi disponibilizado para os artistas a partir de 1724, tornando-se extremamente popular. Sua composição química é $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3 \cdot 14-16\text{H}_2\text{O}$ [9,15].

Esmalte é uma substância que apresenta composição química variável, um tipo de vidro contendo cobalto de fórmula $\text{Co}(\text{SiO}_2)_n$. O esmalte era utilizado de forma moderada na antiguidade, tendo sido empregado como pigmento somente no final da Idade Média. O pigmento esmalte ($\text{Co.O.n SiO}_2 (+ \text{K}_2\text{O} + \text{Al}_2\text{O}_3)$) era produzido de forma similar ao vidro, obtido a partir do aquecimento de uma mistura de quartzo, carbonato de potássio e cloreto de cobalto [9,16].

Embora o cobalto tenha sido isolado apenas em 1735, pelo químico sueco George Brandt, os minerais de cobalto eram utilizados para produzir pigmentos azuis desde a antiguidade e, particularmente, para a obtenção de vidros coloridos. Existem controvérsias quanto à data e ao responsável pela obtenção do pigmento. Algumas fontes citam Leithner de Viena como tendo desenvolvido o arseniato de cobalto antes de 1775. Em 1777, Gahn e Wenzel obtiveram aluminato de cobalto, durante suas pesquisas com compostos de cobalto. A maioria das fontes cita Louis Jacques Thénard como o

inventor do azul de cobalto ($\text{CoO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$), desenvolvido a partir da observação do processo de fabricação de porcelana em Sévres, entre 1803 e 1804. A produção do pigmento em escala comercial iniciou-se na França em 1807 [17].

Embora o azul cerúleo ($\text{CoO} \cdot n \text{ SnO}_2$) tenha sido introduzido por Höpfer por volta de 1821, somente a partir de 1860 - com sua reintrodução na Inglaterra por George Rowney - o pigmento foi disponibilizado comercialmente. Seu nome é derivado do latim *caeruleum* (da cor do céu). O termo *caeruleum* foi utilizado durante a Antiguidade Clássica para descrever diversos tipos de pigmentos azuis [18].

1.3.3. Verdes

O verde egípcio ($(\text{Ca,Cu})_3\text{Si}_3\text{O}_9$) foi desenvolvido pelos egípcios logo após o azul egípcio, por volta de 3000 a.C., apresentando os mesmos elementos químicos e uma coloração turquesa. Por um longo tempo, estes dois pigmentos foram confundidos, embora a forma natural do azul egípcio seja o mineral cuprorivaite e, a do verde egípcio, a parawollastonita [13,19].

Malaquita ($\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$) que é quimicamente similar à azurita, ocorria naturalmente no Egito, na forma mineral, sendo triturada e lavada para produzir o pigmento. Sua utilização iniciou-se a partir da IV Dinastia, sendo muito encontrada em pinturas decorativas nas tumbas de nobres e faraós. Era utilizada, assim como a azurita, para colorir as pálpebras das mulheres. A malaquita foi bastante utilizada na pintura europeia, entre os séculos XV e XVI, podendo ser encontrada, ainda, em pinturas chinesas dos séculos IX-X [9].

O verdigris ou verdete ($\text{Cu}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot 2\text{Cu}(\text{OH})_2$) era bastante utilizado na antiguidade, não somente como pigmento mas também como cosmético e medicamento. Era produzido expondo-se placas de cobre a vapores de ácido acético (vinagre). Muitas vezes era empregado como substituto para a malaquita, por não apresentar problemas de alteração ou esmaecimento da coloração. Este pigmento teria sido um dos verdes preferidos nos primeiros tempos da pintura a óleo na Itália. Entretanto, sua maior aplicação foi nas iluminuras medievais, sendo utilizado, algumas vezes, misturado com outros colorantes como o açafrão e o extrato verde de bagas maduras de espinheiro [14].

O pigmento terra verde ($\text{K}[(\text{Al}^{\text{III}}, \text{Fe}^{\text{III}})(\text{Fe}^{\text{II}}, \text{Mg}^{\text{II}})]_2(\text{AlSi}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2)$) pode ser obtido a partir de dois minerais: celadonita e glauconita. A celadonita ocorre em

pequenas quantidades como uma substância relativamente pura em cavidades vesiculares ou fraturas em rochas vulcânicas, associadas com zeólitas. A glauconita, menos pura, embora mais largamente distribuída, é frequentemente encontrada na forma de pequenas pastilhas esverdeadas em rochas sedimentares de origem marinha (“areia verde”). Diferenças qualitativas entre as fontes naturais têm sido reconhecidas desde a antiguidade. Na Idade Média, este pigmento foi utilizado principalmente na pintura à têmpera sob a camada de carnação. Na pintura a óleo, o uso de terra verde alternava-se com os verdes à base de cobre, o que explica sua ausência nas primeiras pinturas flamengas e seu lento desaparecimento após a Renascença. No resto da Europa, em contraste com a Inglaterra, o pigmento foi extensivamente utilizado entre os séculos XVII e XIX [10].

O verde de cobalto ($\text{CoO} \cdot n\text{ZnO}$) foi desenvolvido pelo químico sueco Rinmann, em 1780, combinando óxidos de zinco e cobalto com um carbonato alcalino e aquecendo a mistura. Os artistas, entretanto, não apreciavam o pigmento, por achá-lo muito fraco.

Os pigmentos verdes contendo cromo somente começaram a ser utilizados a partir do século XIX. Em 1797, um químico parisiense, Louis Nicholas Vauquelin, isolou o cromato de chumbo natural (crocoíta) e o denominou “cromo” devido à gama de tons que se podiam derivar do mesmo. O óxido de cromo verde (Cr_2O_3) foi inicialmente produzido em 1809 e utilizado de forma um tanto limitada até 1820, quando uma substancial jazida de cromo foi encontrada na América do Norte, dando início a uma produção em larga escala [20].

Viridian ($\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) foi descoberto como pigmento em 1838 e o processo de sua manufatura foi patenteado por Guinet em 1859 [20]. Sua excelente permanência possibilitou que viesse a substituir todos os outros verdes, antigos e modernos. O nome *viridian* vem do latim *viridis* (verde).

O verde de Scheele ($\text{Cu}(\text{AsO}_2)_2$) foi descoberto pelo sueco Carl Wilhelm Scheele em 1775. O pigmento era preparado dissolvendo-se sulfeto de arsênio e carbonato de potássio em água e aquecendo-se. Em seguida, adicionava-se lentamente uma solução de sulfato de cobre. O precipitado formado era lavado e aquecido. O verde de Scheele era mais brilhante e durável que pigmentos verdes à base de carbonato de cobre. Entretanto, costumava escurecer em presença de compostos contendo enxofre.

O verde esmeralda ($\text{Cu}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot 3\text{Cu}(\text{AsO}_2)$) foi desenvolvido no intuito de aprimorar o verde de Scheele, tendo sido comercialmente produzido pela primeira vez, em 1814, na Alemanha. Era extremamente tóxico, sendo constituído por acetoarsenito,

que apresenta uma coloração verde esmeralda brilhante, tendo sido utilizado até o século XX (década de 60). Alguns pesquisadores sustentam uma teoria de que a morte de Napoleão teria sido causada pelos vapores de arsênio provenientes do papel de parede do quarto (colorido com verde esmeralda) que lhe servia de prisão, na ilha de Santa Helena [9]. De fato, um trabalho recente que realizou análises por SR-XRF, em fios de cabelo de Napoleão, encontrou altas concentrações de arsênio [21].

1.3.4. Amarelos

O amarelo ocre, conforme descrito no item 1.3.1., encontra-se entre os pigmentos cuja utilização remonta à Pré-História. Pode ser encontrado em sua forma natural: o mineral goetita (α -FeOOH). Sua cor é devida ao óxido de ferro monohidratado e é comumente encontrado misturado com argila e sílica [10].

O auripigmento (As_2S_3) era utilizado para pinturas em tons de amarelo brilhante ou ouro. Os egípcios já utilizavam este pigmento por volta do século XVI a.C. Estudos recentes relatam sua utilização na tumba e no palácio de Amenhotep III, da XVIII Dinastia [22,23], e, ainda, num papiro do “Livro dos Mortos”, datado da XIX Dinastia [24]. O nome auripigmento vem do latim *auripigmentum*, em alusão ao tom amarelo dourado do mesmo. Podia ser obtido através do mineral (forma utilizada na antiguidade) ou através da fusão do arsênio, ou óxido de arsênio, com enxofre. Foi ainda bastante utilizado em iluminuras medievais. A toxidez do composto possibilitou seu uso como inseticida na proteção de papiros egípcios e, posteriormente, de manuscritos medievais. Deixou de ser utilizado no século XIX.

O amarelo de chumbo e estanho é um óxido de chumbo e estanho contendo, por vezes, silício. Foi descoberto por Jacobi, em 1940, em pinturas alemãs dos séculos XV e XVI, flamengas e holandesas dos séculos XVI e XVII, e, ainda, em pinturas italianas e boêmias do século XIV. Contudo, todas as tentativas realizadas no sentido de verificar a sua presença em obras posteriores a 1750, revelaram-se infrutíferas. Em 1968, Kühn descobriu duas variedades do pigmento às quais classificou como tipo I e tipo II. A variedade de tipo I, mais freqüente, possui a composição: Pb_2SnO_4 . A do tipo II trata-se de um composto contendo silício, correspondendo a: $PbSn_{0,76}Si_{0,24}O_3$. É interessante notar que, embora o óxido de chumbo e estanho tenha sido utilizado na antiguidade como opacificante de vidros e vidrados cerâmicos, os mais antigos exemplos

conhecidos de pinturas contendo este pigmento foram painéis de Giotto pintados no início do séc. XIV, sendo a variedade presente, neste caso, a do tipo II. Esta variedade teria sido utilizada até a década de 1440, sendo substituída pela do tipo I, salvo raras exceções. Na primeira metade do século XVI, o amarelo de chumbo e estanho começou a ser substituído pelo amarelo de Nápoles [14].

O antimoniato de chumbo ($Pb_3(SbO_4)_2$) – conhecido como amarelo de Nápoles - foi encontrado em faianças egípcias da XVIII Dinastia, em El-Amarna [25]. Trata-se de um pigmento opaco, obtido em sua forma natural a partir do mineral bendeimita. Durante a Idade Média, a utilização deste pigmento parece ter se limitado ao Mediterrâneo oriental, transferindo-se, durante o século XV, para Veneza, através da migração de artistas vidreiros. Foi somente durante a segunda metade do século XVIII que a produção deste pigmento começou a se desenvolver na Alemanha, França e Países Baixos. Era manufaturado, durante a Renascença, a partir do aquecimento de uma mistura de compostos de chumbo (como óxido ou nitrato) com antimônio (óxido ou sulfeto) ou, ainda, antimoniato de potássio [9].

O cádmio foi descoberto por Stromeyer em 1817 e os amarelos de cádmio (CdS) começaram a ser utilizados na Alemanha em 1829, na França em 1831, nos EUA em 1842 e na Inglaterra em 1846. O pigmento era produzido a partir do aquecimento de uma mistura de sulfeto de cádmio com uma solução acidificada de cloreto (ou sulfato) de cádmio e gás sulfídrico. Os tons variam do amarelo limão ao laranja escuro. Estes pigmentos tornaram-se bastante populares devido à sua ótima permanência, variedade de tons, moderado poder colorante e alta opacidade, o que proporcionava às pinturas um bom poder de cobertura [9].

O amarelo indiano ($C_{19}H_{16}O_{11}Mg.5H_2O$) - euxantato de magnésio – era um pigmento orgânico, utilizado na Índia desde o século XV e descoberto pelos artistas ocidentais somente no século XIX. Era produzido a partir da urina de vacas alimentadas exclusivamente com folhas de manga. Este tipo de dieta deixava os animais fracos e doentes, de forma que esta prática foi banida no início do século XX, sob pressão dos hindus, que consideram as vacas como animais sagrados. O pigmento era preparado na forma de bolas amarelo-amarronzadas, que revelavam sua origem através do odor característico [9].

1.3.5. Marrons

O marrom ocre (Fe_2O_3) pode ser obtido através da goetita (amarelo ocre) parcialmente desidratada. Assim como o amarelo e o vermelho ocre, este pigmento tem sido utilizado desde a Pré-História [10].

O pigmento $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{MnO}_2$, em seu estado natural, é conhecido como umbra natural e, quando aquecido, torna-se um marrom mais escuro denominado umbra queimado. Era proveniente da região da Úmbria (Itália), embora também fosse minerado em Devon e Cornwall (Inglaterra). As tonalidades mais apreciadas são aquelas provenientes de Chipre. A palavra *umbra* vem do latim e significa “sombra” [9,10].

Os italianos utilizavam, ainda, siena natural (Fe_2O_3 + argila, etc.), um tipo de ocre contendo ácido silícico, encontrado na Toscana e nas montanhas de Harz (Alemanha), o qual podia também ser calcinado para produzir siena queimado [9].

1.3.6. Negros

Pigmentos negros, constituídos essencialmente por carbono - preparados a partir da calcinação de madeira, ossos de animais ou marfim; ou, ainda, a partir da queima de gordura, óleo ou da borra do vinho - vêm sendo utilizados desde a antiguidade. Estes pigmentos ficaram conhecidos, respectivamente, como: negro de carvão, negro de osso, negro de marfim, negro de fumo e negro de vinho. Negro de fumo e de carvão são constituídos basicamente de carbono amorfo, enquanto os negros de marfim e de osso apresentam praticamente a mesma composição ($\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 + \text{C} + \text{MgSO}_4$) – a única diferença está na proporção Mg:Ca, que é de 1:8 no primeiro e de 1:18 no segundo [26].

1.3.7. Brancos

O carbonato de cálcio (CaCO_3) é encontrado na natureza sob a forma dos minerais aragonita (ortorrômbico) e calcita (romboédrico ou trigonal). Pigmentos brancos à base de cálcio vêm sendo utilizados desde o Egito antigo. Em Roma, eram bastante utilizados em pinturas murais, muitas vezes adicionados a outras cores para obter tons mais claros [27].

O processo de manufatura do branco de chumbo ($2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$) foi desenvolvido pelos gregos, que colocavam tiras de chumbo com vinagre dentro de recipientes porosos, enterrando-os, em seguida, em esterco, de forma a gerar o calor necessário para acelerar a reação. Este processo, com alguns poucos refinamentos, continuou a ser utilizado até cerca de 1960. Este pigmento permaneceu como a coloração branca mais utilizada pelos artistas até o século XIX, quando surgiu o branco de zinco, e ainda é considerado o mais branco entre os pigmentos brancos. Era utilizado pelas mulheres, desde o período greco-romano até a Idade Média, como pó facial, quando ainda não se conheciam os efeitos nocivos do chumbo ao organismo [9].

Embora o zinco tenha sido utilizado na manufatura do latão desde que a liga foi inventada, o metal somente foi isolado no século XV. O branco de zinco (ZnO) foi primeiro produzido, em pequenas quantidades, como um pigmento artificial por Courtois em 1780, em Dijon. Devido ao seu alto custo, só começou a ser largamente utilizado a partir de 1835 [9,20].

O titânio foi descoberto em 1791, combinado em um mineral. Em 1795 foi identificado seu óxido no rutilo, e o novo elemento recebeu seu nome em referência aos titãs da mitologia grega. Somente após 1920, o branco de titânio (TiO_2) foi introduzido como pigmento para propósitos artísticos, quando foi descoberto um método de purificação economicamente viável. Rapidamente, este pigmento tornou-se bastante popular entre os artistas, substituindo os outros brancos [9]. Baseando-se nesta cronologia de utilização, pinturas que apresentam branco de titânio em regiões de coloração branca não podem ser anteriores ao século XX, o que tem auxiliado bastante na identificação de falsificações. Entretanto, a presença de Ti em regiões coloridas, especialmente em tons terrosos, deve ser avaliada com cuidado, uma vez que os minerais hematita e goetita - a partir dos quais se pode obter amarelo, vermelho e marrom ocre - podem ser encontrados associados com rutilo (uma das formas minerais do TiO_2). A presença de Ti em pigmentos do antigo Egito e Roma tem sido relatada por alguns autores [28-33].

1.4. Aplicações da técnica de Fluorescência de Raios X em arqueometria

A Fluorescência de Raios X (XRF) é uma técnica de análise espectroscópica bastante utilizada em arqueometria para investigar a composição elementar de

pigmentos (em manuscritos, pinturas e outros artefatos), objetos cerâmicos, ligas metálicas e estátuas. É uma técnica não-destrutiva que possibilita análise multielementar qualitativa e quantitativa com uma boa precisão. Devido ao fato da técnica de XRF ser capaz de determinar apenas a composição elementar e não a composição química ou geoquímica do material analisado, algumas vezes torna-se necessária a utilização de uma técnica complementar de análise.

Alguns exemplos de aplicações da técnica de XRF em arqueometria desenvolvidos pelo Laboratório de Instrumentação Nuclear serão descritos a seguir: a análise de uma calota craniana fossilizada, análise dos pigmentos utilizados no sarcófago de uma múmia egípcia e análise de tangas de cerâmica Marajoara.

No primeiro exemplo, utilizou-se a técnica de Fluorescência de Raios X por Dispersão em Energia (EDXRF), associada a testes estatísticos, a fim de se estudar uma calota craniana fossilizada, pertencente ao acervo do Museu Nacional. A calota craniana (n. 2296) foi encontrada em 1975, entre ossos fossilizados, na coleção paleontológica de Harold Walter, proveniente de Lagoa Santa. Suas condições de extrema fossilização sugeriam a possibilidade de tratar-se de uma peça proveniente de um período anterior aos demais restos humanos encontrados na região. Durante exames realizados nos anos 70, por pesquisadores do museu, levantou-se a hipótese de que a peça seria uma falsificação [34].

Os espectros de EDXRF obtidos para cada uma das partes da calota craniana foram bastante similares, apresentando os mesmos elementos. Os elementos majoritários foram: Ca, Fe e Sr; os minoritários foram: Mn, Zn e Pb; e os elementos encontrados em níveis de traços foram: S, K, Ti, Cu, Br, Rb e Zr. Foram aplicados testes de correlação e de Tukey aos resultados obtidos, observando-se uma fraca correlação entre as partes supraorbitais, a glabella e as demais partes da calota. Além das marcas de fratura nas bordas da calota, observadas em exame radiográfico prévio, diferenças na razão Ca/Sr entre suas partes reforçaram a hipótese de falsificação. Tais resultados levaram à conclusão de que a calota foi montada com fragmentos de fósseis colados (provavelmente ossos de animais), mascarados por uma crosta ou massa, simulando grãos de areia cimentados por sais de cálcio [34].

O segundo caso trata da análise da composição elementar dos pigmentos encontrados em pinturas decorativas na cartonagem do sarcófago de uma múmia egípcia do Período Romano. A múmia em questão (n.158) trata-se de uma mulher bastante jovem e pertence à Coleção Egípcia do Museu Nacional, sendo considerada sua peça

mais rara, em decorrência de seu embalsamamento com braços e pernas enfaixados separadamente [30-33].

Neste caso, utilizou-se a técnica de Microfluorescência de Raios X e as medidas foram realizadas na linha de XRF do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS), em Campinas. Os resultados obtidos para os fragmentos da cartonagem do sarcófago foram comparados com aqueles obtidos para um fragmento de linho do peitoral da múmia, cuja autenticidade era comprovada, de forma a estabelecer se ambos pertenceriam ao mesmo período histórico. Além disso, comparou-se a composição obtida para os pigmentos da cartonagem com a daqueles utilizados pelos egípcios durante o período em questão. A partir da análise por XRF foram estabelecidos os possíveis pigmentos para cada cor e amostra estudadas, baseando-se nos elementos que apresentaram maiores concentrações em cada caso. Dentre os possíveis pigmentos obtivemos: ocre, realgar, azul e verde egípcios, terra verde, negro de marfim, carbonato de cálcio, etc. Todos estes pigmentos estão de acordo com aqueles utilizados pelos artesãos egípcios no século I d.C. Utilizou-se ainda análise estatística multivariada (HCA e PCA) aplicada aos resultados, o que confirmou que todas as amostras de cartonagem pertenciam ao mesmo período do fragmento de linho [30-33].

No terceiro exemplo, analisou-se, através de EDXRF, a composição elementar de alguns fragmentos e tangas de cerâmica Marajoara, pertencentes ao acervo do Museu Nacional. Verificou-se ainda a procedência de um fragmento de tanga que apresentava diferentes padrões geométricos em relação às demais amostras. Os elementos identificados foram: K, Ca, Ti, Mn, Fe, Cu, Zn, Ga, Rb, Sr, Y, Zr e Pb [31,35].

A análise do fragmento que apresentava diferentes padrões geométricos por EDXRF revelou os mesmos elementos, em concentrações bastante próximas às das outras amostras. Testes de correlação revelaram, ainda, forte correlação entre todas as amostras. Entretanto, apesar destes resultados, que reforçariam a hipótese de mesma procedência para todas as amostras, foi realizada uma análise complementar utilizando-se estatística multivariada (PCA). A análise por Componentes Principais revelou que as amostras encontravam-se separadas em três grupos distintos, com o fragmento de diferentes padrões geométricos isolado num grupo mais afastado dos demais [31,35].

1.5. Análises realizadas utilizando o sistema portátil de EDXRF

1.5.1. Análise do quadro “Primeira Missa no Brasil” de Vitor Meireles

O protótipo do sistema portátil de EDXRF, desenvolvido neste trabalho, foi utilizado na análise dos pigmentos do quadro “Primeira Missa no Brasil” de Vitor Meireles, pertencente ao acervo do Museu Nacional de Belas Artes - considerada uma das mais famosas pinturas brasileiras do século XIX. As análises por EDXRF e por Radiografia Computadorizada, realizadas pelo Laboratório de Instrumentação Nuclear, corresponderam à fase inicial de um minucioso processo de restauro empreendido pelo museu. A Fluorescência de Raios X foi utilizada para caracterizar a composição elementar dos pigmentos utilizados pelo artista e para avaliar alterações visíveis na tela, de forma a revelar se correspondiam a desistências ou repinturas feitas pelo próprio autor, ou, ainda, a intervenções antigas ou modernas. Estes dados permitiram aos restauradores realizar uma avaliação do estado da obra e de possíveis estratégias a serem empregadas para o seu restauro: como a remoção de materiais modernos estranhos à camada pictórica original, e, a possibilidade de recuperação de áreas danificadas utilizando pigmentos bastante similares aos utilizados pelo artista.

Após estas análises, foram observados pequenos problemas e situações que originaram um novo projeto para o módulo do sistema, que contou com algumas modificações a fim de possibilitar a otimização de seu desempenho e uma maior funcionalidade.

1.5.2. Análise de obras de pintores brasileiros do século XIX

O segundo módulo projetado para o sistema portátil de XRF foi utilizado para analisar os pigmentos empregados em obras de pintores brasileiros do século XIX, pertencentes ao acervo do Museu Nacional de Belas Artes, de forma a caracterizar a paleta destes pintores. Estes resultados serão de grande utilidade para restauradores, conservadores e até mesmo para estudantes de Belas Artes, devido à escassez de informações deste gênero no Brasil, que sejam baseadas em análises científicas. Foram analisadas por EDXRF doze obras, descritas a seguir:

❖ *O Último Tamoio*. Rodolfo Amoedo, 1883. Óleo sobre tela. 180,3 x 260 cm.

- ❖ *Estudo de mulher*. Rodolfo Amoedo, 1884. Óleo sobre tela. 150 x 200 cm.
- ❖ *Busto da Senhora Amoedo*. Rodolfo Amoedo, 1892. Óleo sobre madeira. 41 x 33 cm.
- ❖ *Más Notícias*. Rodolfo Amoedo, 1895. Óleo sobre tela. 100 x 74 cm.
- ❖ *O derrubador brasileiro*. Almeida Júnior, 1879. Óleo sobre tela. 227 x 182 cm.
- ❖ *Caipiras negaceando*. Almeida Júnior, 1888. Óleo sobre tela. 281 x 215 cm.
- ❖ *Messalina*. Henrique Bernardelli, 1878/1886. Óleo sobre tela. 207 x 115 cm.
- ❖ *Elevação da Cruz em Porto Seguro*. Pedro Peres, 1879. Óleo sobre tela. 200,5 x 276 cm.
- ❖ *Exéquias de Atalá*. Augusto Rodrigues Duarte, 1878. Óleo sobre tela. 189 x 245 cm.
- ❖ *Redenção de Can*. Modesto Brocos, 1895. Óleo sobre tela. 199 x 166 cm.
- ❖ *Interior de atelier*. Rafael Frederico, 1898. Óleo sobre tela. 20,5 x 40,5 cm.
- ❖ *Gioventú*. Eliseu Visconti, 1898. Óleo sobre tela. 65 x 49 cm.

CAPÍTULO II

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo são apresentadas publicações que relatam aplicações de sistemas portáteis de XRF.

APPOLONI et al. [36] desenvolveram um sistema portátil de XRF que utiliza um tubo de raios X com anodo de Ag – operando a 17 kV e 3 μ A - e um detector Si-PIN XR-100CR da Amptek. Este sistema foi aplicado na análise de pigmentos de uma pintura atribuída a Gainsborough.

ARDID et al. [37] desenvolveram um sistema portátil de EDXRF - que utiliza um tubo de raios X modelo 284 da Moxtek e um detector Si-PIN XR-100CR da Amptek – e compararam seu desempenho com um sistema convencional de EDXRF e com um de TXRF.

BLOCK et al. [38] utilizaram sistemas portáteis de XRF da Innov-X Systems, Inc. – modelos: Alpha Analyzer (a-2000s) e Inspector (I-3000c) – para identificar As em madeiras tratadas.

BUZANICH et al. [39] desenvolveram um sistema portátil de EDXRF, equipado com lentes policapilares e câmara de vácuo, que utiliza um tubo de raios X com anodo de Pd (operando entre 50 kV e 1 mA) e um detector Si-PIN com janela de Be de 8 μ m. Este sistema foi aplicado a análises de estátuas de bronze.

CESAREO et al. [40-42] desenvolveram um sistema portátil de EDXRF constituído por um tubo de raios X com anodo de Pd, operando a voltagens de 3-5 kV, para análise de S e Cl, e 30 kV para os demais elementos, e uma corrente de 100 μ A, contando ainda com um detector Si-PIN da Amptek. O sistema foi aplicado na análise de afrescos de Domenichino (catedral de Fano), Piero della Francesca (Igreja de São Francisco, Arezzo), afrescos romanos (Igreja de São Clemente e Igreja de Santo Stefano Rotondo

em Roma), altares lapidados da Igreja de Santa Croce (em Lecce) e, ainda, bronzes antigos (em Sassari, Bologna, Chieti e Nápoles).

CESAREO et al. [43-44] desenvolveram um sistema portátil de EDXRF utilizando um tubo de raios X da Oxford, com anodo de W - operando entre 30-35 kV e 10-50 μ A - e um detector Si-PIN da Amptek. Para análise de enxofre foi utilizado um tubo de raios X com anodo de Ca da Hamamatsu, operando a 4kV e 60 μ A, e ainda um tubo com anodo de Pd, operando a 4,5 kV e 60 μ A. Utilizou-se o sistema para análise dos afrescos de Giotto da Capela de Scrovegni em Pádua.

CRAIG et al. [45] desenvolveram um sistema portátil de XRF que utiliza um tubo de raios X Eclipse II da Amptek, com anodo de Ag (operando com voltagem e correntes máximas de: 30 kV e 100 μ A, respectivamente), e um detector Si-PIN XR-100CR da Amptek. Este sistema foi aplicado na análise de obsidianas do sul do Peru.

FELICI et al. [46] desenvolveram um sistema portátil de EDXRF constituído por um tubo de raios X E.I.S. com anodo de Pd, operando a 40 kV e 0,5 mA, e detector Si-PIN modelo XR-100CR da Amptek. Este sistema foi utilizado para análise de pigmentos das pinturas executadas por Andrea Pozzo, em 1693, nas paredes do refeitório do convento de Trinità dei Monti, em Roma.

FERRERO et al. [47] desenvolveram um sistema portátil de XRF constituído por um tubo de raios X modelo XTF5010, com anodo de Rh, da Oxford Instruments, operando a 50 kV e 1 mA, com a opção de utilizar um detector de Si(Li) da Oxford Instruments ou um detector CdZnTe, modelo XR-100T-CZT da Amptek. O sistema foi utilizado na análise de pigmentos amarelos em altares pintados nos séculos XV e XVI por artistas valencianos (Miguel Alcañiz, Vicente Macip, Juan de Juanes, Hernando Yáñez de la Almedina e Hernando Llanos).

FERRERO et al. [48] desenvolveram um sistema portátil de EDXRF constituído por um tubo de raios X, com anodo de W, modelo P/N XRG35 da Scientific Instruments, operando a uma corrente e voltagem máximas de 0,3 mA e 35 kV, respectivamente, e um detector Si-PIN da Amptek. Utilizou-se o sistema para análise de

pigmentos em pinturas de Giovanni Batista Piranesi, Jan Van de Velde II, Mariano Fortuny, Francisco de Goya e Rembrandt.

FERRETTI [49] testou dois tipos de detectores em seu sistema portátil de XRF a fim de avaliar qual o mais adequado para este tipo de sistema. Foram testados detectores Si-PIN XR100T da Amptek e Si-drift de 5 mm² da Ketek acoplados ao sistema que continha ainda um tubo de raios X, operando a 60 kV e 1,6 mA.

IDA e KAWAI [50] desenvolveram um sistema portátil de XRF constituído por um gerador de raios X Cool-X da Amptek (o qual utiliza um cristal piroelétrico para gerar elétrons que produzem raios X num alvo de Cu) e um detector Si-PIN XR-100CR da Amptek.

KARYDAS et al. [51] desenvolveram um sistema portátil de XRF constituído por um tubo de raios X com anodo de Rh, operando a 50 kV e 1mA, e um detector Si-PIN. O sistema foi utilizado para analisar jóias de ouro e prata, datadas do séc. VII ao séc. I a.C., pertencentes ao acervo do museu Benaki de Atenas.

KILBRIDE et al. [52] utilizaram um sistema portátil de XRF – modelo FPXRF Niton (Niton Instruments Inc.) - para analisar metais presentes em amostras de solo de regiões que abrigaram indústrias, determinando os níveis de contaminação ambiental.

LEUTENEGGER et al. [53] desenvolveram um sistema portátil de EDXRF constituído por um tubo de raios X, com anodo de W, modelo TF3001 da Oxford Instruments, operando a uma voltagem máxima de 30 kV e uma corrente de 100 µA, e um detector SDD (*silicon drift detector*).

LONGONI et al. [54] desenvolveram um sistema portátil de XRF constituído por um tubo de raios X, com anodo de W, modelo TF3002 da Oxford Instruments, operando a uma corrente e voltagem máximas de 0,1 mA e 30 kV, respectivamente, e um detector SDD, com resolução de 160 eV (a 6 keV).

MOIOLI e SECCARONI [8] desenvolveram um sistema portátil de EDXRF constituído por um detector HPGe, com resolução de 195 eV a 5,9 keV, e um tubo de

raios X operando em duas condições diferentes: 20 kV / 7 mA e 60 kV / 4 mA. Este sistema foi utilizado na análise de pinturas, vidros e cerâmicas.

PAPADOPOULOU et al. [55-57] utilizaram um sistema portátil de μ -XRF da SPECTRO modelo COPRA que inclui um tubo de raios X Oxford 5011 XTF com anodo de Mo (com tensão máxima de 50 kV e corrente máxima de 1 mA), lentes monocapilares e um detector Si(Li), resfriado através de Peltier. Este sistema foi utilizado na análise de cerâmicas encontradas no antigo cemitério de Abdera, no norte da Grécia.

PAPPALARDO et al. [58] desenvolveram um sistema portátil de XRF constituído por um detector de Ge IGLET-ORTEC, e três fontes radioativas de ^{109}Cd dispostas em uma geometria anular que emitem raios X. Utilizou-se este sistema na análise de esculturas do artista do Renascimento Lucca Della Robbia.

PAPPALARDO et al. [59] desenvolveram um sistema portátil de XRF constituído por um tubo de raios X com anodo de Rh, operando a uma voltagem máxima de 40 kV, e um detector Si-PIN da Amptek. Este sistema foi utilizado na análise de jóias do Período Helenístico do acervo do museu Benaki de Atenas.

PAPPALARDO et al. [60] desenvolveram um sistema portátil PIXE-XRF que utilize uma fonte de ^{244}Cm - como fonte de partículas alfa e ainda para emissão de raios X – acoplada a um detector Si-PIN.

PÉREZ-ARANTEGUI et al. [61] desenvolveram um sistema portátil de EDXRF que utiliza um tubo de raios X com anodo de Pd, operando com voltagem e corrente máximas de: 38 kV e 0,3 mA, respectivamente; e, ainda um detector Si-PIN da Amptek com janela de Be de 12,5 μm . Este sistema foi utilizado na caracterização de pigmentos à base de cobalto em cerâmicas de Valência (Espanha).

PIOREK [62,63] desenvolveu um sistema portátil de XRF utilizando um detector Si(Li), resfriado por nitrogênio líquido, e fontes anelares de ^{109}Cd , ^{241}Am e ^{55}Fe . Este sistema foi utilizado para medidas de contaminantes ambientais.

ROLDÁN et al. [64] desenvolveram um sistema portátil de EDXRF que utiliza um tubo de raios X com anodo de Pd, operando a 35 kV e 100 μ A, e um detector Si-PIN da Amptek com resolução de 170 eV (a 5,9 keV) e janela de Be de 12.5 μ m. Este sistema foi utilizado para analisar pigmentos azuis utilizados para decorar cerâmicas valencianas dos sécs. XIV a XX.

ROMANO et al. [65] desenvolveram um sistema portátil BSC-XRF constituído por um minitubo de raios X , um detector Si-PIN (para monitorar a estabilidade das propriedades do feixe de raios X) e um detector Si(Li) (para coletar os raios X característicos emitidos pela amostra a ser analisada). Este sistema foi utilizado para análise de elementos-traço em cerâmicas provenientes de um depósito votivo de San Francesco em Catânia, Itália.

SEREBRYAKOV et al. [66] desenvolveram um sistema portátil de EDXRF constituído por um tubo de raios X com anodo de Mo operando a uma voltagem e corrente máximas de 50 kV e 0,5 mA, respectivamente, e um detector de Si(Li), resfriado por nitrogênio líquido. Este sistema foi utilizado para analisar pigmentos e objetos de arte em dois museus na Rússia (Museu Estadual de Moscou e Galeria Tretyakov).

SZÖKEFALVI-NAGY et al. [67] desenvolveram um sistema portátil de XRF constituído por um detector, modelo XR-100CR, da Amptek conectado a uma fonte compacta anelar de ⁵⁵Fe da RITVERC responsável pela geração dos raios X. O sistema foi utilizado na análise de pigmentos em pinturas pertencentes ao acervo da Galeria Nacional da Hungria.

UDA et al [23,68] desenvolveram um sistema portátil de EDXRF e XRD constituído por dois tubos de raios X: VF-50J-Cu/S e VF-50J-W/S da Varian Medical Systems , operando a 35 kV e 1 mA, e um detector Si-PIN XR-100CR da Amptek. Este sistema foi utilizado na análise de pigmentos na tumba de Amenhotep III (c.1364 A.C), no Egito, na análise de um espelho de bronze da Dinastia Han (25-220 d.C.) e de uma estátua do Período Heian (794-1192 d.C.), no Japão.

ZARKADAS e KARYDAS [69] desenvolveram um sistema portátil de μ XRF constituído por um tubo de raios X PRS-400 da Photoelectron, com anodo de Au (operando com tensão máxima de 40 kV e corrente máxima de 40 μ A) e um detector Si-PIN XR-100CR da Amptek. Este sistema foi utilizado para analisar um par de brincos de ouro do Período Helenístico, pertencente ao acervo do museu Benaki de Atenas.

CAPÍTULO III

FUNDAMENTOS TEÓRICOS

3.1. A Fluorescência de Raios X

A técnica de Fluorescência de Raios X (XRF) consiste num método de emissão espectroscópica para determinações qualitativas e quantitativas de elementos presentes em uma grande variedade de amostras. A XRF ocorre através do efeito fotoelétrico, quando fótons de raios X com energia suficiente interagem com os elétrons orbitais de um átomo. Neste processo, um elétron (fotoelétron) é retirado de um orbital mais interno, criando uma vacância e gerando uma configuração eletrônica instável (figura 3.1). O átomo sofre, então, um rearranjo eletrônico, no qual esta vacância será preenchida por um elétron de um orbital mais externo, que realiza um salto quântico (figura 3.2). Esta transição envolve perda de energia, resultando na emissão de raios X característicos, os quais apresentam uma energia específica para cada elemento. A energia destes fótons de raios X emitidos corresponde à diferença de energia entre os dois estados quânticos envolvidos.

Quando um elétron é removido do nível K, por exemplo, a vacância gerada poderá ser preenchida por um elétron do nível L, originando, por sua vez, uma vacância neste nível. Esta vacância no nível L, da mesma forma, poderá ser preenchida por um elétron do nível M, deixando uma vacância neste outro, que, por sua vez, será preenchida por um elétron do nível N. A cada nova transição a vacância será deslocada para um nível de menor energia. Atingindo a banda de valência, que corresponde ao nível energético mais baixo, a vacância será finalmente preenchida por um elétron-livre e o átomo retornará ao seu estado fundamental. A transição denominada K_{α} representa a radiação X liberada após o preenchimento de uma vaga na camada K por um elétron da camada L; K_{β} origina-se da ocupação da camada K por um elétron da camada M, e assim sucessivamente. Desta forma, surgem as chamadas linhas de emissão: K, L, M.

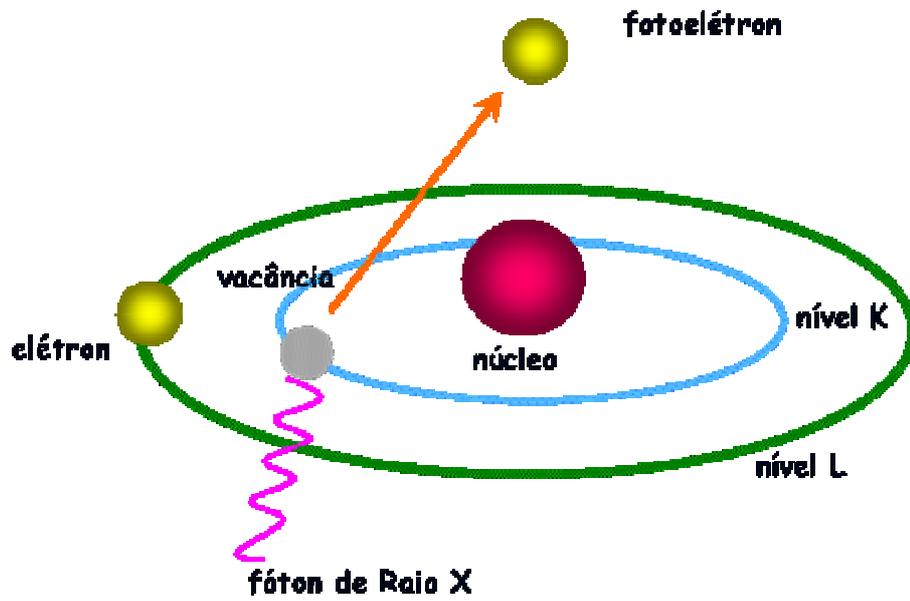


Figura 3.1. Representação esquemática simplificada da interação de fótons de raios X com um elétron do nível K, ejetando um fotoelétron e criando uma vacância.

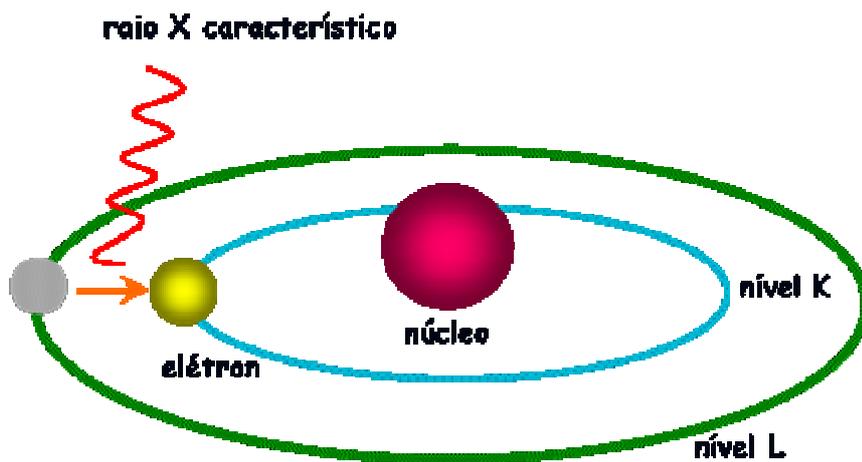


Figura 3.2. Representação esquemática simplificada do preenchimento da vacância, anteriormente criada, por um elétron do nível L, liberando raios X característicos.

3.1.1. Linhas de emissão

Os fótons de raios X emitidos a partir destas transições entre estados quânticos, que apresentam uma energia característica para cada elemento químico, formam o espectro característico de raios X. A energia dos fótons emitidos corresponde à diferença de energia entre os dois estados quânticos envolvidos. Como exemplo, a transição entre um elétron do subnível L3 para o nível K, resulta na emissão de fótons K-L3. A energia destes fótons é expressa da seguinte forma:

$$E_{K-L_3} = E_K - E_{L_3} \quad [3.1]$$

Se a transição ocorrida for do subnível M3 para o nível K, temos a emissão de fótons da linha K-M3, cuja energia será expressa por:

$$E_{K-M_3} = E_K - E_{M_3} \quad [3.2]$$

As transições entre estados quânticos são representadas em termos de um diagrama de níveis de energia. Na figura 3.3 [70] podem ser observadas, de forma esquemática, as principais linhas de emissão até $n = 4$.

Entretanto, existem transições entre estados quânticos que são consideradas proibidas, pois não satisfazem as regras de seleção para a variação dos números quânticos, dadas por:

$$\begin{pmatrix} \Delta l = \pm 1 \\ \Delta j = 0, \pm 1 \end{pmatrix} \quad [3.3]$$

Para que ocorra uma transição entre dois estados quânticos é necessário que um elétron seja liberado, o que somente acontece quando a energia da radiação incidente é igual ou superior à energia de ligação deste elétron ao átomo.

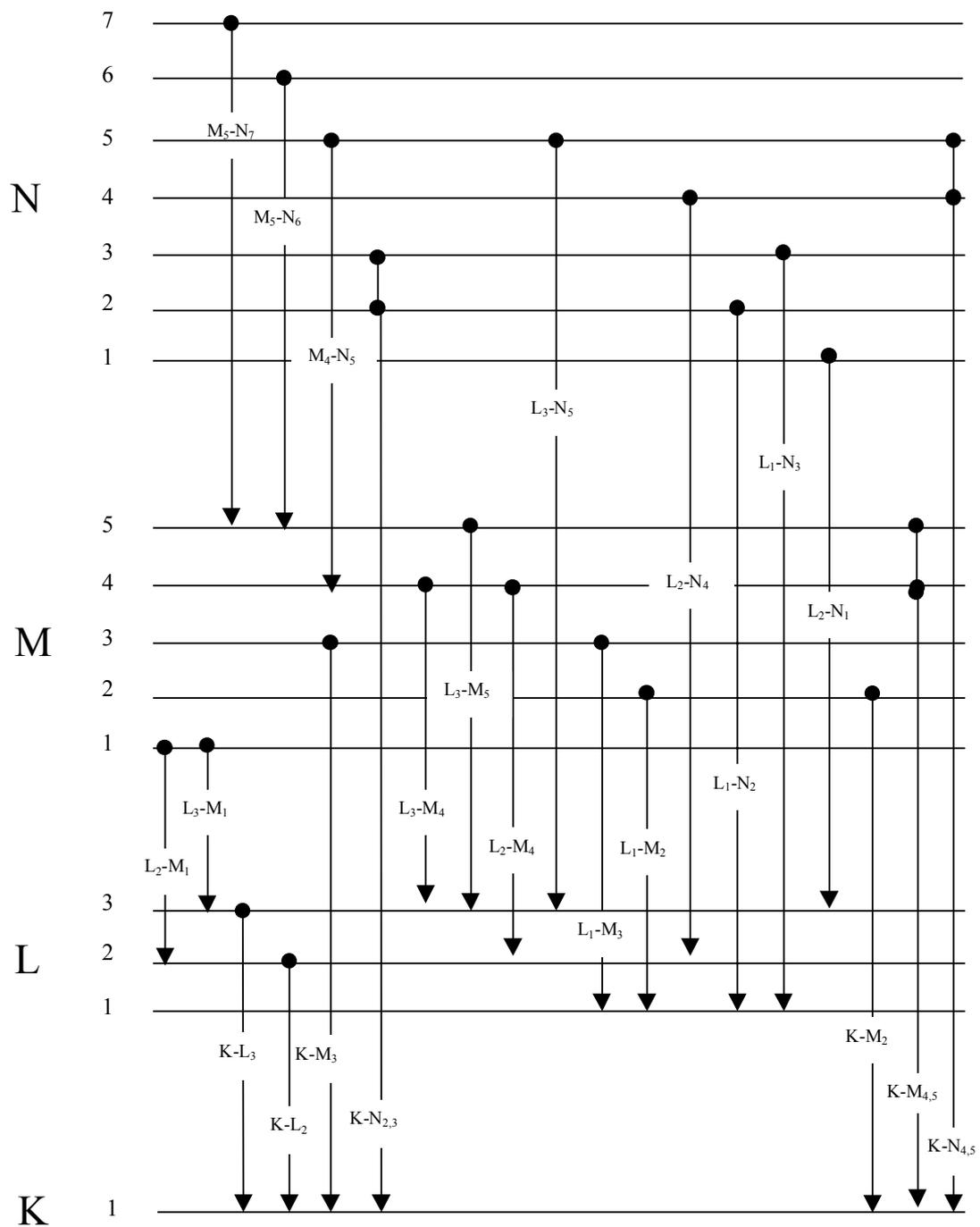


Figura 3.3. Diagrama de energias para as linhas K, L, M e N.

3.1.2. A probabilidade de excitação

A fração da radiação incidente que ocasiona a emissão de uma determinada linha de raios X característicos é determinada pela probabilidade de excitação, que é produto de três outras probabilidades:

$$P_{E_i} = P_{\text{nível}} \cdot P_{\text{linha}} \cdot P_{\text{fluorescência}} \quad [3.4]$$

Onde:

$P_{\text{nível}}$: probabilidade de a radiação incidente vir a retirar elétrons de um dado nível quântico;

P_{linha} : probabilidade de que uma determinada linha seja emitida dentro de sua série;

$P_{\text{fluorescência}}$: probabilidade de ocorrer emissão de fluorescência de raios X ao invés de elétron Auger, a partir de uma transição realizada entre dois estados quânticos.

3.1.3. A razão salto/absorção

A probabilidade de que a radiação incidente retire elétrons, preferencialmente, de um dado nível relaciona-se com a fração da radiação que é absorvida naquele nível:

$$P_{\text{nível}} = \frac{\text{absorção da radiação num nível específico}}{\text{absorção da radiação em todos os níveis}} \quad [3.5]$$

Para o nível K, tem-se:

$$p_K = \frac{r_K - 1}{r_K} \quad [3.6]$$

Onde:

τ_K : seção de choque para o efeito fotoelétrico;

r_K : razão salto/absorção.

r_K é dada por:

$$r_K = \frac{\tau_K + \tau_{L_1} + \tau_{L_2} + \tau_{L_3} + \tau_{M_1} + \dots}{\tau_{L_1} + \tau_{L_2} + \tau_{L_3} + \tau_{M_1} + \dots} \quad [3.7]$$

Na prática, a razão salto/absorção pode ser calculada através da seguinte relação:

$$r = \frac{\tau_{E_{\text{absorção}}} - \Delta E}{\tau_{E_{\text{absorção}}} + \Delta E} \quad [3.8]$$

A probabilidade de que uma determinada linha seja emitida dentro de uma série é dada pela intensidade relativa desta linha em relação ao restante das outras linhas na série. Deste modo, a probabilidade de que a linha K-L_{2,3} seja emitida, em relação às outras linhas K, é dada por:

$$f_{K-L_{2,3}} = \frac{I_{K-L_{2,3}}}{\sum I_{\text{todas as linhas K}}} \quad [3.9]$$

Da mesma forma, a probabilidade de que a linha L₃-M_{4,5} seja emitida, em relação às outras linhas L, é dada por:

$$f_{L_3-M_{4,5}} = \frac{I_{L_3-M_{4,5}}}{\sum I_{\text{todas as linhas L}}} \quad [3.10]$$

3.1.4. O rendimento de fluorescência

Quando um elétron é ejetado de um orbital atômico pelo processo fotoelétrico, pode ocorrer a emissão de raios X ou a ejeção de elétrons secundários (ou Auger), de forma que a produção de elétrons Auger é um processo competitivo com a emissão de raios X. Neste caso, o fóton liberado é reabsorvido dentro do átomo por um outro elétron. A fração das lacunas geradas que resultam em emissão de raios X é denominada

rendimento de fluorescência, sendo dependente do número atômico do elemento e da transição envolvida (linha de emissão analisada) [71,72].

