



APLICAÇÕES DE TÉCNICAS NUCLEARES E ESPECTROSCOPIA MOLECULAR
EM ARQUEOMETRIA

Renato Pereira de Freitas

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Nuclear, COPPE, da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Doutor em Engenharia Nuclear.

Orientador(es): Ricardo Tadeu Lopes
Cristiane Ferreira Calza

Rio de Janeiro
Junho de 2014

APLICAÇÕES DE TÉCNICAS NUCLEARES E ESPECTROSCOPIA MOLECULAR
EM ARQUEOMETRIA

Renato Pereira de Freitas

TESE SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DO INSTITUTO ALBERTO LUIZ
COIMBRA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA DE ENGENHARIA (COPPE) DA
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE DOS
REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE DOUTOR EM
CIÊNCIAS EM ENGENHARIA NUCLEAR.

Examinada por:

Prof. Ricardo Tadeu Lopes, D.Sc.

Dr. Cristiane Ferreira Calza, D.Sc.

Prof. Marcelino José dos Anjos D.Sc.

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

Prof. Joaquim Teixeira de Assis, D.Sc.

Prof. Márcia de Almeida Rizzutto, D.Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ – BRASIL

JUNHO DE 2014

Freitas, Renato Pereira

Aplicações de Técnicas Nucleares e Espectroscopia Molecular em Arqueometria/ Renato Pereira de Freitas. – Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE, 2014.

XIII, 189 p.: il.; 29,7 cm.

Orientadores: Ricardo Tadeu Lopes

Cristiane Ferreira Calza

Tese (doutorado) – UFRJ/ COPPE/ Programa de Engenharia Nuclear, 2014.

Referências Bibliográficas: p. 127-138.

1. Arqueometria. 2. XRF. 3. SEM-EDS. 4. XRD. 5. FTIR. 6. Raman. I. Lopes, Ricardo Tadeu, *et al.* II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Programa de Engenharia Nuclear. III. Título.

Aos meus pais Cinária Freitas e José Freitas (in memoriam)

A minha avó Odette Moura (in memoriam)

AGRADECIMENTOS

Primeiramente a Deus por ter concedido e ter me dado motivação e condições de realizar esse trabalho.

A minha esposa Viviane e a minha filha Diana por terem me apoiado e compreendido todos os momentos, que precisei me ausentar e me concentrar para realizar o trabalho.

Ao meu orientador Ricardo Tadeu Lopes por sua orientação, pelo auxílio e amizade e pelos investimentos realizados durante o desenvolvimento desse trabalho, que possibilitaram realizar a tese.

A minha orientadora Cristiane Calza, que despertou meu interesse pelo arqueometria e desde do fim da minha graduação vem me orientando e incentivando a realizar atividades de pesquisa e acima de tudo pela grande amizade, que surgiu ao longo desses anos.

Aos meus amigos do IFRJ Paracambi os físicos Leandro Oliveira, Douglas Santos e Rafael Dutra, os químicos Valter Felix e Elanio Medeiros e os engenheiros Andre Pimenta e Leonardo Resende por estarem trabalhando e acreditando no desenvolvimento da pesquisa do IFRJ campus Paracambi.

A diretora geral do campus IFRJ Paracambi Cristiane Henriques, por acreditar e incentivar as atividades de pesquisa no campus e por ter apoiado a aquisição dos equipamentos de pesquisa, que o campus possui.

O professor Roberto Cesareo da universidade de Sassari Itália pelas excelentes aulas ministradas no curso de tópicos de física nuclear e pela oportunidade, que tive de realizarmos um trabalho em colaboração.

Ao professor Marcelino José dos Anjos, por me iniciar na Fluorescência de Raios X, durante a graduação em física na UERJ e por sempre estar disponível a contribuir com sugestões e colaborações.

Aos professores do Museu Nacional Tânia Lima, Maria Dulce Gaspar e Antonio Brancaglioni Jr, por acreditarem e apoiar o nosso grupo de arqueometria sempre colaborando com amostras e informações para complementar nossas análises.

A minhas alunas de iniciação de científica Iohanna Ribeiro e Ana Letícia Castro, por terem me auxiliado em alguns ensaios da tese e por acreditarem em nosso trabalho fazendo com muita dedicação e empenho.

Aos amigos do LIN especialmente os técnicos de eletrônica Sandro, Carlos e Osmar por sempre serem solícitos na resolução de problemas. A minha amiga Roberta Leitão e o meu amigo Marcelo Oliveira, pela amizade e apoio.

A tantos outros que direta ou indiretamente ajudaram, ocasionalmente contribuindo com dicas e sugestões permitindo que esse trabalho pudesse ser concluído.

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

APLICAÇÕES DE TÉCNICAS NUCLEARES E ESPECTROSCOPIA MOLECULAR EM ARQUEOMETRIA

Renato Pereira de Freitas

Junho/2014

Orientadores: Ricardo Tadeu Lopes
Cristiane Ferreira Calza

Programa: Engenharia Nuclear

Neste trabalho as técnicas de XRF, SEM-EDS, XRD, FTIR e Raman foram aplicadas a dois importantes grupos de amostras para a arqueometria, que são pigmentos e materiais cerâmicos. O objetivo foi estabelecer protocolos de análises, onde são descritos a contribuição de cada técnica para caracterização de pigmentos e artefatos cerâmicos e a metodologia experimental, que deve ser aplicado em cada técnica para a análise dessas amostras.

Para desenvolver os protocolos foram estudados 42 pigmentos e 4 misturas de amostras de pigmentos simulando situações reais de análise. Os estudos permitiram, estabelecer quais os pigmentos que cada uma das técnicas permitem caracterizar e como essas técnicas podem se complementar para caracterizar esse tipo de amostra. O estudo também permitiu criar uma base de dados com os espectros de XRF, EDS, XRD, FTIR e Raman desses 42 pigmentos.

Para desenvolver os protocolos para materiais cerâmicos foram analisados cinco fragmentos de cachimbos cerâmicos, oriundos de escavações realizadas por pesquisadores do Museu Nacional/UFRJ. Os estudos permitiram avaliar a técnica molecular mais adequada para investigação de artefatos cerâmicos. Além disso, são descritas as metodologias mais adequadas para extrair informações dos resultados. Os resultados também permitiram avaliar a tecnologia de manufatura utilizada no fabrico desses cachimbos.

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

APPLICATIONS OF TECHNIQUES NUCLEAR AND SPECTROSCOPY
MOLECULAR IN ARCHEOMETRY

Renato Pereira de Freitas

June/2014

Advisors: Ricardo Tadeu Lopes
Cristiane Ferreira Calza

Department: Nuclear Engineering

In this work, the techniques of XRF, SEM-EDS, XRD, FTIR and Raman were applied to two important groups of samples to archeometry, which are pigments and ceramic materials. The objective was to establish of analyzes protocols where are described the contribution of each technique for characterization of pigments and artifacts pottery and the experimental methodology that must be applied in each technique for the analysis of these samples.

To develop the protocols were studied 42 pigments and four samples of mixtures of pigments simulating real situations of analysis. The studies allowed, establish which pigments that each technique allows characterize and how these techniques can complement each other to characterize this type of sample. The study also allowed create a database with the spectra XRF, EDS, XRD, FTIR and Raman of these pigments 42.

To develop protocols for materials ceramic were analyzed five fragments of ceramic smoking pipes, deriving from excavations carried out by researchers from National Museum of UFRJ. The study allowed us to evaluate the most appropriate molecular technique for investigation of ceramic artifacts. In addition, are described the methodologies most suitable to extract information from results. The results also allowed evaluating the technology used in the manufacture of these smoking pipes.

ÍNDICE

1. INTRODUÇÃO	1
1.1. Arqueometria	1
1.1.1. Análise de pigmentos	2
1.1.2. Análise de artefatos cerâmicos	3
1.2. Fluorescência de Raios X em arqueometria	4
1.3. Microscopia Eletrônica de Varredura associada à Espectroscopia por Dispersão em Energia em arqueometria	5
1.4. Difração de Raios X em arqueometria	6
1.5. Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) em arqueometria	7
1.6. Espectroscopia Raman em arqueometria	8
1.7. Trabalhos na área de arqueometria desenvolvidos no Laboratório de Instrumentação Nuclear do PEN/COPPE/UFRJ	9
1.8. Objetivos	11
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	13
2.1. Análise de pigmentos	13
2.2. Análise de cerâmicas	20
3. FUNDAMENTOS TEÓRICOS	25
3.1. Espectrometria de fluorescência de raios X	25
3.1.1. A probabilidade de excitação	26
3.1.2. A razão salto/absorção	27
3.1.3. O rendimento de fluorescência	28
3.1.4. Interação entre radiação e matéria	29

3.1.4.1. O coeficiente de absorção de massa	29
3.1.4.2. Efeito fotoelétrico	31
3.1.4.3. Espalhamentos Rayleigh e Compton	31
3.1.4.4. Efeito Auger	32
3.2. Microscopia eletrônica de varredura associada à espectroscopia por dispersão em energia	33
3.3. Difração de raios X	36
3.3.1. Geometria dos cristais	38
3.4. Espectroscopia no infravermelho	42
3.4.1. Espectroscopia no infravermelho por Refletância Total Atenuada(ATR)	45
3.5. Espalhamento Raman	46
3.5.1. Modelo ondulatório para os espalhamentos Raman e Rayleigh	48
4. MATERIAIS E MÉTODOS	51
4.1. Sistema de Fluorescência de Raios X (XRF)	51
4.2. Sistema de Microscopia Eletrônica de Varredura associada à Espectroscopia por Dispersão em Energia (SEM-EDS)	54
4.3. Sistema de Difração de Raios X (XRD)	56
4.4. Sistema de Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)	58
4.5. Sistema de Espectroscopia Raman	60
4.6. Microscópios Ópticos	62
4.7. Amostras de Pigmentos Puros	63
4.8. Amostras de Pigmentos Misturados	69
4.9. Amostras de Materiais Cerâmicos	71

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	76
5.1. Análise de pigmentos	76
5.1.1. Pigmentos Amarelos	76
5.1.1.1. Amarelo Ocre	76
5.1.1.2. Amarelo de Cromo	78
5.1.1.3. Amarelo de Nápoles e Amarelo de Chumbo	79
5.1.1.4. Amarelo de Cobalto	80
5.1.1.5. Amarelo de Cádmio	81
5.1.2. Pigmentos Azuis	82
5.1.2.1. Azul da Prússia	82
5.1.2.2. Vivianita	82
5.1.2.3. Azul Ultramarino	83
5.1.2.4. Azurita, Azul Egípcio e Azul de Ftalocianina	84
5.1.2.5. Azul de Cobalto, Esmalte e Azul Cerúleo	86
5.1.3. Pigmentos Verdes	87
5.1.3.1. Óxido de Cromo e Viridian	87
5.1.3.2. Malaquita, Verdigris e Verde de Ftalocianina	88
5.1.3.3. Terra Verde	89
5.1.4. Pigmentos Vermelhos	90
5.1.4.1. Vermelho Ocre e Vermelho de Marte	90
5.1.4.2. Vermelho de chumbo	92
5.1.4.3. Vermilion	92
5.1.4.4. Realgar	93

5.1.4.5. Vermelho de Cádmio	93
5.1.5. Pigmentos Laranja	94
5.1.5.1. Laranja de Marte	94
5.1.5.2. Laranja de Cádmio Médio	94
5.1.6. Pigmentos Violeta	95
5.1.6.1. Violeta de Cobalto	95
5.1.6.2. Violeta de Manganês	96
5.1.7. Pigmentos Brancos	96
5.1.7.1. Branco de Chumbo e Sulfato de Chumbo	96
5.1.7.2. Barita	98
5.1.7.3. Branco de Zinco	98
5.1.7.4. Branco de Titânio	99
5.1.8. Pigmentos Marrons	99
5.1.8.1. Terra de Siena, Siena Queimado, Sombra Natural e Sombra Queimado	99
5.1.9. Pigmentos Negros	100
5.1.9.1. Negro de Osso	100
5.1.9.2. Negro de Fumo	101
5.2. Análises das misturas de pigmentos	102
5.2.1. Análises por XRF e EDS	102
5.2.2. Análises por XRD, FTIR e Raman	104
5.3. Análise de materiais cerâmicos	110
5.3.1. Análises por XRF e EDS	111
5.3.2. Análises por XRD, FTIR e Raman	114

6. CONCLUSÕES E SUGESTÕES	121
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	127
APÊNDICES	
ANEXO A	139
ANEXO B	146
ANEXO C	153
ANEXO D	165
ANEXO E	177
ANEXO F	189
ANEXO G	189

CAPÍTULO I

INTRODUÇÃO

1.1. Arqueometria

A análise científica de objetos do acervo de museus vem se intensificando nos últimos anos, promovendo uma interação entre profissionais de diversas áreas - restauradores, conservadores, arqueólogos, historiadores, físicos, químicos, etc. - em torno de um objetivo comum. Nesse sentido, a arqueometria pode ser definida como o ramo da ciência que utiliza técnicas físico-químicas de análise no estudo e caracterização de obras de arte e objetos de valor histórico-cultural. Seu objetivo consiste em obter informações sobre a composição química, a tecnologia de fabrico, o período histórico e o estado de conservação destes artefatos, podendo auxiliar, ainda, na identificação de falsificações e na escolha de tratamentos adequados de conservação e restauro, quando estes se fazem necessários (CALZA, 2007).

Entre as técnicas de análise mais utilizadas para este propósito destacam-se: Fluorescência de Raios X (XRF), Difração de Raios X (XRD), Emissão de Raios X Induzida por Partículas (PIXE), Espectroscopia Raman, Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR), Microscopia Eletrônica de Varredura associada à Espectroscopia por Dispersão em Energia (SEM-EDS), Radiografia Digital e Tomografia Computadorizada.

Tendo em vista que os objetos de estudo da arqueometria apresentam um caráter único, muitas vezes associado a um grande valor artístico e/ou histórico-cultural, deve-se optar, sempre que possível, pela utilização de uma técnica analítica não destrutiva, ou seja, que não necessite da retirada de amostras. Entretanto, considerando-se a complexidade dos materiais utilizados para confeccionar ou decorar determinados artefatos, o emprego de uma única técnica nem sempre é suficiente para solucionar as questões de interesse. Muitas vezes é necessário recorrer a técnicas complementares, as quais podem requerer a retirada de pequenas quantidades de amostra. Neste caso, deve-se optar pela técnica que poderá fornecer a informação mais completa, com o mínimo possível de intervenção no artefato, visando acima de tudo preservar a integridade deste.

1.1.1. Análise de pigmentos

Os pigmentos têm sido utilizados pelo homem desde tempos pré-históricos como forma de arte e expressão, podendo ser encontrados desde as manifestações artísticas mais primitivas do homem - em pinturas rupestres em cavernas por todo o mundo - até nas pinceladas de gênios da pintura como Leonardo da Vinci. Além de pinturas, os pigmentos também podem ser empregados em esculturas, manuscritos, mapas, selos, na decoração de cerâmicas e porcelanas, sarcófagos, etc. Esta utilização extensiva, ao longo da história, em obras de arte e nos mais variados tipos de artefatos, converteu os pigmentos em uma ferramenta primordial para estudos na área de arqueometria.