O rendimento de fluorescência para a linha K (ω_K) é dado pelo número de fótons emitidos como fluorescência de raios X, para todas as linhas K, dividido pelo número de fótons criados devido às transições entre os estados quânticos [73]:

$$\omega_K = \frac{n_{K-L_3} + n_{K-L_2} + n_{K-M_3} + \dots}{N_K} = \frac{\sum n_K}{N_K} \quad [3.11]$$

Da mesma forma, é possível obter-se o rendimento de fluorescência para as linhas L (ω_L). Neste caso, têm-se três valores diferentes: ω_{L1} , ω_{L2} e ω_{L3} .

Os elementos com baixo número atômico, que apresentam baixo rendimento de fluorescência, exibem, conseqüentemente, baixa sensibilidade analítica e baixo valor de energia de emissão, sendo, portanto, mais difíceis de serem determinados por XRF [71,72]. Na figura 3.4 [70,73] pode ser observado o rendimento de fluorescência de raios X para linhas K e L, em função do número atômico.

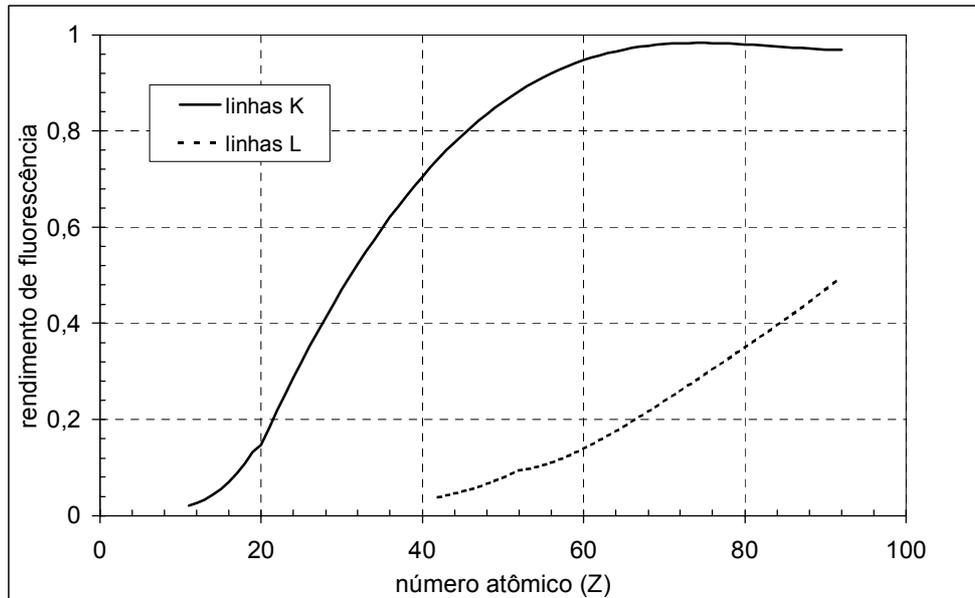


Figura 3.4. Curvas de rendimento de fluorescência para as linhas K e L.

3.2. A interação dos raios X com a matéria

3.2.1. O coeficiente de absorção de massa

Quando um feixe de raios X atravessa um determinado material, alguns de seus fótons interagem com átomos deste material, podendo originar três tipos de interação: absorção fotoelétrica; espalhamento coerente (ou Rayleigh) e espalhamento incoerente (ou Compton).

A taxa de fótons transmitidos quando um feixe de fótons, com intensidade I_0 e energia E , atravessa um material puro de espessura x é dada por [74]:

$$\frac{dI}{dx} = -I_0 \cdot \rho \mu(E) \quad [3.12]$$

$$dI = -I_0 \cdot \rho \mu(E) \cdot dx \quad [3.13]$$

Integrando-se entre 0 e x , tem-se:

$$I = I_0 \cdot \text{EXP}(-\mu(E) \cdot \rho \cdot x) \quad [3.14]$$

Onde:

$\mu(E)$: coeficiente de absorção de massa do material para energia E ;

ρ : densidade do material.

O coeficiente de absorção de massa é representado por três processos diferentes de interação dos raios X com o material:

$$\mu(E) = \tau(E) + \sigma_{\text{inc.}}(E) + \sigma_{\text{coe.}}(E) \quad [3.15]$$

Onde:

$\tau(E)$: coeficiente de absorção de massa fotoelétrica;

$\sigma_{\text{inc.}}(E)$: coeficiente de absorção de massa para espalhamento incoerente;

$\sigma_{\text{coe.}}(E)$: coeficiente de absorção de massa para espalhamento coerente.

Se o material absorvedor for um composto ou uma mistura, o coeficiente de absorção de massa $\mu(E)$ pode ser avaliado como uma média ponderada de cada elemento da mistura:

$$\mu(E) = \sum_i^n W_i \mu_i(E) \quad [3.16]$$

Onde:

$$\sum_i^n W_i = 1 \quad [3.17]$$

3.2.2. A absorção fotoelétrica

Na absorção fotoelétrica, um fóton da radiação incidente é absorvido por um elétron orbital e, como consequência, um elétron é liberado do átomo com uma energia E_e dada por:

$$E_e = h\nu - E_B \quad [3.18]$$

Onde:

$h\nu$: energia do fóton;

E_B : energia de ligação do elétron.

Com a ejeção de um elétron do átomo, há o aparecimento de uma vacância, gerando uma situação de instabilidade. Esta vacância será preenchida por um elétron de um orbital mais externo, ocorrendo emissão de raios X característicos ou de elétron Auger.

3.2.3. O espalhamento coerente

No espalhamento coerente, fótons com energia E_0 interagem com elétrons orbitais do átomo sendo espalhados elasticamente, com a mesma energia E_0 , sem que o átomo sofra ionização ou excitação. A intensidade da radiação espalhada pelo átomo é determinada através da soma das amplitudes da radiação espalhada coerentemente por cada elétron deste átomo. Este processo predomina em baixas energias e para materiais com elevado número atômico. A seção de choque diferencial para espalhamento coerente é dada por [74]:

$$\frac{d\sigma_{\text{coe.}}}{d\Omega} = \frac{r_0^2}{2} \cdot (1 + \cos^2(\theta)) [F(q, Z)]^2 \quad [3.19]$$

Onde:

$F(q, z)$: fator de forma;

r_0 : raio clássico do elétron ($2,818 \times 10^{-13}$ cm);

q : momento transferido; dado por:

$$q = \frac{E(\text{eV}) \cdot \text{sen}\left(\frac{\theta}{2}\right)}{12398} \quad [3.20]$$

3.2.4. O espalhamento incoerente

O Espalhamento Incoerente ou Compton ocorre a partir da interação entre um fóton de energia E_0 e um elétron livre. Neste processo o fóton é totalmente absorvido, resultando no aparecimento de um novo fóton com energia E_c , o qual é espalhado em uma direção θ , em relação ao fóton original. O fóton transfere energia e momento para o elétron, que recua de um ângulo ϕ em relação à direção do fóton incidente. A conservação de energia durante o processo de interação estabelece que [74]:

$$E_0 = E_c + E_{e^-} \quad [3.21]$$

Onde:

E_{e^-} : energia do elétron após o processo de interação.

A energia do fóton espalhado, em keV, é dada por:

$$E_c = \frac{E_0}{1 + \frac{E_0}{511}(1 - \cos(\theta))} \quad [3.22]$$

A energia cinética do elétron, em keV, devido ao recuo é dada por:

$$E_{e^-} = E_0 \cdot \left(\frac{\left(\frac{E_0}{511} \cdot (1 - \cos(\theta)) \right)}{1 + \left(\frac{E_0}{511} \cdot (1 - \cos(\theta)) \right)} \right) \quad [3.23]$$

Quando $\theta = \pi$, ocorre a máxima transferência de energia para o elétron, e consequentemente, o fóton espalhado possui menor energia.

$$E_c(\theta = \pi) = \frac{E_0}{1 + \frac{2E_0}{511}} \quad [3.24]$$

$$E_{e^-}(\theta = \pi) = E_0 \left(\frac{1}{1 + \frac{511}{2E_0}} \right) \quad [3.25]$$

O espalhamento incoerente é um fator indesejável na Fluorescência de Raios X, devido à sua contribuição para a radiação de fundo presente no espectro, aumentando, conseqüentemente, o limite de detecção.

A distribuição angular para espalhamento incoerente de fótons pode ser calculada através da fórmula de Klein-Nishina [74]. A fórmula de Klein-Nishina representa a seção de choque diferencial que descreve a probabilidade do espalhamento incoerente por ângulo sólido, de um fóton individual, por elétron livre:

$$\frac{d\sigma_{K-N}}{d\Omega} = \frac{r_0^2}{2} \left[\left(\frac{1}{(1 + \alpha(1 - \cos(\theta)))^2} \right) \left(1 + \cos^2(\theta) + \frac{\alpha^2 \cdot (1 - \cos(\theta))^2}{(1 + \alpha(1 - \cos(\theta)))} \right) \right] \quad [3.26]$$

Onde:

$$\alpha = \frac{E_0}{511} \quad [3.27]$$

A seção de choque diferencial para espalhamento incoerente é dada por:

$$\frac{d\sigma_{inc.}}{d\Omega} = \frac{d\sigma_{K-N}}{d\Omega} \cdot S(q, Z) \quad [3.28]$$

Onde:

$S(q, Z)$: função espalhamento incoerente.

3.3. Análise quantitativa por Fluorescência de Raios X

Para a análise quantitativa por Fluorescência de raios X assume-se que uma amostra seja homogênea, isto é, que a distribuição dos elementos i seja uniforme em todo o seu volume, apresente densidade ρ_M e uma espessura D , sendo composta por n elementos com diferentes concentrações W_i ($i = 1, \dots, n$), conforme observado na figura

3.5 [70]. A intensidade da radiação fluorescente (para a linha K-L_{2,3}) emitida por um elemento i, na camada dx, quando um feixe colimado de raios X (de energia E₀ e intensidade I₀) atinge a amostra em um ângulo ψ₁ (em relação à sua superfície) e o detector, em um ângulo ψ₂, é dada por [70,75]:

$$dI_{i,K-L_{2,3}} = \left(I_0 \cdot \underbrace{\Omega_1 \cdot \Omega_2}_{\text{geometria}} \right) \cdot \left[\underbrace{\tau_i(E_0)}_{\text{parâmetros fundamentais}} \cdot \omega_{i,K-L_{2,3}} \cdot f_{i,K-L_{2,3}} \cdot \left(\frac{r_K - 1}{r_1} \right) \right] \cdot \varepsilon(E_i) \cdot \left[\underbrace{\text{EXP} \left(-\mu_M(E_0) \rho_M \cdot \frac{x}{\text{sen}(\Psi_1)} \right)}_{\text{absorção da radiação na energia } E_0} \right] \left[\underbrace{\text{EXP} \left(-\mu_M(E_i) \rho_M \cdot \frac{x}{\text{sen}(\Psi_2)} \right)}_{\text{absorção da radiação na energia } E_i} \right] \cdot dx \quad [3.29]$$

Onde:

I₀: intensidade da radiação incidente;

Ω₁: ângulo sólido relativo à fonte;

Ω₂: ângulo sólido relativo ao detector;

E₀: energia do feixe incidente;

E_i: energia do feixe emergente;

τ_i(E₀): seção de choque para o efeito fotoelétrico;

ω_{i,K-L_{2,3}}: rendimento de fluorescência;

f_{i,K-L_{2,3}}: probabilidade de emissão da linha K-L_{2,3};

ε(E_i): eficiência do detector para a energia da radiação fluorescente emitida pelo elemento i;

μ_M(E₀): coeficiente de absorção de massa da amostra para a energia E₀ dos fótons da radiação incidente;

μ_M(E_i): coeficiente de absorção de massa da amostra para a energia da radiação fluorescente (E_i) produzida por um elemento i na amostra.

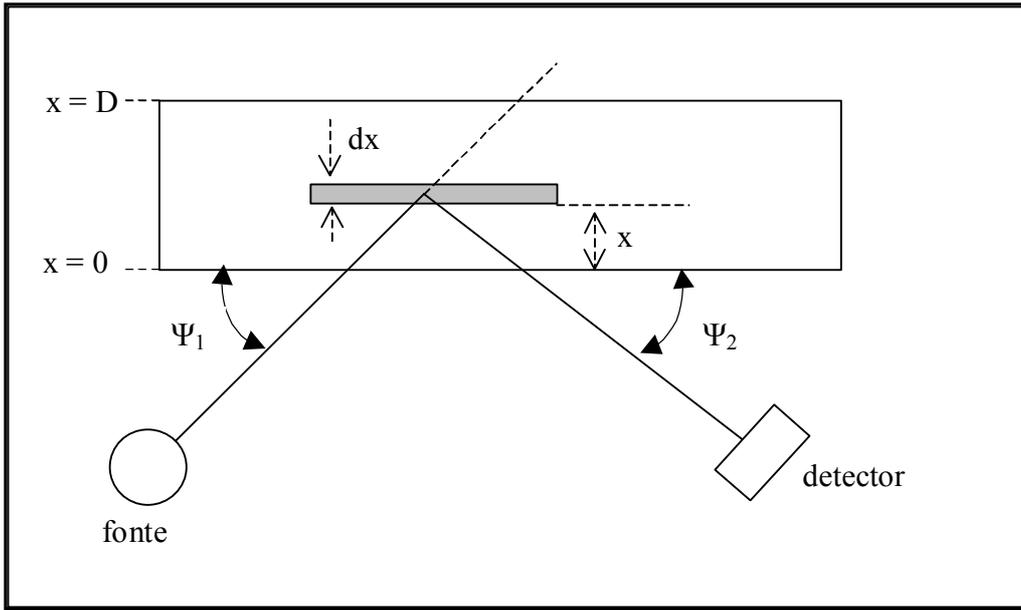


Figura 3.5. A geometria utilizada na dedução das equações de fluorescência de raios X.

Agrupando-se os termos responsáveis pela produção de fluorescência em um único termo - a constante dos parâmetros fundamentais (K_i):

$$K_i = \left[\tau_i(E_0) \omega_{i,K-L_{2,3}} \cdot f_{i,K-L_{2,3}} \left(\frac{r_K - 1}{r_1} \right) \right] \quad [3.30]$$

E ainda as constantes I_0 , Ω_1 e Ω_2 (que dependem apenas da intensidade da fonte e da geometria do sistema fonte-detector) no fator de geometria do sistema (G):

$$G = I_0 \cdot \Omega_1 \cdot \Omega_2 \quad [3.31]$$

Reescrevendo-se os coeficientes de absorção de massa para as energias dos feixes incidente e emergente como um coeficiente de absorção de massa total, tem-se que:

$$\chi_i(E_0, E_i) = \frac{\mu_M(E_0)}{\text{sen}(\Psi_1)} + \frac{\mu_M(E_i)}{\text{sen}(\Psi_2)} \quad [3.32]$$

Substituindo-se as equações 3.29, 3.30 e 3.31 na equação 3.28, e integrando-se em toda a espessura da amostra, a intensidade da radiação fluorescente de um elemento i , com concentração W_i , na amostra será dada por:

$$I_i = G.K_i.\varepsilon_i(E_i).\rho_i \cdot \frac{1}{\chi_i \cdot \rho_M} \cdot [1 - \text{EXP}(-\chi_i(E_0, E_i).\rho_M \cdot D)] \quad [3.33]$$

Onde:

$\rho_M \cdot D$: densidade superficial da amostra ($\text{cm}^2 \cdot \text{g}^{-1}$);

$\frac{\rho_i}{\rho_M} = W_i$: concentração do elemento i na amostra em ($\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$) ou ($\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$).

O produto $G.K_i.\varepsilon_i(E_i)$ pode ser representado por uma outra variável:

$$S_i = G.K_i.\varepsilon_i(E_i) \quad [3.34]$$

O termo S_i é denominado sensibilidade do sistema para o elemento i na amostra, sendo função dos parâmetros fundamentais, do fator de geometria associado ao arranjo experimental e da eficiência de detecção. Desta forma, a equação 3.32 pode ser reescrita como:

$$I_i = S_i \cdot W_i \cdot \frac{[1 - \text{EXP}(-\chi_i(E_0, E_i).\rho_M \cdot D)]}{\chi_i(E_0, E_i)} \quad [3.35]$$

CAPÍTULO IV

MATERIAIS E MÉTODOS

4.1. O sistema portátil de EDXRF

Os componentes do sistema portátil de EDXRF serão resumidamente descritos nos próximos itens.

4.1.1. Tubo de raios X

O tubo de raios X utilizado foi o modelo TF3005 da Oxford Instruments Inc. A ampola de vidro é revestida apenas com uma camada de silicone, o que tornou necessário recobrir o tubo com uma fita de chumbo, a fim de garantir a blindagem do sistema e torná-lo seguro para ser utilizado. Na tabela 4.1 encontram-se as especificações do tubo. Abaixo, na figura 4.1, pode-se observar uma foto do tubo.



Figura 4.1. Tubo de raios X TF3005 da Oxford Instruments Inc.

Tabela 4.1. Especificações do tubo de raios X.

Corrente máxima no anodo:	0,5 mA
Voltagem máxima no anodo:	30 kV
Potência:	15 watts
Corrente máxima no filamento:	1,5 amp
Estabilidade:	0,2% acima de 4 horas
Espessura da janela de Be:	127 μm
Tamanho focal (nominal):	67 mm
Catodo:	filamento de tungstênio (W)
Temperatura máxima de operação:	55°C
Dimensões:	102 mm (comprimento) 33 mm (diâmetro)
Massa:	~ 200 g
Anodo:	W

4.1.2. Detector

O detector utilizado foi o modelo XR-100CR (fotodiodo Si-PIN) da Amptek, com resfriamento termoelétrico (Peltier), monitor de temperatura e uma janela de Be de 25 μm de espessura. O detector apresenta uma área ativa de 6 mm² e espessura do cristal de Si de 500 μm . A resolução em energia, a 5,9 keV, varia entre 145-175 eV (20 e 12 μs) e 175-210 eV (6 μs).

Na figura 4.2 pode ser observado o detector com sua fonte de alimentação.



Figura 4.2. Detector XR-100CR da Amptek com sua fonte de alimentação.

4.1.3. Analisador multicanal

O sistema de XRF utiliza um analisador multicanal MCA-8000A da Amptek, que possui dimensões de 165 x 71 x 20 mm e pesa aproximadamente 300 g (figura 4.3).



Figura 4.3. Analisador multicanal MCA-8000A da Amptek.

4.1.4. Fonte de alta tensão

Foi utilizada uma fonte de alta tensão Spellman modelo XRM-65P50, série C23776-140, conectada ao tubo de raios X, que pode ser observada na figura 4.4. A tensão da fonte pode variar de 0 a 65 kV e a corrente de 0 a 770 μ A.



Figura 4.4. Fonte de alta tensão.

4.1.5. Módulo para alojar o sistema detector-tubo

Foi projetado e construído um módulo, em alumínio, para alojar o sistema detector-tubo. O tubo foi conectado dentro do módulo, posicionando a saída do feixe de raios X a um ângulo de 90° em relação à janela do detector. As figuras 4.5 a 4.7 mostram representações esquemáticas do módulo. O projeto inicial, conforme pode ser observado nas figuras citadas, previa a adaptação do tubo de raios X ao módulo na posição vertical, o que posteriormente foi alterado, optando-se por colocar o tubo na posição horizontal, de forma que este ficasse encaixado no interior do módulo.

Nas figuras 4.8 e 4.9 pode ser observado o primeiro protótipo desenvolvido para o sistema portátil de XRF.

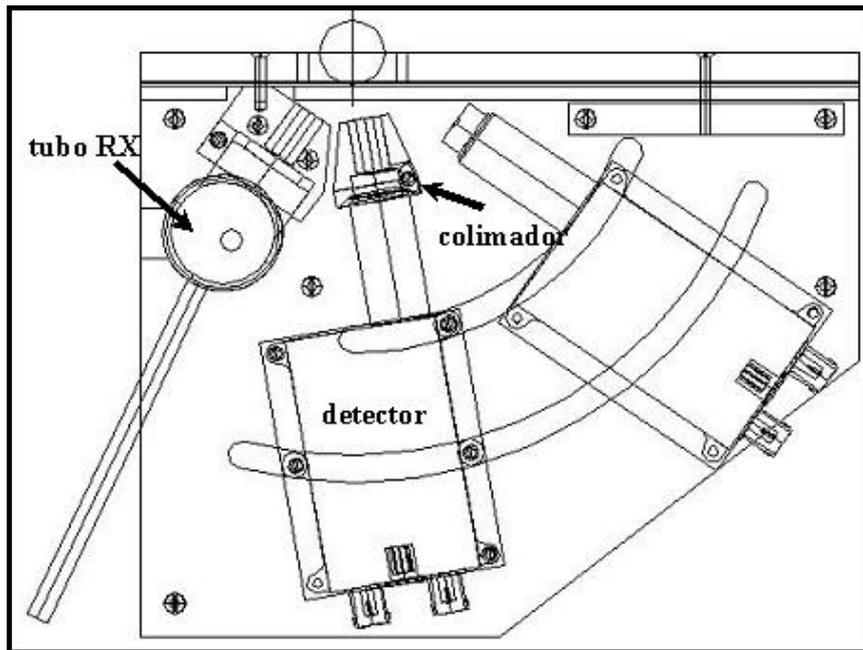


Figura 4.5. Projeto inicial do módulo para alojar o sistema portátil de XRF. Parte interna.

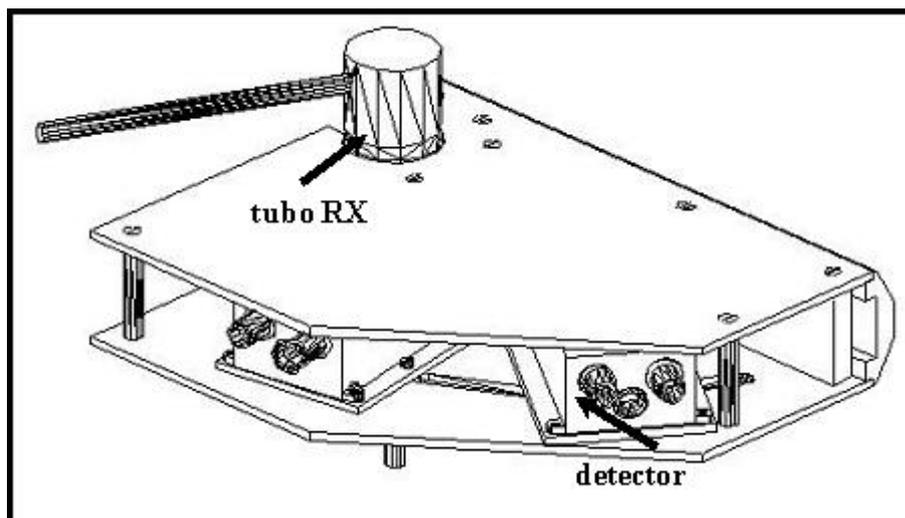


Figura 4.6. Projeto inicial do módulo para alojar o sistema portátil de XRF. Vista lateral.

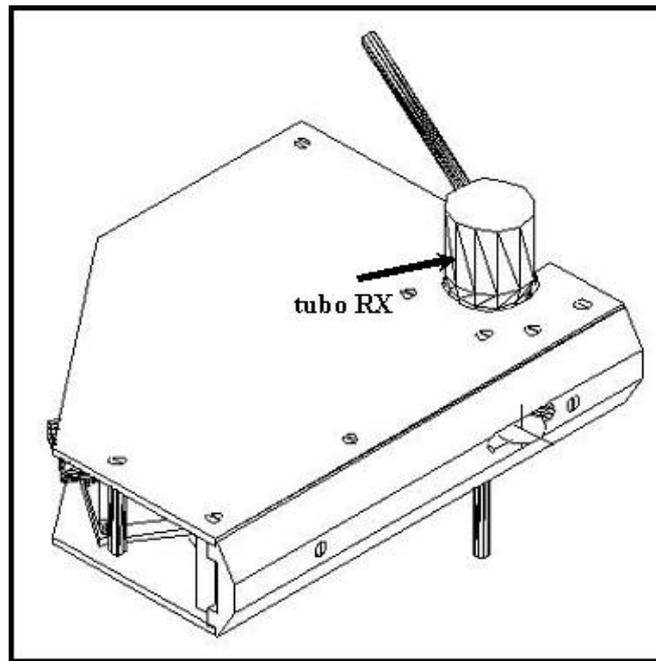


Figura 4.7. Projeto inicial do módulo para alojar o sistema portátil de XRF. Vista frontal.

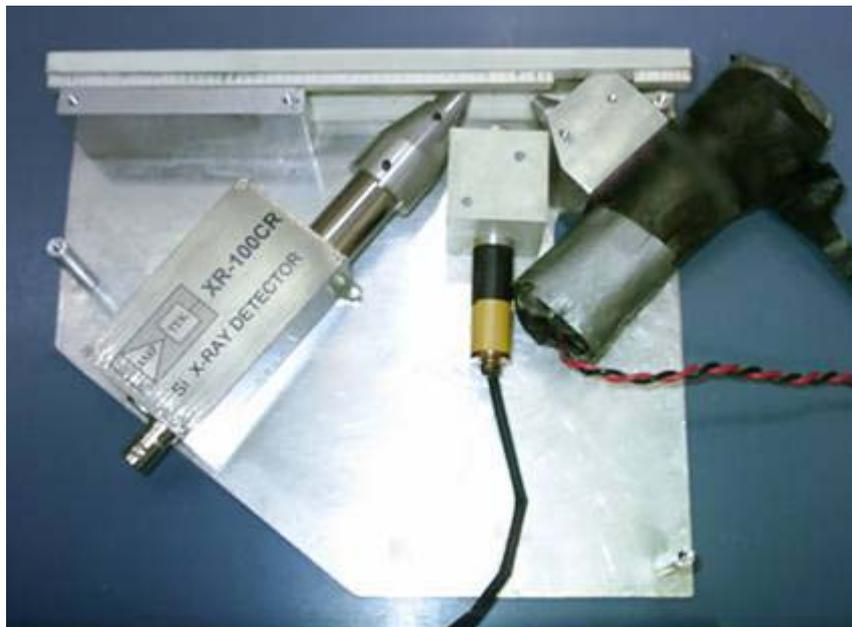


Figura 4.8. Protótipo do sistema portátil de XRF. Parte interna.



Figura 4.9. Protótipo do sistema portátil de XRF. Parte externa.

Foram projetados colimadores de alumínio (figura 4.10) para o tubo de raios X e o detector - com diferentes diâmetros de abertura - a fim de se evitar o múltiplo espalhamento e a produção de linhas de raios X características de materiais do arranjo experimental ou das proximidades, e ainda possibilitar medidas em pontos mais específicos da amostra ou em uma área maior da mesma.



Figura 4.10. Colimadores de alumínio para o tubo de raios X e o detector.

Desenvolveu-se um sistema de posicionamento, baseado num feixe de *laser* colimado, localizado na intersecção entre os feixes incidente e emergente, a fim de indicar com precisão o ponto da amostra que está sendo medido – conforme pode ser observado nas figuras 4.8 e 4.11.

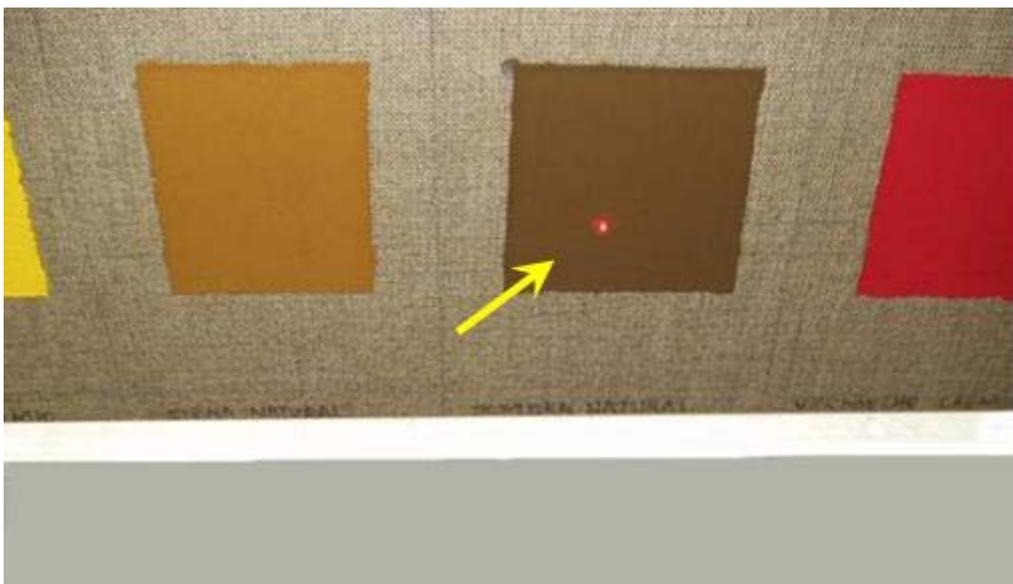


Figura 4.11. Sistema de posicionamento inicial, que utilizava um *laser*.

O tubo de raios X conecta-se a uma fonte de alta tensão e o detector, por sua vez, a uma fonte de alimentação e a um microcomputador - através do analisador multicanal portátil - onde são processados os sinais e analisados os resultados obtidos a partir dos espectros de XRF.

No intuito de facilitar medidas em superfícies mais altas (como quadros, por exemplo), sem a necessidade de deslocar as peças a serem analisadas, adaptou-se um tripé capaz de acomodar o módulo e a fonte de alimentação do detector (figura 4.12). Este tripé pode ser desmontado e fechado para facilitar seu transporte até o local onde será realizada a análise, sendo ainda bastante leve e resistente.



Figura 4.12. Tripé para acomodar o módulo do sistema e a fonte de alimentação do detector.

Após a utilização do sistema portátil de XRF no Museu Nacional de Belas Artes, na identificação dos pigmentos utilizados no quadro “Primeira Missa no Brasil”, foram observados pequenos problemas e situações que originaram novas idéias para otimizar as medidas. Como exemplos de pequenas dificuldades encontradas, podemos citar: a realização de análises em regiões do quadro que apresentavam grandes curvaturas na superfície da tela; a troca dos colimadores e das baterias da ponteira *laser*, que requeriam que a parte frontal e a parte superior do módulo, respectivamente, fossem desparafusadas; o deslocamento do módulo sobre a placa de alumínio adaptada ao tripé, a fim de aproximá-lo e afastá-lo da tela, sem desviá-lo muito do ponto a ser medido, etc. Neste último caso, o módulo tinha que ser erguido e posicionado mais à frente sobre a placa, já que não era possível seu deslocamento suave e gradual sobre a superfície da mesma. A opção de colocar a fonte de alimentação do detector, junto com o módulo, sobre a placa de alumínio também revelou-se problemática, uma vez que, ajustando-se o conjunto para medidas em regiões mais altas, o peso da fonte ocasionava uma certa

instabilidade nas pernas do tripé. Com base nas situações comentadas acima, foi desenvolvido, então, um novo projeto do módulo para alojar o sistema, contando com algumas melhorias em relação ao protótipo original.

A primeira mudança foi com relação ao ângulo entre o detector e tubo de raios X que passou de 90° para 60° (figuras 4.13 a 4.16), no intuito de permitir que os colimadores fossem projetados para fora do módulo, a uma distância de 4 cm em relação à parte frontal. Note-se que, no protótipo anterior, os colimadores localizavam-se na parte interna do módulo e as análises eram realizadas encostando-se a parte frontal do módulo (que contava com uma abertura na saída do feixe) na amostra, o que não oferecia nenhum problema em se tratando de superfícies planas como quadros, por exemplo. Tal mudança foi necessária para possibilitar medidas em regiões de difícil acesso, como áreas próximas a molduras de quadros (figura 4.17), áreas curvas de estátuas, vasos, etc. Além disto, a troca dos colimadores durante as análises foi facilitada, pelo fato destes se localizarem na parte externa, não sendo mais necessário desparafusar a parte dianteira do módulo.

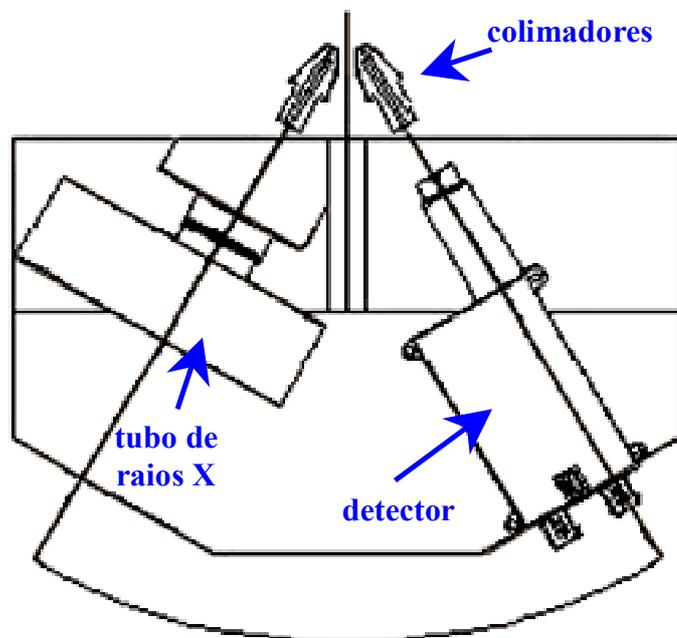


Figura 4.13. Projeto do novo módulo para alojar o sistema portátil de XRF.

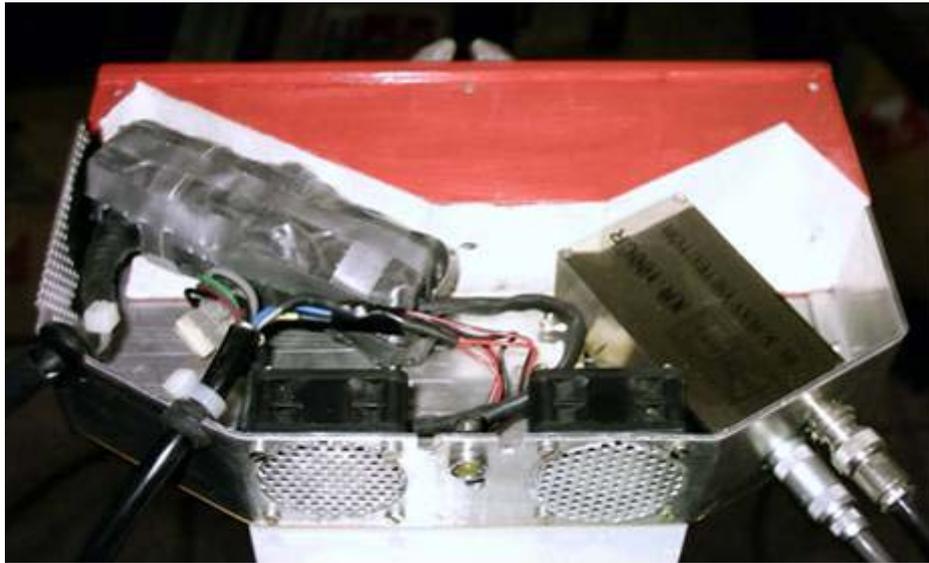


Figura 4.14. Novo módulo para alojar o sistema portátil de XRF. Parte interna.



Figura 4.15. Novo módulo para alojar o sistema portátil de XRF. Parte externa.

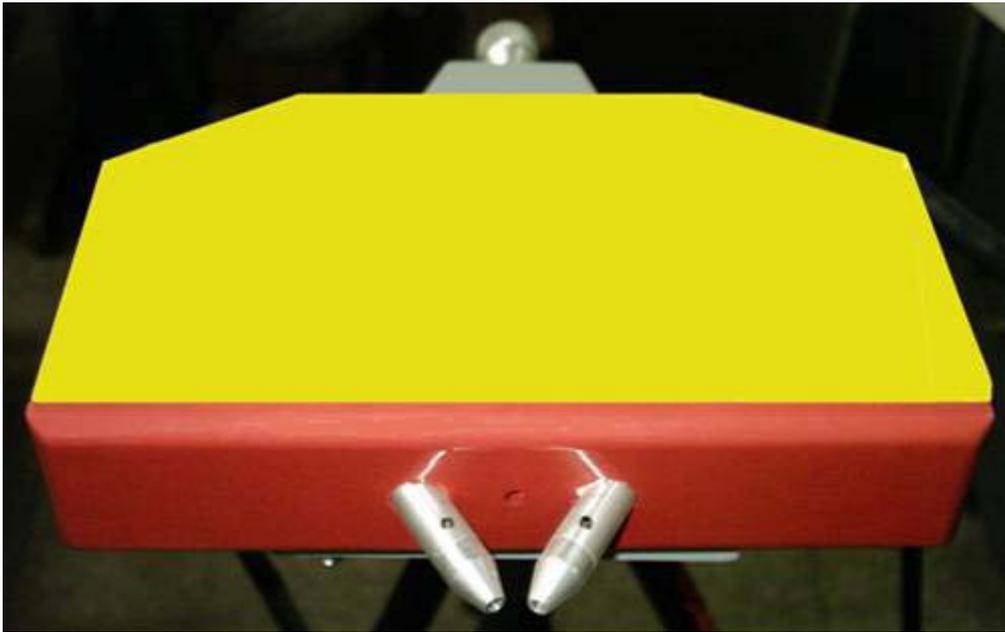


Figura 4.16. Novo módulo para alojar o sistema portátil de XRF. Parte frontal.



Figura 4.17. Exemplo de medida realizada em quadro com moldura.

A alteração do ângulo entre o detector e o tubo de raios X gerou a necessidade de um novo tipo de sistema de posicionamento. O sistema de posicionamento inicial, baseado no feixe de *laser*, foi abandonado e criou-se um sistema com uma haste metálica terminada por um batente, de forma a permitir não só o alinhamento do sistema, como ainda demarcar o ponto exato da amostra que está sendo medido (conforme pode ser observado na figura 4.18). Esta haste é introduzida através de um orifício na parte traseira do módulo, passando através do ponto onde ocorre a intersecção dos feixes incidente e emergente. O batente limita o deslocamento da haste no sentido horizontal, garantindo a reprodutibilidade das medidas, uma vez que a distância do sistema em relação à superfície da amostra permanece sempre a mesma. Além disto, este sistema permite que sejam realizadas medidas bastante precisas em regiões pequenas, facilitando a análise de pequenos detalhes em quadros, vasos, etc., assim como a diferenciação entre áreas diminutas de alterações na camada pictórica em relação às demais áreas de um quadro.



Figura 4.18. Sistema de posicionamento em relação à amostra.

Outra alteração realizada foi com relação ao desenho do módulo, que passou a ser fechado nas laterais e na parte traseira, deslocando a maior parte dos parafusos necessários à fixação das peças para a parte inferior, de forma a melhorar o aspecto

externo do mesmo. Além disto, todas as peças que compõem a parte externa foram confeccionadas com bordas arredondadas, a fim de se evitar possíveis danos às obras de arte analisadas caso o sistema, acidentalmente, encoste nas mesmas.

Foi introduzido um sistema de refrigeração para o tubo de raios X, baseado na adaptação de dois miniventiladores na parte traseira do módulo, a fim de se evitar superaquecimento no decorrer de medidas mais demoradas e/ou contínuas ou que sejam realizadas em locais que não possuam sistema de ar condicionado. Tal precaução é importante pois a temperatura máxima de operação do tubo é de 55°C. O sistema de refrigeração pode ser observado nas figuras 4.14 e 4.19.

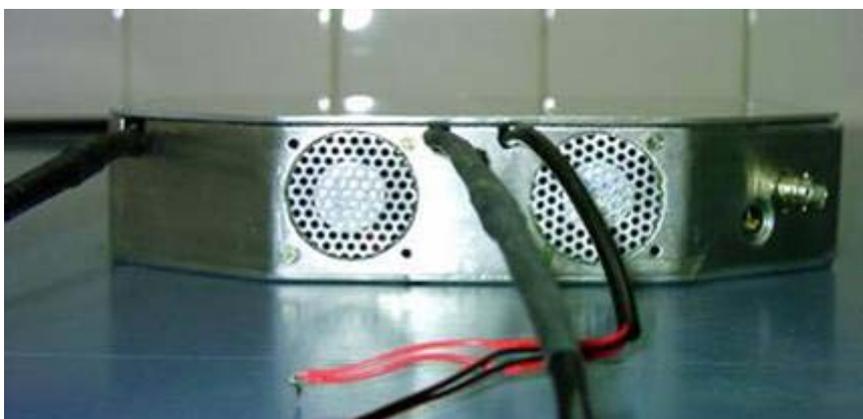


Figura 4.19. Parte traseira do módulo. Visão da parte externa do sistema de refrigeração.

Foi desenvolvida uma peça em madeira (figuras 4.20 e 4.21), adaptada ao tripé, que possibilita controlar melhor o deslocamento do sistema na direção horizontal, de forma a se obter um ajuste “fino” no momento das medidas. Esta peça, girada no sentido horário, desloca gradativamente o sistema para frente, aproximando-o da amostra e, no sentido inverso, promove o afastamento do mesmo. Esta adaptação solucionou o problema ocasionado pela dificuldade do protótipo inicial em deslocar-se sobre a placa de alumínio, a qual acabou sendo removida do tripé. A fonte de alimentação do detector deixou de ser posicionada sobre o tripé, melhorando a estabilidade do conjunto.

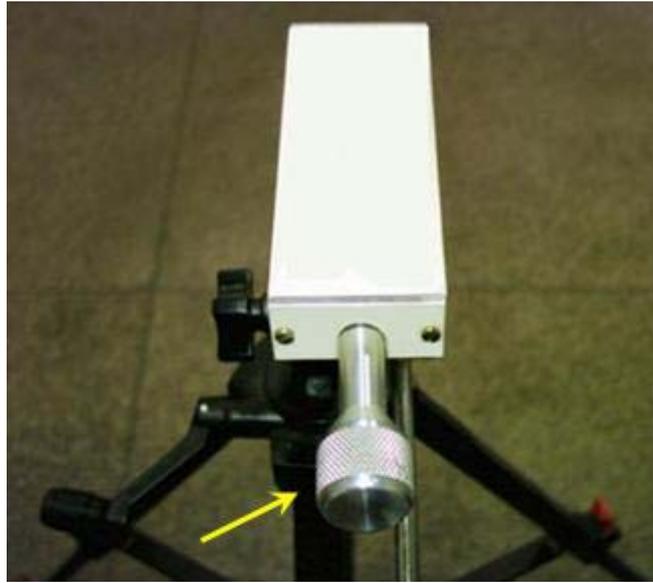


Figura 4.20. Sistema de posicionamento horizontal do módulo.

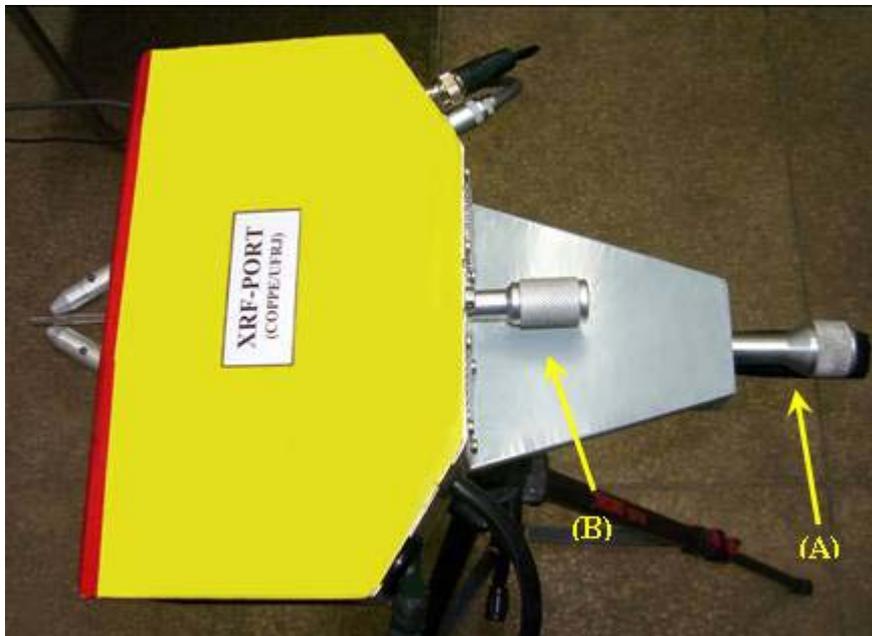


Figura 4.21. Sistema de posicionamento horizontal do módulo (A) e sistema de posicionamento em relação à amostra (B).

O sistema conta, ainda, com um LED amarelo (figura 4.22) que permanece piscando enquanto o sistema estiver em funcionamento, ou seja, produzindo raios X (botão vermelho da fonte de alta tensão na posição “on”), funcionando como um alerta de segurança para os usuários e o público, em geral.



Figura 4.22. LED amarelo que acende quando raios X estão sendo produzidos.

4.2. Espectro do feixe de raios X

Foi obtido o espectro do feixe de raios X utilizando-se uma placa de acrílico. Este espectro mostra a contribuição do espectro contínuo (radiação de frenamento ou *bremmstrahlung*) e do espectro característico do material constituinte do anodo do tubo

de raios X (linhas L do tungstênio). Na figura 4.23 pode ser observado o espectro obtido com tensão de 25 kV e corrente de 10 μ A.

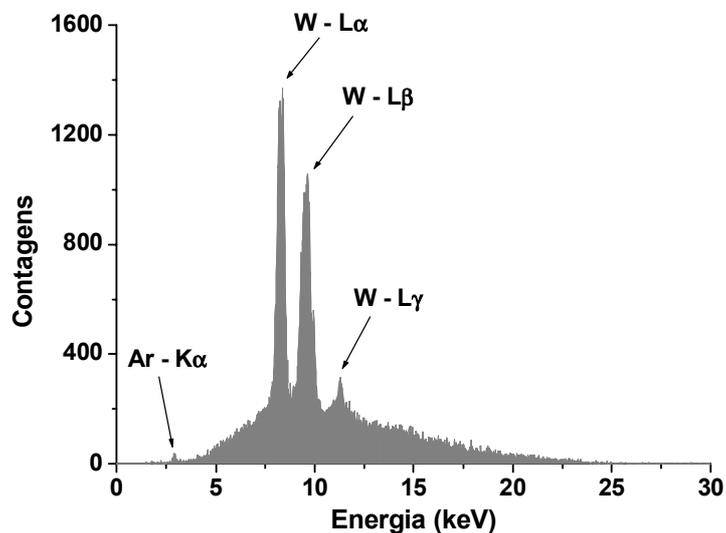


Figura 4.23. Espectro do feixe de raios X.

4.3. Curvas de sensibilidade do sistema

Foram calculadas as curvas de sensibilidade do sistema portátil de XRF para as linhas K e L em três condições experimentais - 10 kV e 400 μ A, 25 kV e 100 μ A, 29 kV e 100 μ A – utilizando-se pastilhas de padrões elementares, em concentrações conhecidas, confeccionadas no Laboratório de Instrumentação Nuclear. Para a linha K, os elementos medidos foram: S, K, Ca, Ti, Mn, Co, Ni, Cu, Rb, Sr e Y. Para a linha L foram: Sb, Pr, Nd, Sm, Gd, Dy, Yb, Ta, Pb e Bi. As curvas de sensibilidade foram determinadas experimentalmente, através de medidas da intensidade da radiação fluorescente obtidas para cada elemento em seu respectivo padrão. A sensibilidade pode ser obtida a partir da equação 3.35 exibida no item 3.3:

$$I_i = S_i \cdot W_i \cdot \frac{[1 - \text{EXP}(-\chi_i(E_0, E_i) \cdot \rho_M \cdot D)]}{\chi_i(E_0, E_i)}$$

Esta equação pode ser reescrita da seguinte forma:

$$I_i = S_i \cdot W_i \cdot A(E_0, E_i) \quad [4.1]$$

Onde:

$$A(E_0, E_i) = \frac{[1 - \text{EXP}(-\chi_i(E_0, E_i) \cdot \rho_M \cdot D)]}{\chi_i(E_0, E_i)}$$

Desta forma, a sensibilidade experimental do sistema pode ser escrita como:

$$S_{\text{exp},i} = \frac{I_i}{A(E_0, E_i) \cdot W_i} \quad [4.2]$$

Onde:

I_i : intensidade da radiação fluorescente para um elemento i no padrão medido;

W_i : concentração do elemento i no padrão;

$A(E_0, E_i)$: fator de absorção no padrão para as energias dos raios x incidentes e a energia da radiação fluorescente.

A sensibilidade é função dos parâmetros fundamentais (K_i), da eficiência de detecção ($\epsilon(E_i)$) e do fator de geometria do sistema (G).

As figuras 4.24 a 4.29 mostram as curvas de sensibilidade obtidas experimentalmente para as linhas K e L, nas três condições anteriormente citadas. A sensibilidade experimental é dada em (fótons/s).(cm²/g).

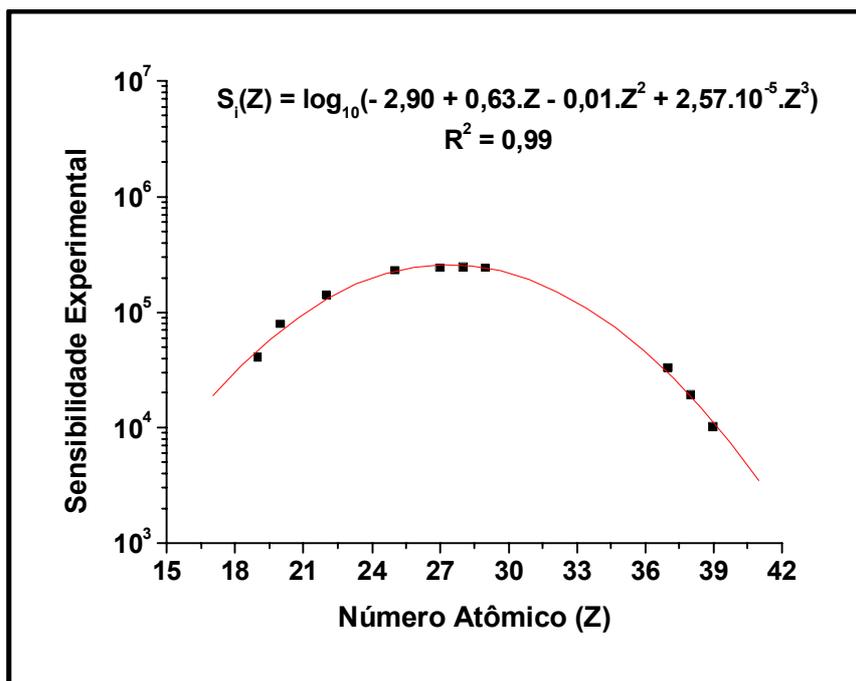


Figura 4.24. Curva de sensibilidade do sistema para a linha K, 25 kV e 100 μ A.

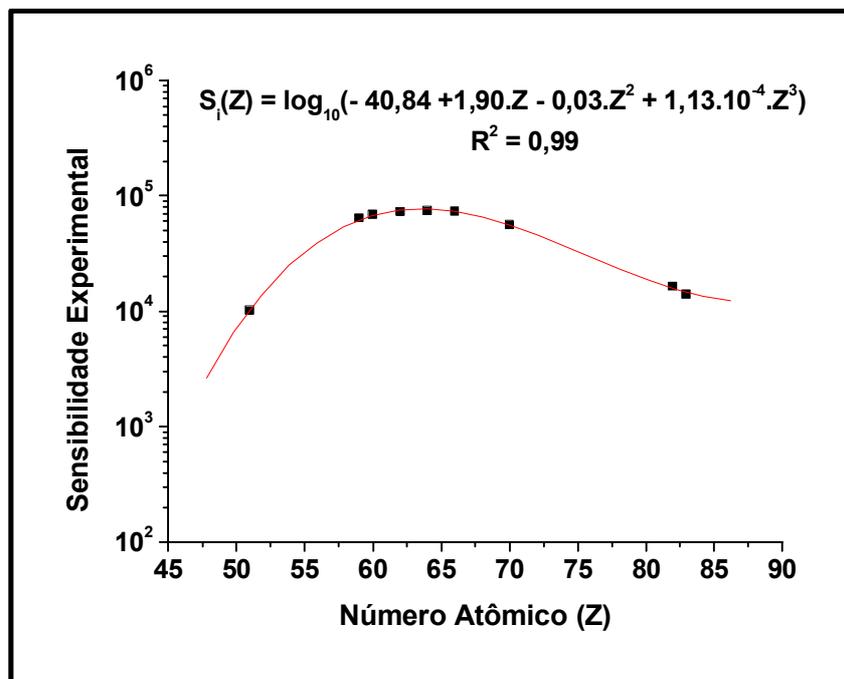


Figura 4.25. Curva de sensibilidade do sistema para a linha L, 25 kV e 100 μ A.

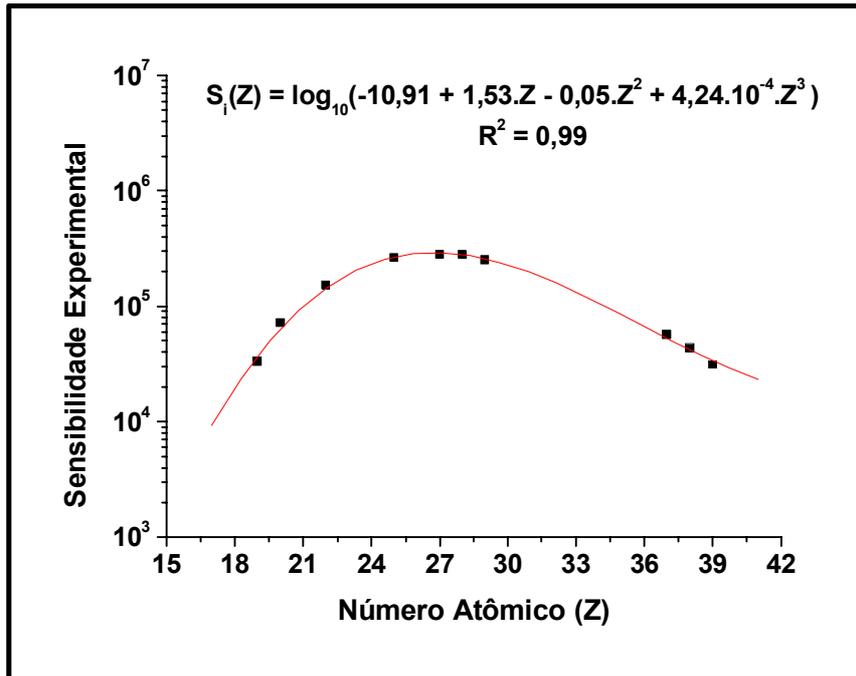


Figura 4.26. Curva de sensibilidade do sistema para a linha K, 29 kV e 100 μ A.

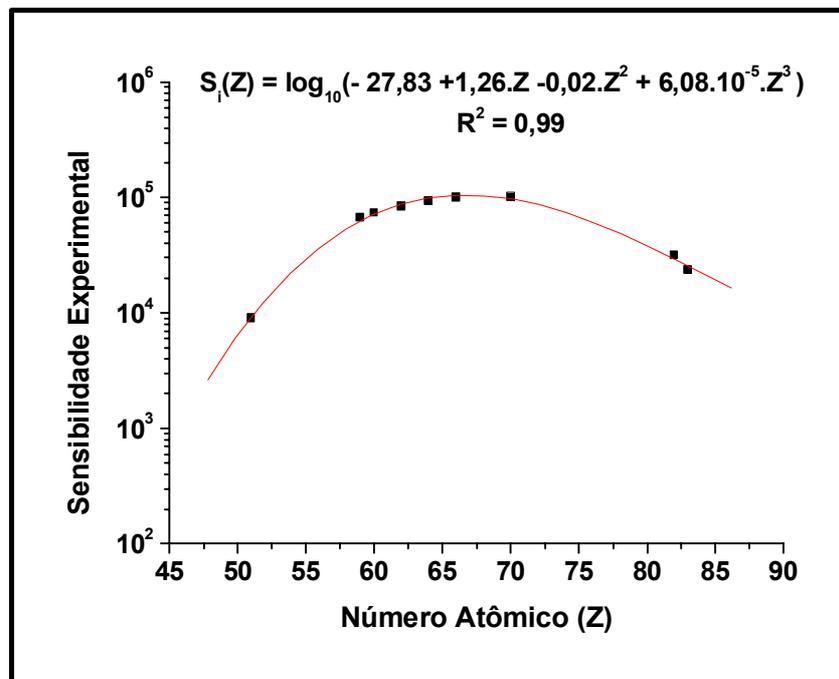


Figura 4.27. Curva de sensibilidade do sistema para a linha L, 29 kV e 100 μ A.

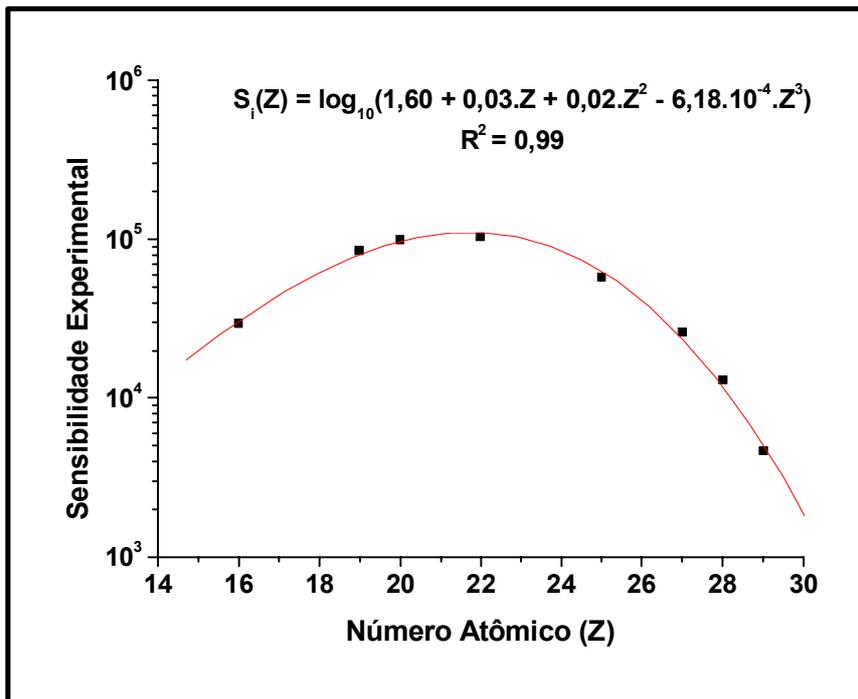


Figura 4.28. Curva de sensibilidade do sistema para a linha K, 10 kV e 400 μ A.

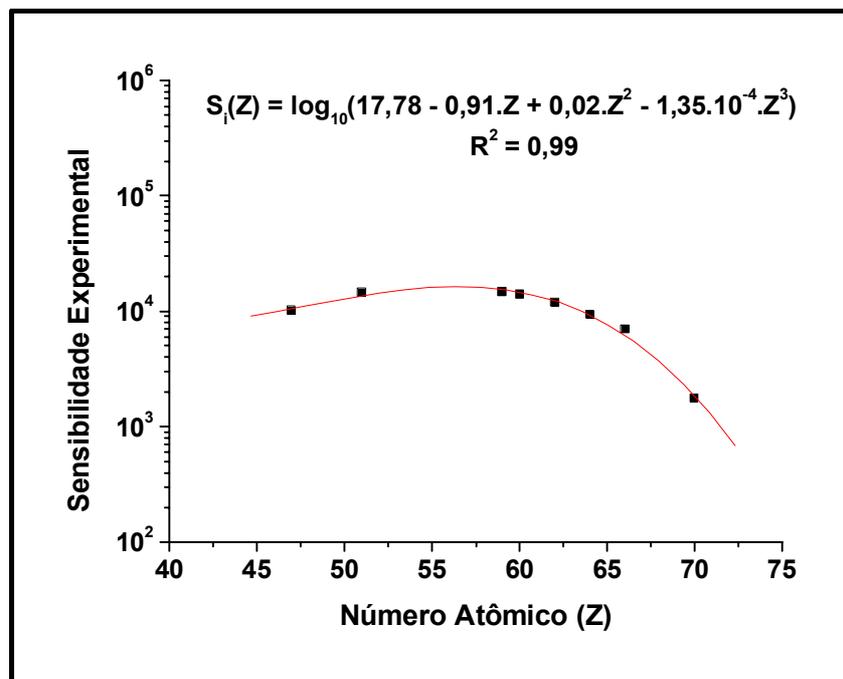


Figura 4.29. Curva de sensibilidade do sistema para a linha L, 10 kV e 400 μ A.

4.4. Limites de detecção do sistema

Os limites de detecção do sistema portátil de XRF foram obtidos, utilizando-se uma pastilha de amostra certificada de fígado bovino (NIST 1577b), a partir da seguinte equação [76]:

$$LD = \frac{3W_i \cdot \sqrt{I_{BG}}}{I_{pico}} \quad [4.3]$$

Onde:

W_i : concentração do elemento i na amostra;

I_{BG} : intensidade da radiação de fundo (*background*);

I_{pico} : intensidade da radiação para os picos correspondentes ao elemento i .

Nas figuras 4.30 a 4.32 podem ser observadas as curvas obtidas para os limites de detecção do sistema portátil de XRF em três situações: 8 kV e 400 μ A, 25 kV e 100 μ A, e, ainda, 29 kV e 100 μ A.

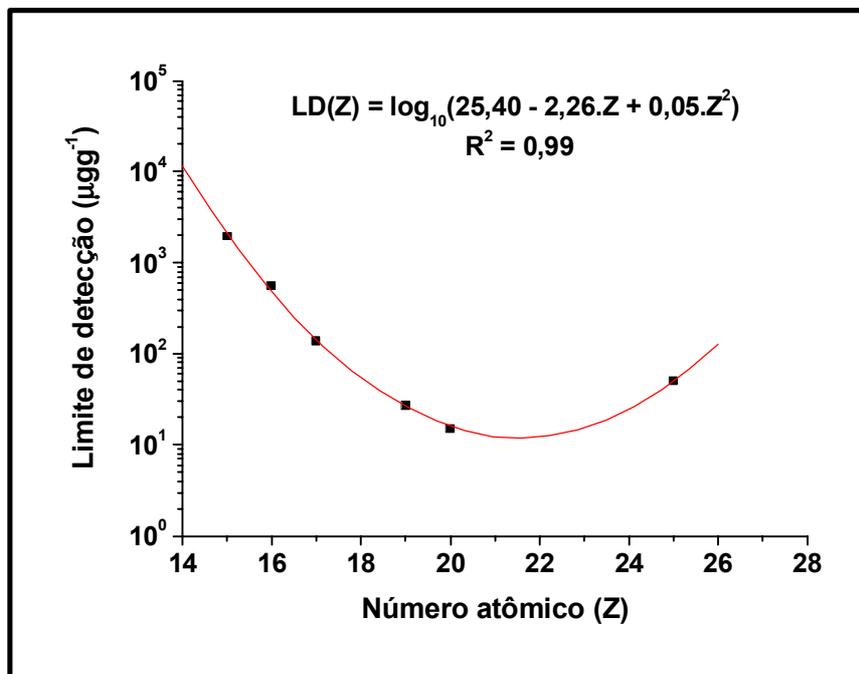


Figura 4.30. Curva dos limites de detecção do sistema para 8 kV e 400 μ A.

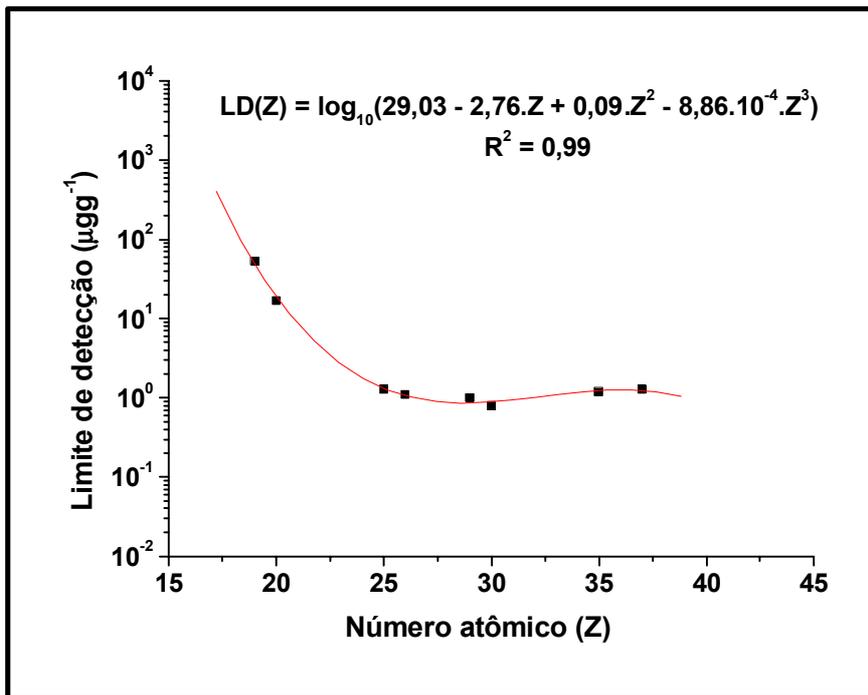


Figura 4.31. Curva dos limites de detecção do sistema para 25 kV e 100 μ A.

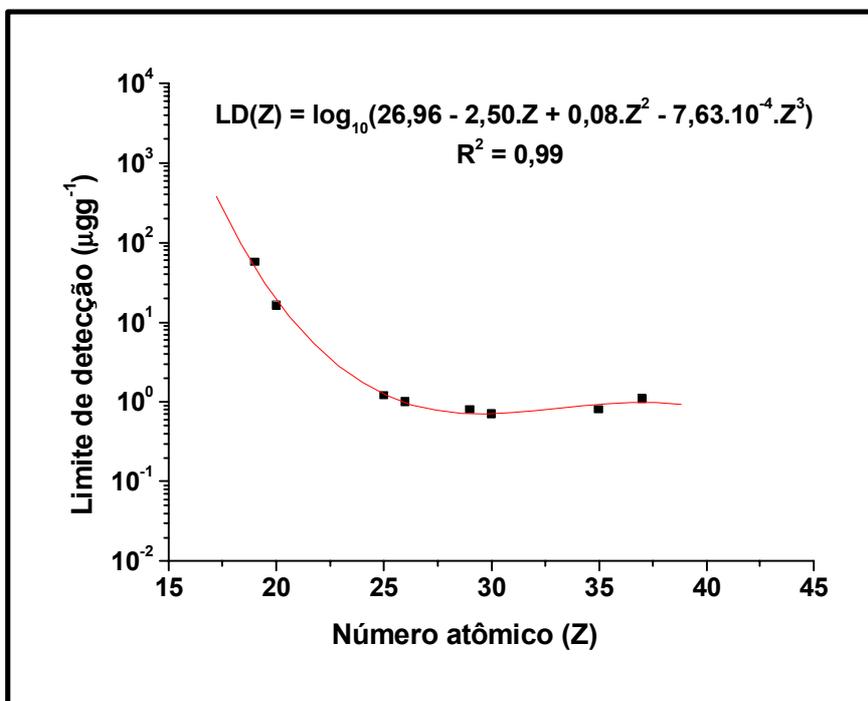


Figura 4.32. Curva dos limites de detecção do sistema para 29 kV e 100 μ A.

4.5. Medidas realizadas em pigmentos comerciais

Foram realizadas medidas em amostras de onze pigmentos comerciais utilizados por restauradores com o objetivo de caracterizar o comportamento do sistema em relação a este tipo de amostra. Os pigmentos utilizados foram: Branco de Titânio (n. 46200), Amarelo de Cádmio (n. 21050), Siena Natural Italiano (n. 40400), Umbra Natural de Chipre (n. 40610), Vermelho de Cádmio (n. 21130), Óxido de Cromo Opaco (n. 44200), Viridian (n. 44250), Azul de Cobalto Escuro (n. 45700) e Óxido de Ferro Negro (n. 48400) – todos produzidos por Kremer Pigments Inc. E ainda: Azul de Cobalto (Azul Luz 100) e Vermelho Ocre (Bayferrox 732), ambos da Bayer. Para o preparo utilizou-se uma tela antiga, recobrindo-se a mesma com uma camada preparatória de cola de peixe a 5 %, que, após secagem, foi recoberta com 0,8 g dos respectivos pigmentos, delimitando um quadrante para cada cor e deixando o último somente com a cola de peixe (figura 4.33). Os espectros de EDXRF obtidos para os pigmentos, a 25 kV e 100 μ A, e com tempo de aquisição de 300 s, são mostrados nas figuras 4.34 a 4.44. No detalhe, ao lado de cada espectro, uma foto do aspecto do pigmento em pó.

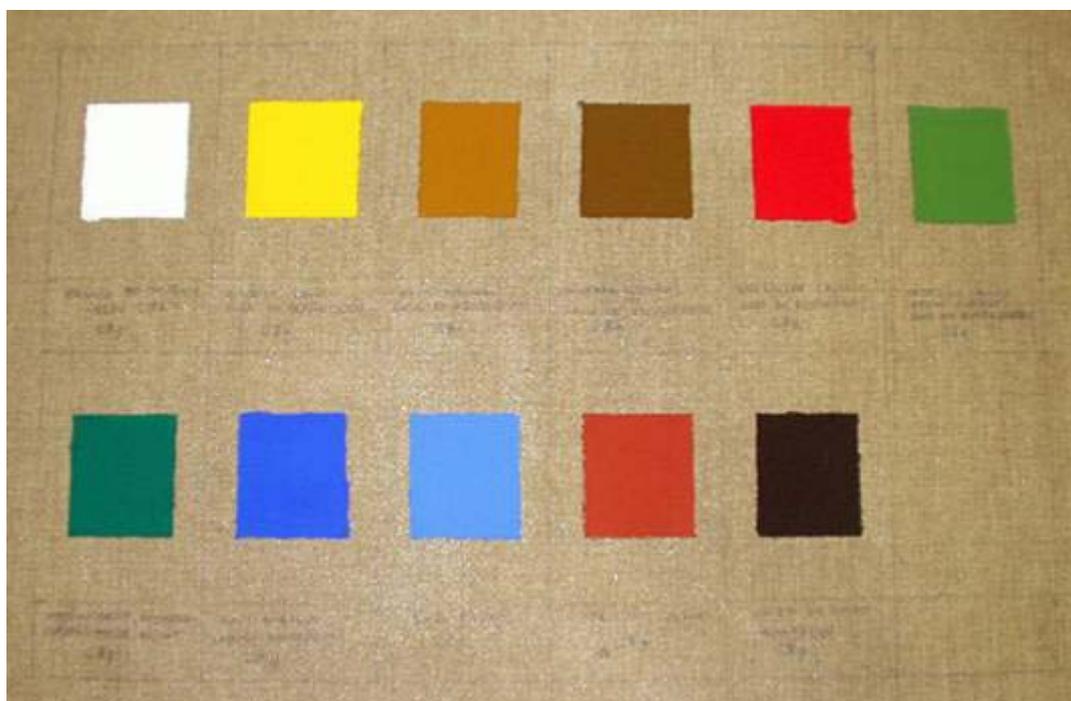


Figura 4.33. Tela com os padrões de pigmentos utilizados nas medidas.

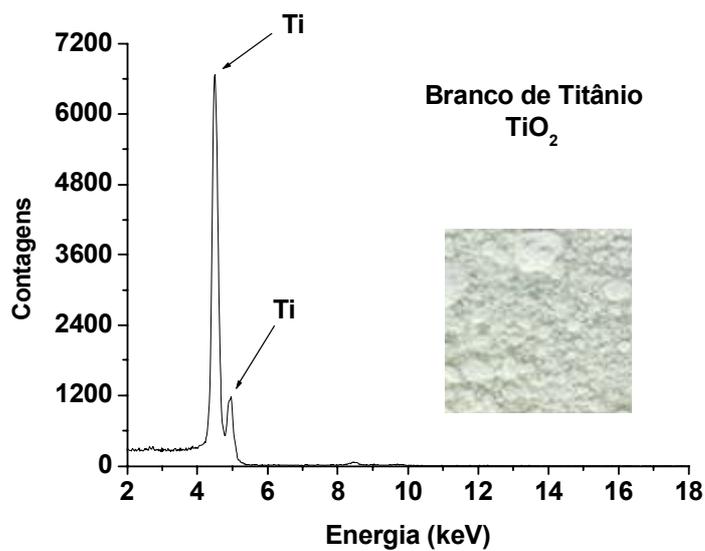


Figura 4.34. Espectro de XRF do pigmento Branco de Titânio (Kremer).

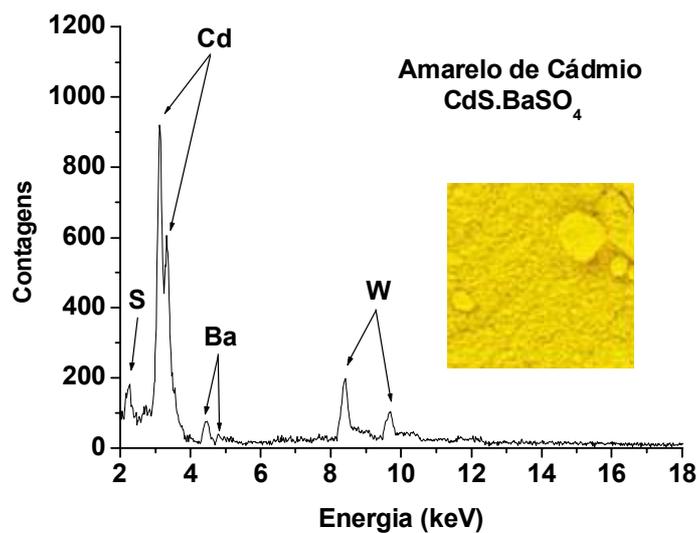


Figura 4.35. Espectro de XRF do pigmento Amarelo de Cádmi (Kremer).

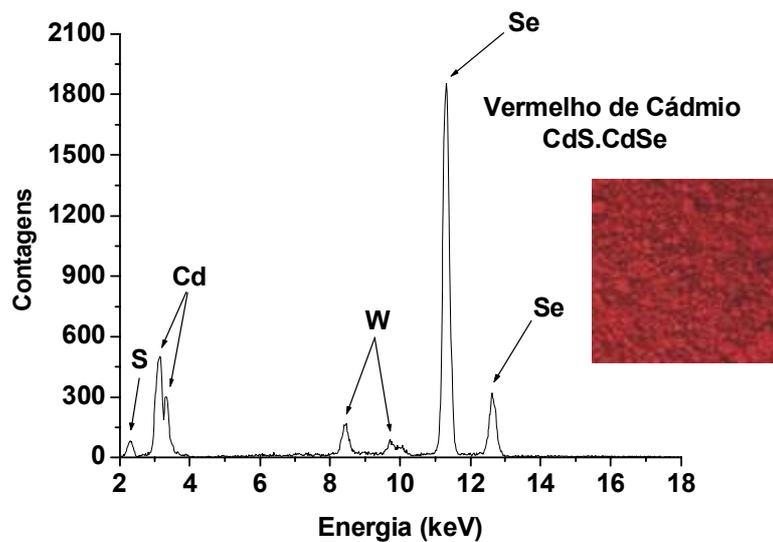


Figura 4.36. Espectro de XRF do pigmento Vermelho de Cádmiio (Kremer).

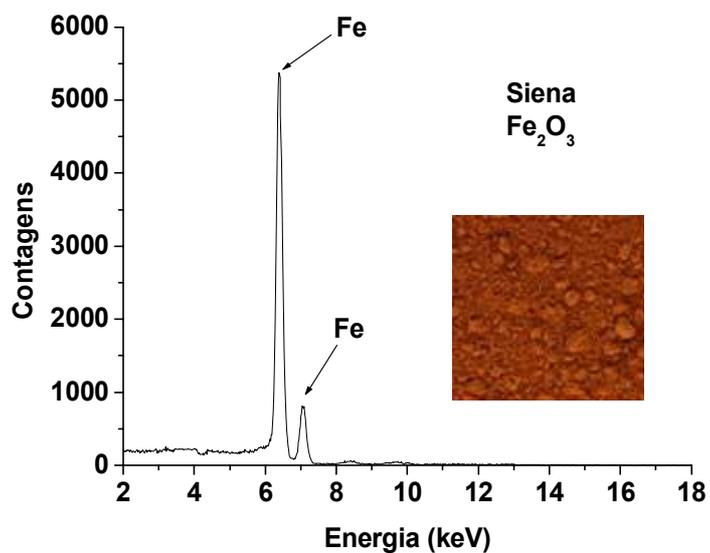


Figura 4.37. Espectro de XRF do pigmento Siena (Kremer).

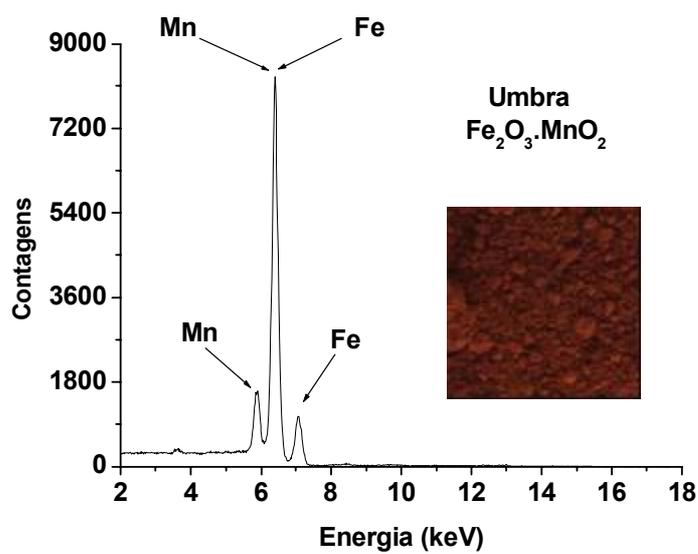


Figura 4.38. Espectro de XRF do pigmento Umбра (Kremer).

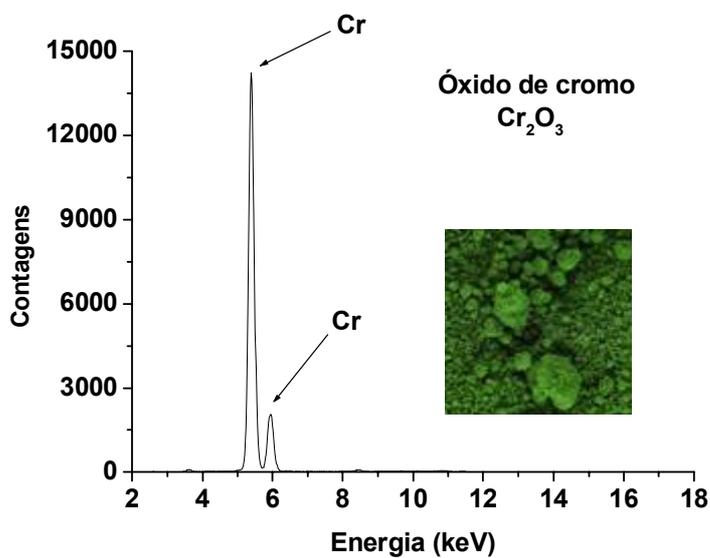


Figura 4.39. Espectro de XRF do pigmento Óxido de Cromo (Kremer).

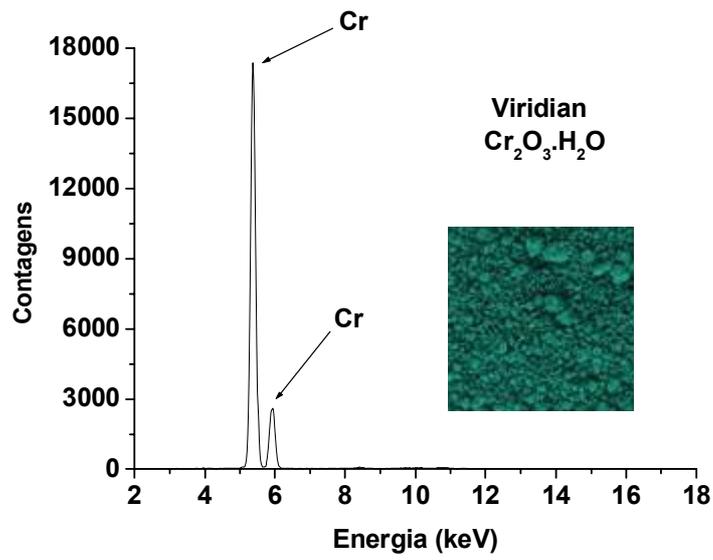


Figura 4.40. Espectro de XRF do pigmento Viridian (Kremer).

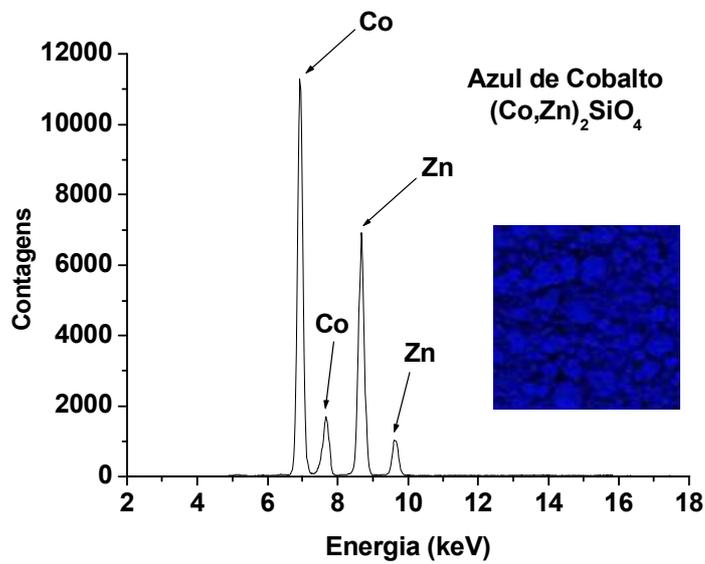


Figura 4.41. Espectro de XRF do pigmento Azul de Cobalto (Kremer).

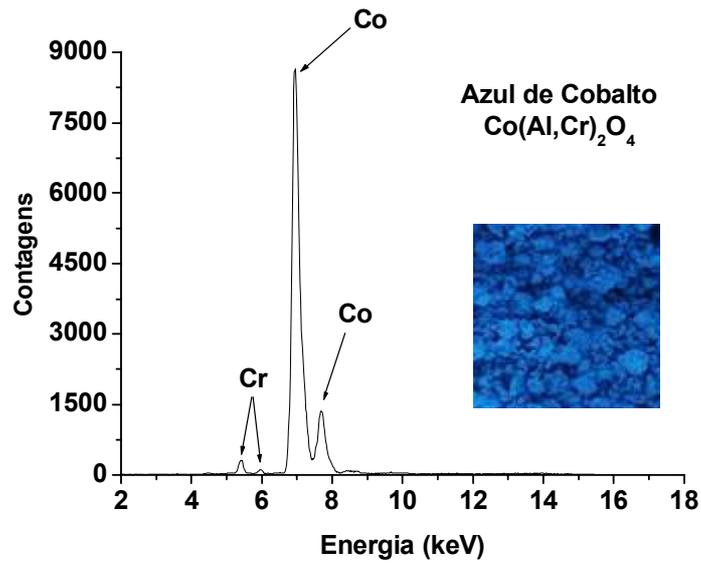


Figura 4.42. Espectro de XRF do pigmento Azul de Cobalto (Bayer).

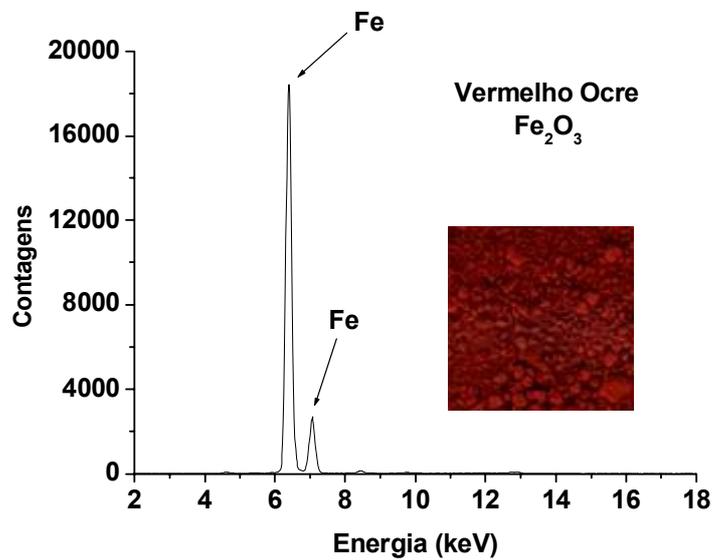


Figura 4.43. Espectro de XRF do pigmento Vermelho Ocre (Bayer).

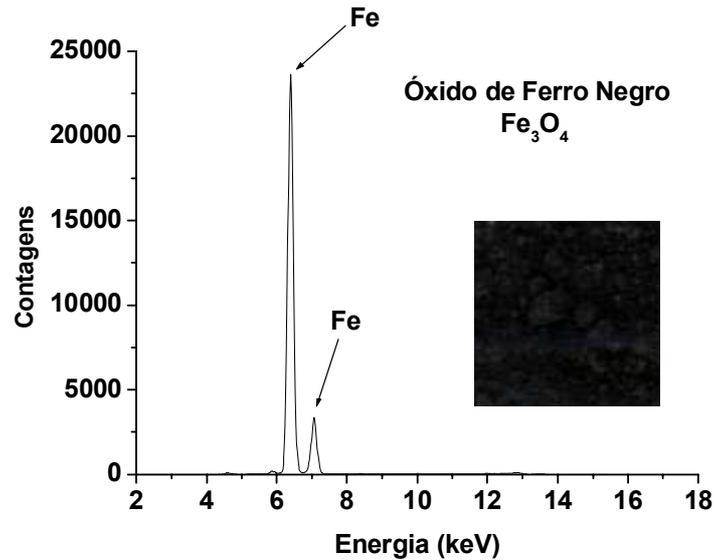


Figura 4.44. Espectro de XRF do pigmento Óxido de Ferro Negro (Kremer).

4.6. Amostras analisadas utilizando o sistema portátil de EDXRF

4.6.1. Análise do quadro “Primeira Missa no Brasil” de Vitor Meireles

Foram realizadas medidas de Fluorescência de Raios X no quadro “Primeira Missa no Brasil”, de Vitor Meireles, pertencente ao acervo do Museu Nacional de Belas Artes. Esta obra é considerada uma das mais famosas pinturas brasileiras do século XIX; tendo sido elaborada com rigor acadêmico, envolvendo pesquisas documentais na Biblioteca de Sainte Geneviève, em Paris, e dezenas de estudos preparatórios. No intuito de buscar inspiração, o artista leu a carta escrita por Pero Vaz de Caminha na época do descobrimento do Brasil, que relatava o primeiro contato dos navegadores portugueses com os índios. A tela foi exibida em 1862 na Exposição Geral da Academia Imperial, obtendo a “Ordem da Rosa” e tornando-se, rapidamente, uma das imagens mais poderosas e definitivas já elaboradas por um artista brasileiro [77].

Vitor Meireles nasceu em uma família humilde, de imigrantes portugueses, em Nossa Senhora do Desterro (atual Florianópolis), em 18 de agosto de 1832. Descoberto aos 14 anos, pelo Conselheiro Imperial Jerônimo Francisco Coelho, ele foi enviado ao Rio de Janeiro para estudar desenho na Academia Imperial de Belas Artes [78].

A implantação de um ensino regular de arte no Brasil, no início do século XIX, proporcionou um grande desenvolvimento artístico e cultural ao país, a partir da criação da Academia Imperial de Belas Artes, no Rio de Janeiro. Grandes mestres franceses, membros da Missão Artística Francesa, foram os primeiros orientadores do fazer artístico no Brasil. Formaram, em poucos anos, uma primeira geração de artistas brasileiros, graduados por uma escola oficial de artes. Um novo gosto foi implantado na Corte, baseado na tradição francesa, que se prolongou por todo o século XIX e as primeiras décadas do século XX. O modelo de ensino da Academia Imperial seguia os cânones da *École des Beaux Arts*, de Paris. Seus primeiros professores traziam em sua formação conceitos e fundamentos da tradição neoclássica francesa, de David, Percier e Fontaine, difundindo-os entre seus alunos. Desta forma, os estudantes da Academia, norteados por ideais neoclássicos, almejavam conquistar o Prêmio de Viagem ao Exterior a fim de aperfeiçoarem-se nos grandes centros europeus em voga na época – Itália e França – através do contato com artistas consagrados e suas obras célebres [79].

Vitor Meireles foi o sétimo aluno laureado com o Prêmio de Viagem ao Exterior, aos 20 anos, com a pintura *São João Batista no cárcere*, viajando em seguida para a Europa. Permaneceu no exterior por oito anos, aperfeiçoando seu estilo com Tommaso Minardi e Nicola Consoni, em Roma, e com Andrea Gastaldi e Léon Cogniet, em Paris. Durante a segunda metade do século XIX, ele dividiu com Pedro Américo o privilégio de serem os pintores mais populares do Brasil, protegidos pelo Imperador D. Pedro II [79]. Lecionou no Liceu de Artes e Ofícios do Rio de Janeiro e foi professor honorário da Academia Imperial de Belas Artes, onde, em 1862, assumiria a cátedra de pintura histórica; foi ainda professor interino de pintura de paisagem, flores e animais. Faleceu no Rio de Janeiro em 22 de fevereiro de 1903. Entre suas principais obras destacam-se: *Primeira Missa no Brasil*; *Batalha dos Guararapes*; *Combate Naval de Riachuelo*; *Passagem de Humaitá*; *O Juramento da Princesa Isabel*; *Retrato de D. Pedro II e Moema* [80].

A fim de facilitar a realização das análises, a tela - que apresenta grandes dimensões: 2,68 x 3,56 m - foi dividida em 108 quadrantes, sendo fotografadas cada uma destas áreas. Na figura 4.45 pode ser observado o quadro analisado. A figura 4.46 mostra o quadro com as divisões e o sistema portátil de XRF. O quadro estava preso à parede em posição invertida, devido a danos estruturais na parte inferior da tela, a qual se encontrava bastante fragilizada e não suportaria o peso do suporte de madeira sem rasgar.



Figura 4.45. “Primeira Missa no Brasil”. Vitor Meireles, 1860. Óleo sobre tela, 2,68 x 3,56 m. Museu Nacional de Belas Artes. Imagem da obra antes do restauro.

Inicialmente foram avaliadas as melhores condições experimentais para as análises, através da realização de testes preliminares com diferentes valores de tensão, corrente e, ainda, com a utilização de colimadores com diâmetros de aberturas maiores ou menores. As condições de operação escolhidas para o sistema portátil de EDXRF foram: tensão de 25 kV e corrente de 100 μ A. O sistema foi posicionado sobre um tripé, a fim de que pudessem ser realizadas medidas nas partes mais altas do quadro. Foram utilizados colimadores de alumínio, com aberturas de 2 mm, no tubo de raios X e no detector. O tempo de aquisição foi de 300 segundos para cada ponto analisado. Foram adquiridos 553 espectros de diversos pigmentos utilizados na pintura e de algumas áreas com alterações aparentes na camada pictórica. Os espectros foram analisados com o auxílio do *software* QXAS-AXIL da IAEA. A figura 4.47 mostra detalhes do sistema durante as medidas realizadas no MNBA.



Figura 4.46. Sistema portátil durante a análise do quadro “Primeira Missa no Brasil”.



Figura 4.47. Sistema portátil de XRF sobre o tripé, com a fonte de alimentação do detector, o *notebook* e a fonte de alta tensão.

4.6.2. Análise dos quadros “O Último Tamoio”, “Estudo de Mulher”, “Busto da Senhora Amoedo” e “Más Notícias” de Rodolfo Amoedo

Rodolfo Amoedo nasceu em Salvador em 11 de dezembro de 1857, mudando-se para o Rio de Janeiro com os pais, em 1868. Aos 16 anos, após ter sido ajudante do pintor-letrista Albino Gonçalves, matriculou-se no Liceu de Artes e Ofícios. Em 1874 ingressou na Academia Imperial de Belas Artes, onde foi aluno de Vitor Meireles, Agostinho da Mota e Zeferino da Costa. Conquistou o Prêmio de Viagem ao Exterior, em outubro de 1878, com a pintura *O Sacrifício de Abel*, concorrendo com Henrique Bernardelli. Viajou para Paris em 1879, matriculando-se na *École Nationale et Spéciale des Beaux Arts* somente em 1880, onde estudou com Alexandre Cabanal e Puvis de Chavannes [80].

Regressando ao Rio de Janeiro, em 1887, foi nomeado professor interino de pintura histórica da Academia Imperial de Belas Artes. Em 1888, levado por discordâncias com relação aos métodos de ensino da Academia, decide fundar o Atelier Livre, em conjunto com os irmãos Henrique e Rodolfo Bernardelli. Em 1890, torna-se professor efetivo de pintura da Escola Nacional de Belas Artes. Exerce o cargo de Vice-Diretor em 1893 e em 1896. Obtém premiações na Exposição de Chicago de 1893, na Exposição Nacional de 1908 e na Exposição Geral de Belas Artes de 1917. Como professor na Academia e, posteriormente, na Escola Nacional de Belas Artes e na Escola Politécnica, contribuiu para a formação de numerosos alunos, entre os quais: Batista da Costa, Eliseu Visconti, Rafael Frederico, Carlos e Rodolfo Chambelland, Artur e João Timóteo da Costa, Lucílio de Albuquerque, Eugênio Latour e Cândido Portinari. Faleceu no Rio de Janeiro em 31 de maio de 1941. Entre suas principais obras destacam-se: *Marabá; O Último Tamoio; Partida de Jacó; Estudo de Mulher, Jesus em Cafarnaum; Narração de Filetas; Retrato de Senhora, désabille amarelo, laço roxo; Más Notícias e Busto da Senhora Amoedo* [80].

Foram realizadas análises por EDXRF nas obras: *O Último Tamoio, Estudo de Mulher, Busto da Senhora Amoedo e Más Notícias*. A tensão de operação foi de 25 kV e a corrente de 100 μ A, com um tempo de aquisição de 300 segundos, para cada ponto analisado, e colimação de 2 mm no tubo de raios X e no detector. Os espectros destes e dos demais quadros foram processados e analisados através do *software* QXAS-AXIL da IAEA. Nas figuras 4.48 a 4.51 podem ser observados os quadros analisados.



Figura 4.48. “O Último Tamoio”. Rodolfo Amoedo, 1883. Óleo sobre tela. 180,3 x 260 cm.
Museu Nacional de Belas Artes.



Figura 4.49. “Estudo de Mulher”. Rodolfo Amoedo, 1884. Óleo sobre tela. 150 x 200 cm.
Museu Nacional de Belas Artes.



Figura 4.50. “Busto da Senhora Amoedo”. Rodolfo Amoedo, 1892. Óleo sobre madeira. 41 x 33 cm. Museu Nacional de Belas Artes.



Figura 4.51. “Más Notícias”. Rodolfo Amoedo, 1895. Óleo sobre tela. 100 x 74 cm. Museu Nacional de Belas Artes.