Alguns pigmentos são conhecidos e utilizados desde a pré-história (como o caso dos ocre) e da antiguidade (branco de chumbo e vermilhão, por exemplo), enquanto outros são de uso mais recente (como o azul da Prússia, a partir do século XVIII, e o branco de titânio, a partir do século XX). Outros pigmentos foram empregados durante períodos específicos, como o caso do azul egípcio que foi o primeiro pigmento sintético produzido pelo homem, por volta de 3000 a.C., e largamente utilizado durante a antiguidade até o século 7 d.C. (BARNETT *et al.*, 2006). Portanto, a partir da identificação dos pigmentos originais, e com base em sua cronologia de utilização, pode-se associar uma pintura (ou artefato) a um determinado período histórico e, ainda, descobrir possíveis falsificações (CALZA, 2007).

Em termos de restauro, a análise dos pigmentos utilizados em pinturas, esculturas e outros artefatos, permite diferenciar as regiões originais daquelas que apresentam sinais de retoques antigos ou modernos, identificando, ainda, os materiais utilizados em cada caso. Para fins de conservação, podem ser avaliadas as condições mais adequadas de armazenamento e exibição de obras de arte e artefatos policromados, tendo em vista a sensibilidade de determinados pigmentos às condições ambientais. Além disto, pode ser necessário identificar os pigmentos antes da aplicação de produtos químicos, no intuito de reverter ou estacionar processos de deterioração de pinturas (KLOCKENKÄMPER *et al.*, 2000).

Determinados pigmentos, como o azul ultramarino, por exemplo, podem ser encontrados em sua forma natural (obtido a partir do mineral *lapis lazuli*) ou artificial (sintetizado em laboratório), as quais diferem entre si apenas pelas impurezas presentes. Outros pigmentos podem apresentar-se sob diferentes formas cristalográficas, como no

caso do branco de titânio, que pode estar na forma de anatase ou rutilo (KLOCKENKÄMPER *et al.*, 2000).

Outro aspecto importante a ser considerado é que, nem sempre o emprego de uma única técnica analítica é suficiente para a identificação precisa de um pigmento. Um exemplo disto é o que ocorre com os pigmentos verdes viridian e óxido de cromo - ambos utilizados a partir da primeira metade do século XIX – que apresentam praticamente a mesma composição química, diferindo apenas pela presença de uma molécula de água. Neste caso, se for utilizada uma técnica de análise elementar, como a Fluorescência de Raios X, não será possível fazer a distinção entre os dois pigmentos, pois nos espectros de ambos serão visualizados apenas os picos relativos ao cromo (CALZA, 2007). Em situações deste tipo recomenda-se o emprego de uma técnica adicional de análise como a Espectroscopia Raman, por exemplo.

1.1.2. Análise de artefatos cerâmicos

Outro tipo de objeto de estudo com grande destaque na arqueometria são os artefatos cerâmicos, que usualmente constituem o tipo de objeto mais encontrado em escavações arqueológicas. Isto ocorre devido à facilidade de obtenção de matéria-prima e de modelagem da argila quando umedecida - que possibilita confeccionar objetos e utensílios em diversos formatos - bem como pela rigidez e grande resistência apresentadas pelo material após secagem e queima. O conhecimento da composição da argila utilizada para produção destes artefatos - obtido a partir de técnicas como XRF, PIXE, XRD, etc. - associado à estatística multivariada permite determinar sua procedência e avaliar técnicas de fabrico. Tendo em vista 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 - é possível, portanto, associá-los a grupos humanos distintos ou a determinadas localidades geográficas. Deste modo, estes dados podem auxiliar, por exemplo, no esclarecimento de intercâmbios culturais e comerciais entre sociedades antigas (HEIN *et al.*, 2004; CALZA *et al.*, 2007b, 2013; FREITAS *et al.*, 2010). A caracterização mineral da argila e dos aglutinantes utilizados também fornece informações valiosas a respeito dos processos de manufatura destes artefatos, como, por exemplo, a temperatura e a atmosfera de queima das amostras (SENDOVA *et al.*, 2005; KURAP *et al.*, 2010).

Nos últimos anos observou-se um aumento na quantidade de trabalhos em arqueometria, que analisaram pigmentos e artefatos cerâmicos por meio da aplicação de múltiplas técnicas de análise. Este tipo de abordagem está diretamente associado ao fato de que normalmente os dados fornecidos pelas técnicas de investigação molecular geram conclusões dúbias, que necessitam ser respaldadas pelos resultados fornecidos pelas técnicas de caracterização elementar ou por meio da comparação dos resultados obtidos por diferentes técnicas de caracterização molecular.

1.2. Fluorescência de Raios X em arqueometria

Uma das técnicas de análise mais empregadas atualmente na área de arqueometria é a Fluorescência de Raios X (XRF). Sua frequente utilização deve-se ao fato de ser uma técnica não destrutiva, que possibilita uma análise direta e rápida, sem a necessidade de retirada de amostras, mantendo o equipamento a poucos centímetros do objeto de estudo e podendo, ainda, ser aplicada a uma grande variedade de artefatos.

Os avanços tecnológicos que ocorreram na última década possibilitaram o desenvolvimento de equipamentos portáteis, de forma a realizar análises não destrutivas e *in situ* de obras de arte e artefatos arqueológicos. Atualmente os equipamentos portáteis de XRF possuem altos limites de detecção e facilidade de operação, fornecendo resultados qualitativos e quantitativos acerca da composição elementar com boa precisão e acurácia.

Esta técnica tem sido utilizada principalmente na identificação de pigmentos - em pinturas, esculturas, cerâmicas, manuscritos, mapas, selos, etc. - e na caracterização da composição elementar e procedência de artefatos cerâmicos; bem como na caracterização da liga metálica empregada em jóias e artefatos de ouro, prata e bronze. Entretanto, devido ao fato da 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 (CALZA, 2007).

O Laboratório de Instrumentação Nuclear (LIN), do Programa de Engenharia Nuclear da COPPE/UFRJ, obteve destaque, durante a última década, no emprego da técnica de XRF em arqueometria, tendo desenvolvido vários trabalhos que contribuíram para consolidar esta linha de pesquisa, os quais serão brevemente descritos mais adiante.

1.3. Microscopia Eletrônica de Varredura associada à Espectroscopia por Dispersão em Energia em arqueometria

A Microscopia Eletrônica de Varredura associada à Espectroscopia por Dispersão em Energia (SEM-EDS) tem sido comumente aplicada na arqueometria para caracterizar a distribuição dos pigmentos nas diversas camadas pictóricas em uma pintura ou escultura, identificando a composição elementar de cada camada; assim como para obter imagens ampliadas da superfície de pinturas, esculturas, artefatos cerâmicos, jóias, etc.

O microscópio eletrônico de varredura (SEM) fornece imagens ampliadas em alta resolução (até 30.000 vezes) e o seu acoplamento com um sistema de Espectroscopia por Dispersão em Energia (EDS), possibilita a realização de análises elementares das amostras. O sistema de EDS possui detectores sensíveis a fótons de baixa energia que, aliados a um ambiente de baixo vácuo, permitem a detecção de elementos com baixo número atômico com uma boa acurácia. Tendo em vista que tais elementos de baixo número atômico normalmente não são detectados pelos equipamentos de XRF, as análises por EDS podem, por conseguinte, ser utilizadas para complementar as investigações por XRF.

Um dos grandes atrativos desta técnica para a arqueometria advém do fato de que quantidades ínfimas de amostras podem ser utilizadas nas análises. Além disso, as inovações tecnológicas ocorridas durante a década de 1990 permitiram a criação de instrumentos que operam a baixo vácuo e, por isso, não necessitam que as amostras tenham um recobrimento de carbono ou metálico. Esse fato, aliado a equipamentos que possuem compartimentos de amostras maiores, permite que objetos de pequenas dimensões (como fragmentos cerâmicos, pequenas jóias, etc.) sejam analisados de forma não destrutiva (CREAGH, BRADLEY, 2000).

No caso de pinturas, devido à limitação das dimensões do porta-amostra, é necessária a retirada de fragmentos para análise. Estes fragmentos podem ser analisados diretamente ou encapsulados em resina, a fim de se obter uma melhor visualização das camadas pictóricas (estratigrafia da pintura) e identificar os pigmentos e materiais que as compõem (através de EDS). A grande ampliação da imagem da amostra, fornecida pelo microscópio, possibilita estudar a granulometria dos pigmentos, bem como sua degradação ou descoloração, em determinados casos. Entretanto, nem sempre é possível a extração de amostras de obras de arte, mesmo que em quantidades ínfimas. Além disso,

por questões de ética e para preservar a integridade das obras, as amostragens se reduzem a poucos pontos (muitas vezes a apenas um). Deve-se ter em mente que para casos onde apenas se deseja identificar os pigmentos utilizados na pintura e a distribuição destes nas camadas pictóricas é irrelevante para elucidar as questões propostas pela investigação, é recomendável a utilização da técnica de XRF (que possibilita a análise de diversos pontos e não necessita de retirada de amostras) em detrimento da SEM-EDS.

Nas análises de materiais cerâmicos, as imagens obtidas pelo microscópio são utilizadas para discorrer sobre as técnicas de manufatura (características microscópicas, granulometria, aditivos, fases minerais, etc.), enquanto os espectros de EDS fornecem a composição elementar da argila. Além disso, podem ser obtidos mapas mostrando a distribuição dos elementos químicos na superfície da amostra (ou em um ponto específico), sendo cada elemento diferenciado por uma cor distinta.

1.4. Difração de Raios X em arqueometria

A Difração de Raios X (XRD) é uma técnica utilizada em arqueometria para investigar a composição mineralógica de materiais, principalmente cerâmicas, mármore e rochas, em geral, podendo ser empregada também na caracterização de pigmentos inorgânicos de origem natural (obtidos a partir de minerais). Entretanto, devido ao fato de necessitar de um grande aparato experimental, sua aplicação é limitada a objetos de pequenas dimensões ou artefatos dos quais é possível retirar uma certa quantidade de amostra que será convertida em pó - o que faz com que a técnica seja considerada destrutiva (ROTONDO *et al.*, 2010). Apesar disso, uma vez retirados os fragmentos e transformados em pó, as amostras analisadas permanecem intactas ao final da análise e podem ser guardadas para análises futuras com a mesma técnica ou com técnicas complementares.

A técnica baseia-se no fato de que os fótons de raios X sofrem difração ao passarem pela rede cristalina dos materiais, sendo o perfil de interferência desses fótons difratados característico do material analisando. Esse efeito é observado em materiais que possuem algum grau de cristalinidade e por isso não permite que a técnica seja empregada para analisar materiais amorfos (CREAGH, BRADLEY, 2000).

Apesar do perfil de difração ser característico da rede cristalina analisada, diferentes redes podem apresentar posições de interferência próximas umas das outras, o

que dificulta a análise dos espectros de XRD. Outra dificuldade encontrada reside na análise de misturas, nesse caso, alguns picos de interferência de diferentes redes cristalinas podem coincidir. Esses dois problemas podem ser contornados com a utilização de outras técnicas de análise, que possam corroborar as conclusões, ou utilizando-se *softwares* específicos para analisar espectros de XRD. Apesar desses problemas, a técnica é bem estabelecida, particularmente para análise de artefatos cerâmicos, em que é possível extrair a certa quantidade de amostras.

Nos últimos anos, muitos esforços têm sido dedicados ao desenvolvimento de sistemas portáteis de XRD que permitam analisar inclusive pigmentos de uma obra de arte, porém, as limitações na resolução dos espectros obtidos e nas medidas do deslocamento angular são problemas frequentemente encontrados, que não permitem obter perfis de difração com alta qualidade (UDA *et al.*, 2002; ROTONDO *et al.*, 2010).

1.5. Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) em arqueometria

A Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) possui uma longa história na arqueometria, pois vem sendo aplicada desde da década de 1950. Um dos trabalhos pioneiros de aplicação da técnica é o de Olin (1966), que mostra a utilidade da espectroscopia no infravermelho na análise de pigmentos, aglutinantes, vernizes e corantes em obras de arte (FLIEDER, 1968; VAN'T HUL-EHRNREICH, 1970). Na literatura, podem ser encontrados diversos trabalhos, utilizando a técnica tanto na investigação de pigmentos, quanto de artefatos cerâmicos (KURAP *et al.*, 2010; VELRAJ *et al.*, 2012).

No estudo de pinturas, esta técnica pode ser de grande utilidade na complementação das análises, tendo em vista que materiais característicos das obras que não podem ser identificados por XRF, devido à presença de elementos de baixo número atômico em sua composição (como azul ultramarino, pigmentos orgânicos, corantes, vernizes, ceras, colas de origem animal, etc.) podem ser facilmente identificados por FTIR. Outra aplicação importante é na análise de tecidos, nos quais normalmente são empregados corantes como índigo, alizarina, púrpura tíria, malva, etc.

Um ponto que favorece o emprego desta técnica em arqueometria advém da amostragem característica para realizar as análises, que necessita de aproximadamente 2

mg de amostra para a obtenção de espectros de FTIR com altas intensidades, o que a torna pouco invasiva em relação à outras técnicas (BARILARO *et al.*, 2008). Além disso, as inovações tecnológicas ocorridas nas duas últimas décadas possibilitaram o surgimento de acessórios, como o de reflectância total atenuada (ATR), que permite a realização de análises sem a necessidade de preparação das amostras.

Como a técnica é baseada na caracterização dos grupos funcionais presentes nas amostras, suas conclusões normalmente são respaldadas pela aplicação de técnicas complementares, como as de caracterização elementar (XRF, por exemplo). Isto se deve ao fato de diferentes grupos funcionais apresentarem bandas de infravermelho em regiões próximas umas das outras, o que gera um leque, muitas vezes amplo, de possibilidades para a identificação da correspondência de cada banda mostrada no espectro de FTIR. Por este motivo, é fundamental realizar, previamente, com auxílio da XRF, uma triagem dos possíveis compostos, que poderão ser encontrados na análise.

1.6. Espectroscopia Raman em arqueometria

A espectroscopia Raman é uma técnica de investigação molecular e da estrutura cristalina, sendo por isso sensível às ligações dos compostos químicos e à fase cristalina em que o material se encontra. Essas características fazem com que a técnica seja um método excepcionalmente inequívoco na identificação de materiais em qualquer estado físico: gases, líquidos, sólidos cristalinos ou amorfos (SMITH, CLARK, 2003). Na arqueometria, esta técnica é muito utilizada na análise de pigmentos, corantes, vernizes, colas, ceras, etc.

Embora o papel da técnica possua grandes semelhanças com o da espectroscopia no infravermelho, os fenômenos das técnicas Raman e de infravermelho são muito diferentes uns dos outros e a instrumentação também é distinta (SMITH, CLARK, 2003). Uma das principais diferenças entre as técnicas consiste no fato de a espectroscopia Raman possuir uma alta resolução espacial, o que permite analisar pequenas regiões sem que seja necessária a preparação das amostras. Essas propriedades fazem com que a técnica seja extremamente vantajosa na arqueometria para analisar pigmentos que compõem uma pintura. Além disso, as inovações tecnológicas ocorridas na última década permitiram a construção de equipamentos de espectroscopia Raman portáteis, permitindo análises *in situ*.

Entretanto, as aplicações da espectroscopia Raman na arqueometria são severamente restringidas pela fluorescência induzida pela fonte de laser. Em casos extremos desse fenômeno, as bandas Raman podem ser completamente mascaradas. Esses casos são mais comuns quando são utilizadas fontes laser na região do visível (400-700 nm) para excitar amostras de pigmentos orgânicos, aglutinantes e vernizes. Esse fenômeno pode surgir a partir da matriz em que o pigmento é incorporado ou, às vezes, o próprio pigmento apresenta fluorescência (CREAGH, BRADLEY, 2000).

Em artefatos cerâmicos as aplicações Raman também são muito restritas pelo fato dessas amostras possuírem uma matriz opaca e, portanto, absorverem a energia da fonte de laser transformando-a em calor, o que também mascara o sinal Raman das amostras. Essas restrições podem ser minimizadas pela utilização de fontes de laser na região do ultravioleta ou infravermelho e pela escolha de regiões da amostra que apresentem menor fluorescência.

1.7. Trabalhos na área de arqueometria desenvolvidos no Laboratório de Instrumentação Nuclear do PEN/COPPE/UFRJ

O primeiro trabalho nesta área desenvolvido por pesquisadores do LIN envolveu o estudo de uma calota craniana fossilizada, pertencente ao acervo do Museu Nacional/UFRJ, em relação à qual havia a suspeita de se tratar de uma falsificação. As análises por XRF, associadas a testes estatísticos confirmaram a hipótese, provando que a calota havia sido montada com fragmentos de fósseis colados (provavelmente ossos de animais), mascarados por uma massa, simulando grãos de areia cimentados por sais de cálcio (ANJOS *et al.*, 2005).

A análise de pinturas do acervo do Museu Nacional Nacional de Belas Artes vem sendo desenvolvida há alguns anos, tendo principiado com o quadro "Primeira Missa no Brasil" de Victor Meireles (CALZA, 2007, 2008). Desde então, foram analisadas mais de quarenta pinturas, em sua maioria de renomados artistas brasileiros do século XIX (como Pedro Américo, Henrique Bernardelli, Almeida Júnior, Eliseu Visconti, Rodolfo Amoedo, etc.), tendo sido examinadas, ainda, recentemente, obras de Cândido Portinari, Alberto Guignard e Rodolfo Chambelland. Para a realização das análises foi empregado um sistema portátil de XRF para a identificação dos pigmentos originais empregados nas pinturas, caracterizando, por conseguinte, a paleta de cada artista (CALZA *et al.*, 2009,

2010a, 2010b). Além disto, foram realizadas radiografias computadorizadas em alguns quadros, como "Primeira Missa no Brasil" e "Gioventù" (Eliseu Visconti). Neste último, a análise radiográfica revelou a presença de uma pintura escondida sob a pintura original - um estudo preparatório completo para a obra "Recompensa de São Sebastião", do mesmo artista (CALZA *et al.*, 2010a).

Nas análises realizadas em peças da Coleção Egípcia do Museu Nacional/UFRJ destacam-se: a análise - empregando XRF e estatística multivariada - dos pigmentos originais utilizados em pinturas decorativas na cartonagem do esquife de uma múmia egípcia do Período Romano (CALZA *et al.*, 2007a, 2008), além de outros artefatos, tais como: *ushabtis* e estatuetas diversas confeccionadas em materiais distintos, além de uma máscara funerária (CALZA *et al.*, 2011a). Recentemente, foi desenvolvida uma dissertação de mestrado cujo tema foi a caracterização dos pigmentos utilizados em quatro esquifes - de Sha-Amun-em-su (750 a.C.), Hori (1070-767 a.C.), Harsiese (650-600 a.C.) e Pestjef(1070-767 a.C.) - um fragmento de esquife (1100-1050 a.C.) e uma máscara funerária dourada (250 a.C.) utilizando um sistema portátil de XRF (CASTRO, 2014).

No caso de artefatos cerâmicos do acervo do Museu Nacional/UFRJ, foram analisados: fragmentos e tangas de cerâmica Marajoara, cachimbos e peroleiras. As tangas de cerâmica Marajoara tiveram sua composição elementar identificada por XRF e foram avaliadas, ainda, através de PCA (Principal Component Analysis), revelando a separação das amostras em grupos distintos, possivelmente devido a diferenças na "receita" de preparo da pasta cerâmica ou com relação ao local de produção (CALZA *et al.*, 2007b; FREITAS, 2009; FREITAS *et al.*, 2010). Os fragmentos de cachimbos cerâmicos e bordas de peroleiras analisados são oriundos de escavações em sítios arqueológicos na região de Itaboraí, RJ. A mesma metodologia adotada para o caso anterior foi empregada aqui, auxiliando no esclarecimento de algumas questões propostas pelos arqueólogos com relação à procedência estes artefatos (CALZA *et al.*, 2013). Além disto, outras técnicas de análise - como SEM-EDS, XRD, FTIR e espectroscopia Raman - foram utilizadas de modo a complementar sua caracterização.

Um exemplo da análise de objetos metálicos foi o trabalho que envolveu a análise de artefatos de ouro pré-colombiano da cultura moche no Peru, em parceria com o Prof. Roberto Cesareo. As peças analisadas compreendem adereços como: brincos, colares, narigueiras, protetores de coxa, chocalhos, adornos para cabeça, etc. A partir das análises por XRF foram identificadas as composições elementares das ligas metálicas que

constituem as peças, outros materiais utilizados em sua confecção, além de ter sido estabelecida uma metodologia para cálculo da espessura da camada de ouro (CESAREO *et al.*, 2010a, 2010b, 2011).

Outro trabalho importante envolveu a análise da talha dourada dos altares; a policromia, douramento e composição da terracota de imagens sacras; além das pinturas nas paredes laterais e no teto da capela-mor do Convento de Santo Antônio (RJ). Neste caso, utilizou-se XRF para identificação dos pigmentos originais e materiais empregados em retoques antigos e modernos (CALZA *et al.*, 2011b).

Finalmente, merece ser igualmente citada a análise das pinturas realizadas por Henrique Bernardelli nas rotundas do Teatro Municipal (RJ), bem como dos painéis de Eliseu Visconti para o teto do *foyer*. Em ambos os casos, os pigmentos originais e a camada de preparação das pinturas foram identificados com auxílio da técnica de XRF (MOTTA Jr. *et al.*, 2011).

1.8. Objetivos

Apesar do crescimento de trabalhos que têm aplicado as técnicas citadas acima, poucos descrevem detalhadamente a parte experimental, como, por exemplo: a quantidade de material utilizado nas análises, os parâmetros experimentais empregados e a metodologia utilizada para a interpretação dos resultados. Outro ponto que não é discutido nesses trabalhos é a real necessidade da aplicação de múltiplas técnicas para analisar pigmentos e artefatos cerâmicos.

Por este motivo, este trabalho tem como principais objetivos desenvolver protocolos que descrevam uma metodologia de utilização das técnicas de XRF, SEM-EDS, XRD, FTIR e Raman para analisar pigmentos e artefatos cerâmicos. Além disso, será discutida a contribuição de cada técnica na caracterização de cada tipo de amostra, a necessidade de serem aplicadas múltiplas técnicas na investigação dessas amostras e como essas técnicas se complementam nos estudos.

Para atingir esses objetivos foram analisados, por meio das cinco técnicas, 42 pigmentos puros comerciais, quatro amostras de pigmentos obtidos a partir de misturas e cinco fragmentos de cachimbos cerâmicos. Os resultados dessas análises, além de permitirem a verificação dos objetivos principais, possibilitaram a construção de uma biblioteca com os espectros de XRF, EDS, XRD, FTIR e Raman dos pigmentos

analisados e uma melhor compreensão do processo de manufatura utilizado na fabricação de cachimbos cerâmicos.

CAPÍTULO II

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo são apresentadas algumas publicações, que relatam aplicações da Fluorescência de Raios X (XRF), Microscopia Eletrônica de Varredura associada à Espectroscopia por Dispersão em Energia (SEM-EDS), Difração de Raios X (XRD), Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) e Espectroscopia Raman na análise de pigmentos e artefatos cerâmicos.

2.1. Análise de pigmentos

ALONSO, CASTRO e MADARIAGA (2006), analisaram uma pintura mural do século XVI do templo gótico localizado em Santa María de Lemoniz (Biscaia, País Basco da Espanha), utilizando um sistema portátil de espectroscopia Raman da Renishaw. Os resultados indicaram, que apesar das restaurações recentes a pintura ainda possui pigmentos originais como: vermilion e branco de chumbo. As medidas foram realizadas utilizando o sistema com uma fonte de excitação de 785 nm e filtros de intensidade acoplados a saída do feixe que reduzem a potência do laser evitando a decomposição térmica das áreas analisadas.

APPOLONI *et al.*, (2007), desenvolveram um sistema portátil de XRF, que utiliza um tubo de raios X com anodo de prata e um detector de Si-PIN XR-100CR da Amptek. O sistema foi utilizado nas análises dos pigmentos de um pintura atribuída a Gainsborough.

BURGIO e CLARK (2001), analisaram por FT-Raman, 60 pigmentos minerais e sintéticos, com objetivo de montar um banco de dados, para auxiliar trabalhos que utilizam a espectroscopia Raman, na análise de pigmentos. O equipamento usado foi um FT-Raman da Bruker, com potência variando de 0,01 mW a 35 mW. O trabalho demonstra as vantagens de analisar pigmentos orgânicos por FT-Raman, pois é muito difícil adquirir espectros Raman de tais pigmentos a partir do sistema Raman convencional, devido à fluorescência induzida.

BARALDI *et al.*, (2007), utilizaram espectroscopia infravermelho e Raman para analisar pigmentos de rebocos do império Romano encontrados na província Regium

Lepidi (nos dias atuais, Reggio Emilia, norte da Itália). As análises Raman foram realizadas utilizando um sistema modelo LabRam da Jobin Yvon, utilizando o comprimento de onda do laser 632,8 nm com potência de 1 mW. Já as análises por infravermelho foram realizadas na região do médio, utilizando um espectrômetro de FTIR da Perkin-Elmer. Os resultados obtidos pelas técnicas revelaram a presença dos seguintes pigmentos nos fragmentos: azul egípcio, vermilion, amarelo ocre, vermelho ocre e terra verde.

CALZA *et al.* (2007a, 2008), analisaram fragmentos de cartonagem do sarcófago de uma múmia egípcia do Período Romano, através de μ XRF com Radiação Síncrotron, identificando os pigmentos utilizados e comparando-os, por meio de estatística multivariada, com um fragmento de linho do peitoral da múmia. Concluindo que os pigmentos utilizados estavam de acordo com aqueles utilizados durante o período em questão e que todos os fragmentos analisados apresentavam grande similaridade entre si e com o fragmento de linho.

CALZA *et al.* (2009), utilizaram um sistema portátil de EDXRF para analisar os pigmentos utilizados em quatro obras do pintor Rodolfo Amoedo, pertencentes ao acervo do Museu Nacional de Belas Artes (Rio de Janeiro, Brasil). O sistema portátil, desenvolvido no Laboratório de Instrumentação Nuclear, consiste em um tubo de raios X Oxford TF3005 com anodo de W, operando a 25 kV e 100 μ A, e um detector Si-PIN XR-100CR da Amptek. Alguns dos pigmentos identificados foram: branco de zinco, branco de chumbo, ocre, umbra, vermilion, azul da Prússia, azul de cobalto, amarelo de cádmio, etc. Foram identificadas áreas de retoques modernos a partir da presença de Ti, relacionado com o pigmento branco de titânio.

CALZA *et al.*, (2010a), analisaram a pintura *Gioventù* (Eliseu Visconti, 1898), pertencente ao acervo do Museu de Belas Artes (Rio de Janeiro, Brasil), esta obra foi analisada por XRF e radiografia computadorizada. As análises por XRF foram realizadas com um sistema portátil desenvolvido no LIN, constituído por um tubo de raios X Oxford TF3005 com anodo de W, operando a 25 kV e 100 μ A, e um detector Si-PIN XR-100CR da Amptek. Os resultados revelaram que os pigmentos utilizados pelo artista foram: amarelo ocre, umbra, vermilion, azul cobalto, branco de chumbo e viridian (ou óxido de cromo).

CALZA *et al.*, (2010b), caracterizaram por XRF, a paleta característica de alguns dos pintores mais representativos do Brasil no século XIX: Eliseu Visconti, Almeida Júnior, Rodolfo Amoedo, Henrique Bernardelli, Rafael Frederico, Modesto Brocos,

Augusto Rodrigues Duarte e Pedro Peres. Todas as obras analisadas pertencem ao acervo do Museu Nacional de Belas Artes (Rio de Janeiro, Brasil). As análises foram realizadas com um sistema portátil de EDXRF composto por um tubo de raios X Oxford TF3005 com anodo tungstênio e um detector de Si-PIN XR-100 CR da Amptek. Entre os pigmentos identificados, destacam-se: branco de chumbo, branco de zinco, vermelho ocre, umbra, vermilion, azul da Prússia, azul de cobalto, amarelo de cádmio, viridian, etc.

CASTRO *et al.*, (2007), analisaram através de micro-XRF e espectroscopia Raman, pigmentos de papéis de parede produzidos no início do século XIX pela empresa Jacquemart de Paris. As análises revelaram a presença do pigmento amarelo de chumbo e estanho tipo II, sendo este utilizado somente até meados do século XVIII. Devido ao fato desse papel ter sido produzido por uma empresa que seguia padrões rígidos em seus trabalhos, acredita-se, que a presença de tal pigmento ocorreu de forma acidental. Também foram identificados os pigmentos vermelho de chumbo, azul da Prússia, marrom ocre, branco de chumbo, negro de osso e verde esmeralda. As análises por Raman foram realizadas com um sistema portátil da Renishaw utilizando laser com 785 nm de comprimento de onda e potência de 5 mW, enquanto a micro-XRF foi realizada com um sistema portátil ArtTax da Bruker.

CATALANO *et al.*, (2007), aplicaram a espectroscopia Raman e a Microscopia Eletrônica de Varredura associada à Espectroscopia por Dispersão em Energia (SEM-EDS), para analisar os pigmentos de sete fragmentos de cerâmica vitrificados, escavadas em um sítio arqueológico de Siponto (Manfredonia, Foggia, Itália). Os resultados revelaram que o pigmento de coloração azul nas decorações é *lapis-lazuli* e que a camada de preparação é um composto rico em cálcio e fósforo. As análises foram realizadas com um sistema Raman modelo T64000 da Horiba e um SEM-EDS da Cambridge Instruments modelo S360.

CESAREO *et al.*, (2005), utilizaram um sistema portátil de EDXRF para analisar a presença do enxofre no afresco de Giotto pintando na capela Arena (Pádua, Itália). Os resultados auxiliaram os restauradores na remoção desse elemento, responsável pela degradação de alguns pigmentos. As análises foram realizadas utilizando um sistema composto por um tubo de raios X com anodo de cálcio da Hamamatsu e um detector Si-PIN da Amptek.

COMELLI *et al.*, (2011), aplicaram espectroscopia Raman, Microscopia Eletrônica de Varredura associada à Espectroscopia por Dispersão em Energia (SEM-EDS) e microscopia óptica, para analisar fragmentos de uma pintura mural de Masolino

da Panicale de uma capela de Castiglione Olona (Itália). Os resultados revelaram que os pigmentos vermelhos são corantes provenientes dos ácidos carmínico e quermésico. Esses corantes foram utilizados durante o período de manufatura da obra (séc. XV), o que comprova a autenticidade da mesma. Os equipamentos utilizados pertencem ao MOLAB, sendo o espectrômetro Raman do modelo Renishaw 2000, com comprimento de onda do laser de 785 nm e potência de 3 mW.