4.6.3. Análise dos quadros “O Derrubador Brasileiro” e “Caipiras Negaceando” de Almeida Júnior

José Ferraz de Almeida Júnior nasceu em Itu, São Paulo, em 1850. Em 1869 ingressou na Academia Imperial de Belas Artes, tendo sido aluno de Jules Le Chevrel e Vitor Meireles. Concluiu seus estudos em 1874, retornando em seguida para Itu, sem concorrer ao Prêmio de Viagem ao Exterior. Em 1875 inaugurou um atelier, atuando como retratista e professor de desenho. Em visita ao interior de São Paulo, o imperador D. Pedro II ficou bastante impressionado com seu trabalho, concedendo-lhe uma bolsa para estudar na Europa. Estudou em Paris entre 1876 e 1882, frequentando a *École Nationale Supérieure des Beaux-Arts*, onde foi aluno de Alexandre Cabanel. Durante a sua estada participou de quatro edições do *Salon des Artistes Français*. Posteriormente, faria breves incursões pela Europa nos anos de 1887, 1891 e 1896 [80].

Regressou ao Brasil em 1882, expondo na Academia Imperial de Belas Artes as obras produzidas em Paris. Em 1883, instalou um atelier em São Paulo, contribuindo para a formação de novos artistas, como Pedro Alexandrino, por exemplo. Em 1886, foi convidado por Vitor Meireles para ocupar sua vaga na Academia, como professor de pintura histórica, tendo preferido permanecer em São Paulo.

Ficou conhecido como o “pintor do nacional”, pois, em suas telas figuram os costumes, as cores e os temas simples do cotidiano do “caipira”, contrários à tradição eurocêntrica vigente na pintura acadêmica da época. Morreu assassinado por motivos passionais em 1899, em Piracicaba. Entre suas principais obras encontram-se: *A fuga da sagrada família para o Egito*; *O descanso da modelo*; *O Derrubador brasileiro*; *Caipiras negaceando*; *Picador de fumo*; *Violeiro*, etc. [80].

Foram realizadas análises por EDXRF nas obras: *O Derrubador Brasileiro* e *Caipiras Negaceando*. A tensão de operação foi de 25 kV e a corrente de 100 μ A, com um tempo de aquisição de 300 segundos para cada ponto analisado e colimação de 2 mm no tubo de raios X e no detector. Nas figuras 4.52 e 4.53 podem ser observados os quadros analisados.



Figura 4.52. “O Derrubador Brasileiro”. Almeida Júnior, 1879. Óleo sobre tela. 227 x 182 cm.
Museu Nacional de Belas Artes.

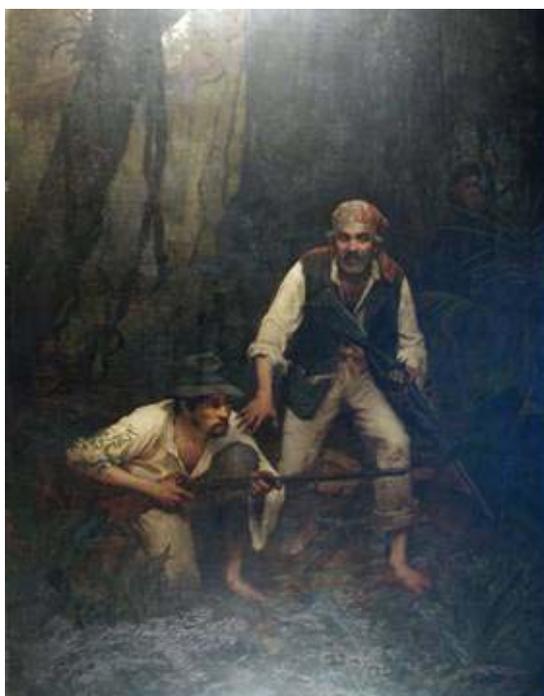


Figura 4.53. “Caipiras Negaceando”. Almeida Júnior, 1888. Óleo sobre tela. 281 x 215 cm.
Museu Nacional de Belas Artes.

4.6.4. Análise do quadro “Messalina” de Henrique Bernardelli

Henrique Bernardelli nasceu em Valparaíso no Chile, em 1857. Ingressou na Academia Imperial de Belas Artes, em 1870, tendo sido aluno de Vitor Meireles e Agostinho da Mota. Naturalizou-se brasileiro, em 1878, com o objetivo de concorrer ao Prêmio de Viagem ao Exterior. Após perder o prêmio para Rodolfo Amoedo, viajou, com recursos próprios, para Roma, onde entrou em contato com a obra de Francesco Paolo Michetti e Giovanni Segantini. Em 1886, ainda residindo em Roma, enviou ao Rio de Janeiro uma série de obras que fizeram parte de sua primeira mostra individual, entre elas duas cabeças de velhos, muito elogiadas pela crítica, e a tela *Ao Sol* [80].

Em 1888, retornou ao Rio de Janeiro, participando de inúmeras exposições: em 1889, da Exposição Universal de Paris, onde recebeu a medalha de bronze com a tela *Os Bandeirantes*; em 1890, da Exposição Geral das Belas Artes, onde se destaca com obras como *Dicteriade*, *Tarantela* e *Calle de Venezia* e, em 1893, da Exposição Universal de Chicago, com *Messalina*, *Mater* e *Proclamação da República* [80].

Em 1891, tornou-se professor de pintura na recém-inaugurada Escola Nacional de Belas Artes, onde lecionou até 1906, quando se retirou para seu atelier, dedicando-se, a partir de então, a aulas e encomendas particulares. Realizou trabalhos como decorador no Teatro Municipal, na Biblioteca Nacional e no Museu Nacional de Belas Artes. Em 1916 conquistou uma das mais altas premiações que um artista plástico poderia aspirar no Brasil: a medalha de Honra. Foi também membro do Conselho Superior de Belas Artes, tendo falecido no Rio de Janeiro em 1936 [80].

Foram realizadas análises por EDXRF na obra *Messalina*. A tensão de operação foi de 25 kV e a corrente de 100 μ A, com um tempo de aquisição de 300 segundos para cada ponto analisado e colimação de 2 mm no tubo de raios X e no detector. Na figura 4.54 pode ser observado o quadro analisado.

A tela *Messalina* retrata a esposa do Imperador romano Claudius, que governou de 41 a 54 d.C. Notória pela vida desregrada e pelos casos extraconjugais escandalosos, acabou condenada à morte em 48 d.C., após liderar uma fracassada conspiração contra o marido.



Figura 4.54. “Messalina”. Henrique Bernardelli, 1878/1886. Óleo sobre tela. 207 x 115 cm. Museu Nacional de Belas Artes.

4.6.5. Análise do quadro “Elevação da Cruz em Porto Seguro” de Pedro Peres

Pedro José Pinto Peres nasceu em Lisboa (Portugal) em 1850, mudando-se para o Brasil aos cinco anos de idade. Iniciou sua formação artística no Liceu de Artes e Ofícios e, em 1868, ingressou na Academia Imperial de Belas Artes. Foi aluno de Agostinho José da Mota, Chaves Pinheiro e Vitor Meireles, que iria influenciá-lo grandemente. Na Exposição Geral de 1879, com a obra *A Elevação da Cruz*, conquistou a medalha de ouro e a comenda da Ordem da Rosa. A composição, o desenho, o colorido e a atmosfera geral da pintura evocam de perto a *Primeira Missa no Brasil*, de

seu mestre Vitor Meireles. A pintura de Pedro Peres retrata o desembarque dos portugueses em primeiro de maio de 1500 e a elevação de uma cruz na nova terra. O assunto principal da tela está representado em segundo plano, pelo grupo de soldados que levantam a cruz. Em um plano mais afastado acha-se Pedro Álvares Cabral, rodeado de alguns outros comandantes, que prestam atenção à prédica de Frei Henrique. No primeiro plano, ao lado esquerdo do espectador, estão os dois degredados que ficaram no país após a retirada da esquadra. No centro, um dos religiosos distribui pelos indígenas pequenas cruces de metal e escapulários. Do lado direito, um grupo de índios atraídos pela novidade da cerimônia, manifesta, a seu modo, a sua admiração [80].

Ainda em 1879, ele viajou para a França, onde permaneceu até 1881, freqüentando os meios artísticos de Paris. Ao regressar, deu início a uma prestigiosa carreira de pintor de história, gênero e retrato, atividade que repartiria até o fim da vida com a de professor no Liceu de Artes e Ofícios, na Academia Imperial de Belas Artes (onde substituiu Vitor Meireles) e na Escola Normal. Faleceu no Rio de Janeiro em 1923 [80].

Foram realizadas análises por EDXRF na obra *Elevação da Cruz*. A tensão de foi de 25 kV e a corrente de 100 μ A, com um tempo de aquisição de 300 segundos e colimação de 2 mm. Na figura 4.55 pode ser observado o quadro analisado.



Figura 4.55. “Elevação da Cruz em Porto Seguro”. Pedro Peres, 1879. Óleo sobre tela. 200,5 x 276 cm. Museu Nacional de Belas Artes.

4.6.6. Análise do quadro “Exéquias de Atalá” de Augusto Rodrigues Duarte

Augusto Rodrigues Duarte nasceu em Freguesia de Nespereira (Portugal) em 1848, chegando ao Rio de Janeiro ainda menino. Ingressou na Academia Imperial de Belas Artes em 1866, tendo sido aluno de Vitor Meireles. Viajou para Paris em 1874, onde freqüentou a *École des Beaux-Arts*, sob a orientação de Léon Gerome, participando, em 1878, da Exposição Universal. Seus quadros figuraram nas Exposições Gerais da Academia Imperial de Belas Artes, no Rio de Janeiro, nas quais conquistou a medalha de ouro (1879) e o título de Cavaleiro da Ordem da Rosa. Falecendo precocemente, em 1888, Augusto Duarte deixou obra compreensivelmente reduzida. Mais lembrado por sua obra *Exéquias de Atalá*, foi ainda pintor de cenas de gênero, retratista e um talentoso paisagista [80].

A pintura *Exéquias de Atalá* é baseada no poema de Chateaubriand, publicado em 1801, que foi considerado um marco na literatura romântica francesa. O cenário da história é ambientado num deserto da América do Sul. A narração é feita por Chactas, já idoso, a seu filho adotivo Renato, durante uma viagem em que o francês pede ao ancião que lhe conte sua história. A protagonista, Atalá, é filha do chefe de uma tribo, que se apaixona pelo então prisioneiro Chactas e foge com ele. No deserto, eles encontram um missionário que os conduz até uma gruta, cenário de todo o desfecho da tragédia. O casal o convence a casá-los. Entretanto, Atalá, ao recordar-se que sua mãe lhe havia consagrado a Deus e acreditando que seu voto é irrevogável, decide envenenar-se. A tela retrata o momento em que Chactas, imerso em profunda dor, chora a perda de sua formosa Atalá, cujo cadáver jaz à beira da cova que acabam de abrir-lhe, e de dentro da qual o padre Aubry a contempla, antes de prestar-lhe o último serviço [81].

Foram realizadas análises por EDXRF na obra *Exéquias de Atalá*. A tensão utilizada foi de 25 kV e a corrente de 100 μ A, com um tempo de aquisição de 300 segundos para cada ponto analisado e colimação de 2 mm no tubo de raios X e no detector. Na figura 4.56 pode ser observado o quadro analisado.

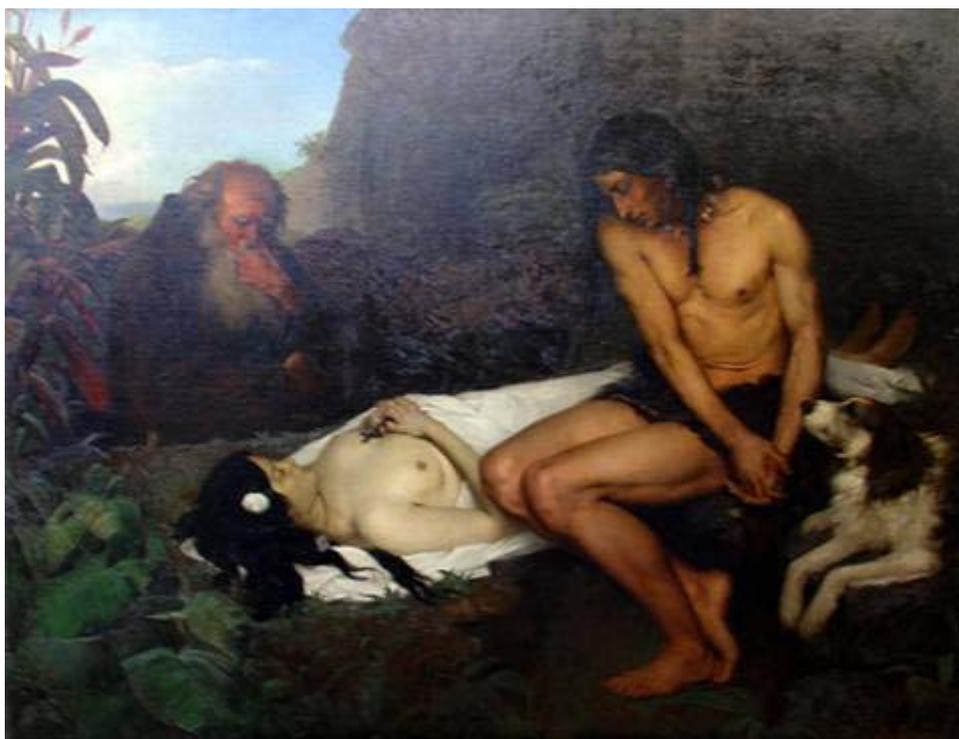


Figura 4.56. “Exéquias de Atalá”. Augusto Rodrigues Duarte, 1878. Óleo sobre tela. 189 x 245 cm. Museu Nacional de Belas Artes.

4.6.7. Análise do quadro “Redenção de Can” de Modesto Brocos

Nascido em 1852, na cidade de Santiago de Compostela, na Espanha, Modesto Brocos y Gomes desde cedo mostrou entrosamento com a arte, quando recebeu ensinamentos do seu irmão mais velho, Isidoro, um escultor que havia sido professor de Pablo Picasso. Na cidade de La Coruña realizou seus estudos iniciais de arte. Em 1871, transferiu-se para a Argentina, onde atuou como ilustrador, mudando-se em seguida para o Rio de Janeiro. A partir de 1872, freqüentou a Academia Imperial de Belas Artes, tendo convivido com grandes mestres como Vítor Meireles, Zeferino da Costa, Visconti, Rodolfo Amoedo e Rodolfo Bernardelli, entre outros. Em 1877, transferiu-se para Paris, onde estudou com Henri Lehman, na *École des Beaux-Arts*, e, onde teria sido colega de Georges Seurat [80].

De volta à Espanha, Brocos frequentou a Academia de Belas Artes de San Fernando, em Madri, e o atelier do pintor Federico Madrazo. Com bolsa instituída por sua cidade natal, viajou a Roma, onde permaneceu de 1883 a 1886, frequentando centros artísticos como a Academia Chigi e o Circulo Artístico Internacional; data desta época sua amizade com os irmãos Rodolfo e Henrique Bernardelli. Retornou ao Brasil em 1890, e entre 1893 e 1894, substituiu Pedro Weingärtner como professor de desenho figurado na Escola Nacional de Belas Artes, a convite dos Bernardelli. Em 1897, esteve novamente em Roma, voltando definitivamente ao Brasil em 1900, quando se naturalizou brasileiro, passando a lecionar na Escola Nacional de Belas Artes. Pintor, gravador, ilustrador, desenhista e mestre por décadas, tornou-se professor catedrático em 1915. Estimulou o desenvolvimento da gravura no país, sendo um dos fundadores do Liceu de Artes e Ofícios, onde estabeleceu a Oficina de Gravura. A maioria das suas obras retrata cenas de gênero, como pode ser visto nos quadros *Engenho da Mandioca* e *Redenção de Can*. No campo didático, deixou alguns clássicos da história da arte brasileira, como as publicações *Retórica dos Pintores* e *A Questão do Ensino das Belas Artes*. Executou decorações nos prédio da Biblioteca Nacional e do Jornal do Brasil. Diversos trabalhos seus participaram, de 1894 até 1917, dos Salões de Belas Artes. Faleceu no dia 28 de novembro de 1936, aos 84 anos, no Rio de Janeiro [80].

A obra *Redenção de Can* é baseada num tema bíblico. Can, um dos três filhos de Noé, fora castigado pelo pai que lhe impôs uma maldição, condenando-o a ser escravo dos tios e dos irmãos. Transposto para o contexto brasileiro da época da escravidão, quando ser negro significava ser escravo, a “redenção” pintada por Brocos se personifica no nascimento de uma criança branca e, portanto, não mais escrava. Ocupando o centro da composição, ela está sentada ao colo da mãe, uma mulata, e é observada pelo pai, também mestiço, com traços de caboclo. Em pé, a avó negra ergue as mãos aos céus em sinal de agradecimento. Nesta obra, Modesto Brocos toma emprestado um tema bíblico para apresentar o próprio mito do branqueamento da raça. A cena familiar, cuja composição obedece às normas acadêmicas da pintura religiosa, é ambientada à porta de uma habitação simples, permanecendo visíveis as roupas no varal e a falta de reboco nas paredes. As próprias vestimentas dos personagens reafirmam essa condição [82].

Foram realizadas análises por EDXRF na obra *Redenção de Can*. A tensão de foi de 25 kV e a corrente de 100 μ A, com um tempo de aquisição de 300 segundos e colimação de 2 mm. Na figura 4.57 pode ser observado o quadro analisado.

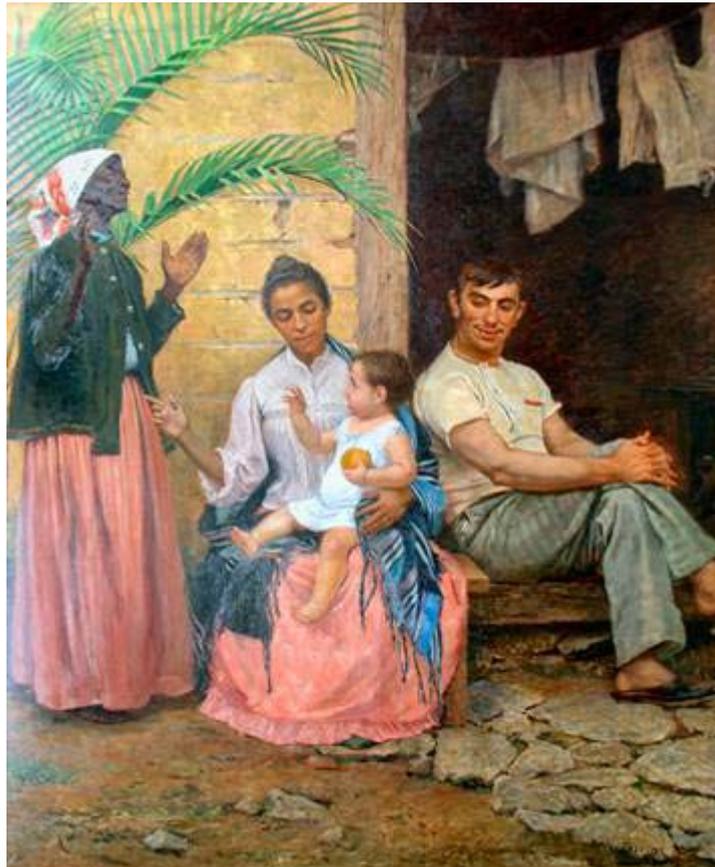


Figura 4.57. “Redenção de Can”. Modesto Brocos, 1895. Óleo sobre tela. 199 x 166 cm.
Museu Nacional de Belas Artes.

4.6.8. Análise do quadro “Interior de Atelier” de Rafael Frederico

Rafael Frederico nasceu no Rio de Janeiro em 24 de outubro de 1865. Aos doze anos de idade, matriculou-se na Academia Imperial de Belas Artes. Ao lado de Eliseu Visconti, Fiúza Guimarães e outros, teria participado das agitações que antecederam a reforma de 1890, que renomeou a Academia como Escola Nacional de Belas Artes. Em 1893, obteve o Prêmio de Viagem ao Exterior, dirigindo-se inicialmente a Paris, onde permaneceu durante um ano, estudando com Dagnan Bouveret. Em Roma, estabeleceu atelier no velho palacete Panphilli, na Via Nomentana. Estudou no prédio do Círculo Artístico Internacional e freqüentou o atelier de Zeferino da Costa, com o qual

colaborou na elaboração dos cartões para a decoração do teto da Igreja da Candelária, no Rio de Janeiro. Das obras que realizou no seu período na Europa, cumpre mencionar *Tentação de Santo Antônio*. Rafael Frederico dedicou-se com especial atenção à técnica da aquarela e foi um dos fundadores, junto com seu antigo mestre Rodolfo Amoedo, da Sociedade de Aquarelistas. Exerceu ainda o magistério oficial na Escola Mista Imperial da Quinta da Boa Vista, no Liceu de Artes e Ofícios, na Casa São José, no Colégio Rampi, entre outros. Faleceu no Rio de Janeiro em 1934 [80].

Foram realizadas análises por EDXRF na obra *Interior de Atelier*. A tensão de foi de 25 kV e a corrente de 100 μA , com um tempo de aquisição de 300 segundos e colimação de 2 mm. Na figura 4.58 pode ser observado o quadro analisado.



Figura 4.58. “Interior de Atelier”. Rafael Frederico, 1898. Óleo sobre tela. 20,5 x 40,5 cm. Museu Nacional de Belas Artes.

4.6.9. Análise do quadro “Gioventú” de Eliseu Visconti

Eliseu d’Angelo Visconti nasceu em Santa Caterina, Giffoni Valle e Piana (Itália) em 1866. Em 1884, ingressou no Liceu Imperial de Artes e Ofícios do Rio de Janeiro, onde foi aluno de Vitor Meireles. Paralelamente a seus estudos no Liceu, matriculou-se na Academia Imperial das Belas Artes, tendo sido aluno do mesmo Victor Meireles, de

Henrique Bernardelli, Rodolfo Amoedo e José Maria de Medeiros. Durante seu curso na Academia, foi laureado com a medalha de ouro, em 1888, e participou ativamente dos movimentos que visavam à renovação dos métodos de ensino [80].

Com o Prêmio de Viagem ao Exterior conquistado em 1892, quando a Academia já se transformara, com o advento da República, em Escola Nacional de Belas Artes, seguiu para Paris, onde ingressou na *École des Beaux Arts*, lá permanecendo por pouco tempo. Frequentou ainda a *Académie Julian* e a *École des Arts Décoratives*, onde foi aluno de Eugène Grasset. Figurou por diversas vezes nos salões da *Société Nationale des Beaux Arts* e da *Société des Artistes Français*, e apresentou na Exposição Internacional de 1900 as telas *Gioventú* e *Oréadas*, conquistando uma medalha de prata. Em 1905, foi convidado para executar diversos trabalhos decorativos de pintura no Teatro Municipal do Rio de Janeiro. Em 1906, substituiu Henrique Bernardelli na cadeira de pintura da antiga Escola Nacional de Belas Artes, onde permaneceu até 1913. Entre seus principais discípulos neste período destacam-se Augusto José Marques Júnior e Henrique Cavaleiro (que se casaria com sua filha Ivone, também pintora). Datam desta época os trabalhos decorativos que realizou para a Biblioteca Nacional e a medalha de ouro recebida na Exposição Internacional de Saint Louis, em 1904, com a tela *Recompensa de São Sebastião*. Somente a partir do fim da Primeira Guerra Mundial viria a se fixar definitivamente no Brasil. Em 1922, com o tríptico *Lar*, conquistou medalha de honra na Exposição do Centenário da Independência [80].

Visconti é considerado a ponte entre o século XIX e o XX, uma vez que, ainda que de forma tardia, tenha sido o mais legítimo introdutor do Impressionismo no Brasil, tornando-se modelo para inúmeros artistas pré-modernistas, sem deixar de manter raízes em correntes formais do século XIX, quando apresenta em sua obra, entre outras características, influências realistas [77]. O artista manteve intensa atividade até o seu falecimento em 1944, no Rio de Janeiro.

Foram realizadas análises por EDXRF na obra *Gioventú*. A tensão de foi de 25 kV e a corrente de 100 μ A, com um tempo de aquisição de 300 segundos e colimação de 2 mm. Na figura 4.59 pode ser observado o quadro analisado.



Figura 4.59. “Gioventú”. Eliseu Visconti, 1898. Óleo sobre tela. 65 x 49 cm.
Museu Nacional de Belas Artes.

CAPÍTULO V

RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Análise dos resultados para o quadro “Primeira Missa no Brasil” (Vitor Meireles)

A análise dos resultados de XRF para este quadro revelou a utilização de uma camada preparatória sob a pintura, contendo uma mistura dos pigmentos branco de zinco (ZnO) e branco de chumbo ($2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb(OH)}_2$).

A presença de tungstênio (W) em todos os espectros deve-se ao anodo do tubo de raios X, que é constituído deste material.

O elemento cálcio foi encontrado em diversos espectros e parece ter sido utilizado em pequenas quantidades (pois apresenta intensidades baixas), como branqueador, misturado a outros pigmentos para a obtenção de tons mais suaves. Entretanto, nas regiões de emassamento aparente, o cálcio apresenta altas intensidades, o que o coloca como constituinte da massa utilizada. Uma mistura de pigmentos brancos à base de cálcio (CaCO_3 ou CaSO_4) e cola de peixe compunha a massa destinada a reparos, utilizada na época em que foi realizada a pintura.

Em todas as regiões analisadas que apresentavam alterações visíveis na pintura, encontramos a presença de litopone ($\text{BaSO}_4 \cdot \text{ZnS}$). Sabe-se que o início da utilização deste pigmento branco data de 1874 [18]. Como o quadro foi pintado em 1860, o litopone parece ter sido utilizado durante o primeiro processo de restauro, ocorrido em 1878. Em 1876, a pintura participou da Exposição Internacional Comemorativa da emancipação norte-americana na Filadélfia (EUA), tendo ocorrido sérios danos na tela, durante a viagem de volta ao Brasil, causados pelo alagamento do porão do navio.

A tabela A.1, contida no apêndice A, apresenta alguns pigmentos com sua composição química, cor característica, forma mineral e período de utilização.

5.1.1. Análise detalhada dos resultados

5.1.1.1. Céu

Nas regiões de céu azul encontramos os elementos: Fe, Co, Zn e Pb. O que indica a utilização dos pigmentos azul da Prússia ($\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3 \cdot 14-16\text{H}_2\text{O}$) e azul de cobalto ($\text{CoO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$) misturados com branco de chumbo ($2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$), a fim de se obter um tom mais claro. Neste caso, a mistura com branco de chumbo ao invés de branco de zinco é mais provável, pois, apesar dos dois elementos serem constituintes da camada preparatória, o zinco aparece com intensidades muito baixas nos espectros obtidos para estas áreas.

Nas áreas de céu esbranquiçado, coberto por nuvens, não foi encontrado cobalto, sugerindo a utilização apenas de azul da Prússia e branco de chumbo.

Na figura 5.1 pode ser observado o espectro relativo à região de céu azul ao lado de uma foto do quadrante onde o mesmo foi obtido.

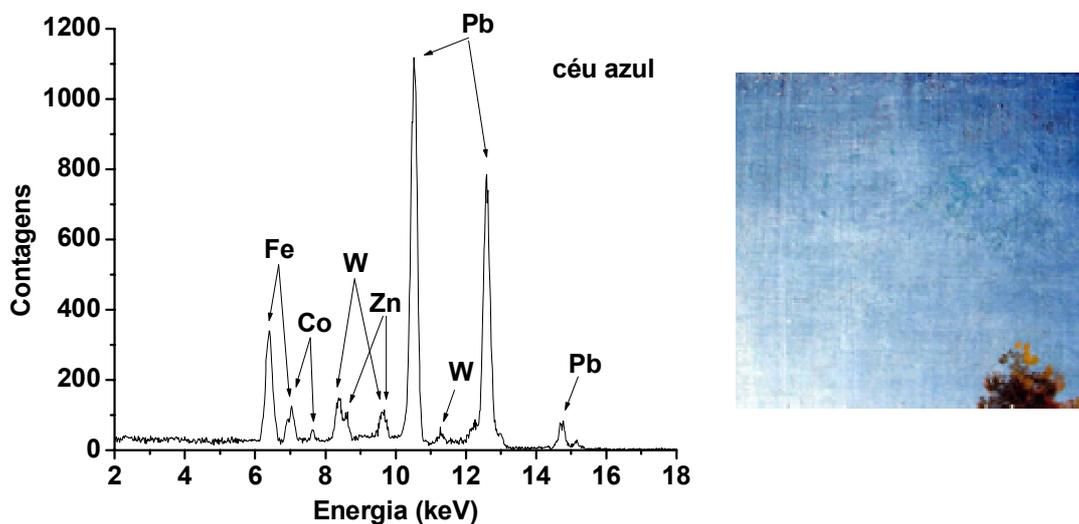


Figura 5.1. Espectro de XRF característico de região com céu azul e foto do quadrante 3A.

5.1.1.2. Árvore grande do lado direito da pintura (com dois índios sobre os galhos)

Na análise dos pigmentos utilizados nas folhas desta árvore (figura 5.2) encontramos diferenças marcantes devido a diferenças na coloração das mesmas. Nas folhas de coloração verde e verde escuro encontramos os elementos: Ca, Cr, Fe, Co, Zn e Pb. Neste caso, os pigmentos utilizados seriam: viridian/óxido de cromo ($\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}/\text{Cr}_2\text{O}_3$), verde de cobalto ($\text{CoO} \cdot n\text{ZnO}$) e ocre ($\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ + argila + sílica), além de branco de chumbo e zinco. O cálcio apresenta um pico com intensidades muito baixas. Podem ter sido utilizados, neste caso, CaCO_3 ou CaSO_4 como branqueadores, adicionados em pequenas quantidades aos demais pigmentos. A única diferença entre os pigmentos viridian e óxido de cromo é a molécula de água, o que, obviamente, não pode ser detectado por XRF, não sendo possível, portanto, afirmar com certeza qual dos dois pigmentos foi utilizado.

Nas figuras 5.3 a 5.6, podem ser observados, respectivamente, espectros de XRF característicos para as folhas, além das fotos dos quadrantes onde eles foram obtidos.



Figura 5.2. Detalhe do quadro mostrando a árvore com os índios sobre os galhos.

No espectro das folhas verde escuras (figura 5.4) pode ser percebido o aumento significativo na intensidade dos picos relativos ao cromo, em relação ao observado no espectro das folhas verdes (figura 5.3), demonstrando um aumento na proporção de pigmento verde adicionado à mistura a fim de se obter a tonalidade desejada.

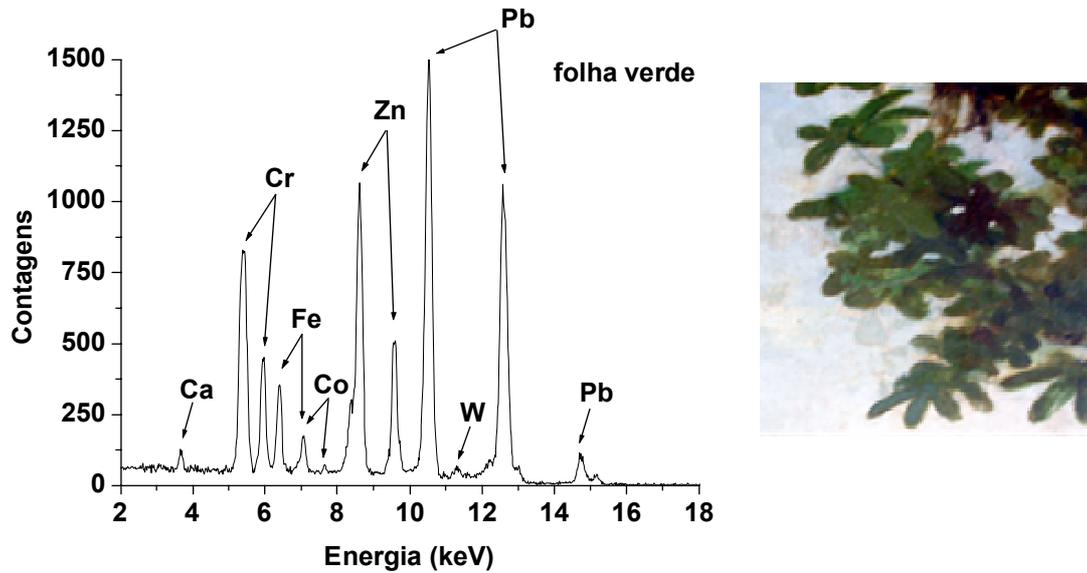


Figura 5.3. Espectro de XRF característico das folhas verdes e foto do quadrante 7C.

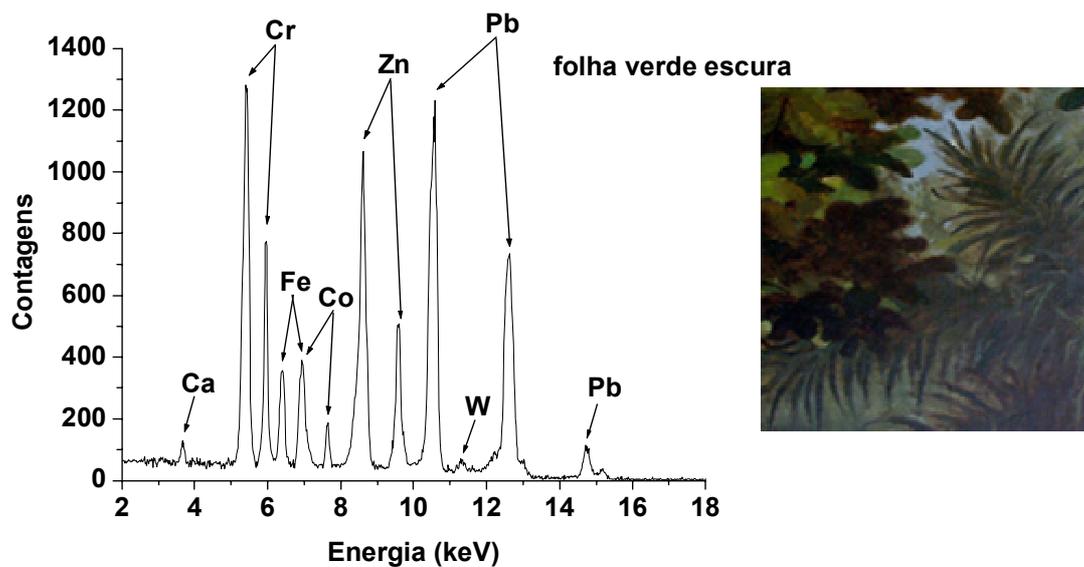


Figura 5.4. Espectro de XRF característico das folhas verde escuras e foto do quadrante 10B.

No caso das folhas de coloração marrom, os elementos encontrados foram os mesmos citados anteriormente, e, conseqüentemente, os mesmos pigmentos parecem ter sido utilizados, diferindo apenas nas proporções de cada um deles empregadas no preparo desta tonalidade específica. Como pode ser observado na figura 5.5, o ferro apresenta intensidades bem mais altas que o cromo e o cobalto, indicando uma maior utilização de marrom ocre.

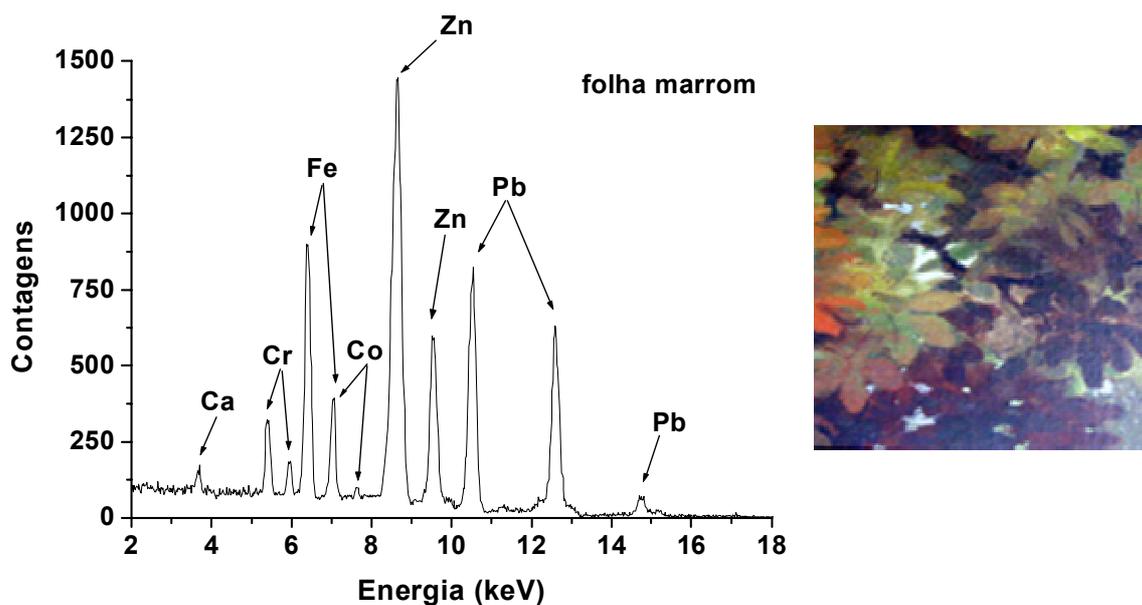


Figura 5.5. Espectro de XRF característico das folhas marrons e foto do quadrante 9B.

Finalmente, nas folhas de cor laranja (figura 5.6), encontrou-se Hg e S, além dos elementos anteriores, indicando a utilização do pigmento vermilion (HgS) misturado aos outros. Como o pigmento ocre pode variar em tonalidades que vão do amarelo ao marrom, passando pelo vermelho, pode ter sido utilizado, neste caso, em quaisquer destas tonalidades, que apresentam a mesma fórmula. Para a presença de cromo, as possibilidades seriam: a existência de uma camada verde sob o pigmento laranja; contaminação, pelo fato de, nas áreas próximas, ter sido utilizado pigmento verde; ou, ainda, a utilização dos pigmentos laranja de cromo (PbCrO_4 . Pb(OH)_2) ou amarelo de zinco (ZnCrO_4). Observando-se a pintura de perto, pode-se perceber que o artista pintou inicialmente todas as folhas de verde e, posteriormente, pincelou outras cores por cima,

como o laranja e o marrom. Portanto, a presença de cromo relaciona-se com os pigmentos óxido de cromo/viridian encontrados nas folhas de outras cores.

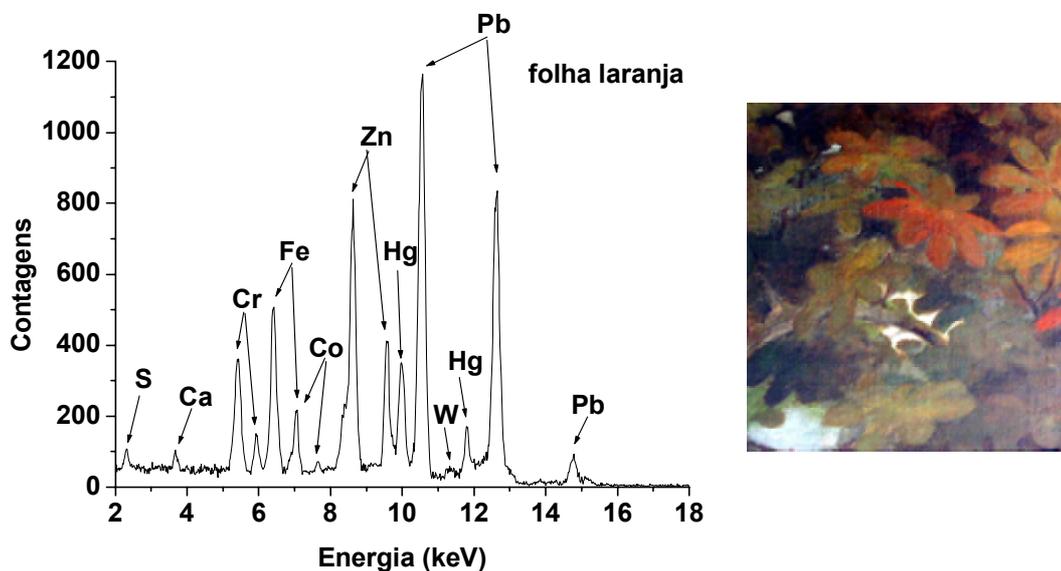


Figura 5.6. Espectro de XRF característico das folhas laranja e foto do quadrante 8B.

No caule e galhos desta árvore encontramos os elementos: Ca, Cr, Fe, Zn e Pb. Este resultado indica a utilização do pigmento ocre em vários tons de marrom, misturado com branco de zinco e/ou chumbo e, ainda, viridian/óxido de cromo. O pigmento verde foi utilizado em pequenas quantidades para dar um efeito esverdeado ao caule, evidenciando, por exemplo, a presença de musgo, como pode ser observado no quadrante mostrado na figura 5.7. No cipó (figura 5.8) encontramos Ca, Fe, Zn e Pb, revelando a presença de marrom ocre misturado com branco de zinco e/ou chumbo e pigmentos de cálcio, utilizados em pequenas quantidades, como branqueadores.

Na bromélia localizada num dos galhos da árvore (figura 5.9) encontramos: Fe, Zn, Hg e Pb. Os pigmentos utilizados seriam: vermilion e vermelho ocre, misturados com branco de zinco e/ou chumbo. O pigmento ocre parece ter sido adicionado em quantidades bem pequenas ao vermilion para modificar a tonalidade do vermelho. Nas folhas da bromélia (figura 5.10) foram encontrados: Cr, Fe, Zn, Hg e Pb, indicando a utilização de vermilion, ocre e viridian/óxido de cromo. Estas folhas apresentam tonalidades que variam do verde com sombreado marrom ao verde com partes

avermelhadas, o que evidencia a utilização de uma mistura em proporções variadas dos pigmentos citados.

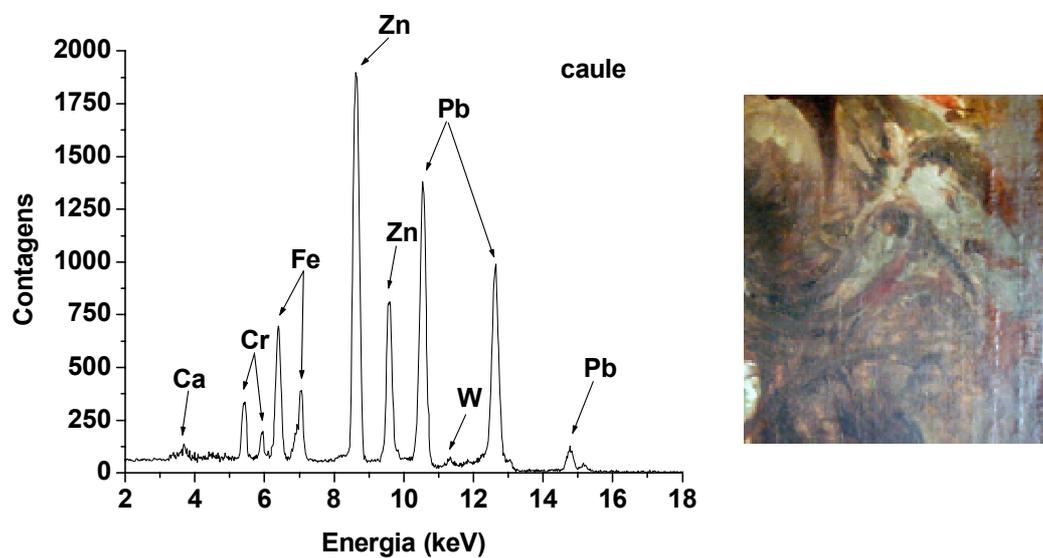


Figura 5.7. Espectro de XRF característico do caule e foto do quadrante 12C.

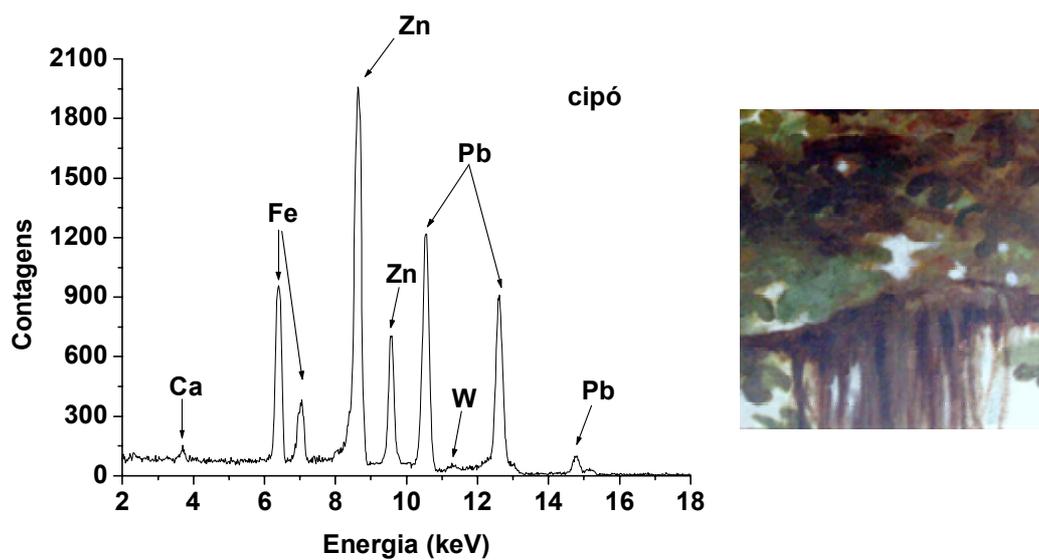


Figura 5.8. Espectro de XRF característico do cipó e foto do quadrante 8C.

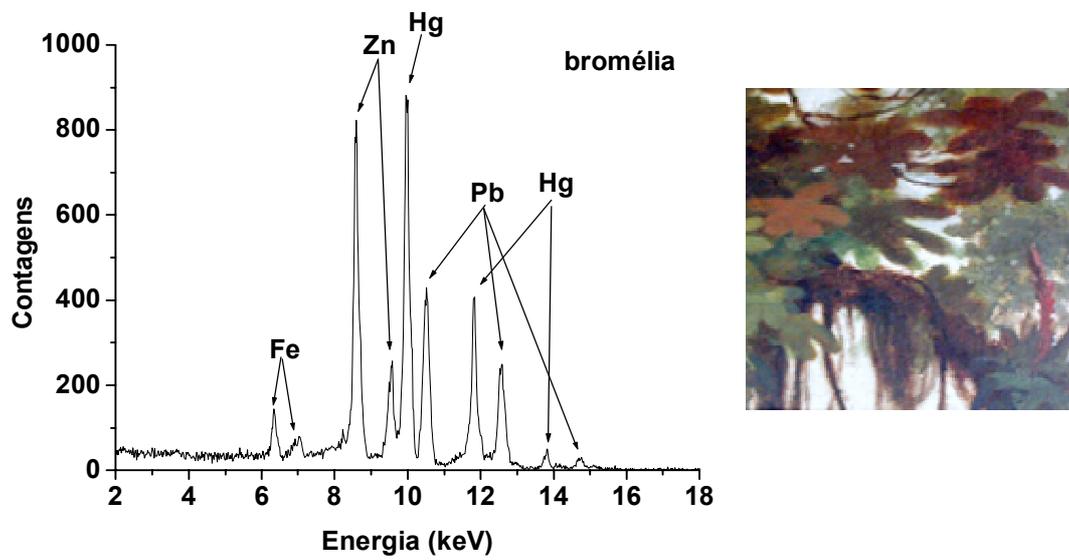


Figura 5.9. Espectro de XRF característico da bromélia e foto do quadrante 9C.