CREAGH *et al.*, (2009), analisaram através de espectroscopia Raman os pigmentos de pergaminhos britânicos dos séculos XVIII, XIX e início do XX, pertencentes à Biblioteca Bodleian da universidade de Oxford (Inglaterra). Os textos dos documentos apresentaram tintas de cor marrom e preta de diferentes tonalidades. Os resultados revelaram que os pigmentos utilizados em todos os pergaminhos eram constituídos de sulfato de ferro (II) e ácido galotênico. As medidas foram realizadas com um sistema Raman da Renishaw, utilizando fontes de laser de 785 e 830 nm com potência de 1mW.

DENECKERE *et al.*, (2010), utilizaram a Fluorescência de Raios X e a espectroscopia Raman para analisar pinturas na abóbada da Catedral de Nossa Senhora (Antuérpia, Bélgica). As pinturas estudadas pertencem ao século XV (período medieval) e século XVI (período renascentista). A espectroscopia Raman identificou os seguintes pigmentos nas pinturas do século XV: amarelo de chumbo e estanho, branco de chumbo e vermilion. Enquanto nas pinturas do século XVI foram detectados: vermelho de chumbo, vermelho ocre e branco de chumbo. As análises por Raman também revelaram que a camada de preparação para ambas as pinturas era constituída por calcita. Já as medidas de XRF permitiram inferir a presença de azurita em ambas as pinturas. As análises foram realizadas utilizando o sistema portátil Raman MAR-TA, da Princeton Instruments, que possui uma fonte de excitação de 785 nm, enquanto as análises por XRF utilizaram o sistema ArtTAX da Bruker.

DURAN *et al.*, (2010), utilizaram SEM-EDS, micro-XRD, FTIR e espectroscopia Raman, para analisar fragmentos de seis pinturas do século XVII do pintor espanhol Bartolomeu Esteban Murillo. O emprego de múltiplas técnicas possibilitou a realização de um inventário completo dos matáveis contidos em cada fragmento, sendo os pigmentos identificados: branco de chumbo, vermilion, vermelho ocre, laca vermelha, *lapis-lazuli*, esmalte, amarelo de chumbo tipo I, massicote, negro de osso, negro de fumo e malaquita. A espectroscopia no infravermelho foi fundamental para confirmar a presença da laca vermelha e de malaquita.

DURAN *et al.*, (2011), analisaram pigmentos em fragmentos de pinturas romanas datadas do século I a.C, escavadas em um dos pátios do palácio Alcazar Real (Sevilha, Espanha). Nestas análises foram empregadas as técnicas de XRF, SEM-EDS, XRD e espectroscopia Raman. Foram identificados os seguintes pigmentos: vermelho e amarelo ocre, terra verde, azul egípcio, negro de osso e negro de fumo. As análises de difração foram realizadas aplicando o método dos anéis Debye-Scherrer, tendo sido as amostras irradiadas com uma feixe de cobre com tensão de 40 kV e corrente de 700 μ A e as imagens dos anéis registradas por um *image plate*.

EDWARDS, MIDDLETON e HARGREAVES (2009), analisaram por espectroscopia Raman, pigmentos de fragmentos de pinturas murais do século I, encontrados nas cidades de Colchester e Lincoln (Inglaterra). Os resultados revelaram que os fragmentos de Colchester continham pigmentos raros como: um violeta inorgânico produzido dos resíduos da hematita até então relatado somente em algumas pinturas romanas e lápis-lazúli. Os fragmentos de Lincoln apresentaram pigmentos clássicos relatados na literatura como: vermelho ocre, amarelo ocre, terra verde e negro de fumo. O equipamento utilizado nessas análises foi um FT-Raman da Bruker.

FRANQUELO *et al.*, (2012), analisaram por XRF, SEM-EDS, XRD, FTIR e espectroscopia Raman, amostras extraídas de uma escultura policromada de Nossa Senhora de Sant'Ana datada entre os séculos XIII e XIV. As análises permitiram realizar um inventário completo dos pigmentos da policromia, que incluem: vermilion, vermelho de chumbo, laca vermelha, negro osso, branco de chumbo, branco de bário, branco de zinco, branco de titânio e litopone. A lista inclui pigmentos modernos devido a intervenções, que a obra sofreu ao longo dos anos. As medidas foram realizadas utilizando um sistema portátil de XRF composto por um tubo de raios X com anodo de cobre e um detector derivado de silício, um sistema de SEM-EDS da Jeol modelo JSM 5400, um sistema Raman da Horiba modelo LabRam HR800 e um espectrômetro de FTIR da Nicolet modelo 510.

GATTO ROTONDO *et al.*, (2010), caracterizaram por meio de um sistema portátil de XRD construído pelo Laboratório de Análises não Destrutivas (LANDIS), Catânia (Itália), vários pigmentos. O sistema foi capaz até mesmo de detectar os planos de difração da goetita e hematita encontrados nos pigmentos amarelo e vermelho ocre respectivamente. O sistema utilizado é composto por um tubo de raios X com anodo de ferro da German IFG Company acoplado a um policapilar e um detector Si-PIN da Amptek.

MANSO *et al.*, (2010), analisaram por XRF, XRD e FTIR lápis de cor do início do século XX utilizados em pinturas japonesas. As análises permitiram identificar os materiais utilizados na manufatura dos lápis, que foram: branco de zinco, branco de titânio, amarelo ocre, amarelo e vermelho cromo, vermilion, alizarina, índigo, azul da Prússia e ultramarino sintético. As análises por FTIR também permitiram identificar que a goma arábica foi utilizada como ligante. As medidas foram realizadas utilizando um espectrômetro de EDXRF da Philips modelo P1140, um difratômetro da Bruker modelo D5000 e um espectrômetro de FTIR da Perkin Elmer modelo Paragon 1000.

MUGNAINIA *et al.*, (2006), analisaram por meio da XRD, SEM-EDS e espectroscopia Raman, uma pintura mural do século XIII, que se encontra no subsolo da Catedral de Siena (Itália). A espectroscopia Raman foi aplicada para algumas amostras na qual se tinha interesse em obter detalhes mais específicos. Um dos resultados comprovados pelas medidas Raman, foi a presença do pigmento azul-esverdeado, cuja composição é a crisocola e do pigmento amarelo de cromo. Os resultados da XRD e da SEM-EDS permitiram inferir a presença do pigmento azurita na amostra. As medidas foram realizadas utilizando um sistema Raman da Renishaw modelo RM 2000, um difratômetro da Philips modelo X'Pert PRO e um SEM-EDS da Philips modelo XL20.

NEVIN *et al.*, (2007), analisaram por espectroscopia no infravermelho e Raman, pigmentos de amostras extraídas de uma pintura mural datada do século XVI da igreja de Agios Sozomenos em Gálata (ilha de Chipre). Os resultados mostraram que os pigmentos em degradação continham oxalato de cobre hidratado também conhecido como moolooíta, sendo esse composto responsável pelo esverdeamento dos pigmentos. O oxalato de cálcio outro composto, que causa degradação dos pigmentos foi identificado nas regiões esbranquiçada. As medidas foram realizadas em um espectrômetro de FTIR da Bio-Rad modelo FTS-6000 e um sistema Raman da Renishaw modelo RM2000.

ROPRET, CENTENO e BUKOVEC (2008), utilizaram espectroscopia Raman, para caracterizar pigmentos orgânicos sintéticos, utilizados em pinturas modernas e contemporâneas. Os espectros Raman dos 21 pigmentos analisados servem como uma biblioteca, para auxiliar futuros trabalhos que aplicam a técnica para analisar pinturas modernas. O instrumento utilizado foi um espectrômetro Raman da Renishaw com fonte de excitação 785 nm e potência na ordem de 10 mW.

SAWCZAK *et al.*, (2009), utilizaram XRF e espectroscopia Raman para estudar uma pintura mural datada do século XV da câmara municipal de Christopher Little (Polônia). As análises por XRF detectaram nos pigmentos verdes e vermelhos os

elementos Cu e Pb respectivamente. A espectroscopia Raman revelou que tais pigmentos são, malaquita e vermelho de chumbo, as medidas Raman também permitiram caracterizar o pigmento negro de fumo na obra. As análises foram realizadas utilizando um sistema portátil de XRF composto por um tubo de raios X com anodo de zircônio da Ital Structures e um detector derivado de silício da Ketek. As medidas Raman foram realizadas em amostras extraídas da pintura utilizando um sistema da Renishaw com fonte de excitação 785 nm.

VAHUR, TEEARU e LEITO (2010), caracterizam 40 pigmentos inorgânico pela espectroscopia no infravermelho na região do distante. Os espectros obtidos no trabalho servem como referência para trabalhos futuros, que aplicarem a técnica para analisar pigmentos. As medidas foram realizadas utilizando o método da reflectância total atenuada (ATR) na região entre 550 a 230 cm^{-1} , utilizando um espectrômetro de FTIR da Nicolet modelo 6700.

VANDENABEELE *et al.*, (2009), utilizaram XRF, espectroscopias Raman e infravermelho, para analisar pinturas da tumba de Menna superintendente das propriedades do rei Amon (18^a Dinastia). Os resultados da XRF e da espectroscopia Raman revelaram que o pigmento vermelho é composto por hematita e a camada de preparação das pinturas era feita de calcita. Já a espectroscopia no infravermelho permitiu caracterizar o gypsum na camada de preparação. As análises foram realizadas utilizando um sistema portátil de XRF composto por um tubo de raios X com anodo de ródio e um detector derivado de silício ambos da Moxtek, um sistema portátil Raman MAR-TA da Princeton Instruments e um espectrômetro portátil de infravermelho da StellarNet.

ZENG *et al.*, (2010), utilizaram SEM-EDS, FTIR e espectroscopia Raman para analisar fragmentos de pinturas murais de Kaiping Diaolou (China) datadas do início do século XX. O trabalho resultou em uma vasta quantidade de informações sobre as amostras, desde os pigmentos utilizados até os ligantes orgânicos utilizados, no reboco. As análises por espectroscopia Raman e SEM-EDS revelaram a presença dos seguintes pigmentos: amarelo ocre, lazurite e óxido de cromo. Enquanto as análises por FTIR permitiram identificar a cola animal e gema de ovo, que foram utilizados como ligantes. As medidas foram realizadas em um espectrômetro de FTIR da Bruker modelo Vertex 70, um sistema Raman da Horiba modelo LabRam HR 800 e um SEM-EDS da FEI.

2.2. Análise de cerâmicas

AKYUZ *et al.*, (2008), utilizaram EDXRF, XRD, FTIR e espectroscopia Raman para caracterizar fragmento de materiais cerâmicos escavados na antiga cidade de Ainos (Enez, Turquia). A partir da segunda derivada aplicada nos espectros de FTIR foi possível obter um inventário completo dos minerais presentes nas amostras. Os minerais presentes nas amostras permitiram estabelecer, que as amostras foram queimadas a uma temperatura em torno de 800°C. As demais técnicas foram aplicadas para confirmar os resultados de FTIR.

APPOLONI *et al.* (2004), estudaram um conjunto de fragmentos de cerâmica manufaturados pelos índios brasileiros da Tradição Tupi-Guarani utilizando EDXRF. O principal objetivo foi caracterizar a cerâmica e os pigmentos contidos na decoração de sua superfície, a fim de obter informações sobre a composição química dos pigmentos. O sistema utilizado foi um detector de Si(Li) com janela de Be e um tubo de raios X com anodo de molibdênio, operando a 15 kV e 40 mA e fontes de ²³⁸Pu, ⁵⁵Fe e ¹⁰⁹Cd. Os elementos identificados nas amostras foram: Al, Si, K, Ca, Ti, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Sr, Y, Zr, As e Se.

CALZA *et al.* (2007b) analisaram por EDXRF, a composição elementar de alguns fragmentos e tangas de cerâmica Marajoara, pertencentes ao acervo do Museu Nacional da UFRJ (Rio de Janeiro Brasil). O sistema utilizado neste trabalho consistia em um detector semicondutor de Si(Li) da ORTEC, com resolução de 180 eV, e um tubo de raios X com anodo de Mo, operando em 35 kV e 600 µA. Os elementos identificados foram: K, Ca, Ti, Mn, Fe, Cu, Zn, Ga, Rb, Sr, Y, Zr e Pb. A análise por Componentes Principais (PCA) foi utilizada para avaliar a relação existente entre as amostras.

CALZA *et al.* (2013) analisaram fragmentos de cachimbos cerâmicos e bordas de peroleiras oriundos de escavações em sítios arqueológicos na região de Itaboraí (RJ), pertencentes ao acervo do Museu Nacional/UFRJ. A mesma metodologia adotada para o caso anterior foi empregada neste trabalho - utilizando um sistema portátil de EDXRF e análise por Componentes Principais (PCA) - auxiliando no esclarecimento de algumas questões propostas pelos arqueólogos com relação à procedência estes artefatos e na caracterização da composição da argila empregada na produção dos mesmos. O sistema portátil consistia num tubo de raios X Mini-X da Amptek, com anodo de tungstênio, operando a 30 kV e 40 µA, e um detector 123-SDD da Amptek. Além disto, outras

técnicas de análise - como SEM-EDS, XRD, FTIR e espectroscopia Raman - foram utilizadas de modo a complementar sua caracterização.

CENTENO *et al.*, (2012), utilizaram XRF, XRD, FTIR e espectroscopia Raman para caracterizar decorações de cor preta, vermelha e branca em fragmentos cerâmicos escavados no noroeste da Argentina. As análises permitiram identificar jacobita, hematita e silicatos amorfos como matérias-primas das decorações preta, vermelha e branca, respectivamente. As análises foram realizadas utilizando um sistema de XRF ArTax da Bruker, um difratômetro da Rigaku, um espectrômetro Raman da Renishaw e um espectrômetro de FTIR da Bruker.

CIVICI (2007) analisou através de EDXRF, a composição elementar de objetos cerâmicos do século III encontrados em Seferan (Albânia). O sistema utilizado consistia em um detector da CANBERRA de Si(Li) com resolução de 160 eV e um tubo de raios X, com anodo de Mo, operando a 35 kV e 20 mA. Os elementos encontrados foram: K, Ca, Ti, Fe, Cr, Mn, Ni, Cu, Zn, Ga, As, Rb, Sr, Y, Zr e Pb. Os resultados obtidos levaram à conclusão de que os objetos foram manufaturados a partir de argilas locais.

DE BENEDETTO *et al.*, (2002), analisaram 75 fragmentos cerâmicos escavados na região da Canosa (Puglia, Itália). O objetivo do trabalho foi demonstrar a eficiência da técnica de FTIR na análise de materiais cerâmicos. A XRD foi aplicada como técnica complementar para confirmar as conclusões da espectroscopia por infravermelho. As medidas foram realizadas utilizando um espectrômetro de FTIR da BIORAD modelo FTS6000.

FELICISSIMO *et al.*, (2010), aplicaram microscopia eletrônica de varredura (SEM) para estudar a tecnologia de fabricação de cerâmicas indígenas do período pré-colonial (séc. XVI), encontradas na fronteira oeste do Pantanal, Mato-Grosso do Sul (Brasil). A partir das imagens, foi possível verificar a porosidade e a morfologia das cerâmicas, revelando assim a tecnologia de produção das peças. As imagens obtidas também revelaram a presença de ossos queimados e moluscos como aditivos na composição da pasta cerâmica.

FREITAS *et al.*, (2010), analisaram 102 fragmentos de cerâmicas marajoaras do acervo do Museu Nacional/UFRJ, utilizando EDXRF e análise por Componentes Principais (PCA), com objetivo de identificar possíveis grupos de amostras que apresentassem similaridades. O equipamento de EDXRF, utilizado nesse trabalho foi um sistema portátil com tubo de raios X TF3005 da Oxford, com anodo de W, operando a 25 kV e 100 μ A, e um detector Si-PIN XR-100 CR da Amptek. A aplicação de estatística

multivariada (PCA) aos resultados obtidos por XRF revelou a separação das amostras em dois grupos distintos.

ISSI (2012), analisou fragmentos de cerâmicas do período helenístico escavados na Turquia. As técnicas empregadas foram a difração de raios X (XRD) e a microscopia eletrônica de varredura associada à espectroscopia por dispersão em energia (SEM-EDS). Os resultados revelaram a presença dos seguintes minerais: quartzo, calcita, plagioclásio, hematita, piroxênios, kermanita e leucita. A identificação dessas fases possibilitou concluir que as amostras foram manufaturadas em uma temperatura de queima em torno de 1200°C. Foi utilizado um sistema SEM-EDS da Oxford Instruments e um difratômetro da Rigaku modelo 2200.

KELLOWAY *et al.*, (2010), utilizaram um sistema portátil e um sistema de bancada de espectroscopia Raman para analisar 65 amostras de obsidianas, coletadas nas regiões da Nova Guiné e Melanésia. A análise de componentes principais (PCA) foi aplicada aos resultados obtidos por cada um dos equipamentos, revelando que as obsidianas se dividiam em três grupos distintos para ambos os casos. O sistema portátil Raman utilizado foi o EZRaman-i da Enwave Optronics Inc, com fonte de excitação de 785 nm e potência de 295 mW, enquanto o sistema Raman de bancada era da marca Renishaw, com fonte de excitação de 785 nm e potência de 50 mW.

KNAPPET *et al.*, (2011), utilizaram microscopia eletrônica de varredura associada à espectroscopia por dispersão em energia (SEM-EDS), para analisar a morfologia e a composição elementar de 13 cerâmicas da cultura das Cíclades, escavadas em Akrotiri (Thera, Grécia). A partir dos resultados da mineralogia e da composição elementar, foi possível estabelecer uma divisão das cerâmicas em quatro grupos distintos. Os resultados revelaram que todas as amostras apresentaram minerais como quartzo, muscovita, ilita e caulinita. O que diferenciou os grupos foi a variação dos feldspatos contidos nas amostras.

KRAMAR *et al.*, (2012), utilizaram SEM-EDS e XRD para caracterizar fragmentos de cerâmicas romanas escavadas perto de Mošnje (Eslovênia). As imagens permitiram caracterizar as amostras em dois grupos, baseados na natureza e tamanho dos grãos. Um dos grupos foi caracterizado pela presença de grãos de quartzo e outro pela presença de grãos finos. A XRD permitiu verificar que as amostras de grãos finos eram essencialmente constituídas essencialmente por calcita. O difratômetro utilizado foi um Philips modelo PW3710, e o SEM-EDS foi da JEOL modelo 5500 LV.

KURAP *et al.*, (2010), utilizaram EDXRF e FTIR para analisar a composição mineral e os pigmentos de amostras extraídas de sarcófagos de terracota, escavados na antiga região de Ainos (Enez, Turquia). A partir da segunda derivada dos espectros de FTIR foi possível determinar minerais como clorita, quartzo, ilita, montmorilonita, calcita, feldspatos, etc. As análises foram realizadas utilizando um espectrômetro de FTIR da Jasco modelo 300.

LEGODI e WAAL (2007), utilizaram XRF, XRD e FTIR para analisar fragmentos cerâmicos de origem africana. Os resultados possibilitaram detectar nas amostras os seguintes minerais: caulinita, montmorilonita, hematita, ilita, quartzo, silicato de cálcio e óxido de titânio. As análises foram realizadas utilizando um espectrômetro Raman XY da Dilor, com fonte de excitação de 514,5 nm e potência de 100 mW.

RAVISANKAR *et al.*, (2011), utilizaram SEM-EDS, XRD e FTIR, para analisar fragmentos cerâmicos escavados em Tamilnadu (Índia). Os resultados revelaram a presença de quartzo, feldspatos e caulinita nas amostras. As imagens de SEM revelaram regiões vitrificadas, que remetem a uma temperatura de queima em torno de 800°C. As análises foram realizadas utilizando um difratômetro da Siemens modelo D5000, um SEM-EDS da Quanta FEI e um espectrômetro de FTIR da Bruker modelo Alpha.

ROBERT, SOFAER e KISS (2008), utilizaram SEM-EDS, XRD e FTIR para analisar fragmentos cerâmicos da idade do bronze. As análises revelaram a presença de hidroxiapatita no corpo cerâmico, proveniente de ossos de animais utilizados na tempera da argila. As imagens obtidas por SEM mostraram que os fragmentos apresentam diferentes texturas, o que indica que ossos de diferentes animais foram utilizados no processo de manufatura. As análises foram realizadas utilizando um difratômetro da Philips modelo XPert Pro, um SEM-EDS modelo LEO1450 e um espectrômetro de FTIR da Nicolet modelo Protégé 460.

VELRAJ, RAMYA e HEMAMALINI (2012), utilizaram SEM-EDS e FTIR para analisar fragmentos de cerâmicas escavadas em Tamilnadu (Índia). A razão das intensidades da hematita e magnetita possibilitaram estabelecer a temperatura e a atmosfera de queima das amostras, enquanto as imagens obtidas por SEM-EDS revelaram uma temperatura de queima em torno de 600°C para as amostras. As análises foram realizadas em um SEM-EDS da JEOL modelo JSM 5610LV e um espectrômetro de FTIR da Perkin-Elmer.

ZULUAGA *et al.*, (2011), analisaram por SEM-EDS e espectrometria de emissão atômica por plasma indutivamente acoplado (ICP-AES), fragmentos cerâmicos

de dois sítios arqueológicos de Santa Maria (Espanha). Os resultados de ICP-AES e de EDS revelaram a presença de nove elementos - Si, Al, Mg, Fe, Ca, Na, K, P, e Ti - em maior concentração. A análise quimiométrica das matrizes revelou um intercâmbio entre os dois sítios, pois em ambos havia amostras de matrizes elementares semelhantes.

CAPÍTULO III

FUNDAMENTOS TEÓRICOS

Neste capítulo serão apresentados os principais conceitos das técnicas utilizadas nesse trabalho: Fluorescência de Raios X (XRF), Microscopia Eletrônica de Varredura associada à Espectroscopia por Dispersão em Energia (SEM-EDS), Difração de Raios X (XRD), Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) e Espectroscopia Raman.

3.1. Espectrometria de fluorescência de raios X

A fluorescência de raios X ocorre a partir de um processo denominado efeito fotoelétrico. Quando um átomo é submetido a um processo de irradiação utilizando-se uma fonte de excitação de raios X (tubo de raios X, radioisótopos naturais, luz síncrotron, etc), um elétron pode ser ejetado dos níveis eletrônicos mais internos (Figura 3.1 (a)), gerando uma vacância. Para estabilização desta configuração eletrônica instável, elétrons dos níveis mais externos realizam um salto quântico para preencher as vacâncias geradas, liberando energia correspondente à diferença de energia existente entre os dois níveis envolvidos (Figura 3.1 (b)). Como este processo envolve níveis de energia que são característicos de cada elemento, a radiação emitida para cada transição é também característica. Desta maneira, a energia da radiação emitida pode ser utilizada na identificação do elemento químico em questão. Por outro lado, como a intensidade da radiação emitida é diretamente proporcional à concentração da espécie, a técnica também fornece informações que podem ser utilizadas para fins quantitativos.

A energia dos fótons de raios X emitidos corresponde à diferença de energia entre os dois estados quânticos envolvidos. Como exemplo, a figura 3.1(b) indica a transição entre um elétron do subnível L_3 para o nível K, resulta na emissão de fótons K- L_3 . A energia destes fótons é expressa da seguinte forma:

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

Se a transição ocorrida for do subnível M_1 para o nível K , temos a emissão de fótons da linha $K-M_1$, cuja energia será expressa por:

$$\Delta E_{K-M_1} = E_K - E_{M_1} \quad [3.2]$$

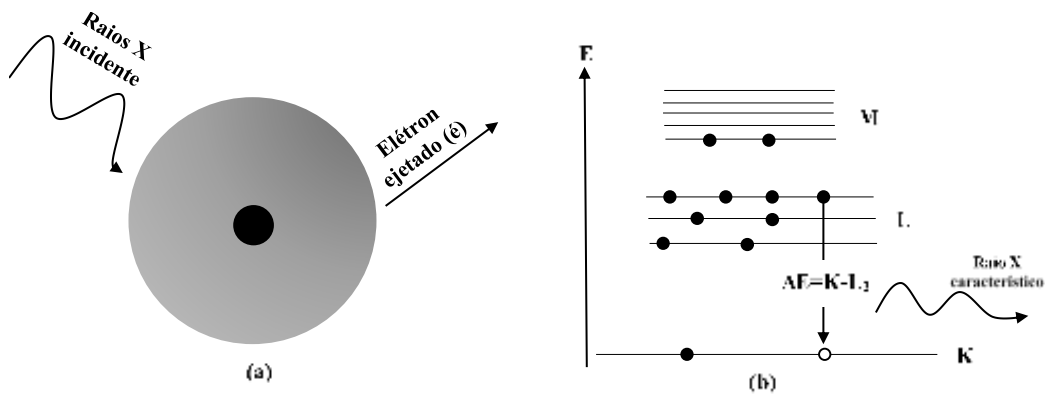


Figura 3.1. Representações esquemáticas: (a) do Efeito Fotoelétrico; (b) do diagrama de níveis de energia, indicando a transição $K-L_3$ (ΔE é a diferença de energia entre os dois estados quânticos envolvidos).

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.

3.1.1. 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 da radiação incidente retirar elétrons de um dado nível quântico;

P_{linha} : probabilidade de uma determinada linha ser 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.

3.1.2. 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 relação:

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

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:

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

3.1.3. 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) (SKOOG, LEARY, 1992, CHRISTIAN, 1994). 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 (HUBBEL *et al.*, 1994):

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

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 (SKOOG, LEARY, 1992, CHRISTIAN, 1994). Na figura 3.3 (ANJOS, 2005, HUBBEL *et al.*, 1994) pode ser observado o rendimento de fluorescência de raios X para linhas K e L, em função do número atômico.

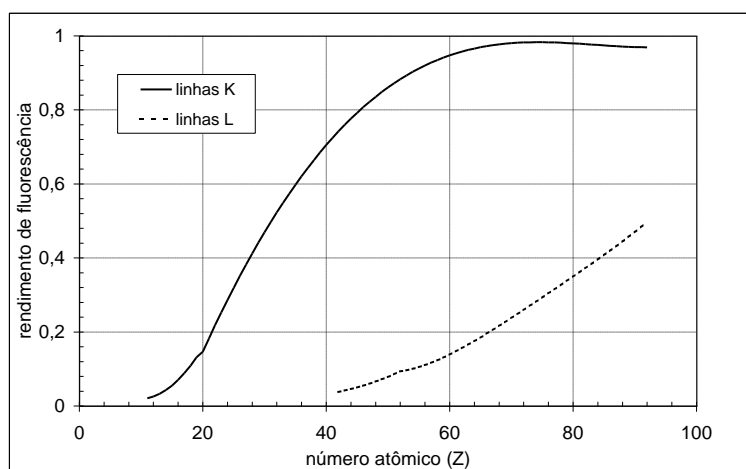


Figura 3.2. Curvas de rendimento de fluorescência para as linhas K e L.

3.1.4. Interação entre radiação e matéria

3.1.4.1. 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 (CESAREO, *et al.*, 1992):

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

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

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:

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

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

3.1.4.2. Efeito fotoelétrico

Ocorre quando a energia dos fótons do feixe incidente é totalmente absorvida por um elétron de uma camada interna de um determinado átomo do material. Este elétron (fotoelétron) abandona o átomo com uma determinada energia cinética deixando uma vacância em seu lugar. Elétrons de orbitais mais externos realizam um salto quântico e ocupam esta vacância ocasionando a emissão de fótons de fluorescência ou elétrons Auger.

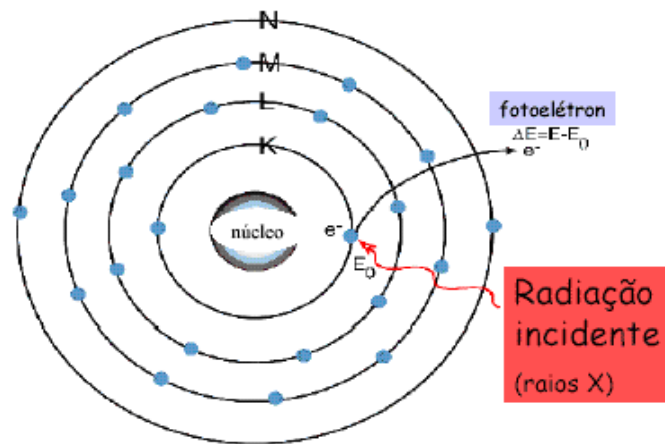


Figura 3.3. Representação esquemática do Efeito Fotoelétrico utilizando o modelo atômico de Bohr

A energia necessária para que ocorra a emissão de fotoelétrons originários de níveis internos do átomo é conhecida como borda de absorção e é característica para cada elemento. Maiores detalhes serão vistos na seção sobre bordas de absorção.

3.1.4.3. Espalhamentos Rayleigh e Compton

O fenômeno de espalhamento de raios X é importante em espectroscopia, pois é responsável pela intensidade da radiação de fundo (*background*) durante uma determinada análise. Assim como a absorção é a soma de três fenômenos, o espalhamento é a soma de dois: espalhamento coerente (também conhecido como espalhamento elástico

ou Rayleigh), no qual os raios X são defletidos sem perda de energia, isto é, sem aumento no comprimento de onda e espalhamento incoerente (espalhamento inelástico ou Compton), no qual fótons de raios X são defletidos com perda de energia, consequente aumento no comprimento de onda e ejeção de um fotoelétron. O espalhamento afeta as análises por espectroscopia de raios X, por exemplo, aumentando a quantidade de radiação espalhada conforme aumenta o número atômico do material alvo, devido ao aumento no número de elétrons.

3.1.4.4. Efeito Auger

Quando um elétron é ejetado de um nível mais interno, o átomo sofre um rearranjo eletrônico para que a vacância criada seja preenchida por um elétron de um nível mais externo (mais energético) do átomo. A energia pode ser liberada como um fóton de raios X (fluorescência), ou alternativamente, como um elétron. No último caso, ocorre o processo conhecido como efeito Auger: o fóton de raios X liberado é reabsorvido dentro do átomo por um outro elétron. Este elétron, denominado elétron Auger, é liberado, por sua vez, com uma energia correspondente à diferença entre as energias do fóton absorvido e de ligação do elétron.

O efeito Auger é mais comum em elementos que apresentam baixo número atômico ($Z < 20$), tendo em vista que, neste caso, os elétrons estão mais fracamente ligados e os fótons de raios X característicos são mais facilmente absorvidos. Uma das consequências desse efeito é que as linhas espectrais de uma dada série não são tão intensas como previsto pelo número de vacâncias criadas no orbital associado. A emissão de fótons de fluorescência e elétrons Auger são processos concorrentes e a predominância de um ou de outro depende basicamente do número atômico do elemento envolvido. A emissão de elétrons Auger é a principal limitação na sensibilidade de experimentos com elementos que apresentam baixo número atômico.