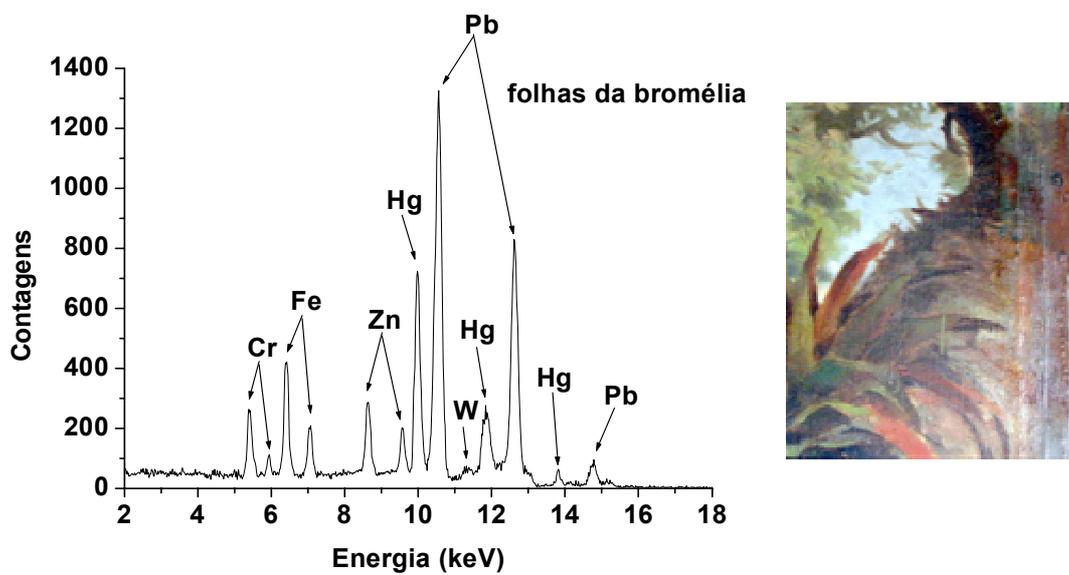


Figura 5.10. Espectro de XRF característico das folhas de bromélia e foto do quadrante 12B.

5.1.1.3. Árvore atrás do altar

Na árvore com folhas verde claras, localizada atrás do altar (figura 5.11), foi observada uma composição diferente para as folhas (figura 5.12). Foram encontrados os elementos: K, Fe, Zn e Pb, indicando a utilização do pigmento terra verde ($K[(Al^{III}, Fe^{III})(Fe^{II}, Mg^{II})], (AlSi_3, Si_4)O_{10}(OH)_2$) misturado aos pigmentos brancos. Pode ainda ter sido utilizado um pouco de marrom ocre, para criar um efeito sombreado, e amarelo ocre para dar coloração amarelada a algumas folhas. No caule e galhos foram encontrados: Fe, Zn e Pb - indicando a utilização de marrom ocre misturado aos pigmentos brancos.



Figura 5.11. Árvore localizada atrás do altar.

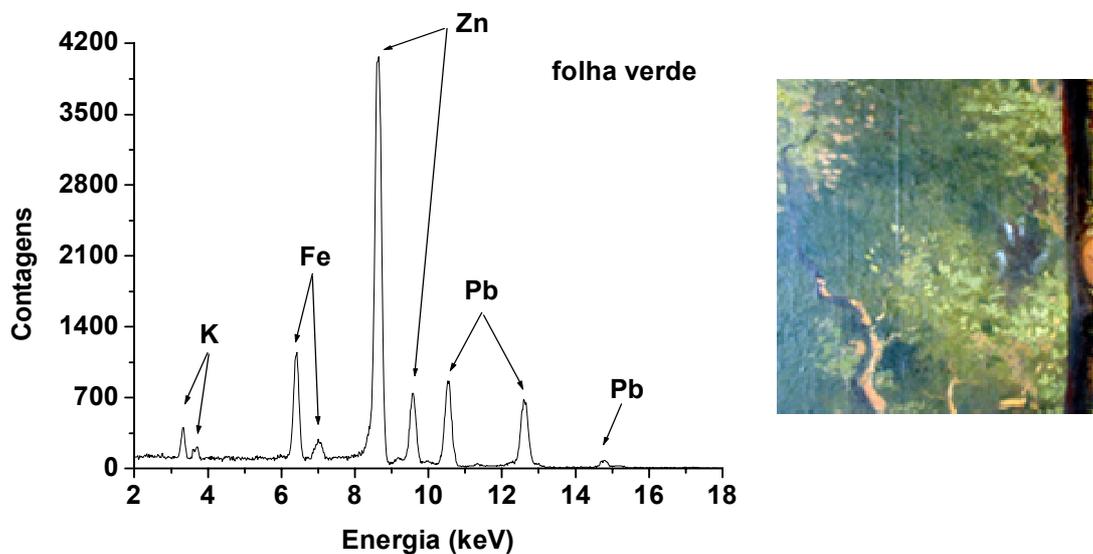


Figura 5.12. Espectro de XRF característico das folhas da árvore e foto do quadrante 4C.

5.1.1.4. Palmeira do lado direito

Nas folhas verdes, verde escuras e marrom esverdeadas da palmeira (figura 5.13) foram encontrados os mesmos elementos: Ca, Cr, Fe, Zn e Pb. Tal resultado denota a utilização de uma mistura dos pigmentos viridian/óxido de cromo e marrom ocre, em concentrações variadas de acordo com a tonalidade pretendida pelo pintor.

Nas folhas verdes (figura 5.14) podem ser observadas intensidades menores para os picos relativos ao Cr em comparação com as folhas verde escuras (figura 5.15). O que é bastante óbvio tendo em vista que na confecção do pigmento verde escuro emprega-se uma maior quantidade de pigmento verde.

Nas folhas de tonalidade marrom esverdeado (figura 5.16) parece ter sido utilizada uma maior quantidade de pigmento ocre, o que fica evidenciado pelos picos correspondentes ao Fe que apresentam maior intensidade em relação ao Cr, situação oposta à observada nos espectros obtidos para as folha verdes.



Figura 5.13. Palmeira localizada atrás da árvore com o índio sentado.

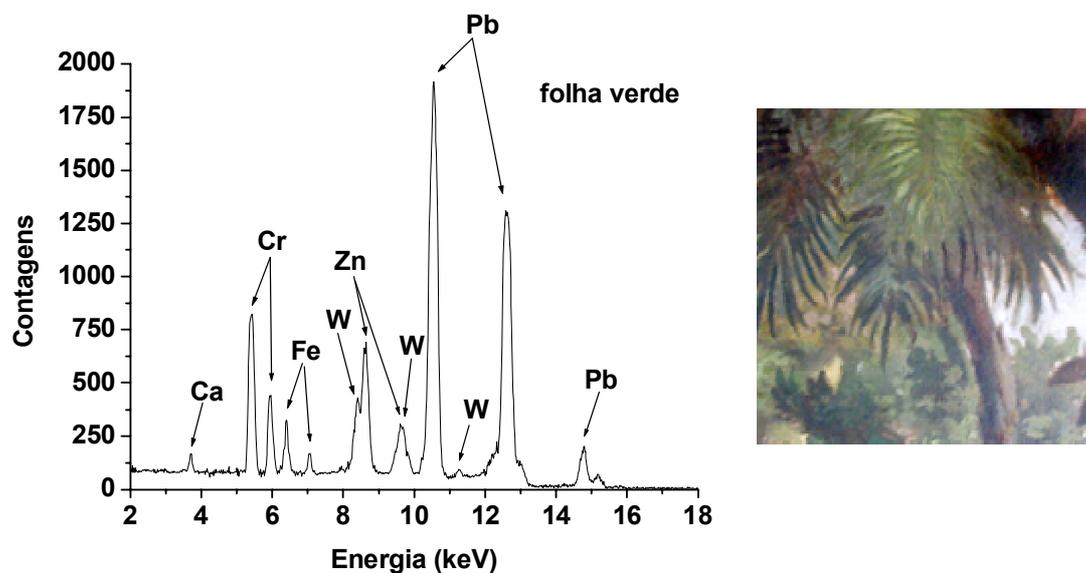


Figura 5.14. Espectro de XRF característico da folha verde da palmeira e foto do quadrante 11C.

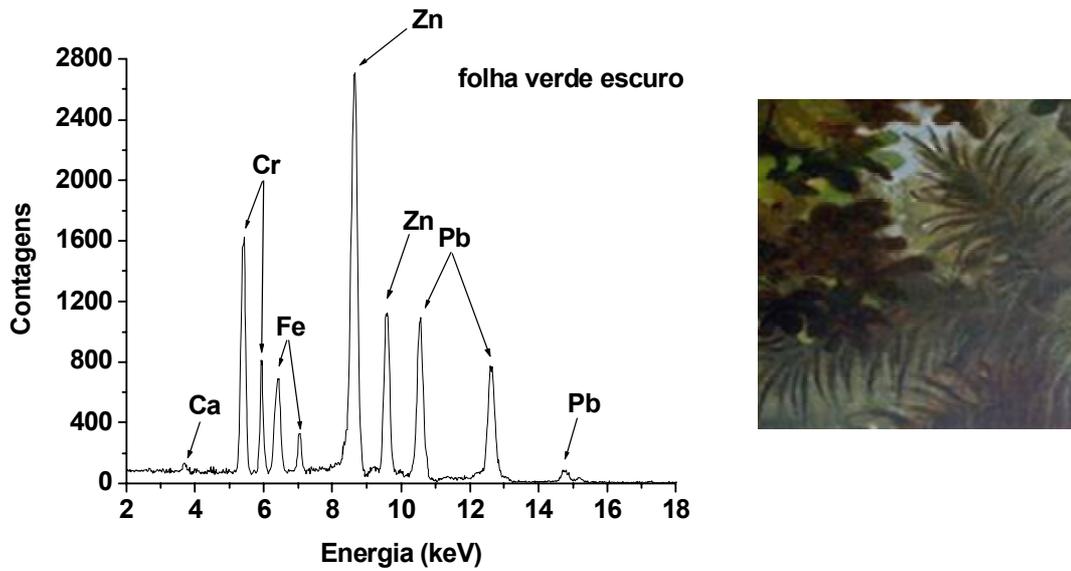


Figura 5.15. Espectro de XRF característico da folha verde escura da palmeira e foto do quadrante 10B.

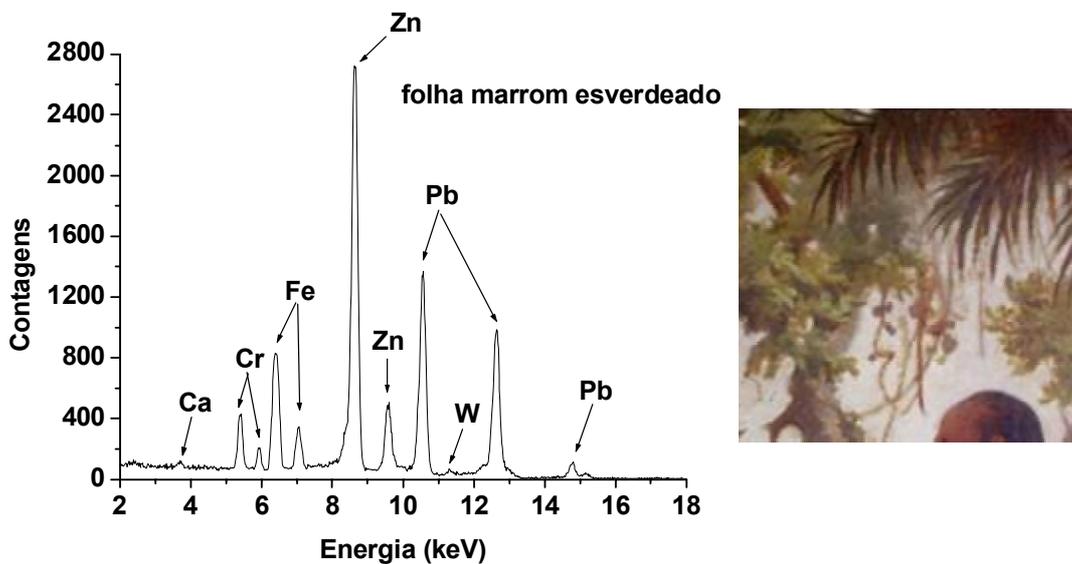


Figura 5.16. Espectro de XRF característico da folha marrom esverdeada e foto do quadrante 10C.

5.1.1.5. Tons de pele dos índios e portugueses

Nas análises realizadas na pele de índios e portugueses foram encontrados os mesmos elementos: Ca, Fe, Zn e Pb - o que indica a utilização de ocre misturado com pigmentos brancos. O mais provável é que tenha sido utilizado branco de chumbo, uma vez que o chumbo apresenta picos bastante intensos, ao passo que o zinco apresenta baixas intensidades.

Embora a pele dos índios (figura 5.17) seja evidentemente mais escura que a dos portugueses (figura 5.18), ao que parece, foram utilizados os mesmos pigmentos, variando-se apenas as tonalidades de ocre, através da adição de maior ou menor quantidade de pigmento branco.

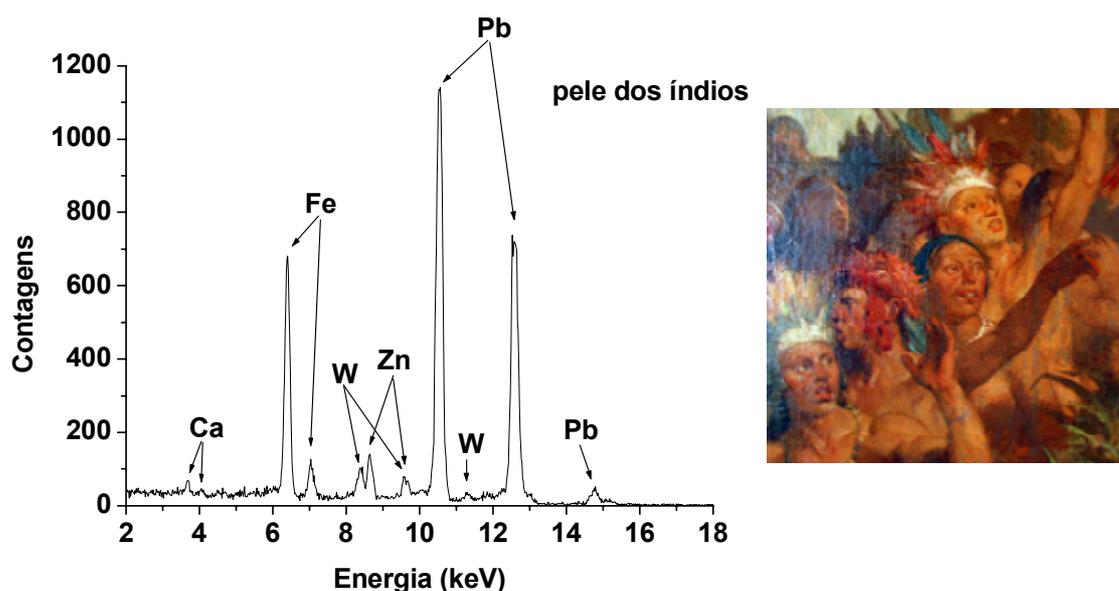


Figura 5.17. Espectro de XRF característico da pele dos índios e foto do quadrante 2F.

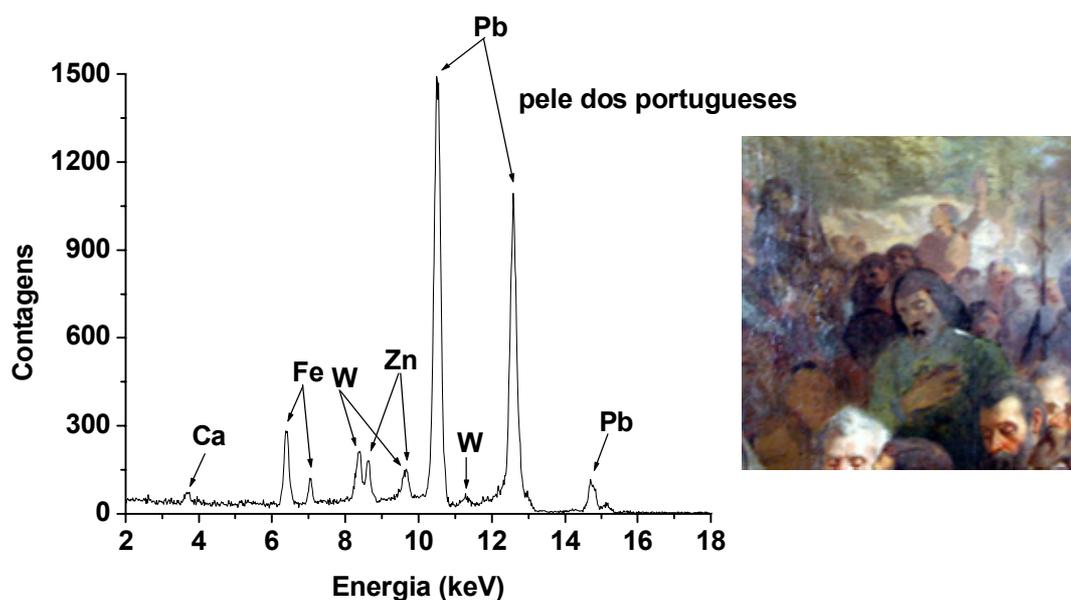


Figura 5.18. Espectro de XRF característico da pele dos portugueses e foto do quadrante 7E.

5.1.1.6. Cabelos

Nos cabelos dos índios e portugueses foram encontrados os mesmos elementos: Fe, Zn e Pb. No caso dos cabelos negros dos índios (figura 5.19) parece ter sido utilizado o pigmento óxido de ferro preto (Fe_3O_4). Poderiam ter sido igualmente utilizados sulfeto (PbS) e óxido de chumbo (PbO_2). Estes últimos costumam ser encontrados em obras de arte devido à decomposição de outros pigmentos de chumbo, principalmente do branco de chumbo. Nos cabelos castanhos dos portugueses (figura 5.20) parece ter sido utilizado marrom ocre ($\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$). Embora as fórmulas destes pigmentos sejam bastante semelhantes e eles não possam ser diferenciados através de XRF, para os cabelos negros a única possibilidade seria o óxido de ferro preto, uma vez que as tonalidades de ocre vão do amarelo ao marrom, passando pelo laranja e vermelho. Nos cabelos grisalhos (figura 5.21) parece ter sido igualmente utilizado óxido de ferro preto, com a única diferença residindo nas intensidades de Pb e Fe, uma vez que para obtenção do efeito grisalho adicionou-se pigmento branco.

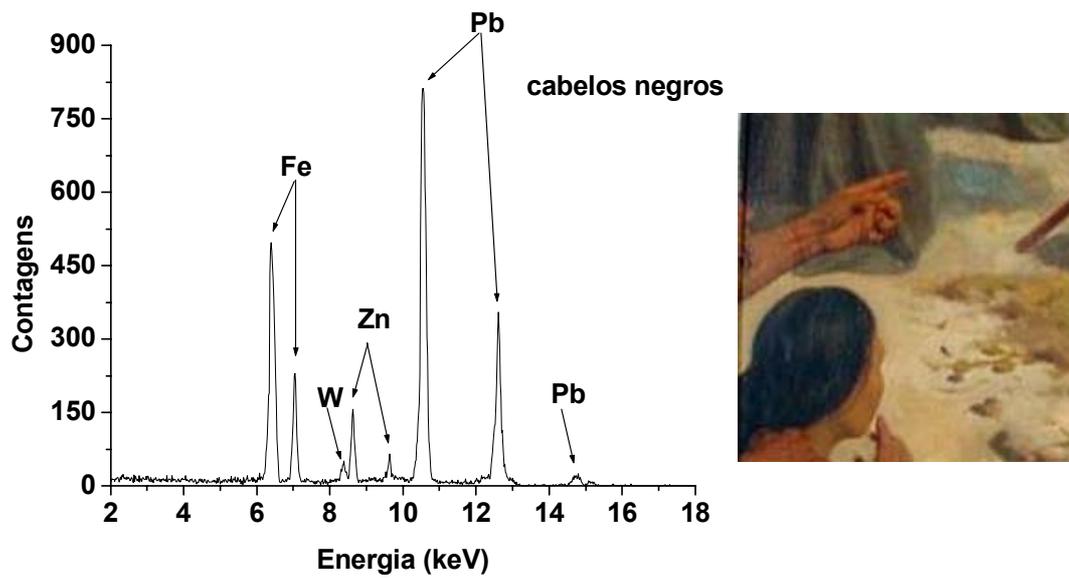


Figura 5.19. Espectro de XRF característico dos cabelos negros e foto do quadrante 5G.

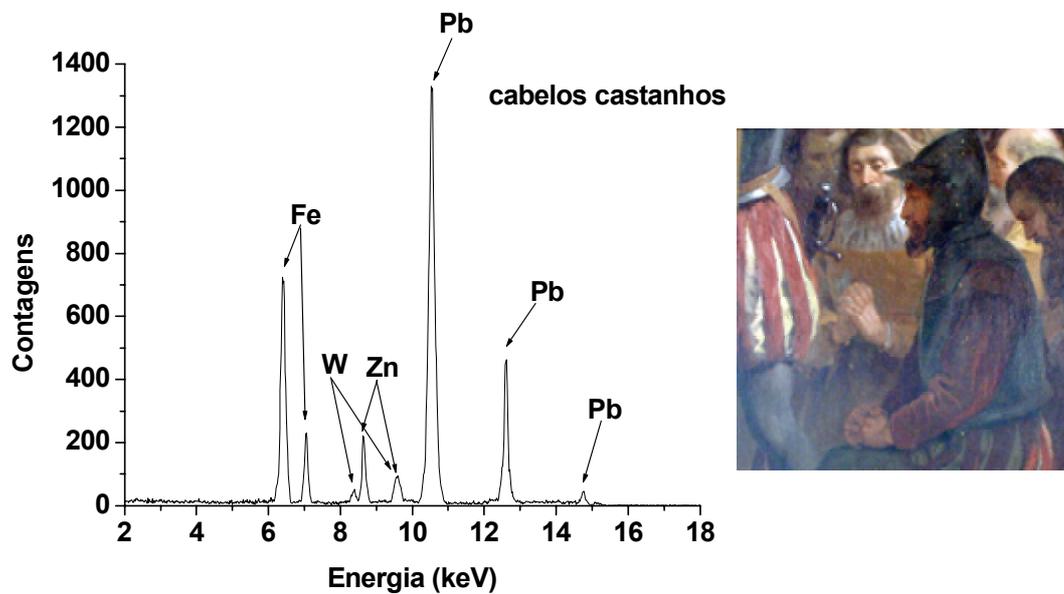


Figura 5.20. Espectro de XRF característico dos cabelos castanhos e foto do quadrante 9F.

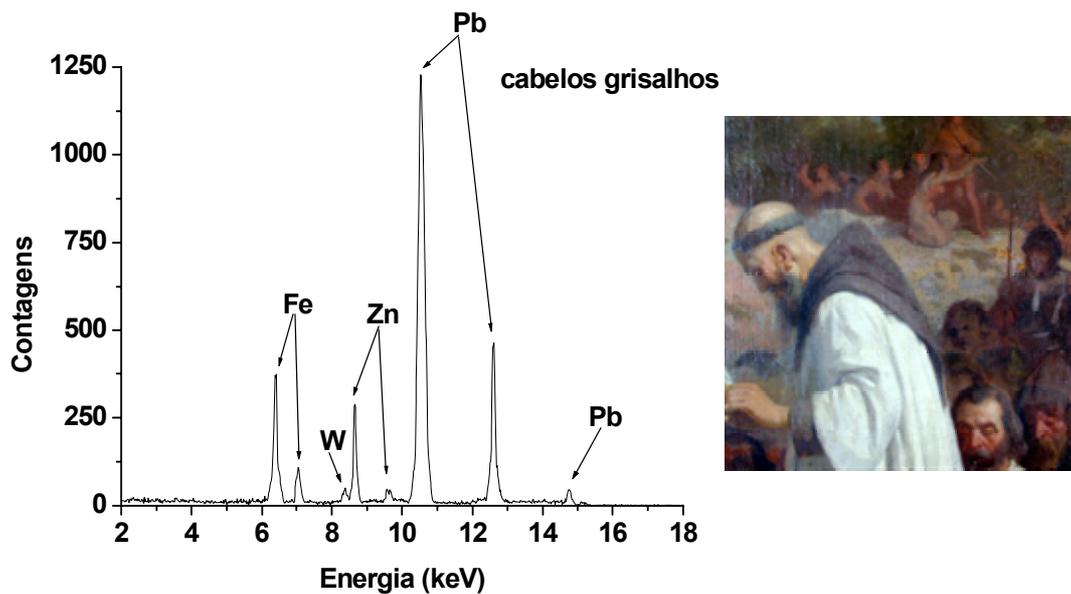


Figura 5.21. Espectro de XRF característico dos cabelos grisalhos e foto do quadrante 6E.

5.1.1.7. Vestimentas brancas do padre e do sacristão

Nas vestimentas brancas do padre e do sacristão, e nas demais áreas da pintura utilizando pigmento branco, foram encontrados apenas Zn e Pb. Os pigmentos utilizados, neste caso, poderiam ser branco de chumbo ou branco de zinco. A maior probabilidade parece ser a utilização de branco de chumbo, pois, em todos os espectros, o chumbo aparece com intensidades bem maiores que o zinco (que parece estar presente somente na camada preparatória).

Na figura 5.22 pode ser observado um espectro característico da vestimenta do padre e a foto do quadrante onde ele foi obtido.

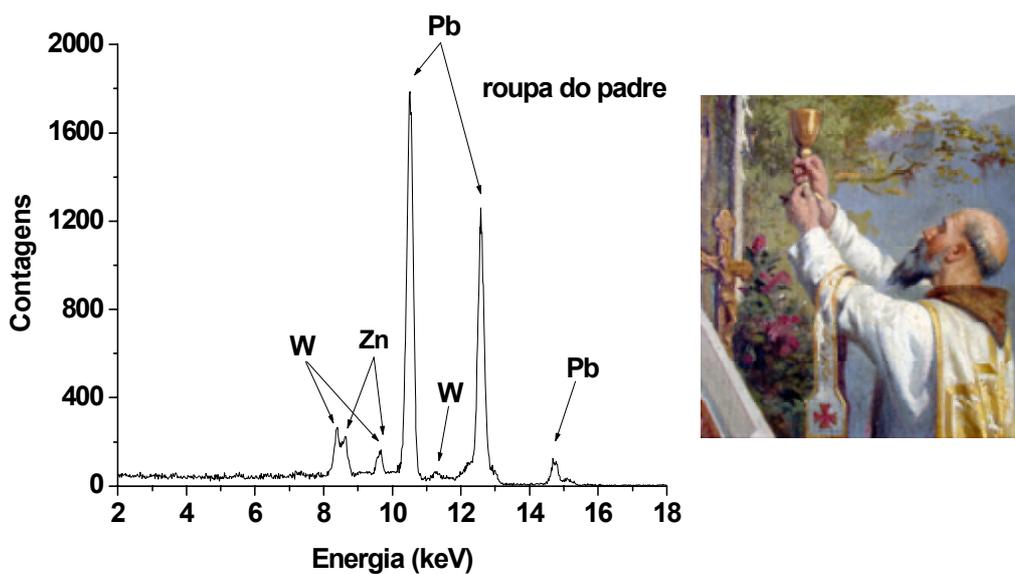


Figura 5.22. Espectro de XRF característico da roupa do padre e foto do quadrante 5D.

5.1.1.8. Trajes em tons de ocre

Nos trajes em tons de ocre, como a túnica do cavaleiro (figura 5.23), foram encontrados: Fe, Zn e Pb – caracterizando o uso de marrom ocre e branco de chumbo.

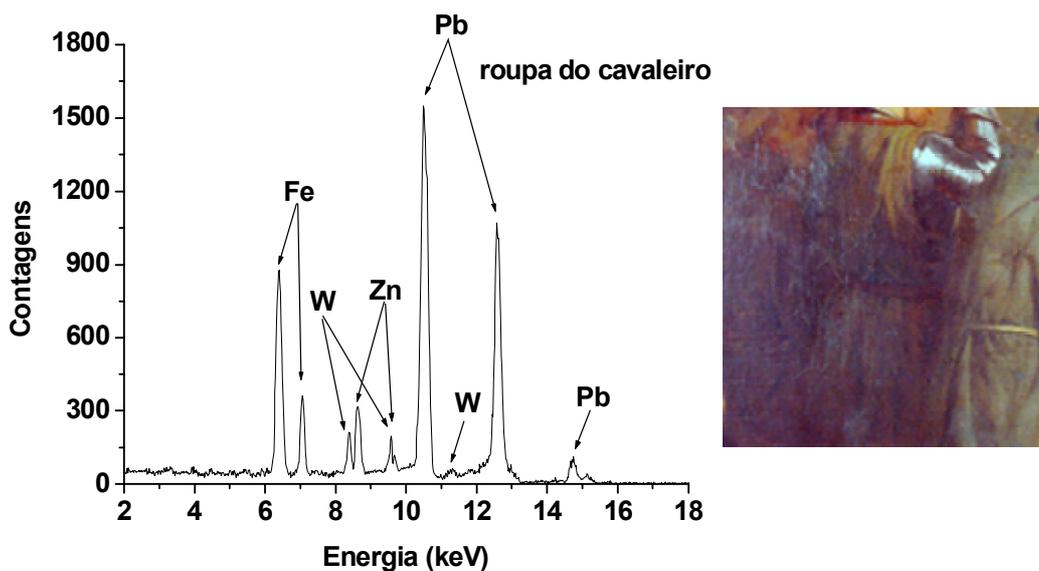


Figura 5.23. Espectro de XRF característico da vestimenta do cavaleiro e foto do quadrante 4F.

5.1.1.9. Trajes em tons de cinza

Nos trajes em tons de cinza como os dos frades (figura 5.24) e o do sacristão (figura 5.25) foram encontrados, os seguintes elementos: Ca, Fe, Zn e Pb. O possível pigmento utilizado, neste caso, seria o óxido de ferro preto.

Outra possibilidade seria o uso de sulfeto (PbS) ou óxido de chumbo (PbO₂), que também apresentam coloração negra. Entretanto, estes compostos costumam ser encontrados em obras de arte devido à decomposição de pigmentos contendo chumbo, principalmente do branco de chumbo, o que não parece ser o caso.

Para clarear os tons, podem ter sido utilizados branco de chumbo e pigmentos brancos à base de cálcio, misturados ao óxido de ferro.

No traje do sacristão, pode ter sido utilizado, ainda, marrom ocre misturado ao cinza, para criar uma tonalidade diferenciada, como pode ser observado na foto do quadrante 6F (figura 5.25).

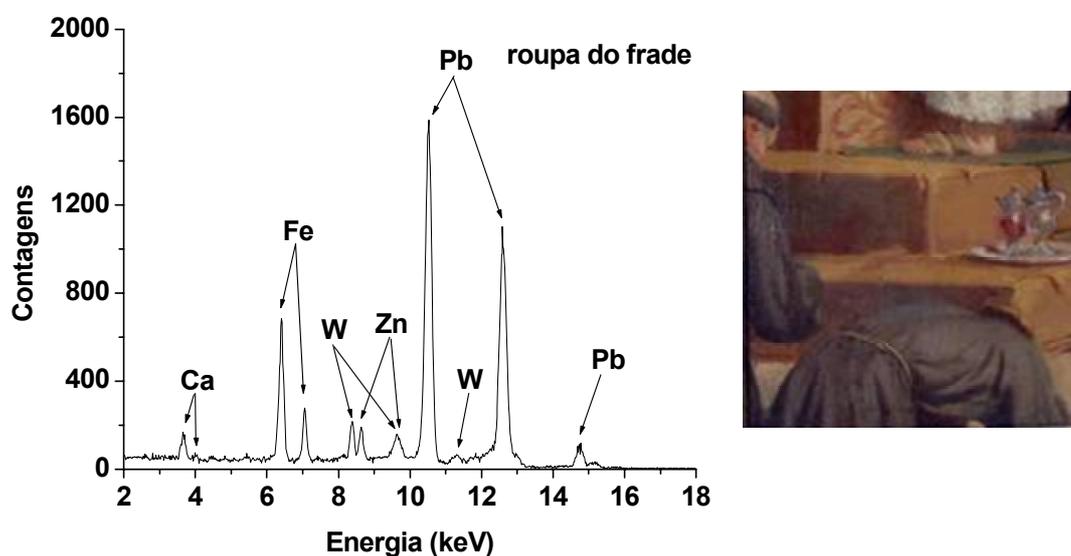


Figura 5.24. Espectro de XRF característico da vestimenta dos frades e foto do quadrante 5F.

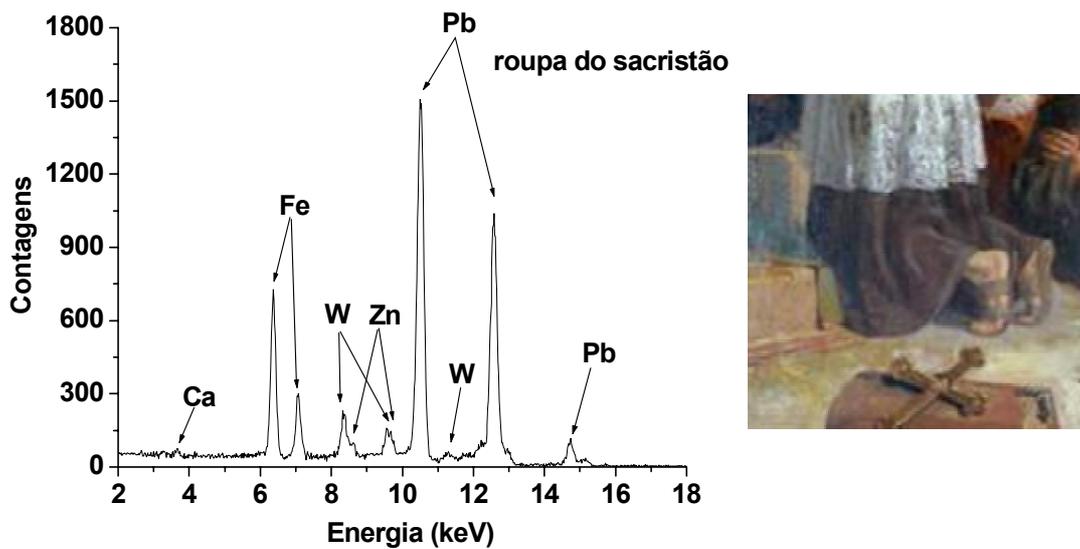


Figura 5.25. Espectro de XRF característico da vestimenta do sacristão e foto do quadrante 6F.

5.1.1.10. Traje marrom alaranjado

No traje marrom alaranjado com barrado de pele do nobre (figura 5.26), foram encontrados: Fe, Zn e Pb - revelando a utilização de ocre e pigmentos brancos.

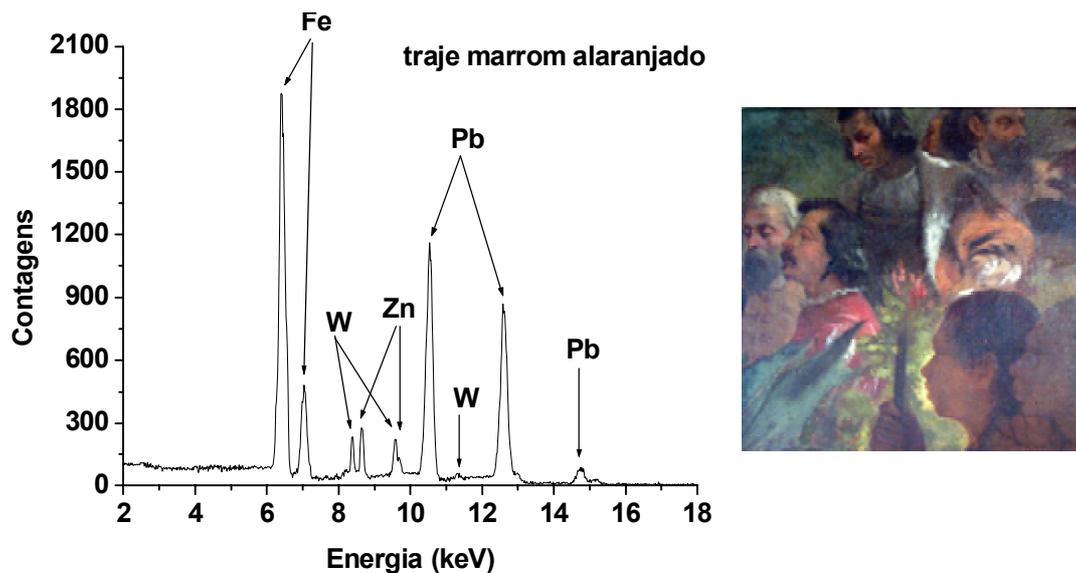


Figura 5.26. Espectro de XRF do traje marrom alaranjado e foto do quadrante 11F.

5.1.1.11. Trajes vermelhos

A análise dos pigmentos utilizados nos trajes vermelhos, em geral, revelou os seguintes elementos: Ca, Fe, Zn, Hg e Pb. Este resultado indica a utilização de vermelho ocre, vermilion e branco de chumbo. Os pigmentos foram utilizados em proporções variadas, de acordo com a tonalidade pretendida pelo artista em cada caso específico. Na figura 5.27 pode ser observado um espectro de XRF obtido para o manto vermelho do nobre (quadrante 7F).

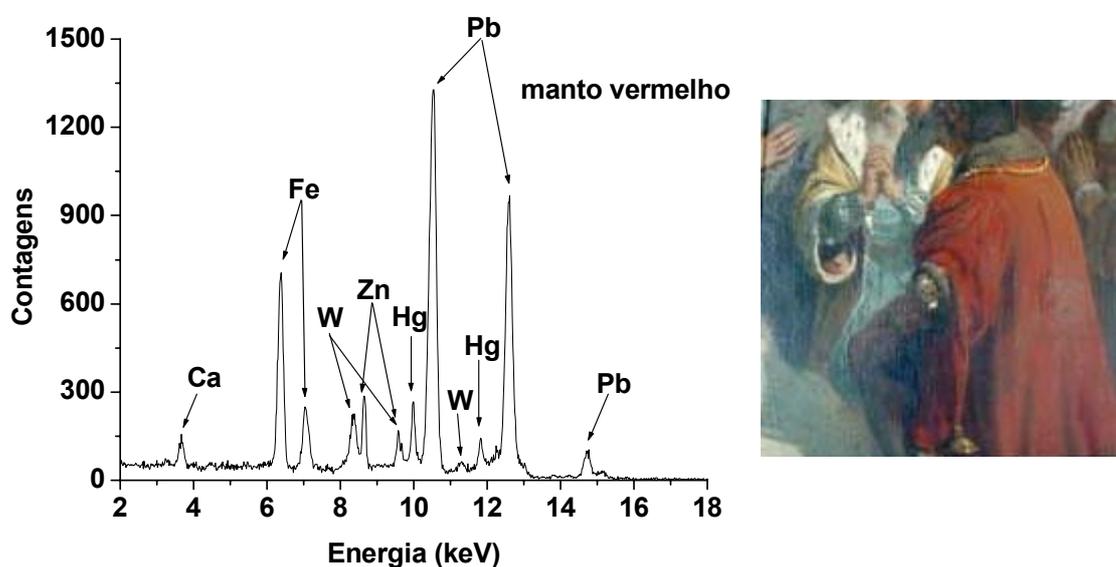


Figura 5.27. Espectro de XRF característico do manto vermelho e foto do quadrante 7F.

5.1.1.12. Capuz marrom

No capuz marrom (figura 5.28) do homem ajoelhado (quadrante 8F), foram encontrados: Ca, Fe, Mn, Zn e Pb, indicando a utilização de umbra ($\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{Mn}_2\text{O}$). Entretanto, não se pode descartar a possibilidade de utilização de marrom ocre misturado ao umbra, uma vez que este pigmento também apresenta o elemento Fe em sua composição.

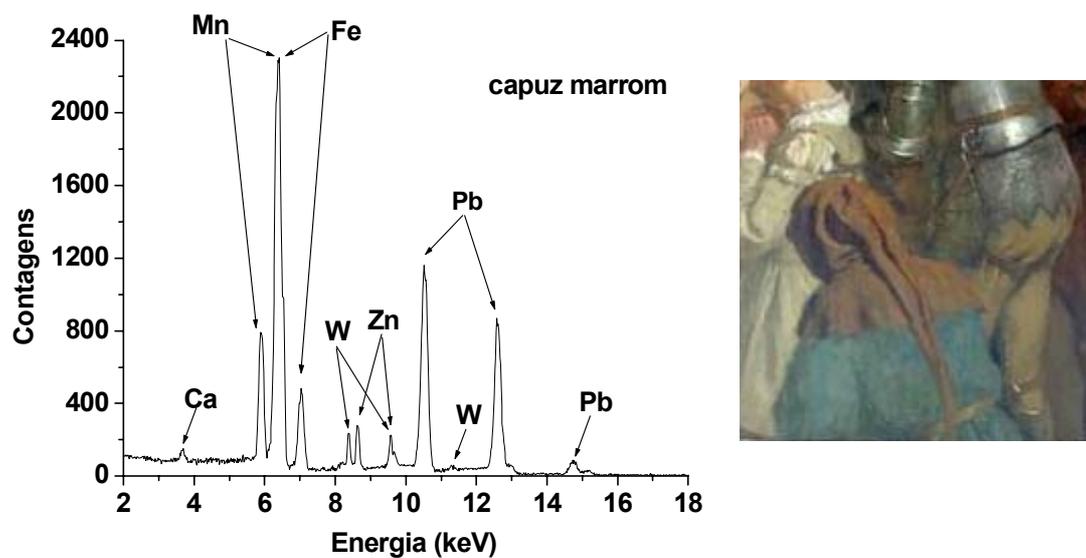


Figura 5.28. Espectro de XRF característico do capuz marrom e foto do quadrante 8F.

5.1.1.13. Trajes azuis

Na análise dos pigmentos utilizados nos trajes azuis, em geral, foram encontrados: Ca, Fe, Zn e Pb – o que sugere a utilização de azul da Prússia e branco de chumbo.

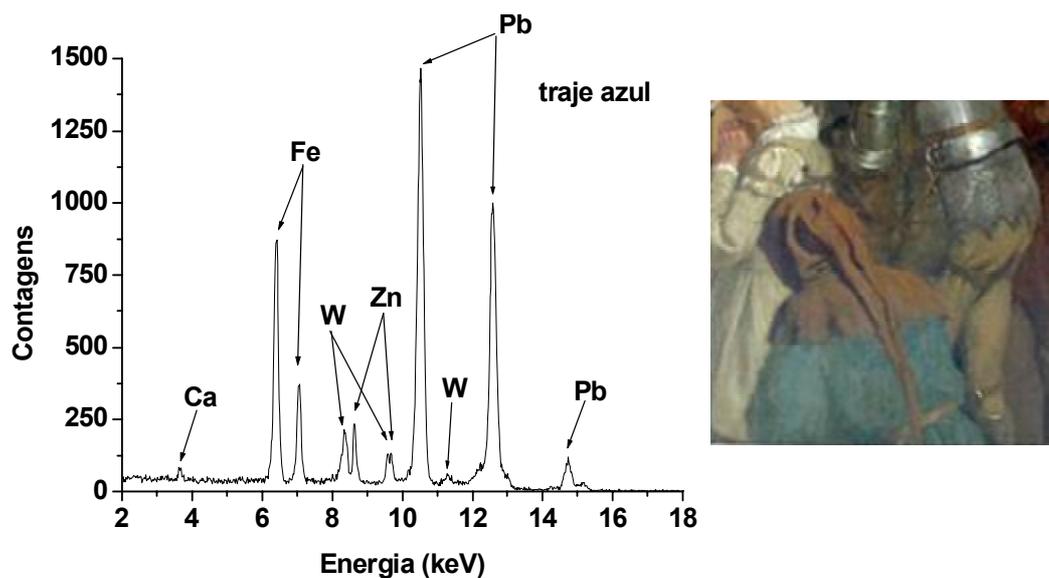


Figura 5.29. Espectro de XRF característico do traje azul e foto do quadrante 8F.

Nas figuras 5.29 e 5.30 podem ser observados dois exemplos: a túnica de tonalidade azul mais escura do homem de capuz e o traje azul claro do nobre de barba branca. No primeiro caso, o espectro de XRF apresenta maiores intensidades para os picos relativos ao ferro, indicando uma maior utilização de pigmento azul na mistura.

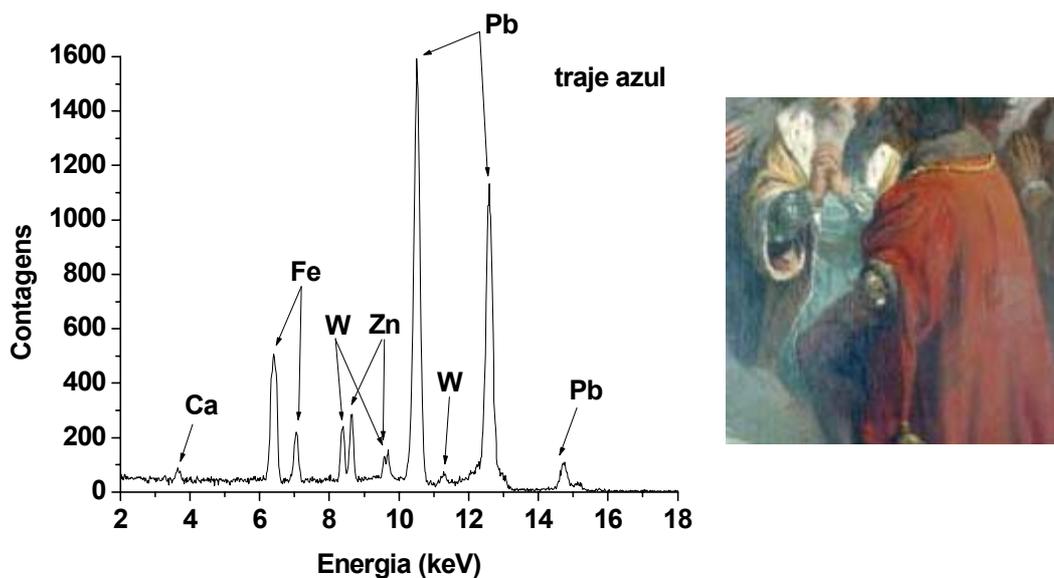


Figura 5.30. Espectro de XRF característico do traje azul claro e foto do quadrante 7F.

5.1.1.14. Trajes amarelos

Na análise dos trajes amarelos, em geral, foram encontrados os seguintes elementos: Fe, Zn e Pb. Em todos estes casos foi utilizado o pigmento amarelo ocre, misturado, provavelmente, com branco de chumbo.

Na figura 5.31 pode ser observado um espectro característico do pigmento amarelo utilizado na túnica do nobre de barba castanha, ajoelhado entre os soldados.

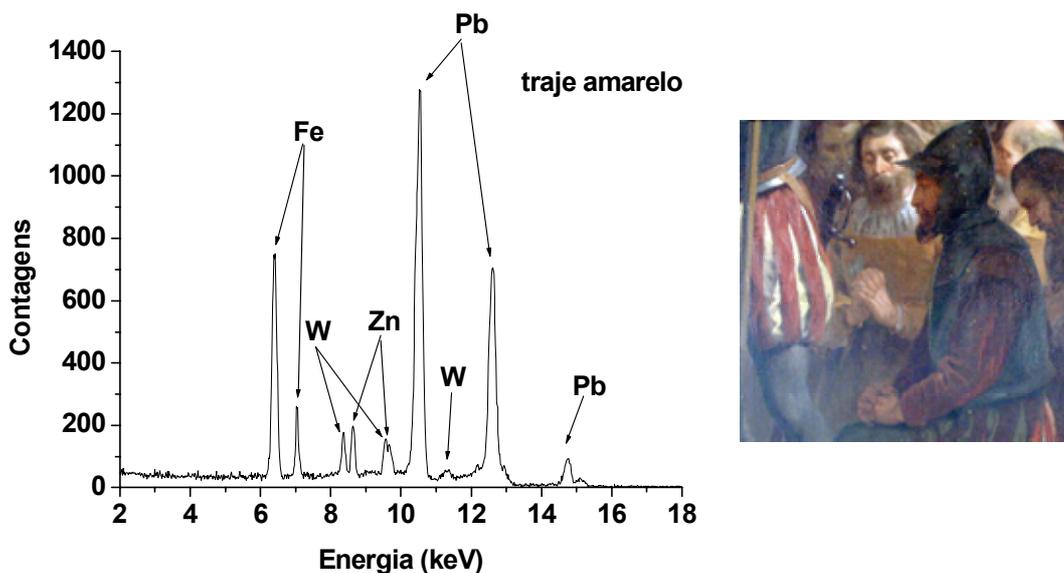


Figura 5.31. Espectro de XRF característico do traje amarelo e foto do quadrante 9F.

5.1.1.15. Cocares de penas

Nas penas vermelhas dos cocares dos índios foram encontrados os elementos: Fe, Zn, Hg e Pb. Neste caso, os pigmentos utilizados foram: vermelho ocre, vermilion e branco de chumbo. Na figura 5.32, pode ser observado um espectro de XRF característico destas penas e uma foto do quadrante onde foi obtido este espectro.

Nas penas amarelas foram encontrados: Fe, Zn e Pb - caracterizando a utilização de amarelo ocre e branco de chumbo. Na figura 5.33, pode ser observado um espectro característico destas penas e uma foto do quadrante onde foi obtido este espectro.

Nas penas azuis foram encontrados os elementos: Fe, Zn e Pb - caracterizando a utilização de azul da Prússia e branco de chumbo. Na figura 5.34, pode ser observado um espectro característico destas penas e uma foto do quadrante onde foi obtido este espectro.

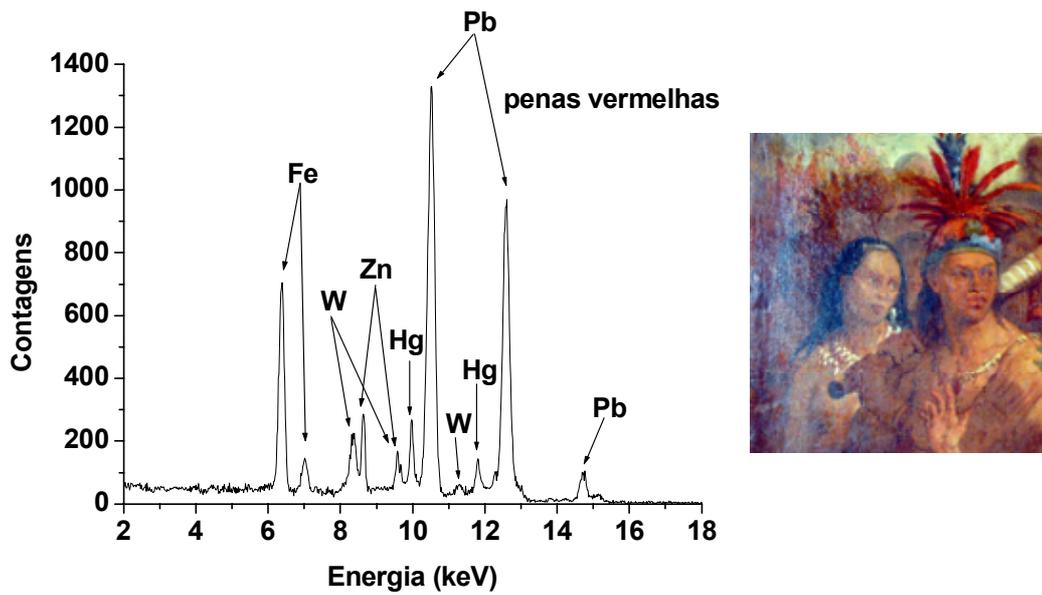


Figura 5.32. Espectro de XRF característico das penas vermelhas e foto do quadrante 1F.

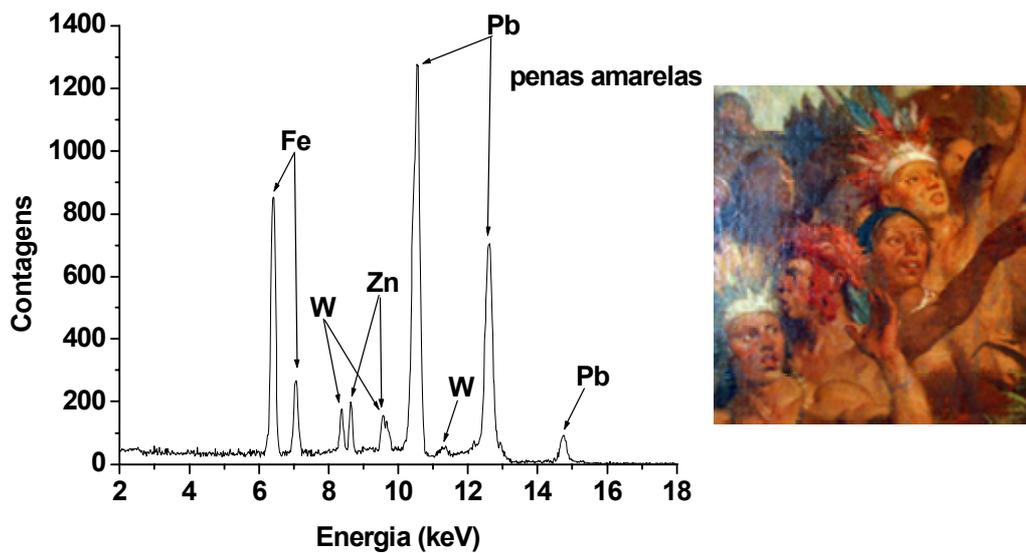


Figura 5.33. Espectro de XRF característico das penas amarelas e foto do quadrante 2F.

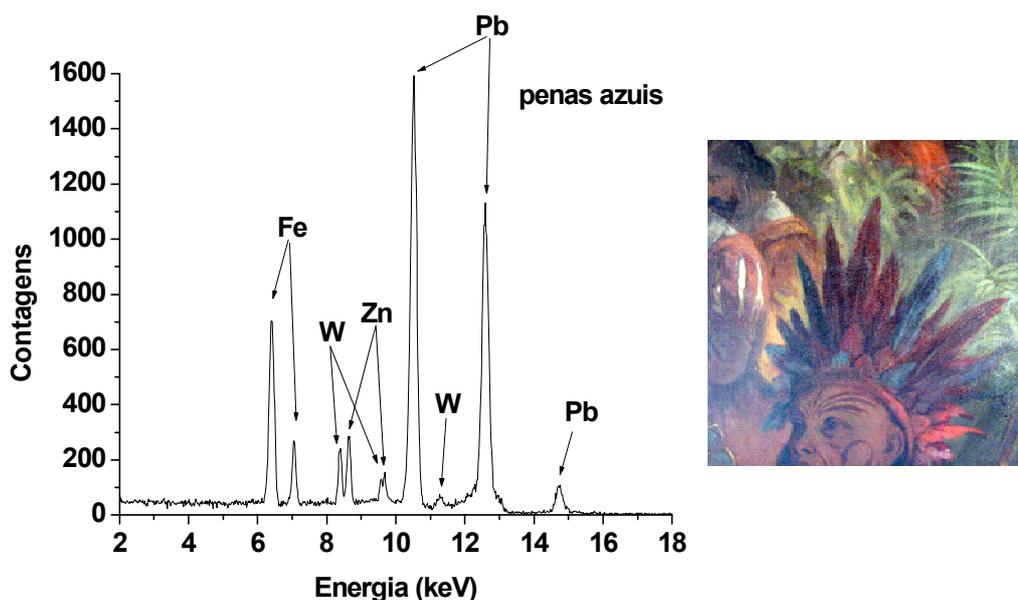


Figura 5.34. Espectro de XRF característico das penas azuis e foto do quadrante 10F.

5.1.1.16. Objetos metálicos

Nos espectros dos diversos objetos metálicos prateados presentes na pintura - como os elmos, armaduras e lanças de soldados e cavaleiros - foram encontrados os seguintes elementos: Ca, Fe, Zn e Pb. O pigmento utilizado, neste caso, seria óxido de ferro preto.

Para obter o efeito cinza metálico parece ter sido adicionado branco de chumbo ao pigmento negro. As partes brancas, que simulam o efeito do reflexo da luz do sol sobre o metal prateado, foram pintadas com branco de chumbo. Este fato pode ainda ser evidenciado através da observação das radiografias destas regiões, onde se nota a diferença de contraste bem marcada entre elas e as demais áreas da pintura.

Na figura 5.35 pode ser observado um espectro de XRF característico dos elmos dos soldados e a foto do quadrante onde foi obtido.

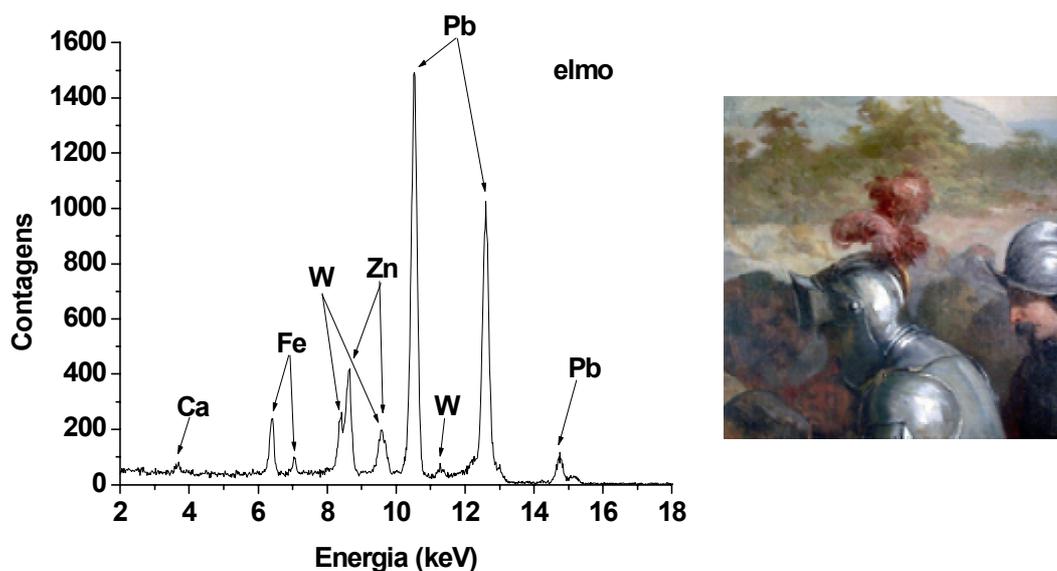


Figura 5.35. Espectro de XRF característico dos elmos dos soldados e foto do quadrante 8E.

5.1.1.17. Pluma do elmo

No elmo do cavaleiro, que aparece no quadrante 8E (figura 5.35), foi analisada a composição elementar da pluma, localizada na parte superior do mesmo. Os elementos encontrados na parte rosa e na parte vermelha foram os mesmos: Ca, Fe, Hg, Zn e Pb. Este resultado sugere a utilização dos pigmentos vermelho ocre e vermilion. Foi utilizado também um pigmento branco nas partes mais claras (como a parte rosa), provavelmente branco de chumbo, já que o cálcio e o zinco estão presentes em intensidades muito baixas.

A partir dos espectros apresentados nas figuras 5.36 e 5.37 podem ser observadas as diferenças marcantes apresentadas para as intensidades de Fe e Hg entre as partes vermelha e rosa da pluma.

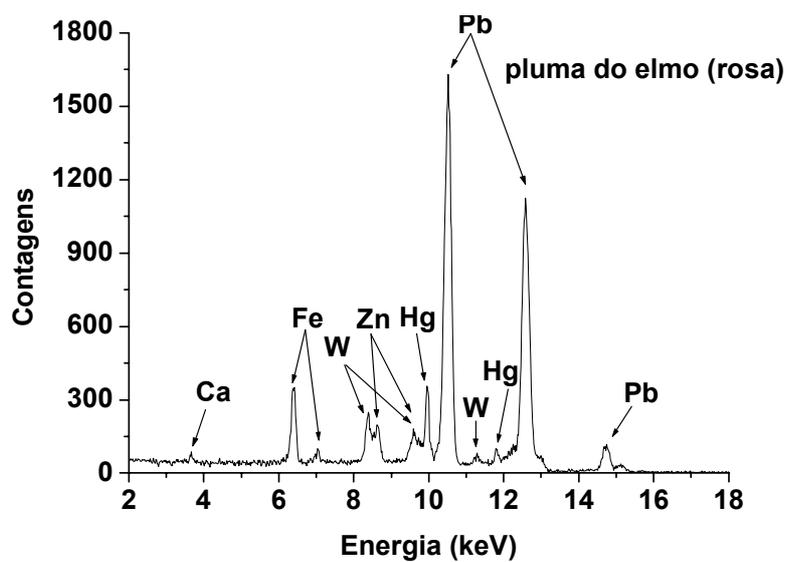


Figura 5.36. Espectro de XRF característico da pluma do elmo, parte rosa.

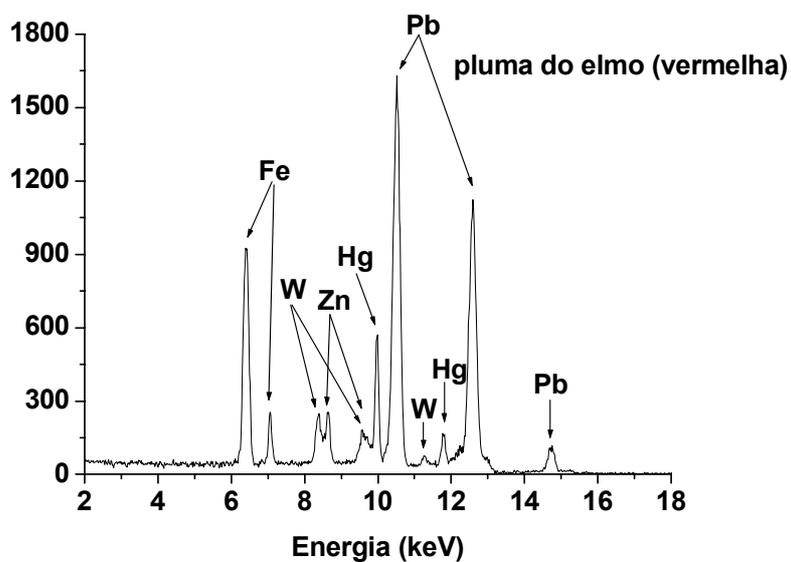


Figura 5.37. Espectro de XRF característico da pluma do elmo, parte vermelha.

5.1.1.18. Peças e detalhes dourados

A parte central da pintura apresenta diversas peças e detalhes dourados - cálice, crucifixos, jarra, detalhes no altar e no manto do padre, etc. - que podem ser observados na figura 5.38. Os elementos encontrados nos espectros de XRF destes objetos foram: Ca, Fe, Zn e Pb - resultado que indica a utilização do pigmento amarelo ocre. Este pigmento parece ter sido misturado com outras tonalidades de ocre, próximas do marrom, em algumas regiões, para criar um efeito sombreado ou envelhecido. Na figura 5.39 pode ser observado um espectro de XRF característico do manto dourado do padre.



Figura 5.38. Cena principal da pintura: detalhes dourados.

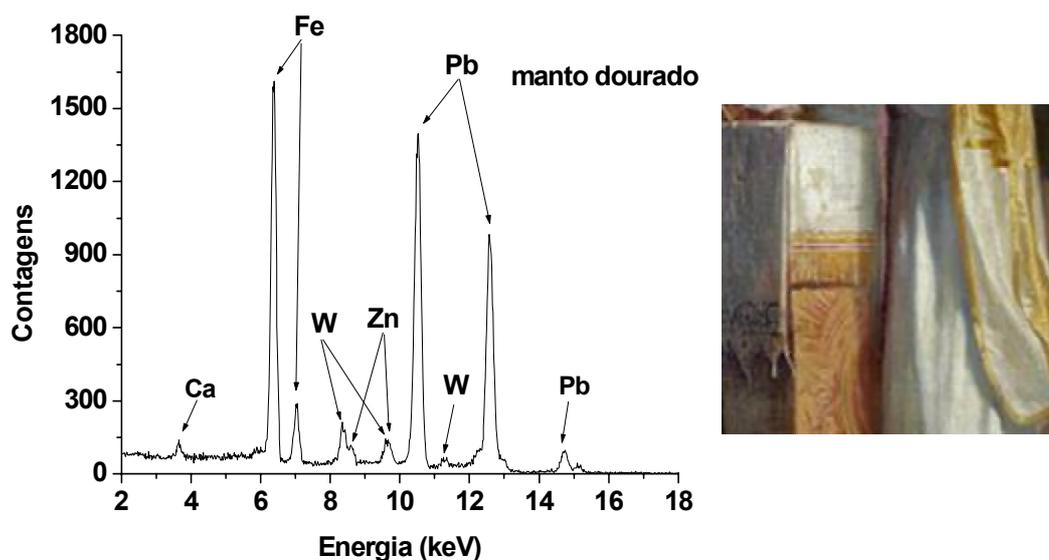


Figura 5.39. Espectro de XRF característico do manto dourado e foto do quadrante 5E.

5.1.1.19. Alterações na pintura do céu

Por quase toda a tela, podiam ser observadas diversas alterações aparentes na pintura do céu, caracterizadas pela presença de uma coloração azul mais escura, como as apresentadas na figura 5.40. Em todas estas regiões os elementos encontrados foram os mesmos: Ca, Ba, Fe, Co, Zn e Pb. Este resultado indica a utilização dos seguintes pigmentos: litopone ($\text{BaSO}_4 \cdot \text{ZnS}$), azul de cobalto ($\text{CoO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$), azul da Prússia ($\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3 \cdot 14\text{-}16\text{H}_2\text{O}$), branco de chumbo e/ou zinco ($2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$ ou ZnO) e sulfato (CaSO_4) ou carbonato de cálcio (CaCO_3).

Os pigmentos azul da Prússia e azul de cobalto, assim como branco de zinco e chumbo, são característicos de outras áreas de céu sem alterações. O pigmento litopone, entretanto, foi encontrado apenas nestas áreas que apresentam alterações na camada pictórica. Este pigmento somente começou a ser utilizado a partir de 1874 [18]. E, como o quadro foi pintado em 1860, estas alterações parecem ser provenientes do primeiro processo de restauro da pintura, ocorrido em 1878, devido a uma série de danos graves que a tela sofreu ao retornar da Exposição Comemorativa do Centenário da Independência Americana, em 1876 na Filadélfia. Na figura 5.41 pode ser observado um espectro de XRF característico das regiões com alteração na camada pictórica.



Figura 5.40. Detalhe do quadro mostrando as regiões de alteração no céu (apresentando coloração mais escura).

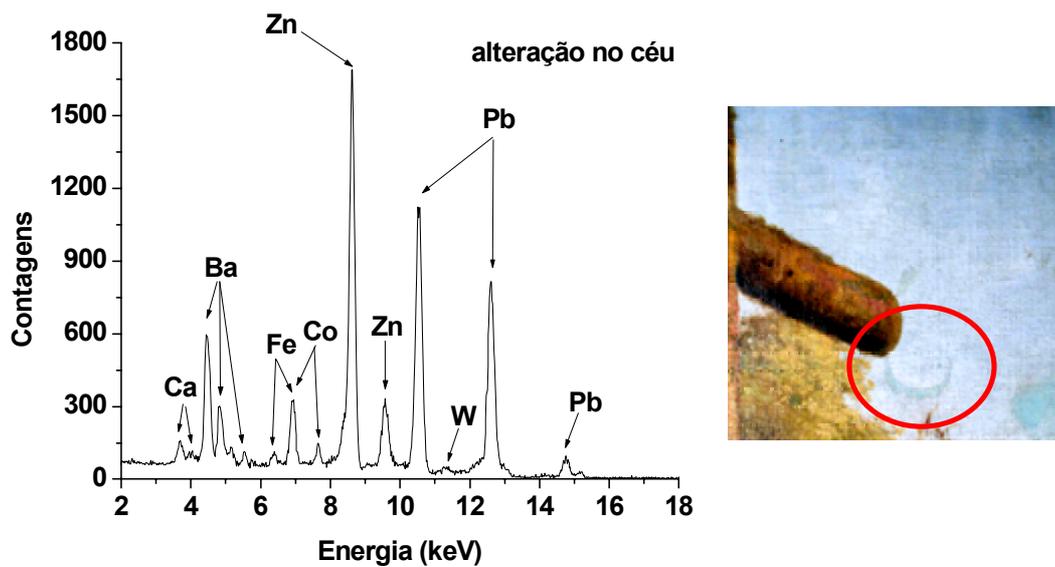


Figura 5.41. Espectro de XRF característico de alterações no céu e foto do quadrante 5B.

5.1.1.20. Craquelamento da pintura

Na região que apresenta craquelamento na pintura (figura 5.42) em uma grande área do céu, entre o coqueiro e a árvore, os elementos encontrados foram: Ca, Ba, Fe, Co, Zn e Pb. Assim como nas demais regiões de alteração, os pigmentos utilizados foram: litopone, azul de cobalto, azul da Prússia, branco de chumbo ou zinco. Podem ainda ter sido utilizadas pequenas quantidades de pigmentos brancos à base de cálcio no emassamento desta região, para corrigir possíveis danos. Outra possibilidade é a utilização destes compostos como pigmento clareador, misturados aos demais pigmentos, para obtenção de tonalidades mais claras.

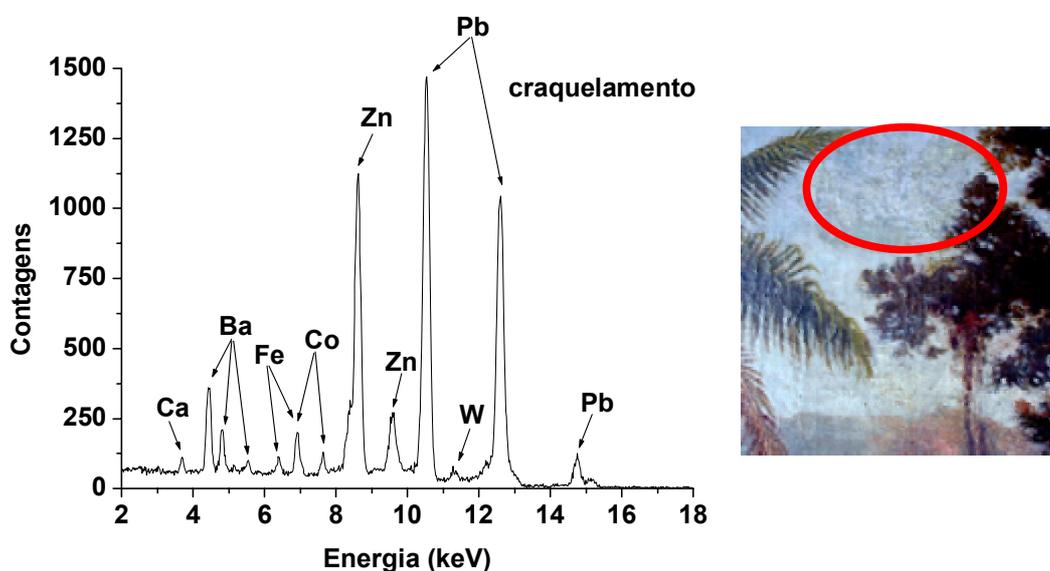


Figura 5.42. Espectro de XRF característico do craquelamento e foto do quadrante 2C.

5.1.1.21. Alterações próximas às folhas das árvores

Nas alterações na pintura do céu, em regiões próximas às folhas das árvores, como a exemplificada na figura 5.43, os elementos encontrados foram: Ca, Ba, Fe, Zn e Pb. Novamente, assim como nas outras regiões de alteração, os pigmentos utilizados foram: litopone, azul de cobalto, azul da Prússia, branco de chumbo ou zinco e sulfato ou

carbonato de cálcio. Nestes casos, a princípio, cogitou-se a possibilidade de que estas alterações poderiam corresponder a desistências na pintura – o artista teria pintado folhas nestas regiões e depois se arrependeu, cobrindo-as com pigmento azul e branco. Se fosse este o caso, seria esperado encontrar pigmentos à base de cromo, elemento que se encontra presente de forma marcante nos espectros das folhas desta árvore (exibidos nas figuras 5.3 a 5.6), o que não ocorreu. Portanto, parece que estas alterações próximas às folhas correspondem a retoques feitos na tela durante seu primeiro processo de restauro.

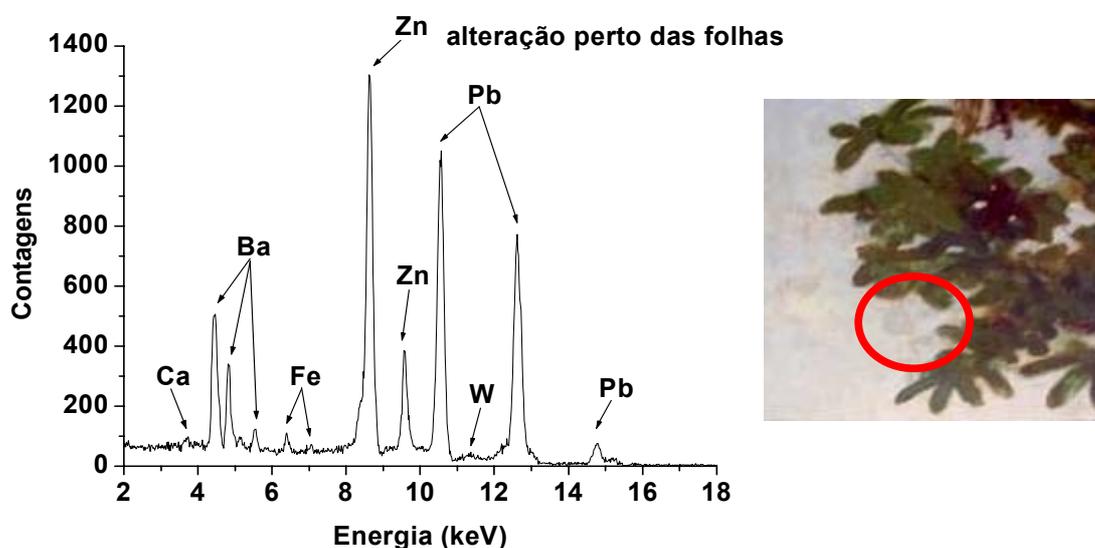


Figura 5.43. Espectro de XRF característico de alteração perto das folhas e foto do quadrante 7C.

5.1.1.22. Emassamento na pintura

No quadrante 9C (figura 5.44), entre as folhas das árvores, há uma região visível de emassamento na pintura, que apresenta coloração bege. Os elementos encontrados nesta região foram: Ca, Ba, Cr, Fe, Zn e Pb. A presença de cromo e ferro deve-se às folhas que estão abaixo da massa, conforme discutido no item 5.1.1.2. O bário deve-se ao pigmento litopone, presente em todos os espectros de áreas apresentando alterações na

pintura. E o cálcio, em intensidades bastante altas, encontradas somente neste único caso, é proveniente da massa utilizada na época do primeiro restauro da tela, que era constituída de sulfato ou carbonato de cálcio misturados com cola animal (cola de peixe).

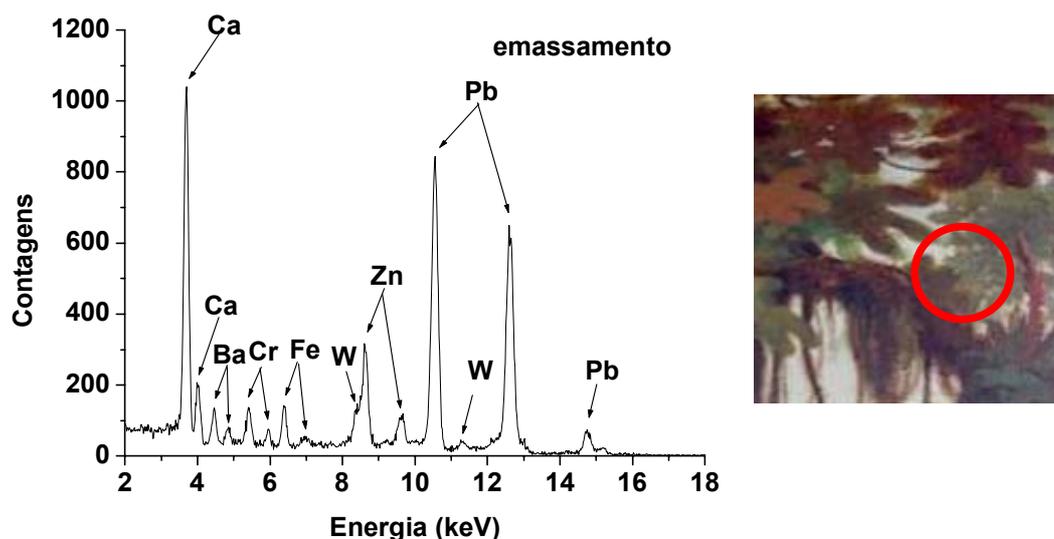


Figura 5.44. Espectro de XRF característico do emassamento e foto do quadrante 9C.

5.2. Análise de obras de pintores brasileiros do século XIX

A seguir serão apresentados, de forma resumida, alguns resultados obtidos para as análises dos pigmentos utilizados em doze obras de pintores brasileiros do século XIX, por EDXRF. Estas análises foram realizadas utilizando-se a versão final do sistema portátil de XRF. O tungstênio presente nos espectros é devido ao material constituinte do anodo do tubo de raios X. O cálcio que aparece em muitos espectros era utilizado como branqueador, misturado aos outros pigmentos, assim como o branco de zinco e o branco de chumbo.

5.2.1. Análise do quadro “Busto da Senhora Amoedo” (Rodolfo Amoedo)

A análise do laço amarelo, no pescoço da modelo, revelou os seguintes elementos: S, Cd, Fe, Zn e Pb. Esta composição elementar indica a utilização de amarelo de cádmio (CdS), amarelo ocre ($\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$), branco de chumbo ($2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$) e branco de zinco (ZnO). Nas áreas com efeito sombreado parece estar presente, ainda, o pigmento marrom ocre, que possui a mesma fórmula do amarelo. Na figura 5.45 pode ser observado um espectro de XRF característico do laço amarelo e uma foto mostrando o mesmo.

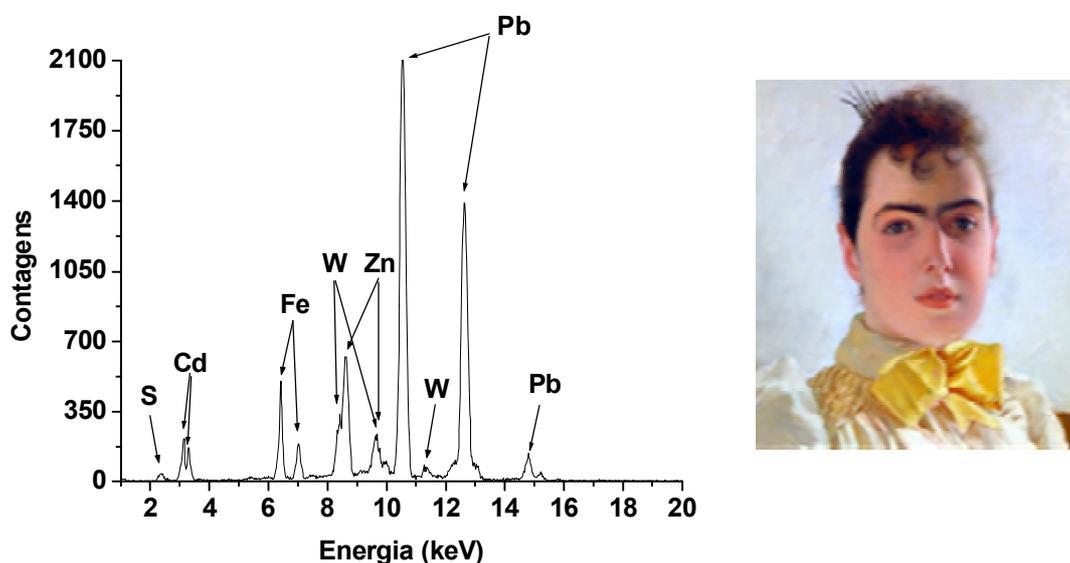


Figura 5.45. Espectro de XRF característico do laço amarelo no pescoço da senhora.

Na blusa branca foram encontrados apenas Zn e Pb, caracterizando a utilização de branco de zinco e branco de chumbo. Na gola de coloração bege, a presença dos elementos Fe, Zn e Pb, sugere a utilização de branco de zinco e branco de chumbo misturados com marrom ocre.

A análise dos cabelos negros e das mechas de cor castanha revelou a presença dos mesmos elementos: Mn, Fe, Zn e Pb. Para os pigmentos negros, as possibilidades, neste caso, seriam: óxido de ferro preto (Fe_3O_4) e óxido de manganês (MnO_2); e, para os

pigmentos de cor marrom: ocre ($\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) e umbra ($\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{MnO}_2$). Uma outra possibilidade para o caso do pigmento negro seria a utilização de sulfeto ou óxido de chumbo, embora, conforme discutido anteriormente (item 5.1.1.6), estes compostos sejam mais comuns enquanto produtos da decomposição do branco de chumbo do que como pigmentos propriamente ditos.

Na pele do rosto e dos lábios foram encontrados: S, Fe, Zn, Hg, e Pb. Nas regiões de pele mais rosada as intensidades relativas para o ferro e o mercúrio são maiores. Neste caso, foram utilizados vermelho ocre, vermilion (HgS), branco de zinco e branco de chumbo. Na figura 5.46 pode ser observado um espectro de XRF característico dos lábios da modelo.

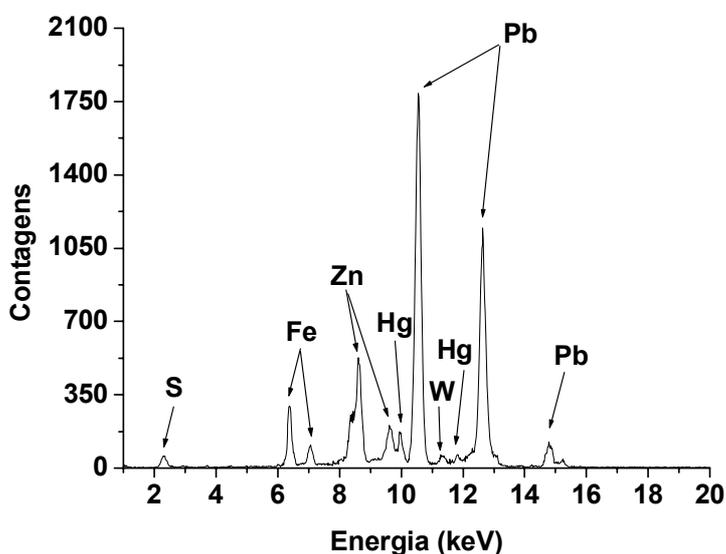


Figura 5.46. Espectro de XRF característico dos lábios da modelo.

5.2.2. Análise do quadro “Más notícias” (Rodolfo Amoedo)

Na análise do papel de parede verde/azul, atrás da modelo, foram encontrados: Cr, Fe, Co, Zn e Pb. A presença de cromo relaciona-se com os pigmentos verdes viridian ($\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) ou óxido de cromo (Cr_2O_3). Conforme explicado anteriormente, a técnica de XRF não é capaz de diferenciar entre estes dois pigmentos, uma vez que a única diferença entre eles reside na molécula de água. O ferro indica a utilização de azul da

Prússia ($\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3 \cdot 14\text{-}16\text{H}_2\text{O}$), e a presença de cobalto pode estar relacionada ao verde de cobalto ($\text{CoO} \cdot \text{ZnO}$) ou azul de cobalto ($\text{CoO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$). Zinco e chumbo indicam a utilização de branco de zinco e chumbo misturados aos demais pigmentos. O zinco também está presente na composição do verde de cobalto.

Nas listras azuis do vestido encontramos os elementos: Fe, Co, Zn e Pb. Este resultado sugere a utilização de uma mistura de azul da Prússia, azul de cobalto, branco de zinco e branco de chumbo. Em algumas regiões do vestido, como nas áreas sombreadas, foi encontrado cromo, além dos elementos citados acima, indicando a utilização dos pigmentos viridian ou óxido de cromo. Efetivamente, quando se observa a pintura de perto é possível notar algumas pinceladas de verde em determinadas regiões do vestido. Na figura 5.47 pode ser observado um espectro de XRF característico das listras azuis do vestido e uma foto mostrando o mesmo em detalhe.

Na faixa branca da cintura foi encontrado somente Pb, tendo sido utilizado, neste caso, somente branco de chumbo. Entretanto, nas áreas sombreadas da mesma faixa, pôde ser detectada a presença de Fe, revelando o uso de marrom ocre para criar este efeito.

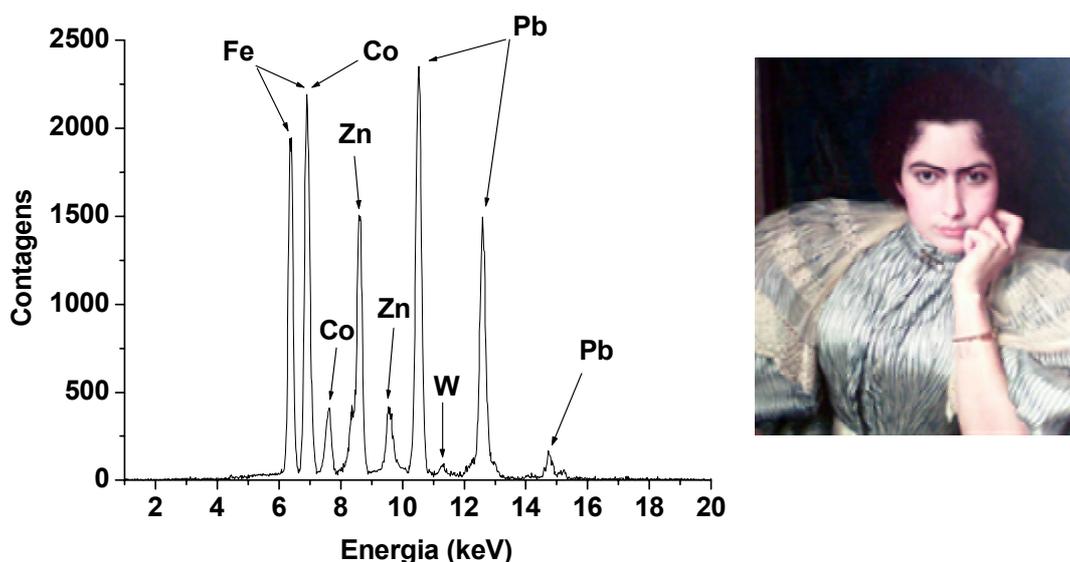


Figura 5.47. Espectro de XRF característico das listras azuis do vestido.

Na pele e nos lábios da modelo foram encontrados: S, Fe, Zn, Hg e Pb. Este resultado indica a utilização de vermelho ocre, vermilion, branco de zinco e branco de chumbo.

A análise dos cabelos revelou a presença de: Mn, Fe, Zn e Pb. Pode ter sido utilizada uma mistura de pigmentos marrons e negros, como no caso do quadro “Busto da Senhora Amoedo”. Para os pigmentos negros, as possibilidades seriam: óxido de ferro preto e óxido de manganês; e, para os pigmentos marrons, ocre e umbra.

Na almofada, sobre a qual a modelo apóia o cotovelo, encontramos, na parte vermelha: Fe, Zn e Pb. Estes elementos sugerem a presença de vermelho ocre misturado com pigmentos brancos (brancos de zinco e chumbo).

Em algumas áreas da almofada, que apresentam pinceladas de um tom violeta intenso, foram encontrados os seguintes elementos: Mn, Fe, Zn e Pb. Neste caso, os possíveis pigmentos seriam: violeta de manganês ($\text{NH}_4\text{MnP}_2\text{O}_7$), ocre, brancos de zinco e chumbo. Na figura 5.48. pode ser observado um espectro de XRF característico da região de coloração violeta da almofada e uma foto da mesma.

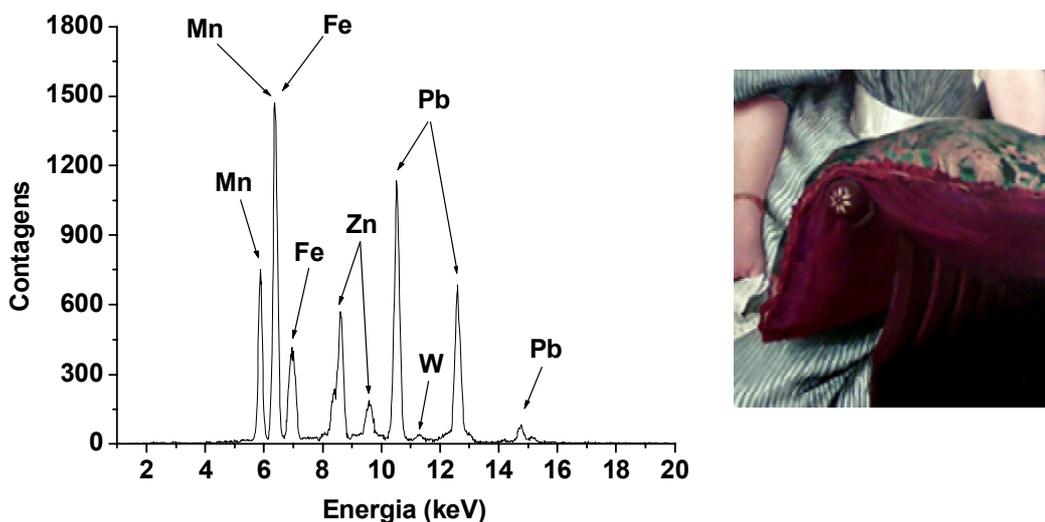


Figura 5.48. Espectro de XRF característico da parte violeta da almofada.

Nos desenhos em verde, na parte de cima da almofada, foram encontrados: Ca, Cr, Fe, Co, Zn e Pb. A presença de cromo pode indicar a utilização de viridian ou óxido de cromo; o ferro sugere a utilização de azul da Prússia; e, o cobalto, de azul ou verde de cobalto. Os pigmentos azuis foram pincelados, em maior ou menor intensidade, por cima dos verdes, em diversas regiões. Ainda na parte de cima de almofada, nas regiões de cor bege encontramos: Fe, Zn e Pb, indicando o uso de ocre misturado com branco de zinco e branco de chumbo.

5.2.3. Análise do quadro “Estudo de mulher” (Rodolfo Amoedo)

A análise da pele da modelo apresentou os elementos: S, Fe, Hg e Pb. Este resultado sugere a utilização de vermelho ocre, vermilion e branco de chumbo. Nas regiões de pele mais clara, como nos ombros e nas costas, por exemplo, as intensidades relativas para ferro e mercúrio são ainda menores do que nas partes que apresentam pele mais rosada, como no cotovelo e na orelha. Na figura 5.49 pode ser observado um espectro de XRF característico da pele da modelo e uma foto com detalhe da área analisada.

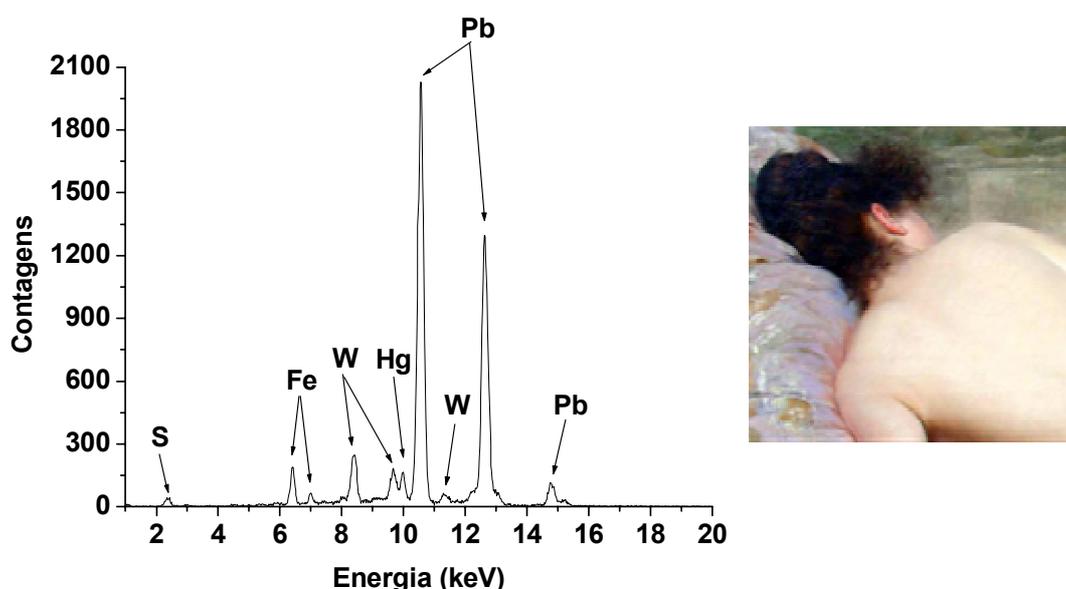


Figura 5.49. Espectro de XRF característico da pele da modelo.

O pigmento azul foi utilizado pelo artista em diferentes tonalidades, em pequenas áreas da pintura, como, por exemplo: nas folhas de coloração azul petróleo e nas pétalas da flor azul claro na almofada, na flor azul claro do papel de parede, etc. Nestas áreas foram identificados os seguintes elementos: Fe e Pb – o que sugere a utilização de azul da Prússia misturado com branco de chumbo. Na borda do leque, nos desenhos em azul mais escuro da colcha que recobre a cama, e nas áreas de azul mais claro da almofada foram encontrados: Fe, Co e Pb. Nestes casos, além dos pigmentos mencionados acima, foi utilizado, ainda, azul de cobalto. Na figura 5.50 pode ser observado um espectro de XRF característico da borda azul do leque e uma foto com detalhe do mesmo.

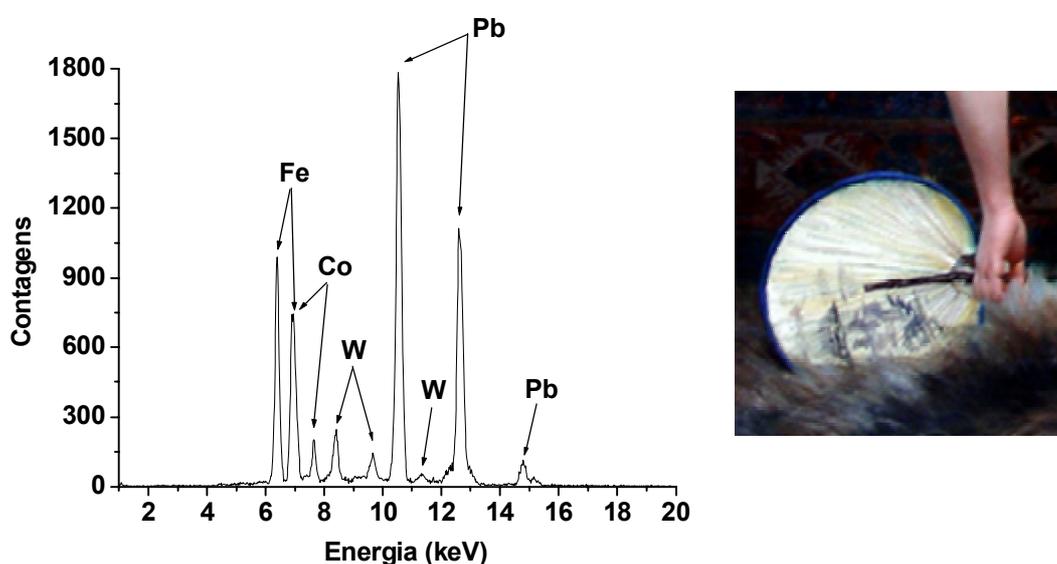


Figura 5.50. Espectro de XRF característico da borda azul do leque.

Nas áreas da pintura onde foi utilizado pigmento vermelho, os espectros de XRF apresentaram basicamente os mesmos elementos: S, Fe, Hg e Pb. O que sugere uma mistura dos pigmentos vermilion, vermelho ocre e branco de chumbo.

Nas regiões da almofada que apresentam coloração rosa foram encontrados: S, Fe, Hg e Pb. Estes elementos indicam a utilização de uma mistura dos pigmentos vermelho ocre, vermilion e branco de chumbo. Quanto mais clara é a tonalidade de rosa, maior é intensidade observada para os picos relativos ao chumbo e menores as intensidades

observadas para os picos relativos ao ferro e ao mercúrio, uma vez que se utiliza, neste caso, maior quantidade de pigmento branco do que vermelho.

Nos cabelos da mulher, tanto a parte de cor negra quanto as mechas em tom castanho apresentaram a mesma composição elementar: Mn, Fe e Pb. Neste caso, as possibilidades seriam: a utilização de pigmentos negros (óxido de ferro preto e óxido de manganês) e/ou de pigmentos marrons (ocre e umbra).

Nos detalhes em verde, no papel de parede e na colcha, foram encontrados os mesmos elementos: K, Fe e Pb. Este resultado sugere a utilização de terra verde ($K[(Al^{III}, Fe^{III})(Fe^{II}, Mg^{II})], (AlSi_3, Si_4)O_{10}(OH)_2$) e branco de chumbo.