3.2. Microscopia eletrônica de varredura associada à espectroscopia por dispersão em energia

O princípio de funcionamento do MEV envolve a interação entre elétrons e matéria, que resulta em um sinal que é captado por um sensor. Um feixe de elétrons gerado em um canhão é colimado por um conjunto de lentes eletromagnéticas que agem como condensadores. Dentro da coluna à vácuo, os elétrons gerados a partir de um filamento de tungstênio, por aplicação de corrente, são acelerados por uma diferença de potencial entre o catodo e anodo de 0,5 keV a 15 keV. O feixe gerado passa por lentes condensadoras que reduzem o seu diâmetro e por uma lente objetiva que o focaliza sobre a amostra. Logo acima da lente objetiva existem dois estágios de bobinas eletromagnéticas responsáveis pela varredura do feixe sobre a amostra (MANNHEIMER, 2002). A figura 3.4 representa o esquema de funcionamento do MEV.

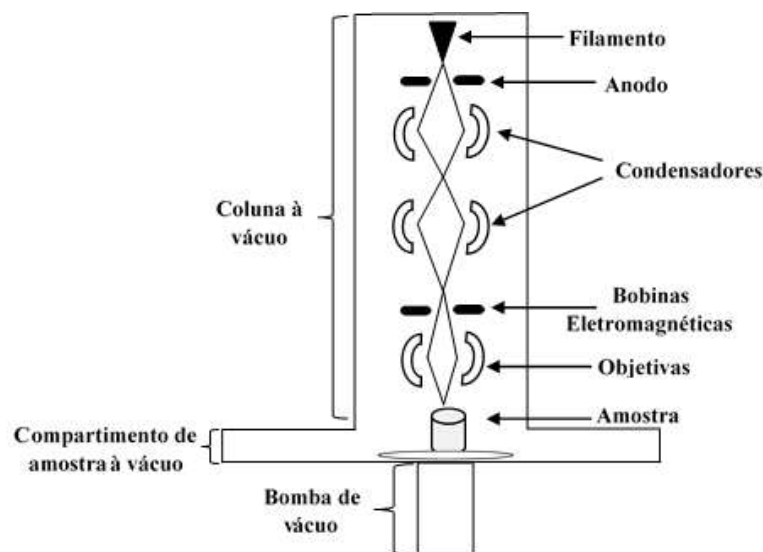


Figura 3.4. Esquema de funcionamento do MEV.

Quando o feixe primário incide na amostra, parte dos elétrons difunde-se e constitui um volume de interação, cuja forma depende principalmente da tensão de aceleração e do número atômico da amostra. Neste volume será gerado uma grande quantidade de sinais (eventos) devido ao espalhamento elástico e inelástico dos elétrons, dentre os quais destacam-se: os elétrons retroespalhados e secundários, e os raios X característicos (CARTER, 2009).

Os sinais de maior interesse para a formação das imagens são os elétrons secundários e os retroespalhados. À medida que o feixe de elétrons vai varrendo a amostra estes sinais vão sofrendo modificações de acordo com as variações da superfície. Os elétrons secundários fornecem imagens topográficas da amostra e são os responsáveis pela obtenção das imagens de alta resolução, enquanto os retroespalhados fornecem imagens características da variação de composição encontrada na amostra (PESTANSA, 2013).

Elétrons secundários possuem baixa energia (inferior a 50eV) e são ejetados dos átomos da amostra devido a interações inelásticas dos elétrons energéticos do feixe primário com elétrons pouco energéticos da banda de condução nos metais ou de valência nos semicondutores (KESTENBACK, 1989, MALISKA, 2013).

O retroespalhamento ocorre quando o feixe de elétrons penetra na nuvem eletrônica do átomo e sofre atração Coulombiana pelo núcleo, resultando em um espalhamento elástico com ângulos superiores a 90°. Esse efeito aumenta conforme se eleva o número atômico (Z) dos átomos presentes na amostra (WILLIAMS, 2009).

O sinal de elétrons retroespalhados resultante das interações que ocorreram mais para o interior da amostra são provenientes da região do volume de interação com maior diâmetro do que o diâmetro do feixe primário. Portanto, a resolução da imagem gerada por esses elétrons é pior do que a resolução da imagem correspondente dos elétrons secundários (MALISKA, 2013).

À medida que os elétrons do feixe primário se aproximam mais do núcleo do átomo, aumenta a probabilidade destes interagirem com os elétrons dos níveis energéticos mais internos, causando a ejeção dos mesmos e gerando uma vacância nestes níveis. Assim como o fenômeno da fluorescência de raios X, os elétrons de camadas mais externas irão realizar saltos quânticos permitidos para estabilizar eletronicamente o átomo, liberando nessa transição raios X característicos. A detecção desses raios X característicos permite realizar análises químicas - identificando os elementos químicos presentes na amostra - o que torna a MEV uma ferramenta de dupla investigação: estrutural e elementar.

A figura 3.5 representa os diferentes eventos que ocorrem na interação do feixe primário de elétrons com a amostra e as regiões de ocorrência destes eventos.

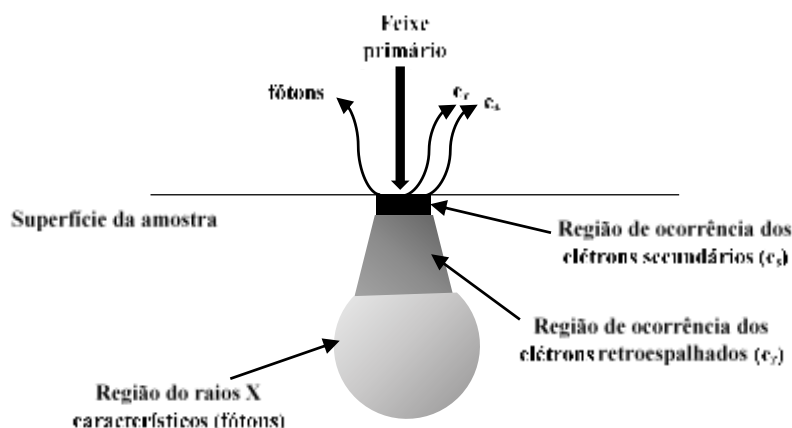


Figura 3.5. Eventos gerados na interação dos elétrons primários com a amostra.

A quantidade de elétrons secundários (e_s) que deixam a amostra está relacionada com o número total de elétrons primários (e_p) que chegam na amostra por meio do coeficiente de emissão de elétrons secundários δ (MALISKA, 2013):

$$\delta = e_s/e_p \quad [3.18]$$

Da mesma forma para os elétrons retroespalhados (e_r):

$$\eta = e_r/e_p \quad [3.19]$$

Logo, o número total de elétrons que deixa a amostra será dado por:

$$e_r + e_s = (\eta + \delta)e_p = \sigma e_p \quad [3.20]$$

Quando $\sigma = 1$ não ocorrerá o carregamento da amostra, pois para cada elétron que atinge esta amostra um elétron deixará a mesma. Os valores de δ e η dependem da tensão (voltagem do feixe de elétrons) selecionada e do tipo de material, isto é, do valor de Z da amostra. Quando $\sigma \neq 1$ existe um fluxo de elétrons deixando ou penetrando na amostra. Na MEV o carregamento da amostra é compensado pelo aterramento da mesma. Esta corrente de compensação é chamada de corrente da amostra (i_{CA}). O balanço da corrente é dado então por (MALISKA, 2013):

$$e_r + e_s = e_p + i_{CA} \quad [3.21]$$

ou:

$$i_{CA} = (1 - \sigma)e_p \quad [3.22]$$

Como $(e_r + e_s)$ pode ser igual ou maior que e_p a corrente da amostra pode ser positiva ou negativa, dependendo do valor de σ . A varredura do feixe de elétrons resulta numa dependência da corrente com o tempo $(e_r + e_s)$, e, como e_p é constante, a variação de i_{CA} é complementar à de $e_r + e_s$. Portanto, a imagem gerada com o sinal de i_{CA} é o complemento do sinal de $e_r + e_s$ (MALISKA, 2013).

No caso da corrente da amostra (i_{CA}) tender a zero, por ser uma amostra não condutora, existirá um fluxo de cargas para dentro ou para fora desta amostra. Como resultado, ocorrerá um acúmulo de cargas positivas ou negativas com um efeito negativo sobre a imagem da amostra (MALISKA, 2013). Uma das formas de resolver esse problema de carregamento é recobrir a amostra com uma fina película de material condutor, como ouro ou carbono. Atualmente, com o advento da MEV de baixo vácuo é possível trabalhar com amostras não condutoras sem a necessidade de recobri-las, pois, a atmosfera de ar presente no compartimento de amostra é ionizada como consequência da interação com os elétrons primários, retroespalhados e secundários. Os íons positivos gerados neste processo serão atraídos para as regiões da superfície da amostra onde as cargas se encontram acumuladas, anulando o campo local e eliminando o carregamento.

3.3. Difração de raios X

Assim como em outros tipos de radiação eletromagnética, quando os raios X passam por uma amostra de matéria, o vetor campo elétrico da radiação interage com os elétrons da amostra produzindo espalhamento coerente ou incoerente. Quando um feixe de raios X monocromático é espalhado pelo ambiente ordenado de um cristal, ocorrem interferências construtivas e destrutivas entre os raios espalhados elasticamente. Este fenômeno ocorre devido ao caráter ondulatório dos raios X e devido ao fato da distância entre os centros de espalhamento do cristal ser da mesma ordem de grandeza do comprimento da radiação. O resultado desse processo é conhecido como difração (HOLLER *et al.*, 2009).

Para a obtenção dos perfis de difração de cristais, é necessário que as ondas espalhadas elasticamente interajam entre si construtivamente. Esse fenômeno ocorre quando as ondas espalhadas, por planos sucessivos de átomos em um cristal, encontram-se em fase, e a diferença no caminho percorrido pelas ondas dentro do cristal é um múltiplo inteiro de comprimentos de onda (figura 3.6).

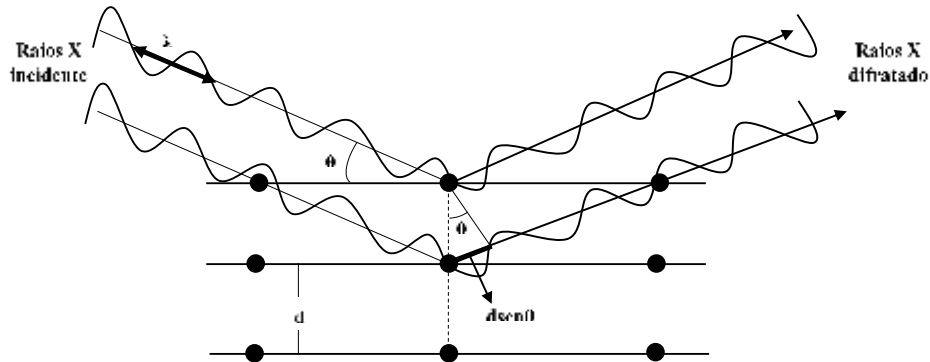


Figura 3.6. Lei de Braag.

Esta condição é atendida quando um conjunto de planos desse cristal satisfaz à *equação de Bragg*, descrita abaixo.

$$n\lambda = 2d\text{sen}\theta; \quad n = 1, 2, 3, 4, 5, \dots \quad [3.23]$$

Sendo:

λ : o comprimento da onda difratada;

d : a distância interplanar de uma rede cristalina;

θ : o ângulo de espalhamento.

Deve-se observar que os raios X refletidos pelo cristal sofrerão interferência construtiva somente quando o ângulo de incidência satisfizer a condição:

$$\text{sen}\theta = \frac{n\lambda}{2d} \quad [3.24]$$

Para todos os demais ângulos, ocorre interferência destrutiva. Assim, a condição $\sin\theta < 1$, restringe os valores de n pela seguinte condição:

$$\frac{n\lambda}{2d} < 1 \quad [3.25]$$

A equação de Bragg é deduzida considerando-se o espaçamento interplanar uniforme. Se os arranjos de átomos planos ou o espaçamento entre os planos paralelos torna-se irregular, os padrões de difração não serão bem definidos. É o que ocorre nos líquidos e materiais amorfos (vidro, borracha, polietileno e etc) (ALMEIDA, 2007).

A identificação de substâncias por XRD se baseia no fato de que, para um determinado valor do ângulo θ , existirá um pico de intensidade, devido à interferência construtiva das ondas espalhadas, relativo a um determinado plano cristalino. Entretanto, quando ocorrer interferência destrutiva não será observado nenhum sinal. Desta forma, incidindo-se um feixe de raios X em ângulos variáveis em uma amostra sólida com certa distribuição de pequenos cristalitos, e construindo-se um gráfico dos picos de intensidade observados em função do ângulo de espalhamento 2θ (ângulo entre a onda incidente e a espalhada), serão obtidos padrões de difração que são específicos e caracterizam um determinado composto químico.

3.3.1. Geometria dos cristais

Para compreender o processo de difração de raios X em cristais, é necessário levar em consideração alguns aspectos como: a geometria e a estrutura cristalina, sua classificação e representação (CULLITY e STOCK, 2001). Um cristal pode ser definido como um sólido composto de átomos ou moléculas organizados periodicamente em uma estrutura tridimensional. A menor estrutura que representa um cristal é a célula unitária. Deste modo, o cristal é formado por um arranjo tridimensional das células unitárias, denominado rede cristalina. O tamanho e a forma da célula unitária são descritos pelos vetores a , b e c , a partir de um dos vértices da célula tomado como origem, os quais são denominados eixos cristalográficos da célula. Os sistemas cristalinos podem ser descritos através dos parâmetros de rede, ou seja, através dos comprimentos (a , b , c) e dos ângulos entre os vetores (α , β , γ) representados na figura 3.7 (AMORIM, 2007).

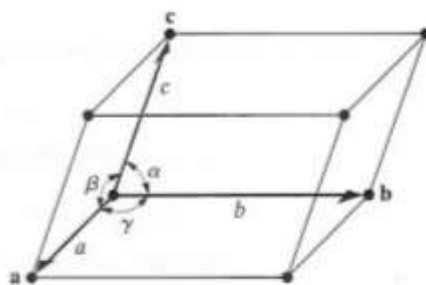


Figura 3.7. Célula unitária e os parâmetros de rede (CULLITY e STOCK, 2001).

Existem sete tipos de simetria para a célula unitária e o que os diferencia é a relação entre seus parâmetros de rede. A tabela 3.1 apresenta os sistemas cristalinos e os parâmetros de rede de suas células unitárias.

Tabela 3.1. Sistemas Cristalinos e respectivos parâmetros de rede das células unitárias.

Sistemas Cristalinos	Parâmetros de Rede
Cúbico	$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Tetragonal	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Ortorrômbico	$a \neq b \neq c \neq a$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Hexagonal	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = 90^\circ; \gamma = 120^\circ$
Romboédrico	$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$
Monoclínico	$a \neq b \neq c \neq a$ $\alpha = \gamma = 90^\circ; \beta \neq 90^\circ$
Triclínico	$a \neq b \neq c \neq a$ $\alpha \neq \gamma \neq \beta \neq 90^\circ$

Baseado nos sistemas cristalinos descritos acima, o cristalógrafo francês Bravais demonstrou, em 1948, que existem apenas 14 redes cristalinas possíveis, as quais

se encontram representadas abaixo, na figura 3.8 (CULLITY e STOCK, 2001).

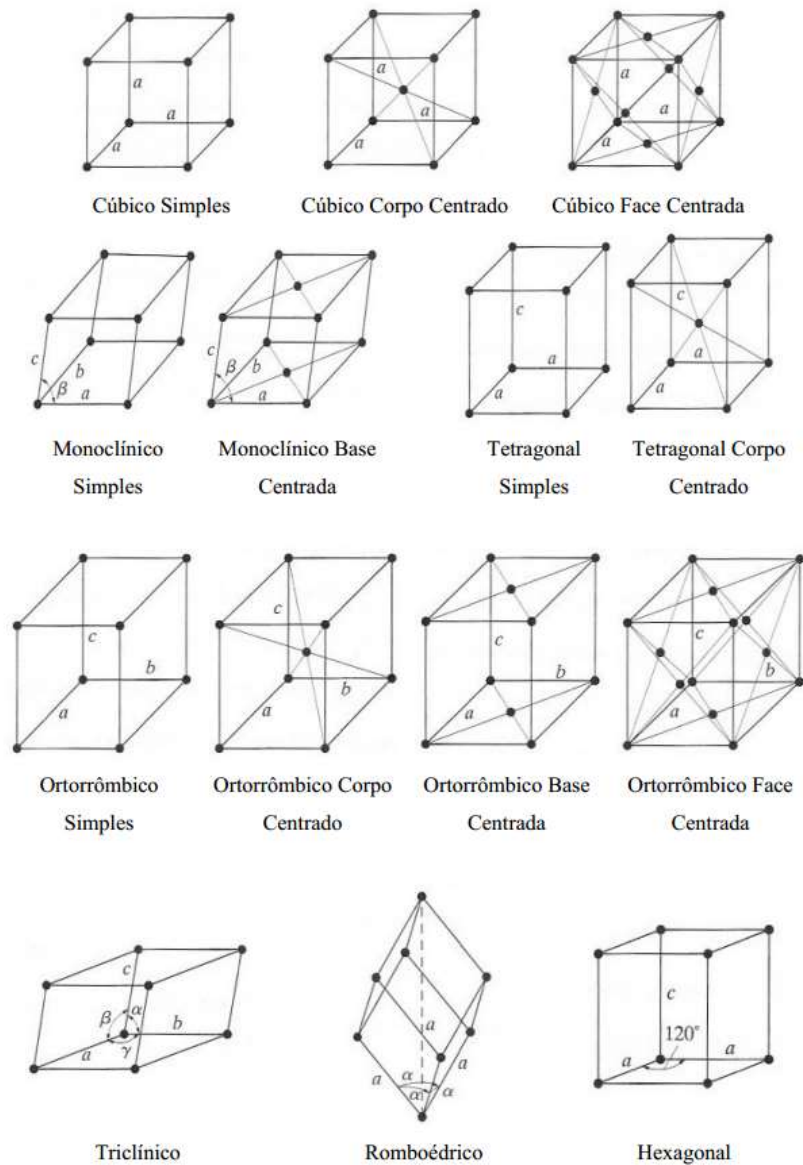


Figura 3.8. Células unitárias dos arranjos cristalinos de Bravais (CULLITY e STOCK, 2001).

Para simplificar a representação dos planos cristalinos, utiliza-se o espaço recíproco. Cada conjunto de planos é descrito por três inteiros (h , k e l) denominados índices de Miller. Os índices de Miller de um plano arbitrário são obtidos a partir das coordenadas fracionárias: u , v e w , dos pontos em que o plano intercepta os eixos

crystallográficos, tomando-se o recíproco desses valores (AMORIM, 2007).

$$(h k l) = \left(\frac{1}{u} \frac{1}{v} \frac{1}{w} \right) \quad [3.26]$$

A tabela 3.2 (CULLITY e STOCK, 2001).apresenta os exemplos dos índices de Miller e a representação gráfica dos planos.

Tabela 3.2. Índices de Miller e a representação gráfica dos planos correspondentes.

Coordenadas (u v w)	Índices de Miller (h k l)	Representação gráfica do plano
1 1 1	$\left(\frac{1}{u} \frac{1}{v} \frac{1}{w} \right) = (1 1 1)$	
$\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}$	$\left(\frac{1}{u} \frac{1}{v} \frac{1}{w} \right) = (2 2 2)$	
$1 \infty \infty$	$\left(\frac{1}{u} \frac{1}{v} \frac{1}{w} \right) = (1 0 0)$	
$\frac{1}{2} \infty \infty$	$\left(\frac{1}{u} \frac{1}{v} \frac{1}{w} \right) = (2 0 0)$	

A praticidade da utilização dos índices de Miller para a representação de planos reside no fato de tal método dispensar expressões geométricas, sendo necessários apenas três números para representá-los. Além disso, a inversão dos valores para a obtenção dos índices tem um significado geométrico. O plano (2 0 0) é o plano que corta a célula em duas partes iguais, enquanto o plano (3 0 0) corta o cristal a 1/3 de sua largura e assim sucessivamente (AMORIM, 2007).

A distância entre os conjuntos de planos em uma rede cristalina é denominada distância interplanar. Desta forma, a distância interplanar (d) pode ser escrita em função dos índices de Miller (h k l) e dos parâmetros de rede (a, b, c, α , β , γ). Essa relação depende

do sistema cristalino. Alguns exemplos estão representados na tabela 3.3 (CULLITY e STOCK, 2001, AMORIM, 2007).

Tabela 3.3. Sistemas cristalinos e as distâncias interplanares correspondentes.

Sistema Cristalino	Distância interplanar
Cúbico	$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}$
Tetragonal	$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2(a^2/c^2)}}$
Ortorrômico	$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2}$
Hexagonal	$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{4}{3} \left(\frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} \right) + \frac{l^2}{c^2}$
Monoclínico	$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{1}{\sin^2 \theta} \left(\frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2 \sin^2 \beta}{b^2} + \frac{l^2}{c^2} + \frac{2hl \cos \beta}{ac} \right)$

3.4. Espectroscopia no infravermelho

A radiação infravermelha está localizada no espectro eletromagnético entre a luz visível e as micro-ondas, por isso a região do infravermelho compreende um espectro extenso entre 14000 cm^{-1} a 10 cm^{-1} . Esta região pode ser dividida em três regiões: *infravermelho próximo* [14000 cm^{-1} - 4000 cm^{-1} , (0,7-2,5 μm)], *infravermelho médio* [4000 cm^{-1} - 400 cm^{-1} , (2,5-25 μm)] e *infravermelho distante* [400 cm^{-1} - 10 cm^{-1} , (25-100 μm)] (SLID, 2001, PETRUKHIN, 2001).

A espectroscopia de infravermelho é uma típica espectroscopia de absorção, onde a relação entre radiação infravermelha incidente e transmitida e a concentração do analito é regida pela lei de Beer-Lambert. Essa lei, descrita pela equação 3.27, estabelece que a intensidade de um feixe de luz monocromático decresce exponencialmente à medida que a concentração da substância absorvente aumenta aritmeticamente.

$$\frac{I}{I_0} = e^{-\alpha lc} \quad [3.27]$$

Onde:

I_0 é a intensidade da luz incidente;

I_1 é a intensidade da luz uma vez tendo atravessado o meio;

l é a distância que a luz atravessa pelo corpo;

c é a concentração de substância absorvente no meio;

α é a absorvidade molar da substância.

O espectro de infravermelho é obtido através da representação gráfica da intensidade de radiação, absorvida ou transmitida pelo analito, versus o número de onda, que é proporcional à diferença de energia entre o estado fundamental e os estados excitados de vibração (LARKIN, 2011).

Dois componentes que influenciam no processo de absorção da radiação infravermelha são a frequência da radiação incidente e o momento dipolo das moléculas. A interação da radiação com as moléculas pode ser descrita em termos de uma condição de ressonância em que a frequência de oscilação de uma dada radiação, corresponde à frequência natural de um determinado modo normal de vibração das moléculas. Entretanto, para que a energia da radiação infravermelha seja absorvida, a ampliação da vibração molecular, ocasionada pelo campo elétrico oscilante da radiação infravermelha, deve ser suficiente para causar uma mudança no momento dipolar da molécula. Esta é a regra de seleção para a espectroscopia no infravermelho, pois os modos ativos de vibração são aqueles que alteram o seu momento dipolo. O momento dipolo μ de uma molécula é igual ao somatório do produto das cargas atômicas (e_i) contidas na molécula, multiplicado pela posição das mesmas (r_i) (PETRUKHIN, 2001, LARKIN, 2011).

$$\mu = \sum e_i r_i \quad [3.28]$$

Os momentos de dipolo de moléculas carregadas derivam de cargas parciais sobre os átomos, que podem ser determinadas a partir de cálculos de orbitais moleculares. Em uma aproximação simples, as cargas parciais podem ser estimadas por comparação das eletronegatividades dos átomos. Moléculas diatômicas homonucleares - tais como: H_2 , N_2 e O_2 - não possuem momento de dipolo e, portanto, não apresentam bandas de

absorção ativas no infravermelho. Enquanto as moléculas diatômicas heteronucleares - tais como: HCl, NO e CO - possuem momentos de dipolo e, por conseguinte, apresentam bandas de absorção ativas no infravermelho (LARKIN, 2011).

A figura 3.9 mostra uma situação onde o campo elétrico oscilante da radiação infravermelha, altera os momentos de dipolo da molécula, aumentando e diminuindo o espaçamento entre as cargas atômicas alternadamente. Esse espaçamento possui uma frequência de oscilação igual à do campo elétrico, que, por sua vez, é igual à frequência da radiação incidente.

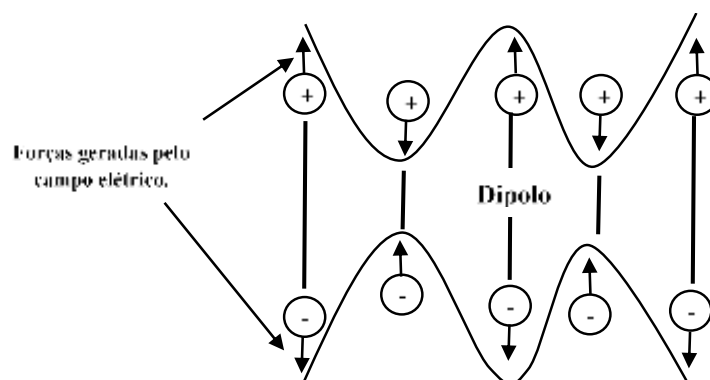


Figura 3.9. O campo elétrico oscilante da radiação infravermelha gera forças de oscilação, em direções opostas sobre as cargas positivas e negativas do dipolo molecular. O espaçamento do dipolo oscila com a mesma frequência que a do campo elétrico.

Em termos de mecânica quântica, a absorção de infravermelho é um fenômeno mediado pelo operador dipolo elétrico, no qual a alteração no momento de dipolo (μ), no que diz respeito a uma alteração na amplitude de vibração molecular (A), é maior do que zero (LARKIN, 2011).

$$\frac{\partial \mu}{\partial A} \neq 0 \quad [3.29]$$

As intensidades das bandas de infravermelho medidas são proporcionais ao quadrado da mudança do momento de dipolo.

3.4.1. Espectroscopia no infravermelho por Refletância Total Atenuada(ATR)

A espectroscopia de Reflexão Interna ou Refletância Total Atenuada (ATR) é provavelmente a técnica de espectroscopia no infravermelho mais simples de ser utilizada, tendo em vista que possibilita análises qualitativas e quantitativas a partir de pequenas quantidades de amostras, sem que seja necessário nenhum tipo de preparação prévia das mesmas.

Quando um feixe de radiação infravermelha passa de um meio mais denso (cristal de ATR) para um meio menos denso (amostra), existe um ângulo de incidência onde ocorre a reflexão interna total, que deve ser maior do que o ângulo crítico dado por:

$$\theta_c = \sin^{-1} \left(\frac{n_1}{n_2} \right) \quad [3.30]$$

Onde n_1 e n_2 representam os índices de refração do ATR e da amostra respectivamente.

A radiação reflete e é absorvida na interface várias vezes e, em seguida, é quantificada por um detector. Nesse ponto, o feixe atua como se penetrasse uma pequena distância dentro da amostra. A radiação penetrante é chamada onda evanescente (BATISTUTI, 2012).

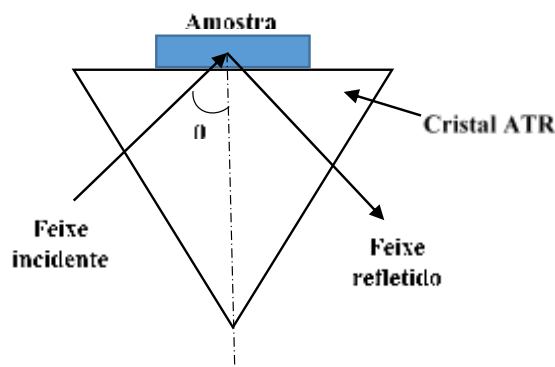


Figura 3.10. Ilustração da técnica ATR. O feixe de radiação atravessa o cristal até a interface cristal-amostra, onde ocorre a reflexão total.

Se o material por onde o infravermelho se propagar for um prisma ou cristal e sua superfície estiver em contato com a amostra em estudo, como ilustrado na figura 3.10, ao ocorrer a onda evanescente, e no caso dessa amostra absorver nesse comprimento de

onda, haverá atenuação do feixe. Assim, a interação total da radiação refletida está diretamente associada à absorção da luz pela amostra (BATISTUTI, 2012).

Essa técnica também pode ser usada para a análise de líquidos ou emulsões, reduzindo o tempo de preparo das amostras (GEORGE e MCINTYRE, 1987).

3.5. Espalhamento Raman

O processo de espalhamento Raman ocorre quando a amostra é irradiada com um feixe de fótons monocromáticos (frequência ν_0), a maioria dos quais sendo absorvidos, refletidos ou transmitidos pela amostra. As moléculas que interagiram com os fótons são levadas a um estado virtual de energia, altamente instável, de modo que acabam decaindo instantaneamente para o estado fundamental, emitindo fótons espalhados (CLARK, CURRI, 1998).

A maior parte dos fótons espalhados elasticamente ocorre por espalhamento Rayleigh (figura 3.11(a)), através do qual a emissão de um fóton de mesma energia permite que a molécula volte ao seu estado fundamental. Como consequência, o espalhamento Rayleigh não contém informação alguma sobre os níveis de energia vibracionais dos átomos na amostra. No entanto, para moléculas diatômicas, triatômicas ou poliatômicas, que possuem frequência vibracional ν_i , uma proporção baixa de fótons (cerca de 1 em 10^6) é espalhada inelasticamente, com energias tanto abaixo ($h\nu_0 - h\nu_i$) quanto acima ($h\nu_0 + h\nu_i$) dos fótons Rayleigh, gerando assim um conjunto de frequências para os fótons.

Quando a radiação espalhada é de frequência menor do que a radiação de excitação, ela é chamada *espalhamento Stokes* (figura 3.11(b)), e quando ela possui frequência maior é chamada *espalhamento anti-Stokes* (figura 3.11(c)). Estes espalhamentos são caracterizados pela perda ou, mais raramente, o ganho de energia por parte dos fótons espalhados quando a molécula retorna para qualquer estado vibracional de menor ou maior nível, respectivamente (SMITH e CLARCK, 2004, LONG, 2002).