Finalmente, as análises no lençol branco revelaram a presença de Pb, indicando a utilização de branco de chumbo.

5.2.4. Análise do quadro “O último tamoio” (Rodolfo Amoedo)

Nos cabelos do índio foram encontrados: Mn, Fe, Zn e Pb. Como os cabelos apresentam cor negra, pode ser descartada a utilização de pigmentos de cor marrom contendo Mn e Fe (como umbra e ocre). Neste caso, parecem ter sido utilizados: óxido de ferro preto, óxido de manganês, branco de zinco e branco de chumbo. Nos cabelos e barba do frade, de coloração castanha, foram encontrados: Mn, Fe e Pb – o que sugere a utilização de umbra, marrom ocre e branco de chumbo.

Na pele do frade (rosto, mãos e pés) foram encontrados somente Fe e Pb, indicando a utilização de ocre (tons de vermelho e bege) e branco de chumbo. Na pele do índio foi encontrado Cr, além dos elementos já citados, indicando que o artista empregou viridian ou óxido de cromo nas pinceladas em tons de verde sobre a pele do cadáver. É possível observar-se, ainda, que a pele do índio apresenta um tom amarelado, mais acentuado em algumas áreas (como no rosto, por exemplo), que pode ter sido obtido utilizando-se amarelo ocre. Uma outra possibilidade, para este caso, seria a utilização de amarelo de cromo ($PbCrO_4$). Entretanto, nos espectros de áreas do peito e do abdome que não apresentam nuances esverdeadas, mas somente uma coloração amarelada, não foi encontrado cromo (apenas ferro e chumbo) – o que nos leva a descartar o uso do referido pigmento. Na figura 5.51 pode ser observado um espectro de XRF do rosto do índio e uma foto mostrando em detalhe a área analisada.

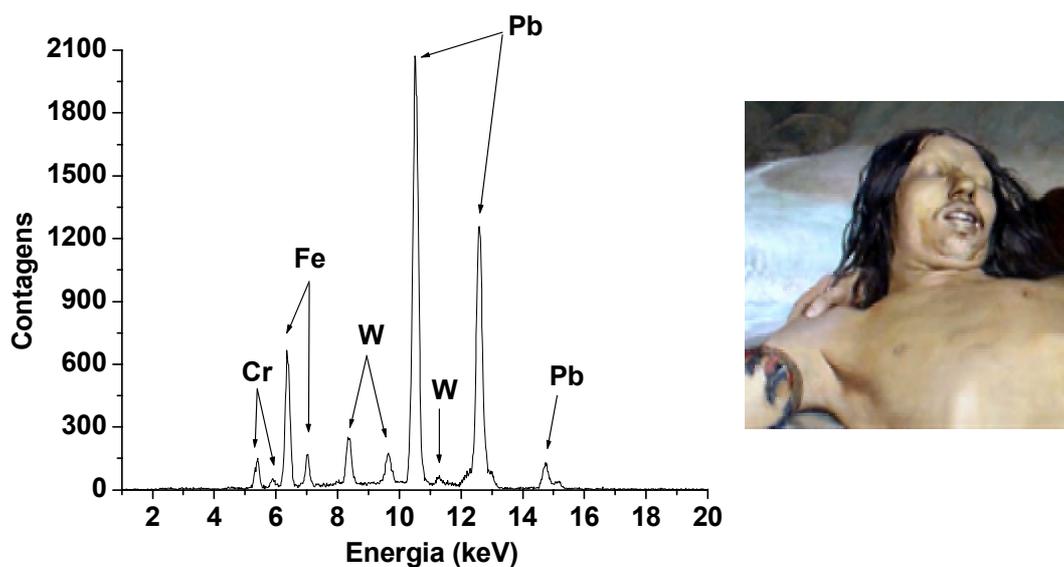


Figura 5.51. Espectro de XRF característico do rosto do índio.

Na areia foram encontrados: Mn, Fe e Pb. Os dois primeiros elementos apresentaram intensidades extremamente baixas em relação ao chumbo. Neste caso, portanto, o artista utilizou basicamente branco de chumbo, acrescentando pequenas quantidades de ocre (em tonalidades amarelo e bege) e umbra.

Nas penas azuis escuras dos adereços utilizados pelo índio, foi utilizado azul da Prússia misturado com branco de chumbo. Nas penas vermelhas foram utilizados vermelho ocre e branco de chumbo. Nos dois casos os pigmentos foram caracterizados pela presença de Fe e Pb nos espectros de XRF.

No mar foram encontrados: K, Cr, Fe e Pb, sugerindo a utilização de viridian/óxido de cromo, terra verde e branco de chumbo. Na espuma branca das ondas foi encontrado somente Pb, indicando o uso de branco de chumbo.

Na vegetação, a maioria dos espectros revelou a presença de K, Ca, Cr, Fe e Pb. Os pigmentos empregados neste caso seriam: terra verde, viridian/óxido de cromo, branco de chumbo e carbonato ou sulfato de cálcio.

Na análise do hábito do frade foram encontrados os seguintes elementos: Mn, Fe e Pb. Este resultado sugere a utilização de umbra, marrom ocre e branco de chumbo.

Este quadro sofreu um processo de restauro recente, no século XX, o que fica evidenciado quando se analisam os espectros de determinadas regiões da areia e dos pés do padre, onde foram encontrados: Ca, Ti, Fe e Pb. O Ti caracteriza a utilização do branco de titânio (TiO_2), pigmento introduzido após 1923, que substituiu os brancos de chumbo e zinco. Na figura 5.52 pode ser observado um espectro de XRF característico da alteração localizada no pé do frade e uma foto da área analisada em detalhe.

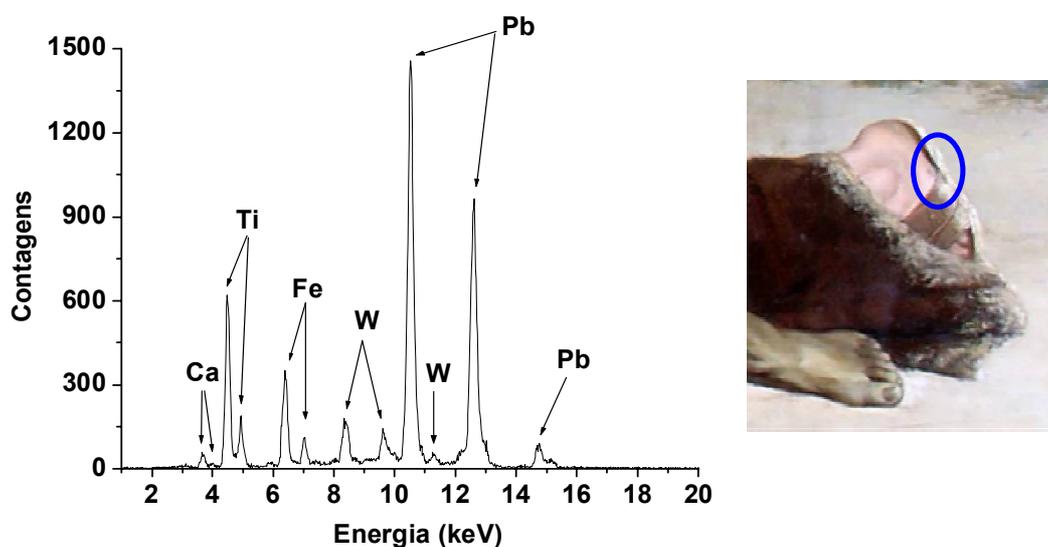


Figura 5.52. Espectro de XRF característico da alteração no pé do frade.

5.2.5. Análise do quadro “Messalina” (Henrique Bernardelli)

Nas folhas verdes foram encontrados: Cr, Fe, Cu, Zn, As e Pb. O cromo é proveniente dos pigmentos verdes viridian/óxido de cromo. A presença de ferro parece estar relacionada com as pinceladas de marrom ocre, que o artista efetuou, para criar um efeito sombreado nas folhas, uma vez que não foi encontrado potássio no espectro (que poderia indicar o uso de terra verde). A presença de zinco e chumbo refere-se aos pigmentos brancos. E, finalmente, a presença de cobre e arsênio pode estar relacionada

com dois pigmentos: verde de Scheele ($\text{Cu}(\text{AsO}_2)_2$) ou verde esmeralda ($\text{Cu}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot 3\text{Cu}(\text{AsO}_2)_2$). Embora o cobre faça parte da composição de diversos pigmentos verdes e azuis, neste caso específico, devido à presença de arsênio, parece mais provável atribuí-lo a um destes dois pigmentos. Na figura 5.53 pode ser observado um espectro característico das folhas verdes e uma foto da área analisada em detalhe.

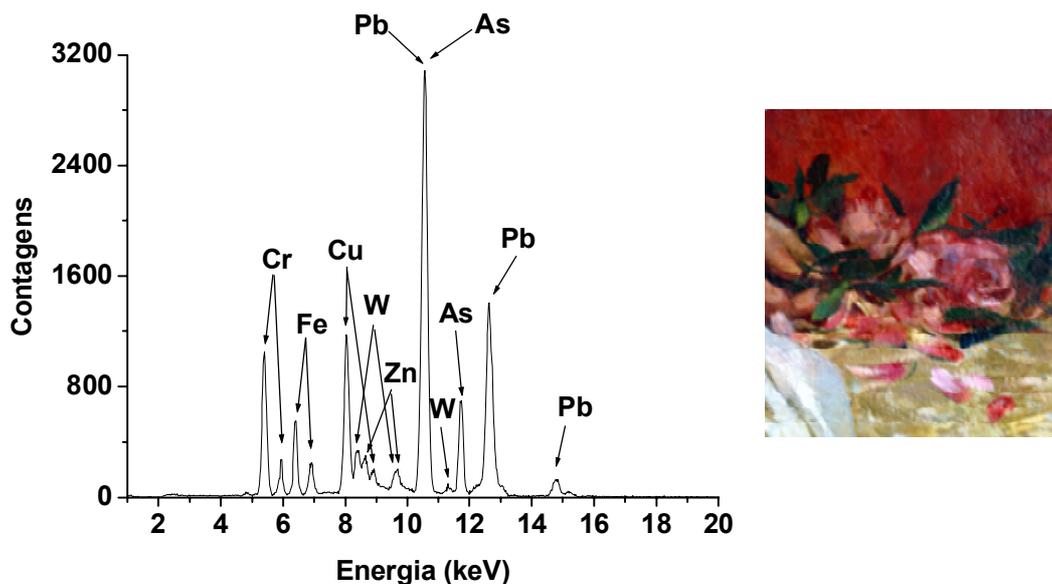


Figura 5.53. Espectro de XRF característico das folhas verdes.

Nas áreas de coloração vermelha – como na almofada na qual a mulher encontra-se recostada – foram encontrados: S, Fe, Zn, Hg e Pb. Os pigmentos utilizados neste caso seriam: vermelho ocre, vermilion, branco de zinco e branco de chumbo. Nas áreas brancas do lençol e na rosa branca foi utilizado somente branco de chumbo.

Nas áreas de coloração rosa da almofada e nas pétalas de rosa foram identificados os mesmos elementos: S, Fe, Zn, Hg e Pb. Os pigmentos utilizados, neste caso, seriam: vermelho ocre, vermilion, branco de zinco e branco de chumbo. Na figura 5.54 pode ser observado um espectro de XRF característico da parte rosa da almofada e uma foto da área analisada em detalhe.

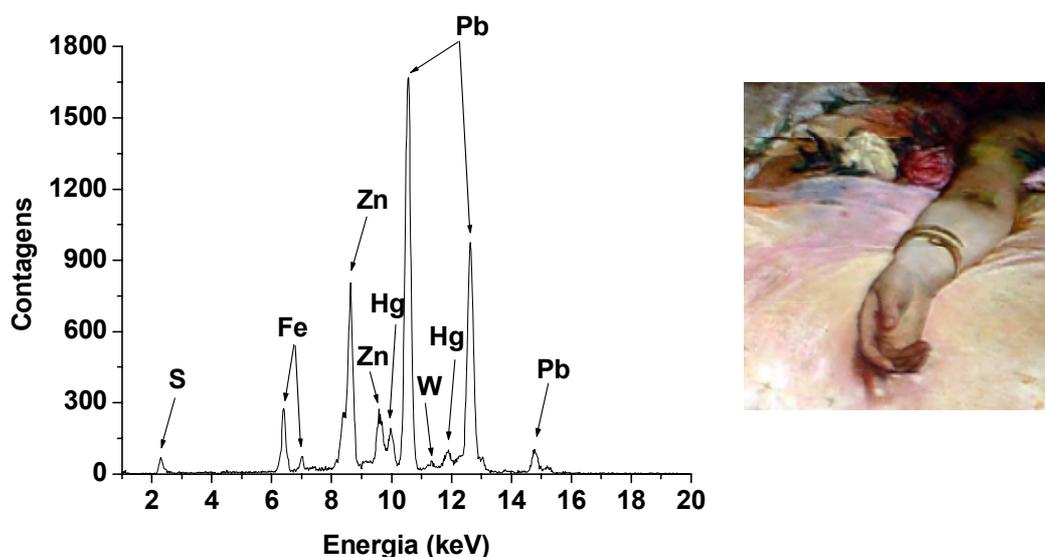


Figura 5.54. Espectro de XRF característico da parte rosa da almofada.

Na análise da pele da mulher foram identificados os seguintes elementos: S, Ca, Fe, Zn, Hg e Pb. Neste caso, os pigmentos utilizados seriam: ocre, vermillion, branco de zinco e branco de chumbo (além dos brancos à base de cálcio). Em alguns locais foi encontrado Cr, relativo aos pigmentos viridian/óxido de cromo, que o artista parece ter pincelado sobre os demais pigmentos para acentuar o efeito sombreado.

5.2.6. Análise do quadro “O derrubador brasileiro” (Almeida Júnior)

Nas regiões que apresentam tonalidades terrosas - como pedras, caules, cabo do machado, cabaça, cinto do homem, etc. – encontramos basicamente a presença de Fe e Pb, os quais podem estar associados a outros elementos (S, Mn, Cr ou Hg), em função da tonalidade pretendida pelo artista. Em áreas onde a tonalidade se aproxima do verde, foi identificado cromo, relativo aos pigmentos viridian/óxido de cromo. Quando a tonalidade envolve tons de marrom e caramelo foi utilizado umbra (caracterizado pela

presença de Fe e Mn) e, no caso de tons mais avermelhados, utilizou-se vermilion (caracterizado pela presença de Hg e S).

Na análise da pele do homem foram identificados os seguintes elementos: S, Ca, Fe, Hg e Pb. Os pigmentos utilizados, neste caso, seriam: ocre, vermilion e branco de chumbo. Na figura 5.55 pode ser observado um espectro de XRF característico da pele do homem e uma foto mostrando a região analisada em detalhe

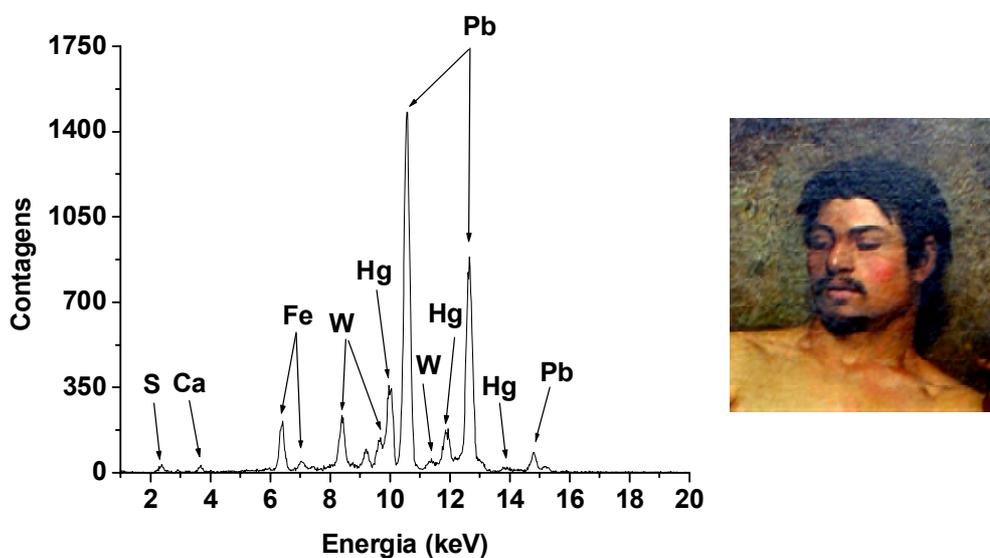


Figura 5.55. Espectro de XRF característico da pele do homem.

Nos cabelos negros, a presença de Fe e Pb, sugere a utilização de óxido de ferro preto e branco de chumbo.

Na calça do homem foi encontrado Pb, proveniente do branco de chumbo e, em algumas regiões sombreadas, foi encontrado Fe, referente ao pigmento ocre.

Em parte da vegetação, que apresenta diferentes tonalidades de verde, foram encontrados: K, Ca, Fe e Pb. Em outras áreas foram encontrados os mesmos elementos e, ainda, cromo. No primeiro caso, os pigmentos utilizados seriam: terra verde e branco de chumbo, e, no segundo caso, poderiam ser acrescentados aos demais, viridian ou óxido de cromo. Nas folhas com nuances de marrom e vermelho, parecem ter sido utilizados, ainda, marrom ocre e vermelho ocre, respectivamente. Na figura 5.56 pode

ser observado um espectro de XRF característico de uma folha verde e uma foto, mostrando em detalhe, a área analisada.

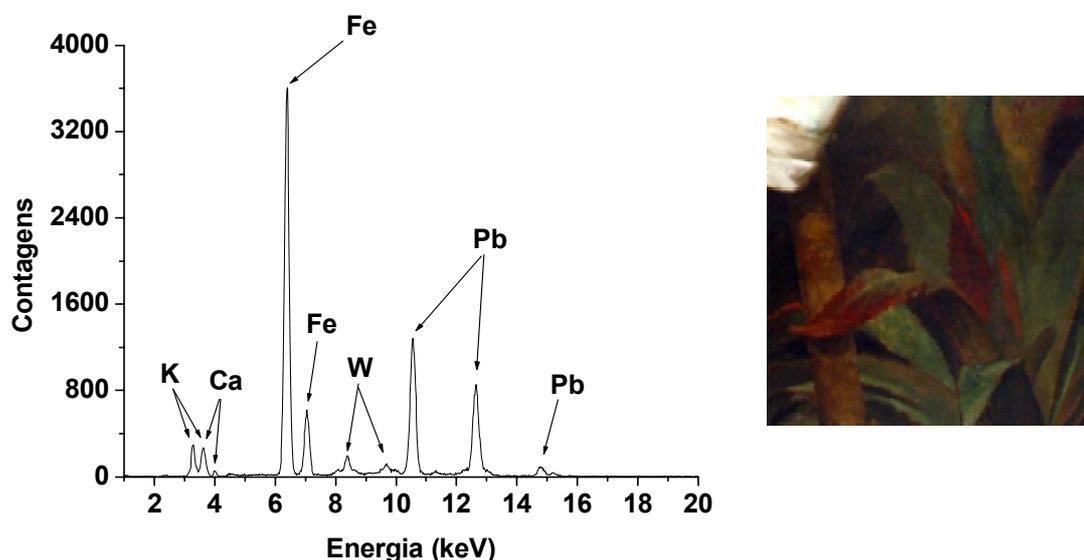


Figura 5.56. Espectro de XRF característico da folha verde.

5.2.7. Análise do quadro “Caipiras negaceando” (Almeida Júnior)

Nas áreas verdes da vegetação foram encontrados os seguintes elementos: K, Ca, Fe e Pb – o que sugere o uso de terra verde e branco de chumbo, podendo ocorrer pinceladas de ocre nas regiões de coloração marrom e vermelho.

Nas áreas de coloração marrom – como na espingarda, no caule das árvores, etc. – foram utilizados marrom ocre e branco de chumbo, caracterizados pela presença de Ca, Fe e Pb. Nas regiões de pigmento negro, como no cabo da espingarda do velho, foram encontrados os mesmos elementos – caracterizando a utilização de óxido de ferro preto e branco de chumbo. Na figura 5.57 pode ser observado um espectro de XRF característico do cabo da espingarda do velho e uma foto da área analisada.

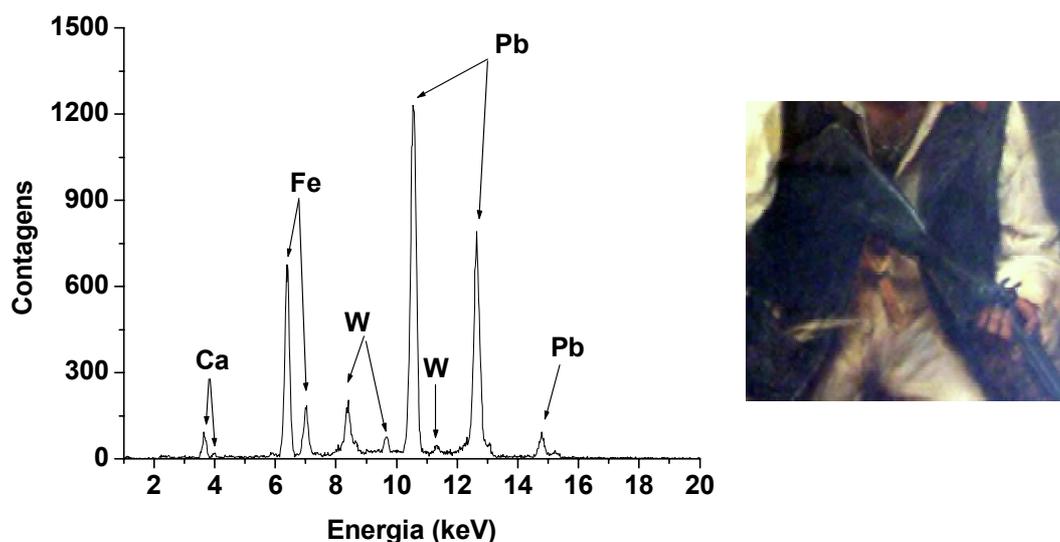


Figura 5.57. Espectro de XRF característico do cabo da espingarda.

Diversas áreas da pintura apresentam diferentes tonalidades de ocre como: a cesta de palha, as calças dos dois homens, o chapéu do jovem e o colete do velho, etc. No chapéu do jovem foram encontrados: Fe e Pb, indicando a utilização de ocre e branco de chumbo. Na calça do velho – onde foram identificados: S, Mn, Fe, Hg e Pb – teriam sido utilizados umbra, ocre, vermilion e branco de chumbo. Na calça do jovem foram encontrados os mesmos pigmentos, excetuando-se o manganês. Na cesta de palha foram utilizados: umbra, ocre e branco de chumbo, caracterizados pela presença de Mn, Fe e Pb. E, finalmente, no colete do velho, foram identificados: K, Ca, Fe e Pb – sugerindo a utilização de terra verde, ocre e branco de chumbo.

Nas camisas dos dois homens foi utilizado branco de chumbo e, em algumas áreas sombreadas, além de Pb, foi encontrado Fe, caracterizando o uso de ocre.

No vermelho encontrado no lenço e na parte de cima do colete do homem mais velho, e, ainda, na pele dos dois homens, foram encontrados: S, Ca, Fe, Hg e Pb. Os pigmentos utilizados neste caso seriam: ocre, vermilion e branco de chumbo. Na figura 5.58 pode ser observado um espectro de XRF característico da parte vermelha do lenço e uma foto da área analisada em detalhe.

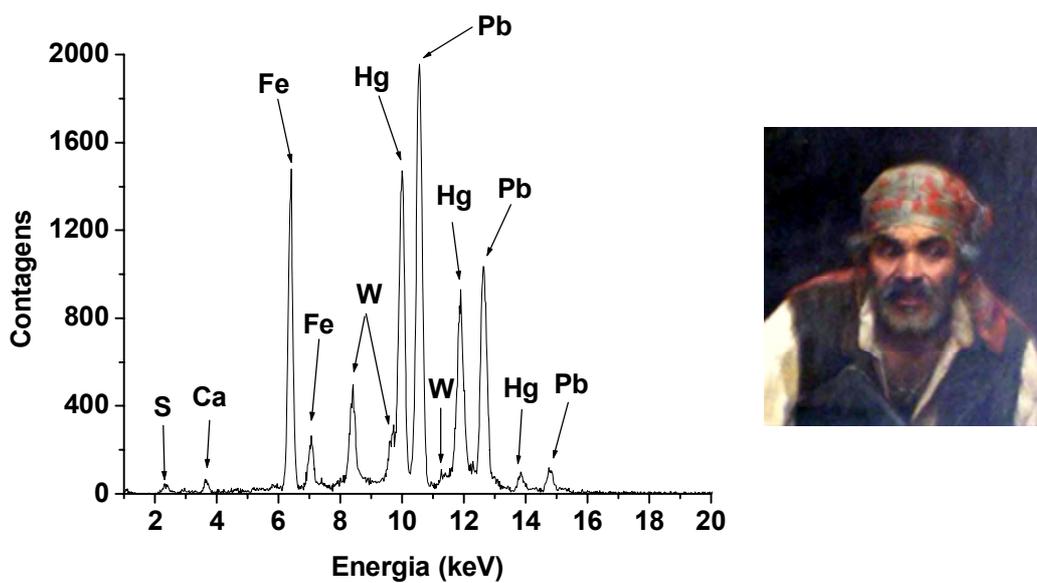


Figura 5.58. Espectro de XRF característico da parte vermelha do lenço do velho.

5.2.8. Análise do quadro “Exéquias de Atalá” (Augusto Rodrigues Duarte)

O elemento cobre foi encontrado em todos os espectros e, portanto, parece estar presente na camada preparatória da pintura. Neste caso, ele pode ser proveniente de vários pigmentos verdes ou azuis, e seria necessária uma análise adicional por XRD para esclarecer este aspecto.

No céu, os elementos identificados foram: Fe, Co, Cu, Zn e Pb. O ferro estaria relacionado com o azul da Prússia e o cobalto com o azul de cobalto. Zinco e chumbo estariam relacionados com pigmentos brancos. O cobre, entretanto, como foi discutido anteriormente, não pode ser associado a um único pigmento, através de XRF, neste caso específico.

Nas áreas de coloração marrom – como no hábito do frade, no saiote do índio, no pêlo do cachorro, etc. – foram encontrados (além do Cu da camada preparatória): Ca, Fe, Zn e Pb. Os pigmentos utilizados, neste caso, seriam: marrom ocre e brancos de zinco e chumbo (além dos brancos à base de cálcio). Na figura 5.59 pode ser observado

um espectro de XRF característico do pêlo marrom do cachorro e uma foto da área analisada.

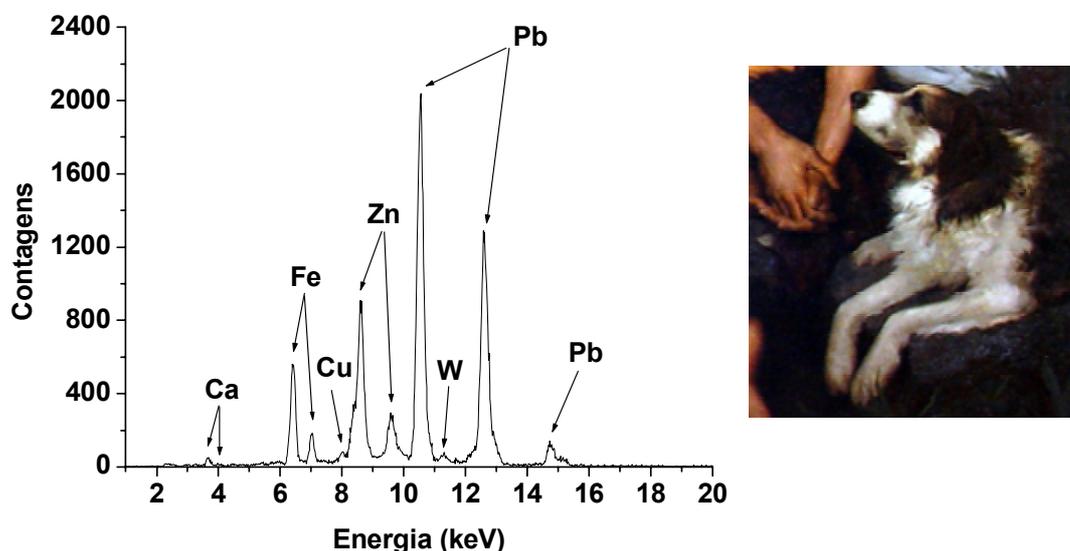


Figura 5.59. Espectro de XRF característico do pêlo marrom do cachorro.

Nas folhas verdes foram encontrados: K, Ca, Cr, Fe, Cu, Zn, As e Pb. Este resultado sugere uma mistura de terra verde, viridian/óxido de cromo, brancos de zinco e chumbo. E, no caso do cobre (que apresenta intensidades relativamente altas) e do arsênio, surgem como possibilidades: verde de Scheele e verde esmeralda.

Nos cabelos negros da jovem e do índio foram encontrados: Cu, Fe, Zn e Pb. Estes resultados sugerem a utilização de: óxido de ferro preto e brancos de zinco e chumbo.

Na pele da jovem, assim como na pele do frade e do índio, foram encontrados os mesmos elementos: Fe, Cu, Zn e Pb – sugerindo o uso de ocre e pigmentos brancos. O cobre apresenta intensidades um pouco maiores em alguns casos – áreas de pinceladas azuis no corpo da jovem e no índio. As intensidades de ferro, por sua vez, variam conforme a tonalidade pretendida pelo artista para cada personagem. Na figura 5.60 pode ser observado um espectro de XRF característico do rosto da jovem e uma foto da área analisada.

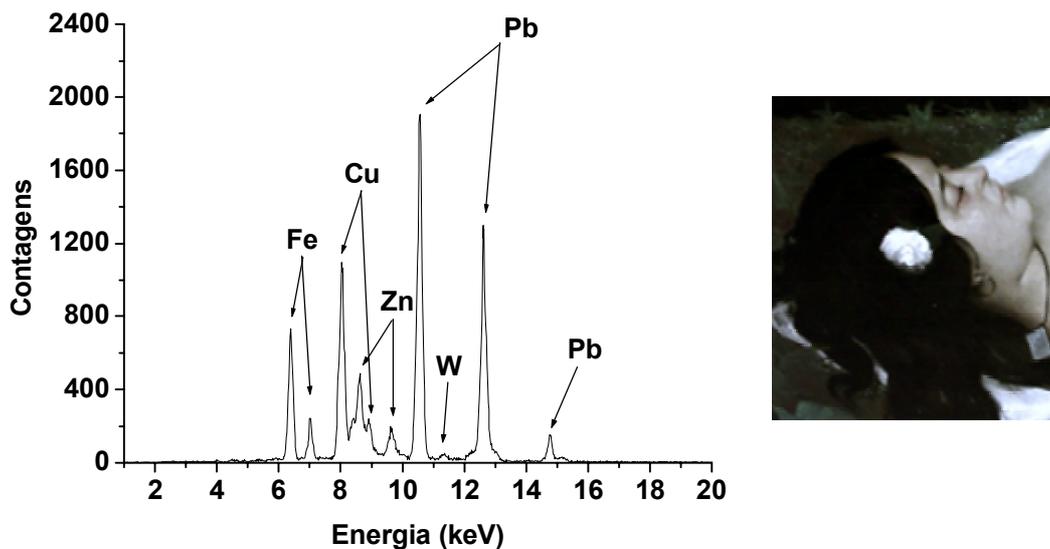


Figura 5.60. Espectro de XRF característico do rosto da jovem.

No lençol branco, que cobre o corpo da jovem, foram encontrados: Cu, Zn e Pb - o que remete aos pigmentos branco de zinco e branco de chumbo. Nas áreas sombreadas pode ser encontrado ferro, devido à utilização de marrom ocre (em quantidades pequenas) para criar um efeito sombreado, reforçando as dobras do lençol. O cobre, neste caso, parece estar presente somente na camada preparatória, uma vez que suas intensidades são extremamente baixas.

5.2.9. Análise do quadro “Interior de atelier” (Rafael Frederico)

Os elementos Cr e Pb, que foram identificados em todos os espectros, parecem estar presentes na camada preparatória da pintura, que provavelmente foi elaborada utilizando-se amarelo de cromo (PbCrO_4).

Nas áreas em azul, presente na tela em diversas tonalidades – como na saia da modelo e no tecido azul claro próximo ao pintor - foram encontrados: Ca, Cr, Fe, Co e Pb. Os pigmentos utilizados neste caso seriam: azul da Prússia, azul de cobalto e branco

de chumbo. O cromo, na maior parte dos espectros, parece ser originário da camada preparatória da pintura, entretanto, em alguns casos, onde se observam pinceladas de verde sobre o azul, ele encontra-se associado aos pigmentos viridian/óxido de cromo.

Nas áreas brancas, como a blusa da modelo, foram encontrados Cr e Pb, sendo que o primeiro em intensidades muito baixas, parecendo estar presente somente na camada preparatória da pintura. Neste caso, o pigmento utilizado foi branco de chumbo.

Nas áreas em vermelho – como no vestido da modelo, na toalha da mesa e no tapete - foram encontrados: S, Ca, Cr, Fe, Hg e Pb. Conforme discutido anteriormente, o cromo, apresentando intensidades extremamente baixas, parece ser proveniente da camada preparatória da pintura. Os demais pigmentos utilizados, neste caso, seriam: vermelho ocre, vermilion e branco de chumbo. Na figura 5.61 pode ser observado um espectro de XRF característico da parte vermelha do vestido da modelo e uma foto da área analisada.

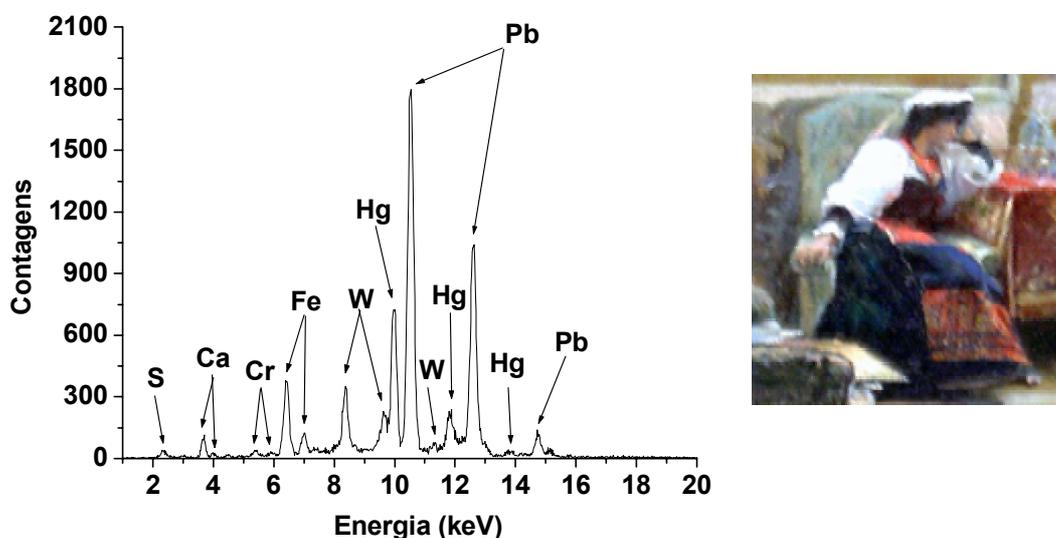


Figura 5.61. Espectro de XRF característico da parte vermelha do vestido.

No cavalete, na cadeira do pintor e demais áreas em marrom, foram identificados os mesmos elementos: Ca, Cr, Fe e Pb. Neste caso, o cromo apresenta intensidades bem mais altas, sugerindo a utilização de amarelo de cromo – que pode ser observado sob a

camada de marrom, e em algumas pinceladas, para criar um efeito de luminosidade. Os demais pigmentos utilizados seriam: marrom ocre e branco de chumbo.

Nas áreas onde se utilizou verde – como nas duas poltronas e na almofada da cadeira do pintor – os elementos identificados foram: K, Ca, Cr, Fe e Pb. Os pigmentos utilizados, neste caso, seriam: terra verde, viridian/óxido de cromo e branco de chumbo. Na figura 5.62 pode ser observado um espectro de XRF característico da almofada da cadeira e uma foto da área analisada.

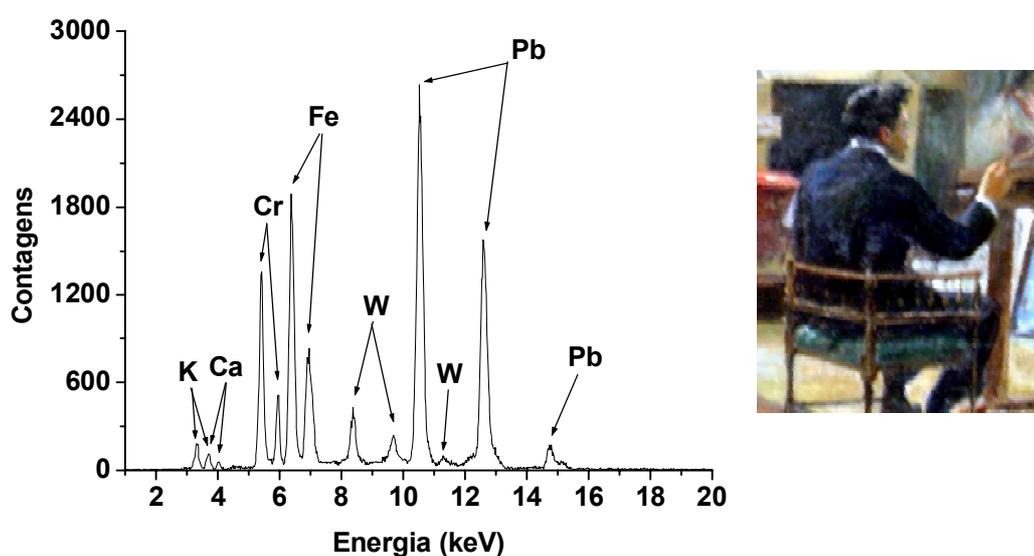


Figura 5.62. Espectro de XRF característico da almofada da cadeira.

5.2.10. Análise do quadro “Redenção de Can” (Modesto Brocos)

Nas áreas vermelhas, como no lenço da velha senhora, foram encontrados os elementos: S, Fe, Zn, Hg e Pb. Os pigmentos utilizados neste caso seriam: vermelho ocre, vermilion, branco de zinco e branco de chumbo. Nas áreas onde foi utilizado rosa, como nas saias da senhora e da jovem mãe, foram encontrados: S, Ca, Fe, Zn, Hg e Pb – sugerindo a utilização de vermelho ocre, vermilion, branco de zinco e branco de chumbo (além dos brancos à base de cálcio). A saia da senhora apresenta, ainda,

algumas áreas de coloração arroxeadas, onde foi identificado cobalto. Neste caso, portanto, parece ter sido utilizado azul de cobalto sobre a camada de rosa.

As regiões onde o artista utilizou azul – como na blusa da senhora e no xale da moça – apresentaram basicamente os mesmos elementos: Fe, Co, Zn e Pb. Este resultado sugere uma mistura de azul da Prússia, azul de cobalto, branco de zinco e branco de chumbo. Em algumas áreas do lenço da moça, listrado em tons de azul e roxo, foram identificados ainda Hg, S e Cr. O cromo, associado aos pigmentos viridian/óxido de cromo, foi encontrado em áreas onde podem ser observadas pinceladas de verde sobre o azul. Já o mercúrio e o S, associados ao vermilion, foram encontrados nas áreas de coloração roxa, onde foi misturado vermelho aos pigmentos azuis.

Nas folhas verdes da palmeira e nos sapatos da moça foram encontrados: K, Ca, Cr, Fe, Zn e Pb. Os pigmentos utilizados neste caso seriam: terra verde, viridian/óxido de cromo, branco de zinco e branco de chumbo. Em algumas folhas amareladas foi encontrado estrôncio. Este elemento estaria relacionado ao pigmento amarelo de estrôncio (SrCrO_4). Na figura 5.63 pode ser observado um espectro característico de uma folha verde amarelada e uma foto da área analisada.

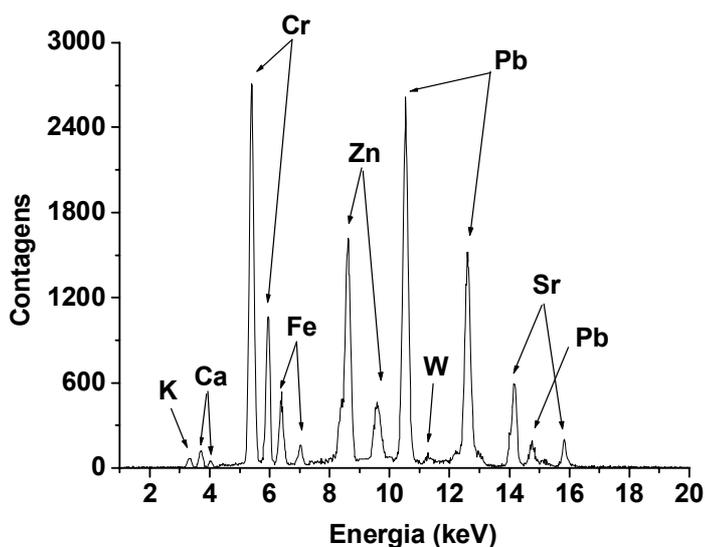


Figura 5.63. Espectro de XRF característico da folha verde amarelada.

Nas áreas de cor branca – como o lenço da senhora, a camisola do bebê e a blusa da moça – foram utilizados, basicamente, branco de chumbo e branco de zinco. Na camisola do bebê, que apresenta um tom azulado, foi utilizado ainda azul de cobalto, em pequena quantidade, uma vez que os picos relativos a este elemento apresentaram intensidades extremamente baixas em relação aos picos do zinco e do chumbo. Na blusa da moça, de tom rosado, ocorreu o mesmo com o mercúrio e o ferro, associados ao vermelho ocre e vermilion. Na figura 5.64 pode ser observado um espectro de XRF característico da camisola do bebê e uma foto da área analisada.

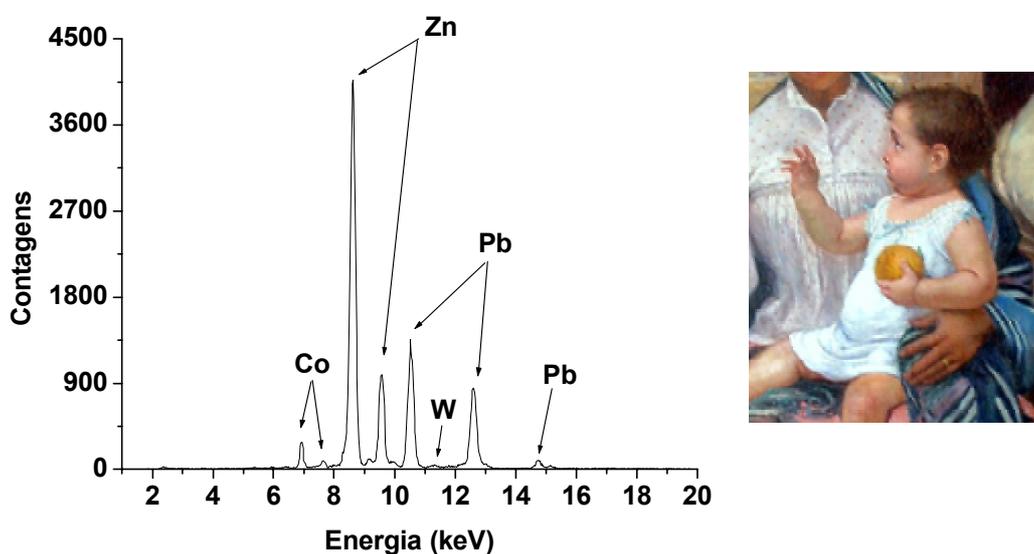


Figura 5.64. Espectro de XRF característico da camisola do bebê.

Na parede da casa foram encontrados Fe e Pb, revelando a utilização de ocre (em tons de amarelo e bege) e branco de chumbo.

Nos cabelos foram encontrados: Ca, Fe, Zn e Pb – sugerindo a utilização de ocre, branco de zinco e branco de chumbo. Na pele de todos os personagens, apesar da diferença marcante de coloração, foram encontrados os mesmos elementos: S, Fe, Zn, Hg e Pb. Os pigmentos empregados pelo artista, neste caso, seriam: ocre, vermilion, branco de zinco e branco de chumbo. O que definiu os tons de pele foram as

quantidades de marrom, branco e vermelho utilizadas em cada caso, comportamento que foi corroborado pelas intensidades observadas para os picos relativos a estes elementos, as quais apresentaram grande variação.

5.2.11. Análise do quadro “Gioventú” (Eliseu Visconti)

Nos cabelos da menina, de coloração acobreada, foram encontrados: Mn, Fe e Pb, indicando a utilização de umbra, ocre e branco de chumbo. Na figura 5.65 pode ser observado um espectro de XRF característico dos cabelos da menina e uma foto da área analisada.

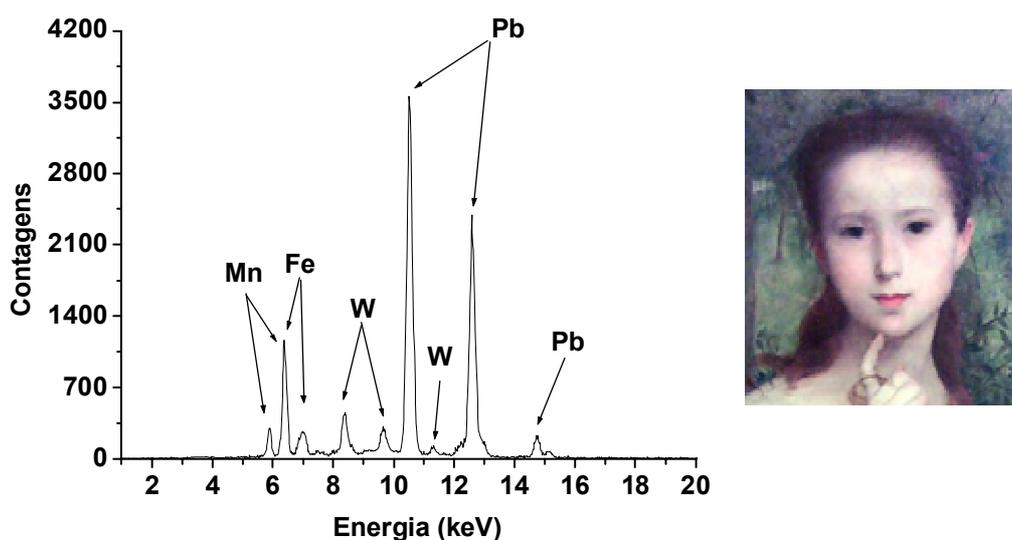


Figura 5.65. Espectro de XRF característico do cabelo da menina.

Na análise dos espectros de XRF obtidos para a pele da menina encontramos somente Fe e Pb, sendo que o primeiro apresentou intensidades extremamente baixas em relação ao chumbo. Portanto, o artista parece ter utilizado principalmente branco de chumbo, adicionando pouquíssima quantidade de ocre na mistura, para obter o tom de pele muito alva da menina.

Nas áreas em vermelho, como nos lábios da menina e nas florzinhas no canto esquerdo da tela, foram encontrados: S, Ca, Fe, Hg e Pb. Os pigmentos utilizados, neste caso, seriam: vermelho ocre, vermilion, branco de chumbo e carbonato ou sulfato de cálcio.

No finíssimo véu amarelo, que recobre as pernas e o braço esquerdo da menina, foram encontrados somente Fe e Pb. Este resultado sugere a utilização de amarelo ocre e branco de chumbo. Na figura 5.66 pode ser observado um espectro característico do véu amarelo e uma foto da área analisada.

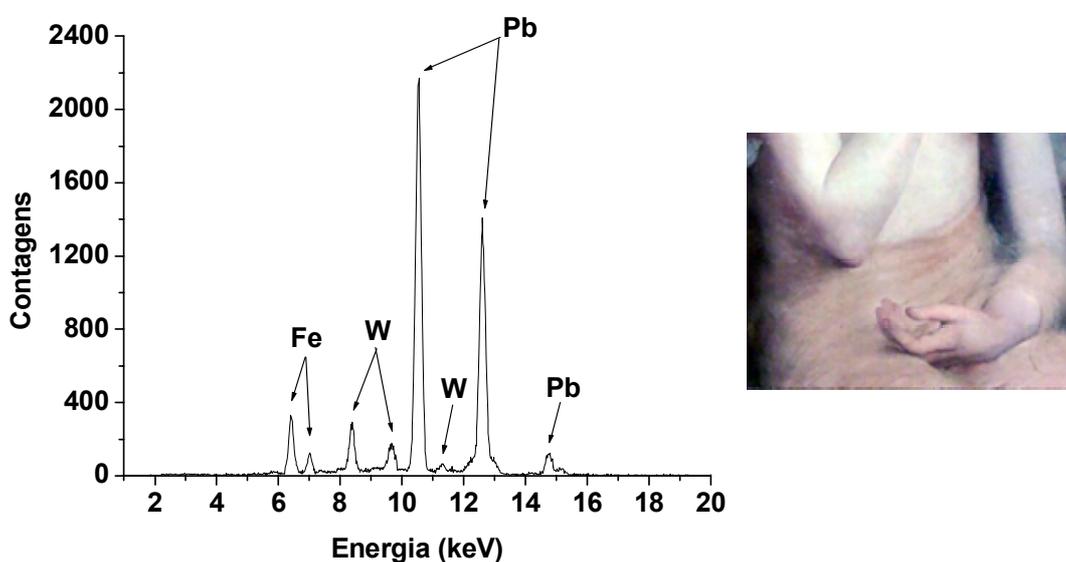


Figura 5.66. Espectro de XRF característico do véu amarelo.

Nos troncos das árvores foram encontrados: Ca, Fe e Pb, o que sugere a utilização de marrom ocre, branco de chumbo e brancos à base de cálcio. E, finalmente, nas folhagens, o artista empregou diversas tonalidades: verde, verde amarelado e, mesmo pinceladas de azul, sobre algumas folhas (no lado direito da tela). Os pigmentos utilizados neste caso foram: viridian/óxido de cromo, azul de cobalto, amarelo ocre e branco de chumbo.

5.2.12. Análise do quadro “Elevação da Cruz em Porto Seguro” (Pedro Peres)

Nas folhas verdes foram encontrados: K, Ca, Cr, Fe e Pb. Estes elementos apresentaram intensidades bastante variadas, de acordo com as tonalidades utilizadas pelo artista. Os pigmentos utilizados seriam: terra verde, viridian/óxido de cromo e branco de chumbo. Nas folhas de coloração verde mais escuro, as intensidades para o ferro são mais altas, devido ao maior uso de terra verde na mistura. O mesmo ocorre nas folhas com coloração marrom esverdeado, uma vez que, nesta situação, este elemento está relacionado não só com o pigmento verde, mas também com o marrom ocre.

Nas áreas azuis – no céu e em vestimentas – foram encontrados: Fe e Pb. Este resultado caracteriza a utilização de azul da Prússia misturado com branco de chumbo. Importa frisar que, obviamente, o ferro apresenta intensidades baixas nos espectros, uma vez que os tons de azul empregados são bastante claros, predominando, desta forma, a utilização de pigmento branco. Na figura 5.67 pode ser observado um espectro de XRF característico da túnica azul do homem abaixado próximo à cruz e uma foto da área analisada. Neste caso, também pode ser observada a presença de Hg e S no espectro, devido ao fato de o artista ter pintado, inicialmente, a túnica de vermelho e, posteriormente, ter sobreposto uma camada de azul, a fim de criar uma tonalidade diferenciada.

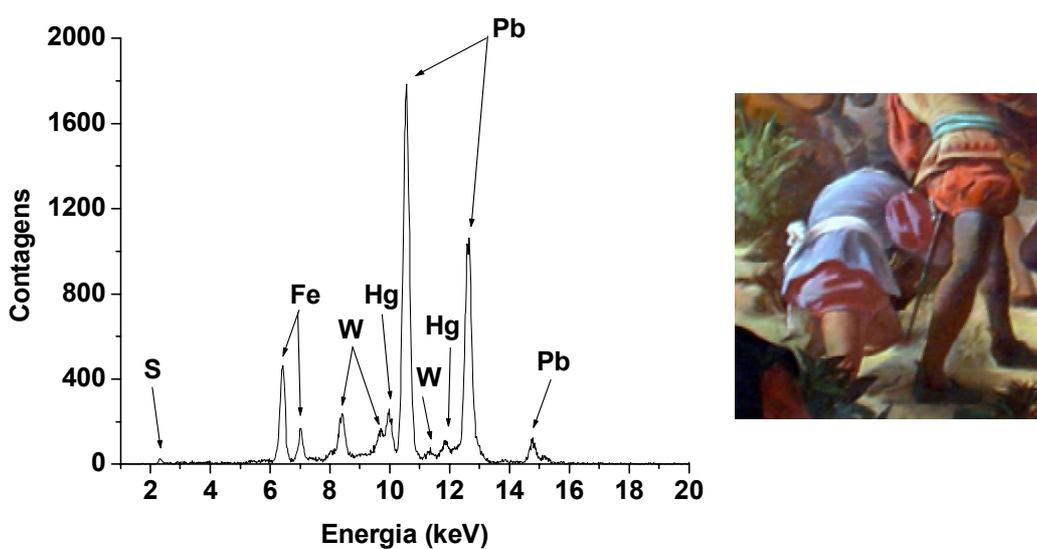


Figura 5.67. Espectro de XRF característico da túnica azul.

Em todos os trajes que apresentam coloração vermelha foram encontrados: S, Ca, Fe, Hg e Pb – o que indica a utilização de vermelho ocre, vermilion e branco de chumbo. A única diferença fica por conta das diferentes intensidades observadas para estes elementos que se relacionam com as tonalidades empregadas pelo artista em cada caso específico.

Nas vestimentas de cor branca foram encontrados: Zn e Pb (o primeiro apresentando intensidades muito baixas em relação ao chumbo). O que caracteriza, portanto, o uso de branco de zinco e branco de chumbo. Na figura 5.68 pode ser observado um espectro de XRF característico da faixa branca, amarrada na cintura de um homem que segura a cruz, e uma foto da área analisada.

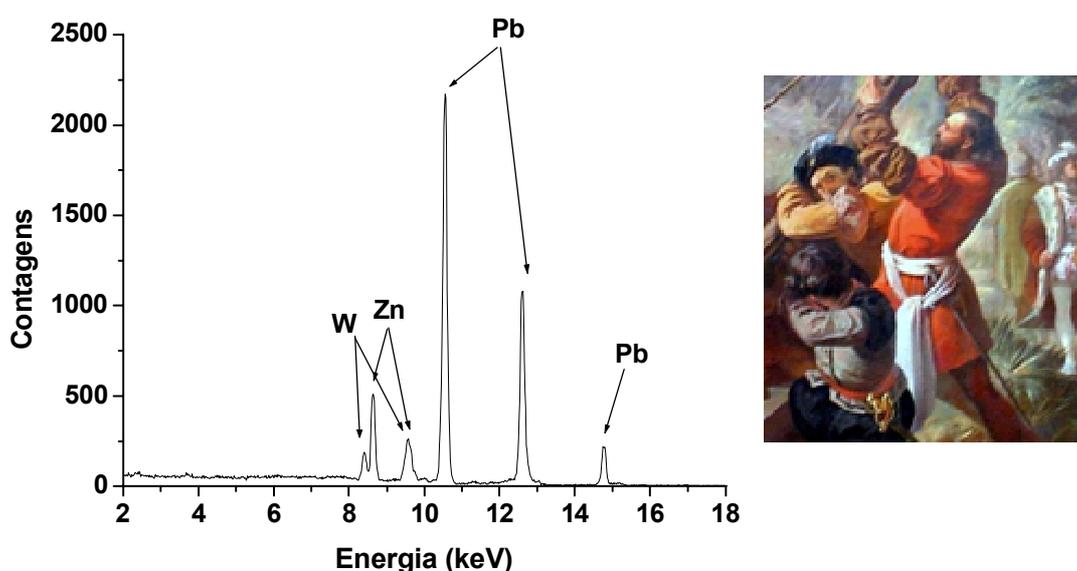


Figura 5.68. Espectro de XRF característico da faixa branca.

Na pele dos portugueses e índios foram encontrados os mesmos elementos: S, Ca, Fe, Hg e Pb – revelando a utilização de ocre, vermilion e branco de chumbo. Nos cabelos de ambos foram identificados: Fe e Pb. Alguns índios apresentam cabelos castanho-escuros, como os portugueses, e outros, cabelos negros. O pigmento utilizado

no caso dos cabelos castanhos seria marrom ocre, e, no segundo caso, óxido de ferro preto – ambos misturados com branco de chumbo.

No gorro preto e no calção dos homens que seguram a cruz foram identificados: Mn, Fe e Pb. A presença de manganês e ferro relaciona-se com os pigmentos negros óxido de manganês e óxido de ferro preto, e o chumbo, com o pigmento branco de chumbo.

CAPÍTULO VI

CONCLUSÕES

O sistema portátil de EDXRF, desenvolvido neste trabalho, demonstrou ser bastante adequado para a análise de obras de arte *in situ*. Esta característica foi fundamental no caso das pinturas analisadas que foram discutidas nos capítulos anteriores. Pelo fato de serem telas importantes e de grande valor histórico, artístico e cultural – e, em sua maioria, apresentando dimensões consideráveis - não poderiam, portanto, ser retiradas do museu para a realização de análises em laboratório.

No caso específico da tela “Primeira Missa no Brasil”, de Vitor Meireles – que é considerada uma das mais importantes pinturas brasileiras - as análises por EDXRF fizeram parte da etapa inicial de um minucioso processo de restauro recentemente realizado. A Fluorescência de Raios X foi utilizada para caracterizar a composição elementar dos pigmentos originais utilizados pelo artista e, ainda, para avaliar alterações visíveis na camada pictórica e descobrir se estas correspondiam a desistências ou repinturas feitas pelo próprio artista ou a intervenções antigas ou modernas. Estes dados permitiram aos restauradores realizar uma avaliação do estado da obra e de possíveis estratégias a serem empregadas para o seu restauro: como remoção de materiais modernos estranhos à camada pictórica original, possibilidade de recuperação de áreas danificadas, utilizando pigmentos bastante similares aos utilizados pelo artista, entre outros.

Foram adquiridos e analisados 553 espectros de XRF, revelando a utilização de pigmentos como: ocre, umbra, viridian/óxido de cromo, azul de cobalto, azul da Prússia, vermilion, etc. Identificou-se a existência de uma camada preparatória sob a pintura contendo uma mistura dos pigmentos branco de zinco e branco de chumbo. E, finalmente, foram caracterizadas diversas regiões de alterações, identificando a presença do pigmento litopone em todas elas. Este pigmento, cuja utilização iniciou-se por volta de 1874, parece ter sido utilizado durante o primeiro processo de restauro da obra (ocorrido em 1878), uma vez que a tela foi executada em 1860.

O elemento cálcio, presente em baixas intensidades em quase todas as regiões analisadas, apresentou intensidades bastante altas apenas em uma região de emassamento aparente. Este fato o coloca como constituinte da massa utilizada nos

reparos, o que está de acordo com a composição da massa da época em que foi realizada a pintura, que consistia em pigmentos brancos à base de cálcio, como sulfato e carbonato, misturados com cola animal.

Este primeiro (e importante) teste do sistema portátil de EDXRF serviu para avaliar seu desempenho e funcionalidade. A partir das situações vivenciadas durante as três semanas ininterruptas de análises, foram desenvolvidas novas peças e adaptações que culminaram em um novo projeto para o módulo do sistema. Este projeto, conforme discutido durante esta tese, apresentou alterações importantes como o deslocamento dos colimadores para a parte exterior do módulo, possibilitando a realização de medidas em regiões próximas a molduras, partes côncavas de objetos diversos (vasos, estátuas, etc.). Esta mudança acarretou uma alteração no ângulo entre a saída do feixe de raios X e a janela do detector, que passou de 90 para 60 graus, e no sistema de posicionamento do sistema em relação à amostra. Este último, embora tenha se tornado visivelmente mais simples – ao se trocar a ponteira laser por uma vareta metálica - representou uma adaptação criativa e bastante funcional, possibilitando, ainda, que todas as análises sejam realizadas mantendo-se uma mesma distância entre o sistema e a superfície da amostra. Além disto, através deste mesmo sistema pode-se delimitar o local exato que está sendo analisado, garantindo uma maior precisão nas medidas e confiabilidade no momento de avaliar os resultados.

Entre as aplicações do sistema portátil, desenvolvidas durante o último ano, merecem ser citadas as análises em artefatos de ouro Pré-Colombiano de Sipán e Sicán, que não foram discutidas ao longo deste trabalho por uma questão metodológica, uma vez que se optou por um enfoque mais voltado para a caracterização de pigmentos em pinturas. Além do que, a discussão dos resultados deste projeto demandaria mais algumas dezenas de páginas, que tornariam a tese por demais extensa, afastando-se da proposta principal que seria o desenvolvimento e caracterização do sistema. Estas análises foram realizadas no Peru, em objetos pertencentes aos acervos do Museu das Tumbas Reais de Sipán e do Museu Nacional Sicán.

Os artefatos, oriundos da cultura Mochica, foram encontrados em 1987 na tumba do Senhor de Sipán, considerada a maior descoberta arqueológica dos últimos tempos. O Senhor de Sipán –batizado assim, em honra ao lugar onde foi descoberto- foi enterrado no século II da nossa era, coberto com enfeites de ouro e prata e cercado por mulheres, crianças, lhamas e seus melhores guerreiros, sacrificados para acompanhá-lo e protegê-lo na sua última viagem para a outra vida. Posteriormente, foram encontradas as tumbas

do Velho Senhor de Sipán e do Sacerdote; e, junto com eles, seus numerosos acompanhantes e guardiões. As peças analisadas compreendem adereços como: brincos, colares, narigueiras, protetores de coxa, chocalhos, adornos para cabeça, etc. – todos em ouro e/ou prata. Através das análises por XRF foram identificadas as composições elementares das ligas metálicas que constituíam as peças e ainda outros materiais utilizados na sua confecção. Estas informações serão importantes a fim de auxiliar no trabalho dos restauradores e conservadores dos museus e ainda para caracterizar as técnicas de manufatura e metalurgia dos povos da cultura Mochica.

Finalmente, uma das aplicações mais recentes do sistema portátil foi a análise dos pigmentos utilizados em obras de pintores brasileiros do século XIX, pertencentes ao acervo do Museu Nacional de Belas Artes. Estas análises visam caracterizar a paleta destes pintores de forma a auxiliar restauradores e conservadores na recuperação e conservação destas obras, assim como fornecer material de estudo e pesquisa para estudantes da área de Artes Plásticas, História da Arte e para aqueles que desenvolvem projetos na área de arqueometria. No presente trabalho, os resultados foram discutidos de forma bastante resumida, uma vez que foram analisados doze quadros, a maioria apresentando grandes dimensões. O objetivo foi apenas fornecer um exemplo de aplicação em que foi utilizado o novo módulo do sistema, testando sua adequação a este tipo de amostra e, ainda, as modificações realizadas após as análises no quadro “Primeira Missa”. Pretende-se dar prosseguimento a este projeto de pintura brasileira do século XIX no próximo ano, analisando novos quadros, através de EDXRF e Radiografia Computadorizada (que foi realizada em cinco quadros), de forma a reunir material suficiente para a publicação de um livro.

Com estas últimas análises - realizadas entre os meses de junho e julho do presente ano - demonstrou-se uma das muitas possibilidades de aplicações deste sistema na área de arqueometria, enfatizando sua praticidade, adequação e aprovando as modificações realizadas no intuito de aprimorá-lo. Entre estas modificações, uma, em particular, se revelou bastante importante: a colocação dos colimadores na parte exterior do módulo – o que possibilitou a realização de medidas em regiões próximas a molduras.

Seguem-se algumas sugestões para desenvolvimentos futuros com relação ao sistema portátil de EDXRF:

- i) Confeccionar colimadores de alumínio com diâmetros maiores (para analisar pastilhas e/ou amostras que apresentem concentrações elementares mais

baixas) e menores (para focalizar o feixe em áreas bem pequenas de amostras que apresentem elementos em concentrações elevadas, como no caso de pinturas);

- ii) Confeccionar um adaptador para a parte frontal do módulo, de forma a possibilitar a análise de pastilhas (com o sistema na posição vertical, apenas colocando-se as mesmas sobre a saída do feixe) ou, ainda, a utilização de porta-amostras de teflon com filme de Mylar na parte inferior;
- iii) Adaptar uma câmera ao sistema para capturar, no decorrer das medidas, imagens do local exato da amostra que está sendo analisado;
- iv) Desenvolver uma fonte de alta-tensão mais leve e compacta a fim de facilitar os deslocamentos com o sistema;
- v) Utilizar vácuo ou hélio para analisar elementos de *Z* baixo, dificilmente detectáveis em condições normais. Neste caso, realizar estudos a fim de desenvolver uma alternativa mais prática para análises *in situ*, uma vez que as bombas de vácuo apresentam dimensões relativamente grandes e são bastante pesadas;
- vi) Adquirir um tubo de raios X com anodo de Rh, como alternativa para analisar elementos que possuam energias próximas às linhas L do tungstênio, constituinte do anodo do tubo atualmente utilizado.

Uma outra sugestão, que se pretende colocar em prática brevemente, é o desenvolvimento de um sistema portátil de Difração de Raios X, a fim de complementar as análises realizadas por XRF. Este projeto será de fundamental importância para casos, como os citados no capítulo de resultados deste trabalho, em que apenas a análise elementar não é suficiente para identificar e/ou diferenciar um composto químico. Um exemplo é o caso de pigmentos verdes nos quais se identifica cromo, através de XRF, que suscita uma dúvida entre viridian e óxido de cromo, ambos contendo os mesmos elementos; ou, o caso da presença de cobre em pigmentos azuis/verdes, que gera o mesmo tipo de dúvida. Além disto, existem ainda os casos de pigmentos que contêm elementos de baixo *Z*, problemáticos para identificação utilizando-se apenas XRF. Um outro fator importante para o desenvolvimento deste projeto é a possibilidade de realização de análises *in situ* e de forma não-destrutiva, o que constitui condição *sine qua non* em se tratando de objetos de valor artístico ou arqueológico.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] MIRTI, P., APPOLONIA, L., CASOLI, A. et al. "Spectrochemical and structural studies on a Roman sample of Egyptian blue", *Spectrochimica Acta* v. 51A, n. 3, pp. 437-446, 1995.
- [2] BARONE, G., CRUPI, V., GALLI, S. et al. "Spectroscopic investigation of Greek ceramic artifacts", *Journal of Molecular Structure* v. 651-653, pp. 449-458, 2003.
- [3] MAZZOCCHIN, G.A., AGNOLI, F., MAZZOCCHIN, S. et al. "Analysis of pigments from Roman wall paintings found in Vicenza", *Talanta* v. 61, pp. 565-572, 2003.
- [4] HEIN, A., DAY, P.M., ONTIVEROS, M.A.C. et al. "Red clays from Central and Eastern Crete: geochemical and mineralogical properties in view of provenance studies on ancient ceramics", *Applied Clay Science* v. 24, pp. 245-255, 2004.
- [5] GUERRA, M.F. "Elemental analysis of coins and glasses", *Applied Radiation and Isotopes* v. 46, n. 6-7, pp. 583-588, 1995.
- [6] JOKUBONIS, C., WOBRAUSCHEK, P., ZAMINI, S. et al. "Results of quantitative analysis of Celtic glass artifacts by energy dispersive X-ray fluorescence spectrometry", *Spectrochimica Acta Part B* v. 58, pp. 627-633, 2003.
- [7] KLOCKENKÄMPER, R., VON BOHLEN, A., MOENS, L. "Analysis of Pigments and Inks on Oil Paintings and Historical Manuscripts Using Total Reflection X-Ray Fluorescence Spectrometry", *X-Ray Spectrometry* v. 29, pp. 119-129, 2000.
- [8] MOIOLI, P., SECCARONI, C. "Analysis of art objects using a portable X-Ray Fluorescence spectrometer", *X-Ray Spectrometry* v. 29, pp. 48-52, 2000.

- [9] BARNETT, J.R., MILLER, S., PEARCE, E. “Colour and art: A brief history of pigments”, *Optics & Laser Technology* v. 38, pp. 445–453, 2006.
- [10] HRADIL, D., GRYGAR, T., HRADILOVA, J., et al. “Clay and iron oxide pigments in the history of painting”, *Applied Clay Science* v. 22, pp. 223-236, 2003.
- [11] HÜHNERFUB, K., VON BOHLEN, A., KURTH, D. “Characterization of pigments and colors used in ancient Egyptian boat models”, *Spectrochimica Acta Part B* v. 61, n. 10-11, pp. 1224-1228, 2006.
- [12] MAZZOCCHIN, G.A., RUDELLO, D., BRAGATO et al. “A short note on Egyptian blue”, *Journal of Cultural Heritage* v. 5, n. 1, pp. 129-133, 2004.
- [13] PAGÈS-CAMAGNA, S., COLINART, S. “The Egyptian green pigment: its manufacturing process and links to Egyptian blue”, *Archaeometry* v. 45, n. 4, pp. 637–658, 2003.
- [14] CABRAL, J.M.P. “História breve dos pigmentos: 4 – Das Artes da Idade Média (2.^a parte)”, *Química: Boletim da Sociedade Portuguesa de Química* v. 104, pp. 39-50, 2007.
- [15] ORTEGA-AVILÉS, M., VANDENABEELE, P., TENORIO, D. et al. “Spectroscopic investigation of a ‘Virgin of Sorrows’ canvas painting: A multi-method approach”, *Analytica Chimica Acta* v. 550, pp. 164–172, 2005.
- [16] BERKE, H. “The invention of blue and purple pigments in ancient times”, *Chemical Society Reviews* v. 36, pp. 15-30, 2006.
- [17] ZUCCHIATTI, A., BOUQUILLON, A., KATONA, I. et al. “The ‘Della Robbia blue’: a case study for the use of cobalt pigments in ceramics during the Italian Renaissance”, *Archaeometry* v. 48, n. 1, pp. 131–152, 2006.

- [18] CLARK, R.J.H. “Pigment identification by spectroscopic means: an arts/science interface”, *Comptes Rendus Chimie* v. 5, pp. 7-20, 2002.
- [19] BIANCHETTI, P., TALARICO, F., VIGLIANO, M.G. et al. “Production and characterization of Egyptian blue and Egyptian green frit”, *Journal of Cultural Heritage* v. 1, pp 179–188, 2000.
- [20] HAHN, O., OLTROGGE, D., BEVERS, H. “Coloured prints of the 16th century: non-destructive analysis on coloured engravings from Albrecht Dürer and contemporary artists”, *Archaeometry* v. 46, n. 2, pp. 273-282, 2004.
- [21] CHEVALLIER, P., RICORDEL, I., MEYER, G. “Trace element determination in hair by synchrotron x-ray fluorescence analysis: application to the hair of Napoleon I”, *X-Ray Spectrometry* v. 35, pp. 125-130, 2006.
- [22] UDA, M., SASSA S., YOSHIMURA, S. et al. “Yellow, red and blue pigments from ancient Egyptian palace painted walls”, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* v. 161-163, pp. 758-761, 2000.
- [23] UDA, M. “In situ characterization of ancient plaster and pigments on tomb walls in Egypt using Energy Dispersive X-Ray Diffraction and Fluorescence”, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* v. 226, pp. 75-82, 2004.
- [24] OLSSON, A.M.B., CALLIGARO, T., COLONART, S. et al. “Micro-PIXE analysis of an ancient Egyptian papyrus: Identification of pigments used for the “Book of Dead”, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* v. 181, pp. 707-714, 2001.
- [25] CLARK, R.J.H., GIBBS, P.J. “Non-Destructive *In Situ* Study of Ancient Egyptian Faience by Raman Microscopy”, *Journal of Raman Spectroscopy* v. 28, n. 2-3, pp. 99-103, 1997.
- [26] VAN LOON, A., BOON, J.J. “Characterization of the deterioration of bone black in the 17th century Oranjezaal paintings using electron-microscopic and

- micro-spectroscopic imaging techniques”, *Spectrochimica Acta Part B* v. 59, pp. 1601–1609, 2004.
- [27] CABRAL, J.M.P. “História breve dos pigmentos: 3 – Das Artes Grega e Romana”, *Química: Boletim da Sociedade Portuguesa de Química* v. 82, pp. 57-64, 2001.
- [28] UDA, M., NAKAMURA, M., YOSHIMURA, S. et al. “Amarna blue painted on ancient Egyptian pottery”, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* v. 189, n. 1-4, pp. 382-386, 2002.
- [29] PATERNOSTER, G., RINZIVILLO, R., NUNZIATA, F. et al. “Study on the technique of the Roman age mural paintings by micro-XRF with Polycapillary Conic Collimator and micro-Raman analysis”, *Journal of Cultural Heritage* v. 6, n. 1, pp. 21-28, 2005.
- [30] CALZA, C., ANJOS, M.J., MENDONÇA DE SOUZA, S.M.F. et al. “Pigments analysis in cartonnages of an Egyptian mummy of the Roman Period using X-Ray Fluorescence Spectrometry”, *Journal of Biological Research* v. LXXX, n. I, pp. 136-138, 2005.
- [31] CALZA, C., ANJOS, M.J., BUENO, M.IM.S. et al. “XRF applications in archaeometry: analysis of Marajoara pubic covers and pigments from sarcophagus cartonnage of an Egyptian mummy”, *X-Ray Spectrometry* v. 36, n. 5, pp. 348-354, 2007a.
- [32] CALZA, C., ANJOS, M.J., MENDONÇA DE SOUZA, S.M.F. et al. “X-Ray Microfluorescence analysis of pigments in decorative paintings from sarcophagus cartonnage of an Egyptian mummy”, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* v. 263, pp. 249-252, 2007b.
- [33] CALZA, C., ANJOS, M.J., MENDONÇA DE SOUZA, S.M.F. et al. “X-ray Microfluorescence with Synchrotron Radiation applied in the analysis of

- pigments from ancient Egypt”, *Applied Physics A*, In press, doi: 10.1007/s00339-007-4234-z, 2007c.
- [34] ANJOS, M.J., LOPES, R.T., MENDONÇA DE SOUZA, S. M. F. et al. “Investigation of a fossilized calotte from Lagoa Santa, Brazil, by EDXRF”, *X-Ray Spectrometry* v. 34, n. 3, pp. 189-193, 2005.
- [35] CALZA, C., ANJOS, M.J., BUENO, M.IM.S. et al. “EDXRF analysis of Marajoara pubic covers”, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* v. 263, pp. 245-248, 2007d.
- [36] APPOLONI, C.R., BLONSKI, M.S., PARREIRA, P.S. “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 and Methods in Physics Research A* v. 580, pp. 710–713, 2007.
- [37] ARDID, M., FERRERO, J.L., JUANES, D. et al. “Comparison of Total Reflection X-Ray Fluorescence, static and portable Energy Dispersive X-Ray Fluorescence spectrometers for art and archaeometry studies”, *Spectrochimica Acta Part B* v. 59, pp. 1581-1586, 2004.
- [38] BLOCK, C.N., SHIBATA, T., SOLO-GABRIELE, H.M. et al. “Use of handheld X-ray fluorescence spectrometry units for identification of arsenic in treated wood”, *Environmental Pollution* v. 148, pp. 627-633, 2007.
- [39] BUZANICH, G., WOBRAUSCHEK, P., STRELI, C. et al. “A portable micro-X-ray fluorescence spectrometer with polycapillary optics and vacuum chamber for archaeometric and other applications”, *Spectrochimica Acta Part B*, In Press, doi:10.1016/j.sab.2007.08.003, 2007.
- [40] CESAREO, R., GIGANTE, G.E., CANEGALLO, P. et al. “Applications of non-cryogenic portable EDXRF systems in archaeometry”, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A* v. 380, pp. 440-445, 1996.

- [41] CESAREO, R., CASTELLANO, A., BUCCOLIERI, G. et al. “A portable apparatus for energy-dispersive X-ray fluorescence analysis of sulfur and chlorine frescoes and stone monuments”, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* v. 155, pp. 326-330, 1999a.
- [42] CESAREO, R., GIGANTE, G.E., CASTELLANO, A. “Thermoelectrically cooled semiconductor detectors for non-destructive analysis of works of art by means of energy dispersive X-ray fluorescence”, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A* v. 428, pp. 171-181, 1999b.
- [43] CESAREO, R. “Non-destructive analysis of the golden haloes of Giotto's frescos in the Chapel of the Scrovegni in Padua”, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* v. 211, pp. 133-137, 2003.
- [44] CESAREO, R., CASTELLANO, A., BUCCOLIERI, G. et al. “Portable equipment for energy dispersive X-ray fluorescence analysis of Giotto's frescoes in the Chapel of Scrovegni”, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* v. 213, pp. 703-706, 2004.
- [45] CRAIG, N., SPEAKMAN, R.J., POPELKA-FILCOFF, R.S. et al. “Comparison of XRF and PXRF for analysis of archaeological obsidian from southern Peru”, *Journal of Archaeological Science*, In Press, doi:10.1016/j.jas.2007.01.015, 2007.
- [46] FELICI, A.C., FRONTEROTTA, G., PIACENTINI, M. et al. “The wall paintings in the former Refectory of the Trinità dei Monti convent in Rome: relating observations from restoration and archaeometric analysis to Andrea Pozzo's own treatise on the art of mural painting”, *Journal of Cultural Heritage* v. 5, pp. 17-25, 2004.
- [47] FERRERO, J.L., ROLDÁN, C., ARDID, M. et al. “X-ray fluorescence analysis of yellow pigments in altarpieces by Valencian artists of the XV and XVI centuries”, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A* v. 422, pp. 868-873, 1999.

- [48] FERRERO, J.L., ROLDÁN, C., JUANES, D. et al. “Study of inks on paper engravings using portable EDXRF spectrometry”, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* v. 213, pp. 729-734, 2004.
- [49] FERRETTI, M. “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* v. 226, pp. 453-460, 2004.
- [50] IDA, H., KAWAI, J. “An X-ray fluorescence spectrometer with a pyroelectric X-ray generator and a secondary target for the determination of Cr in steel”, *Spectrochimica Acta Part B* v. 60, n. 1, pp. 89-93, 2005.
- [51] KARYDAS, A.G., KOTZAMANI, D., BERNARD, R. et al. “A compositional study of a museum jewellery collection (7th-1st BC) by means of a portable XRF spectrometer”, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* v. 226, pp. 15-28, 2004.
- [52] KILBRIDE, C., POOLE, J., HUTCHINGS, T.R. “A comparison of Cu, Pb, As, Cd, Zn, Fe, Ni and Mn determined by acid extraction/ICPeOES and ex situ field portable X-ray fluorescence analysis”, *Environmental Pollution* v. 143, pp. 16-23, 2006.
- [53] LEUTENEGGER, P., LONGONI, A., FIORINI, C. et al. “Works of art investigation with silicon drift detectors”, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A* v. 439, pp. 458-470, 2000.
- [54] LONGONI, A., FIORINI, C., LEUTENEGGER, P. et al. “A portable XRF spectrometer for non-destructive analyses in archaeometry”, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A* v. 409, pp. 407-409, 1998.
- [55] PAPADOPOULOU, D.N., ZACHARIADIS, G.A., ANTHEMIDIS, A.N. et al. “Comparison of a portable micro-X-ray fluorescence spectrometry with

inductively coupled plasma atomic emission spectrometry for the ancient ceramics analysis”, *Spectrochimica Acta Part B* v. 59, pp. 1877–1884, 2004.

- [56] PAPADOPOULOU, D.N., ZACHARIADIS, G.A., ANTHEMIDIS A.N. et al. “Development and optimization of a portable micro-XRF method for in situ multi-element analysis of ancient ceramics”, *Talanta* v. 68, pp. 1692-1699, 2006.
- [57] PAPADOPOULOU, D.N., SAKALIS, A., MEROUSIS, N. et al. “Study of decorated archeological ceramics by micro X-ray fluorescence spectroscopy”, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A* v. 580, pp. 743–746, 2007.
- [58] PAPPALARDO, G., COSTA, E., MARCHETTA, C. et al. “Non-destructive characterization of Della Robbia sculptures at the Bargello museum in Florence by the combined use of PIXE and XRF portable systems”, *Journal of Cultural Heritage* v. 5, pp. 183-188, 2004.
- [59] PAPPALARDO, L., KARYDAS, A.G., KOTZAMANI, N. et al. “Complementary use of PIXE-alpha and XRF portable systems for the non-destructive and in situ characterization of gemstones in museums”, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* v. 239, pp. 114-121, 2005.
- [60] PAPPALARDO, L., SANOIT, J., MARCHETTA, C. “**A portable spectrometer for simultaneous PIXE and XRF analysis**”, *X-Ray Spectrometry* v. 36, pp. 310–315, 2007.
- [61] PÉREZ-ARANTEGUI, J., RESANO, M., GARCIA-RUIZ, E. et al. “Characterization of cobalt pigments found in traditional Valencian ceramics by means of laser ablation – inductively coupled plasma mass spectrometry and portable X-Ray fluorescence spectrometry”, *Talanta*, In Press, doi: 10.1016/j.talanta.2007.08.044, 2007.

- [62] PIOREK, S., “Principles and applications of man-portable X-Ray Fluorescence spectrometry”, *Trends in Analytical Chemistry* v. 13, pp. 281-286, 1994a.
- [63] PIOREK, S. “Modern, PC based, high resolution portable EDXRF analyzer offers laboratory performance for field, in-situ analysis of environmental contaminants”, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A* v. 353, pp. 528-533, 1994b.
- [64] ROLDÁN, C., COLL, J., FERRERO, J. “EDXRF analysis of blue pigments used in Valencian ceramics from the 14th century to modern times”, *Journal of Cultural Heritage* v. 7, pp. 134-138, 2006.
- [65] ROMANO, F.P., PAPPALARDO, G., PAPPALARDO, L. et al. “Quantitative non-destructive determination of trace elements in archaeological pottery using a portable beam stability-controlled XRF spectrometer”, *X-Ray Spectrometry* v. 35, pp. 1-7, 2006.
- [66] SEREBRYAKOV, A.S., DEMCHENKO, E.L., KOUDRYASHOV, V.I. et al. “Energy dispersive X-ray fluorescent (EDXRF) analyzer X-Art for investigation of artworks”, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* v. 213, pp. 699-702, 2004.
- [67] SZÖKEFALVI-NAGY, Z., DEMETER, I., KOCSONYA, A. et al. “Non-destructive XRF analysis of paintings”, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* v. 226, pp. 53-59, 2004.
- [68] UDA, M., ISHIZAKI, A., SATOH, R. et al. “Portable X-ray diffractometer equipped with XRF for archaeometry”, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* v. 239, pp. 77–84, 2005.
- [69] ZARKADAS, C., KARYDAS, A.G. “A portable semi-micro-X-ray fluorescence spectrometer for archaeometrical studies”, *Spectrochimica Acta Part B* v. 59, pp. 1611-1618, 2004.

- [70] ANJOS, M.J., *Análise de solos agrícolas por Fluorescência de Raios-X por Dispersão em Energia*. Tese de D.Sc. , COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2000.
- [71] SKOOG, D.A.; LEARY, J.J. *Principles of Instrumental Analysis*. 4 ed. Fort Worth, Saunders College Publishing, 1992.
- [72] CHRISTIAN, G.D., *Analytical Chemistry*. 5 ed. New York, John Wiley & Sons, 1994.
- [73] HUBBEL, J.H., TREHAN, P.N., NIRMAL, S. et al. “A Review, Bibliography, and Tabulation of K, L and Higher atomic Shell X-Ray Fluorescence Yields”, *Journal of Physical Chemistry Ref. Data* v. 23, n. 2, pp. 339-364, 1994.
- [74] CESAREO, R. HANSON, A.L., GIGANTE, G.E. et al. “Interaction of keV Photons with Matter and New Applications”, *Physics Reports* v. 213, n. 3, pp. 117-178, 1992.
- [75] DE BOER, D.K.G. “Calculation on X-Ray Fluorescence Intensities from Bulk and Multilayer Samples”, *X-Ray Spectrometry* v. 19, pp. 145-154, 1990.
- [76] CUSTÓDIO, P.J., CARVALHO, M.L., NUNES, F. et al. “Direct analysis of human blood (mothers and newborns) by Energy Dispersive X-Ray Fluorescence”, *Journal of Trace Elements in Medicine and Biology* v. 19, pp. 151–158, 2005.
- [77] LUSTOSA, H.A. *Acervo – Museu Nacional de Belas Artes*. 1 ed. Rio de Janeiro, MNBA, 2002.
- [78] XEXÉO, M.F.B. “Os primeiros anos”. In: *Vitor Meireles, um artista do Império*. Rio de Janeiro, MNBA, MON, pp. 15-21, 2004a.
- [79] XEXÉO, M.F.B. “De volta ao Brasil”. In: *Vitor Meireles, um artista do Império*. Rio de Janeiro, MNBA, MON, pp. 45-61, 2004b.

- [80] “Notas Biográficas”, *Revista eletrônica DezenoveVinte – Arte Brasileira do Século XIX e início do Século XX*, disponível on line em: http://www.dezenovevinte.net/nomes_artistas.htm, pesquisa realizada em 05/10/2007.
- [81] ROSA, M.V.T., 2006, “Arte e literatura na pintura do século XIX: algumas considerações”, *Revista eletrônica DezenoveVinte - Arte Brasileira do Século XIX e início do Século XX* v. I, n. 2, agosto, disponível on line em: <http://www.dezenovevinte.net/>, pesquisa realizada em 05/10/2007.
- [82] PICCOLI, V. “A identidade brasileira no século XIX”, *Revista Número* n.8, Fórum Permanente: museus de arte – entre o público e o privado, disponível on line em: <http://forumpermanente.incubadora.fapesp.br/portal/.rede/numero/rev-NumeroOito/oitovaleria>, pesquisa realizada em 05/10/2007.

APÊNDICE A

Tabela A.1. Pigmentos, cor característica, composição, forma mineral e período de utilização.

PIGMENTOS	COR	COMPOSIÇÃO	FORMA MINERAL	PERÍODO DE USO
Carbonato de cálcio (Crê)	branco	CaCO ₃	calcita, aragonita	Antiguidade/ainda em uso
Gesso	branco	CaSO ₄ .2H ₂ O	gipsita	Antiguidade/ainda em uso
Branco de chumbo ⁽¹⁾	branco	2PbCO ₃ .Pb(OH) ₂	-	Antiguidade/séc. XX
Branco de osso	branco	Ca ₃ (PO ₄) ₂	-	Antiguidade/ainda em uso
Branco de zinco	branco	ZnO	-	1835/ainda em uso
Litopone	branco	ZnS + BaSO ₄	-	1874/ainda em uso
Branco de titânio	branco	TiO ₂	anatase, rutilo	1923-47 ⁽²⁾ /ainda em uso
Amarelo ocre	amarelo	Fe ₂ O ₃ .H ₂ O + argila + sílica	goetita	Pré-História/ainda em uso
Auripigmento	amarelo	As ₂ S ₃	ourupigmento	Séc. XVI a.C./séc. XIX
Massicote	amarelo	PbO (ortorrômbico)	massicote	Antiguidade/séc. XX
Amarelo de chumbo e estanho	amarelo	[I] Pb ₃ SnO ₄ [II] PbSn _{0,76} Si _{0,24} O ₃	-	Séc. XIV/ainda em uso
Amarelo de Nápoles	amarelo	Pb ₃ (SbO ₄) ₂	bindeimita	1500 a.C./ainda em uso
Amarelo de bário	amarelo	BaCrO ₄	-	início séc. XIX/ainda em uso
Amarelo de cromo	amarelo	PbCrO ₄ ou PbCrO ₄ .2PbSO ₄	crocoíta	1809/ainda em uso
Amarelo de estrôncio	amarelo	SrCrO ₄	-	início séc. XIX/ainda em uso
Amarelo de zinco	amarelo	ZnCrO ₄	-	início séc. XIX/ainda em uso
Amarelo de cádmio	amarelo	CdS	greenockita	1845/ainda em uso
Amarelo de cobalto	amarelo	K ₃ [Co(NO ₂) ₆]	-	1861/ainda em uso
Amarelo indiano	amarelo	C ₁₉ H ₁₆ O ₁₁ .Mg.5H ₂ O	-	Séc. XV/início séc. XX
Laranja de cromo	laranja	PbCrO ₄ .Pb(OH) ₂	-	1809/séc. XX
Laranja de cádmio	laranja	Cd(S,Se) ou CdS	-	séc. XIX/ainda em uso
Realgar	vermelho	As ₄ S ₄	realgar	1500 a.C./séc. XIX
Litargírio	vermelho	PbO (tetragonal)	litargírio	Antiguidade/séc. XX
Vermelho de chumbo	vermelho	Pb ₃ O ₄	minium	Antiguidade/séc. XX
Vermelho ocre	vermelho	Fe ₂ O ₃ .H ₂ O + argila + sílica	hematita	Pré-História/ainda em uso
Vermilion	vermelho	HgS	cinábrio	Antiguidade/séc. XIX
Vermelho de cromo	vermelho	PbCrO ₄ .Pb(OH) ₂	-	início do séc. XIX/séc. XX
Vermelho de cádmio	vermelho	CdSe	-	1910/ainda em uso
Marrom ocre	marrom	Fe ₂ O ₃ .H ₂ O + argila + sílica	goetita	Pré-História/ ainda em uso

Siena	marrom	Fe_2O_3 + argila, etc.	-	Antiguidade/ainda em uso
Umbra	marrom	$\text{Fe}_2\text{O}_3, \text{MnO}_2$	-	Pré-História/ainda em uso
Verde egípcio	verde	$(\text{Ca}_3\text{Cu})_3\text{Si}_3\text{O}_9$	parawollastonita	3000 a.C./séc. VII d.C.
Malaquita	verde	$\text{CuCO}_3, \text{Cu}(\text{OH})_2$	ma laquita	Antiguidade/séc. XVI
Verdigris (verdete)	verde	$\text{Cu}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2, 2\text{Cu}(\text{OH})_2$	-	Antiguidade/séc. XVII
Terra verde	verde	$\text{K}[(\text{Al}^{\text{III}}, \text{Fe}^{\text{III}})(\text{Fe}^{\text{II}}, \text{Mg}^{\text{II}})],$ $(\text{AlSi}_3, \text{Si}_4)\text{O}_{10}(\text{OH})_2$	celadonita glauconita	Antiguidade/ainda em uso
Verde de Scheele	verde	$\text{Cu}(\text{AsO}_2)_2$	-	1775/séc. XX
Verde esmeralda	verde	$\text{Cu}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2, 3\text{Cu}(\text{AsO}_2)_2$	-	1814/séc. XX
Verde de cobalto	verde	$\text{CoO}, n\text{ZnO}$	-	1780/ainda em uso
Oxido de cromo	verde	Cr_2O_3	-	1820/ainda em uso
Viridian	verde	$\text{Cr}_2\text{O}_3, 2\text{H}_2\text{O}$	-	1838/ainda em uso
Verde intenso permanente	verde	$\text{Cr}_2\text{O}_3, 2\text{H}_2\text{O} + \text{BaSO}_4$	-	Após metade séc. XIX
Verde de ftalocianina	verde	$\text{Cu}(\text{C}_{32}\text{H}_{16-n}\text{Cl}_n\text{N}_8)$	-	1938/ainda em uso
Azul egípcio	azul	$\text{CaO}, \text{CuO}, 4\text{SiO}_2$	cuprorivaite	3000 a.C./séc. VII d.C.
Azurita	azul	$2\text{CuCO}_3, \text{Cu}(\text{OH})_2$	azurita	Antiguidade/séc. XVIII
Azul ultramarino (natural)	azul	$\text{Na}_8[\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}]\text{S}_n$	lazurita	Séc. VI /1828 (natural)
Ultramarino francês (sintético)	azul	$\text{Co}_3\text{O}_n\text{SiO}_2 (+ \text{K}_2\text{O} + \text{Al}_2\text{O}_3)$	-	1828/ainda em uso (sintético)
Esmalte	azul	$\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3, 14-16\text{H}_2\text{O}$	-	Final da Idade Média/séc. XIX
Azul da Prússia	azul	$\text{CoO}, \text{Al}_2\text{O}_3$	-	1704/ainda em uso
Azul de cobalto	azul	$\text{CoO}, n\text{SnO}_2$	-	1807/ainda em uso
Azul cerúleo	azul	$\text{Ba}(\text{MnO}_4)_2 + \text{BaSO}_4$	-	1860/ainda em uso
Negro de manganês	azul	$\text{Cu}(\text{C}_{32}\text{H}_{16}\text{N}_8)$	-	1907/ainda em uso
Azul de ftalocianina	azul	$\text{ZrSiO}_4(\text{V}(\text{IV}))$	-	1936/ainda em uso
Azul de vanádio	azul	$\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$ ou $\text{Co}_3(\text{AsO}_4)_2$	-	1950/ainda em uso
Violeta de cobalto	violeta	$\text{NH}_4\text{MnP}_2\text{O}_7$	-	1859/ainda em uso
Violeta de manganês	violeta	C	-	1868/ainda em uso
Negro de fumo/Negro de carvão	negro	$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 + \text{C} + \text{MgSO}_4$	-	Antiguidade/ainda em uso
Negro de marfim/Negro de osso	negro	Fe_3O_4	magnetita	Antiguidade/ainda em uso
Oxido de ferro preto	negro	MnO_2	pirolusita	Antiguidade/ainda em uso
Dióxido de manganês	negro			Pré-História/ainda em uso

(1) PbO_2 e PbS são encontrados em obras de arte como produtos da decomposição de pigmentos de chumbo, principalmente do branco de chumbo.

(2) 1923 – anatase, 1947 – rutilo.

ANEXO

ARTIGOS PUBLICADOS

“Evaluation of heavy metals levels in the Paraíba do Sul River by SRTXRF in muscle, gonads and gills of *Geophagus brasiliensis*”. Cristiane Calza, Carlos R.F. Castro, Regina C. Barroso, Marcelino J. Anjos, Francisco Gerson Araújo, Ricardo Tadeu Lopes. *Radiation Physics and Chemistry* 71 (3-4), pp.787-788, 2004.

“Metals concentrations in surface sediments of Paraíba do Sul River (Brazil)”. Marcelo O. Pereira, Cristiane Calza, Marcelino J. Anjos, Francisco Gerson Araújo, Ricardo Tadeu Lopes. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* 269, n. 3, pp.707-709, 2006.

“Pigments analysis in cartonnages of an Egyptian mummy of the Roman Period using X-Ray Fluorescence Spectrometry”. Cristiane Calza, Marcelino J. Anjos, Sheila M.F. Mendonça de Souza, Antonio Brancaglioni Jr., Ricardo Tadeu Lopes. *Journal of Biological Research* n. I, vol. LXXX, pp.136-138, 2005.

“EDXRF analysis of Marajoara pubic covers”. Cristiane Calza, Marcelino J. Anjos, Maria Izabel M.S. Bueno, Tânia A. Lima, Ricardo Tadeu Lopes. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 263, pp.245-248, 2007.

“X-Ray Microfluorescence analysis of pigments in decorative paintings from sarcophagus cartonnage of an Egyptian mummy”. Cristiane Calza, Marcelino J. Anjos, Sheila M.F. Mendonça de Souza, Antonio Brancaglioni Jr., Ricardo Tadeu Lopes. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 263, pp.249-252, 2007.

“XRF applications in archaeometry: analysis of Marajoara pubic covers and pigments from sarcophagus cartonnage of an Egyptian mummy”. Cristiane Calza, Marcelino J. Anjos, Maria Izabel M.S. Bueno, Sheila M.F. Mendonça de Souza, Antonio Brancaglioni Jr., Tânia A. Lima, Ricardo Tadeu Lopes. *X-Ray Spectrometry* 36, n.5, pp.348-354, 2007.

“X-ray Microfluorescence with Synchrotron Radiation applied in the analysis of pigments from ancient Egypt”. Cristiane Calza, Marcelino J. Anjos, Sheila M.F. Mendonça de Souza, Antonio Brancaglioni Jr., Ricardo Tadeu Lopes. *Applied Physics A*, In press, doi: 10.1007/s00339-007-42.