As diferenças de energia ($h\nu_i$) dos fótons em relação à energia de excitação são características dos níveis de energia vibracional dos átomos que compõem a molécula. Como é geralmente o caso para os espectros Raman, a abscissa é o deslocamento do número de onda $\Delta\bar{\nu}$, que é definido como a diferença, em números onda (cm^{-1}), entre a radiação observada e a radiação emitida pela fonte. Para que ocorra *espalhamento anti-*

Stokes é necessário que as moléculas inicialmente se encontrem em um estado vibracional (figura 3.11(c)), por isso é menos provável a ocorrência de bandas *anti-Stokes*. Conseqüentemente, os espectros Raman relatados na literatura incluem geralmente apenas o sinal do *espalhamento Stokes*. Além disso, a abscissa do gráfico é geralmente rotulada simplesmente com “número de onda $\bar{\nu}$, cm^{-1} ” em vez de “deslocamento de número de onda $\Delta\bar{\nu}$ ”. A fluorescência, que ocorre quando os átomos passam para os estados excitados de energia, pode interferir na observação dos deslocamentos *Stokes*, mas não interfere nos *anti-Stokes*. Com amostras fluorescentes os sinais *anti-Stokes* podem ser mais úteis, apesar de sua baixa intensidade (SMITH e CLARK, 2004, HOLLER *et al.*, 2009).

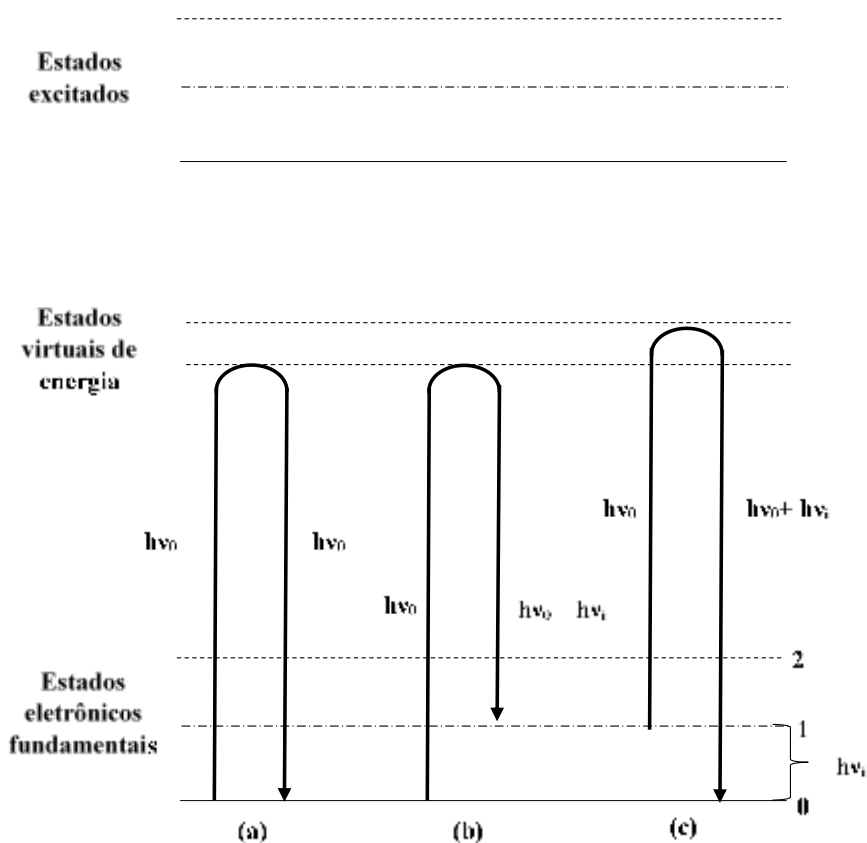


Figura 3.11. Diagrama de energia que mostra a excitação de uma molécula que atinge o estado virtual de energia e logo depois retorna ao seu estado fundamental por um dos espalhamentos: (a) Rayleigh, (b) Stokes, e (c) anti-Stokes Raman.

A figura 3.12 ilustra a probabilidade de ocorrência dos espalhamentos, onde é possível verificar que o espalhamento *anti-Stokes* é o de menor probabilidade.

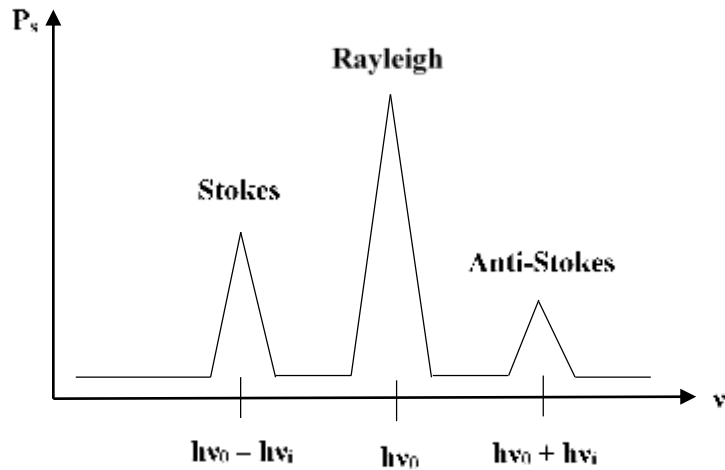


Figura 3.12. Probabilidade dos espalhamentos Rayleigh, Stokes e anti-Stokes.

3.5.1. Modelo ondulatório para os espalhamentos Raman e Rayleigh

Assumindo-se que um feixe de radiação que possui uma frequência ν_0 incida sobre um analito, o campo elétrico \mathbf{E} desta radiação pode ser descrito pela equação 3.31:

$$\vec{E} = \vec{E}_0 \cos(2\pi\nu_0 t) \quad [3.31]$$

Onde E_0 é a amplitude da onda.

Quando o campo elétrico da radiação interage com a nuvem eletrônica de uma ligação do analito, induz um momento dipolo $\vec{\mu}$ na ligação que é dado pela equação 3.32:

$$\vec{\mu} = \alpha \vec{E}_0 \cos(2\pi\nu_0 t) \quad [3.32]$$

Onde α é uma constante de proporcionalidade chamada de *polarizabilidade* da ligação. Esta constante é uma medida do grau de deformação da ligação em um campo elétrico. A polarizabilidade α varia em função da distância entre os núcleos, de acordo com a equação 3.33:

$$\alpha = \alpha_0 + (r - r_{eq}) \left(\frac{\partial \alpha}{\partial r} \right) \quad [3.33]$$

Onde α_0 é a polarizabilidade da ligação na distância internuclear de equilíbrio r_{eq} , e r é a separação internuclear em qualquer instante. A alteração na separação internuclear varia com a frequência de vibração ν_i e é dada pela equação 3.34.

$$r - r_{eq} = r_m \cos(2\pi\nu_i t) \quad [3.34]$$

Onde r_m é a separação máxima com relação à posição de equilíbrio. Substituindo-se a equação 3.34 na 3.33, temos:

$$\alpha = \alpha_0 + r_m \left(\frac{\partial \alpha}{\partial r} \right) \cos(2\pi\nu_i t) \quad [3.35]$$

Substituindo-se a equação 3.35 na equação 3.32, obtém-se uma expressão para o momento dipolo induzido μ :

$$\vec{\mu} = \alpha_0 \vec{E}_0 \cos(2\pi\nu_0 t) + \vec{E}_0 r_m \left(\frac{\partial \alpha}{\partial r} \right) \cos(2\pi\nu_i t) \cos(2\pi\nu_0 t) \quad [3.36]$$

Aplicando-se a identidade trigonométrica para o produto dos cossenos obtém-se a equação 3.37.

$$\vec{\mu} = \alpha_0 \vec{E}_0 \cos(2\pi\nu_0 t) + \frac{\vec{E}_0}{2} r_m \left(\frac{\partial \alpha}{\partial r} \right) \cos[2\pi(\nu_0 - \nu_i)t] + \frac{\vec{E}_0}{2} r_m \left(\frac{\partial \alpha}{\partial r} \right) \cos[2\pi(\nu_0 + \nu_i)t] \quad [3.37]$$

O primeiro termo da equação representa o espalhamento Rayleigh, o qual ocorre na frequência de excitação ν_0 . O segundo e terceiro termos na equação correspondem, às frequências *Stokes* e *anti-Stokes*, respectivamente $(\nu_0 - \nu_i)$ e $(\nu_0 + \nu_i)$. Neste caso, a frequência de excitação foi modulada pela frequência vibracional da ligação. É

importante notar que as regras de seleção para o espalhamento Raman requerem que exista uma variação na polarizabilidade durante a vibração, isto é, $\partial\alpha/\partial r$ na equação 3.37 deve ser maior que zero para que as linhas Raman apareçam. As regras de seleção também prevêm que as linhas Raman correspondentes aos modos fundamentais de vibração ocorram com $\Delta v = \pm 1$ (HOLLER *et al.*, 2009).

CAPÍTULO IV

MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo serão apresentadas e descritas as características dos equipamentos utilizados nas análises: Fluorescência de Raios X (XRF), Microscopia Eletrônica de Varredura associada à Espectroscopia por Dispersão em Energia (SEM-EDS), Difração de Raios X (XRD), Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) e Espectroscopia Raman. Em seguida serão descritas as amostras analisadas e as condições utilizadas em cada um dos equipamentos para as análises de cada tipo de amostra.

4.1. Sistema de Fluorescência de Raios X (XRF)

Neste trabalho foi utilizado um sistema portátil de XRF desenvolvido no Laboratório de Instrumentação Nuclear (LIN) do programa de Engenharia Nuclear da COPPE/UFRJ. Como pode ser visto na figura 4.1 o sistema é composto basicamente de três componentes que são: tubo de raios X, detector e computador. Devido às inovações tecnológicas ocorridas na última década, esses três itens tornarem-se bastante compactos, transformando em um equipamento de pequenas dimensões e de fácil transporte e manuseio.



Figura 4.1. Sistema portátil de XRF utilizado nas análises.

O tubo de raios X utilizado é modelo Mini-X da Amptek, sendo revestido de uma capa de bronze, que permite a operação do sistema em níveis seguros de radiação. O tubo possui internamente uma fonte de alimentação, que possibilita variar a tensão de 0 kV a 40 kV e a corrente de 0 μA a 200 μA . Essa fonte de alimentação é controlada eletronicamente por meio de uma conexão USB do tubo com o computador, no qual é instalado um software que gerencia a operação do tubo. A fim de suprir a alimentação elétrica da fonte, o tubo é conectado a um adaptador AC, que fornece 12 DCV. Na tabela 4.1 encontram-se as especificações do tubo observado na figura 4.2.



Figura 4.2. Tubo de raios X Mini-X da Amptek.

Tabela 4.1. Especificações do tubo de raios X.

Corrente máxima no anodo:	200 μA
Tensão máxima no anodo:	30 kV
Potência máxima de operação:	4 watts
Espessura da janela de (Be):	127 μm
Temperatura máxima de operação:	50° C
Dimensões:	15,0 cm (comprimento) 6,0 cm (largura) 2,5 cm (espessura)
Massa:	360 g
Anodo:	W

O detector utilizado no sistema é o modelo X-123SDD da Amptek com resfriamento termoelétrico (Peltier) e uma janela de Be de 12,5 μm . O detector apresenta uma área ativa de 25 mm^2 e espessura do cristal de Si de 500 μm . A resolução de energia, a 5,9 keV, varia entre 125-140 eV (11,2 μs). O detector - cujas dimensões são: 7x10x2,5 cm, incluindo o extensor para acoplar o colimador - é apresentado na figura 4.3 e possui massa de 180 g. Esse modelo apresenta fonte de alimentação e analisador multicanal integrados, cujo controle eletrônico é estabelecido por meio de uma conexão USB com o computador, enquanto o suprimento de energia é realizado por meio de um adaptador AC, que fornece 5 DCV.



Figura 4.3. Detector X-123SDD Amptek.

O tubo de raios X e o detector foram fixados sobre uma placa composta por um polímero, posicionando a saída do feixe de raios X a um ângulo de 60° em relação à janela do detector, conforme observado na figura 4.4(a). Para atenuar a radiação retroespalhada em direção ao operador do sistema, outra placa composta também de polímero é fixada perpendicularmente à placa da base. Entretanto, para facilitar o posicionamento do sistema, em relação às amostra a serem analisadas, os colimadores do tubo de raios X e do detector foram colocados externamente a essa placa, como pode ser visto na figura 4.4(b).

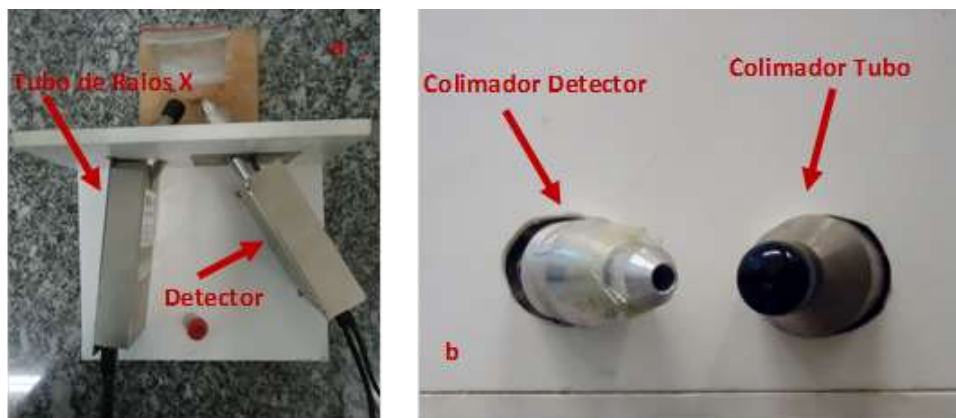


Figura 4.4. (a) Acoplamento do tubo de raios X com o detector; (b) vista frontal dos colimadores.

Os colimadores utilizados são de alumínio para o tubo de raios X e para o detector, a fim de evitar o múltiplo espalhamento e a produção de linhas de raios X característicos de materiais do arranjo experimental ou das proximidades. O colimador do tubo de raios X possui diâmetro de 1 mm, enquanto o do detector possui 2 mm de diâmetro, esses colimadores permitem análises de pontos específicos das amostras.

4.2. Sistema de Microscopia Eletrônica de Varredura associada à Espectroscopia por Dispersão em Energia (SEM-EDS)

O sistema de SEM utilizado é o modelo TM 3000 da Hitachi, observado na figura 4.5, que permite obter imagens cuja magnificação varia de 50 a 30.000 X. O sistema está acoplado a uma bomba de baixo vácuo, que deixa o compartimento de amostra com pressão entre 1 à 270 Pa, que não necessita de recobrimento metálico, mesmo em amostras não condutivas.

Os elétrons produzidos pelo filamento de W podem ser acelerados até a amostra com tensão de 5 kV ou 15 kV. As amostras são posicionadas dentro do compartimento por meio de um porta-amostra de alumínio e são fixadas a ele, por fitas adesivas dupla face de carbono, como pode ser visto na figura 4.6(a). Por essa fita é possível analisar materiais na forma de pó e amostras sólidas com dimensões de 70 mm de diâmetro e 50 mm de altura. A superfície analisada deve ser posicionada a 1 mm abaixo do orifício da coluna de saída dos elétrons, e esse posicionamento deve ser realizado externamente

utilizando-se o acessório observado na figura 4.6(b).



Figura 4.5. SEM TM 3000 da Hitachi.

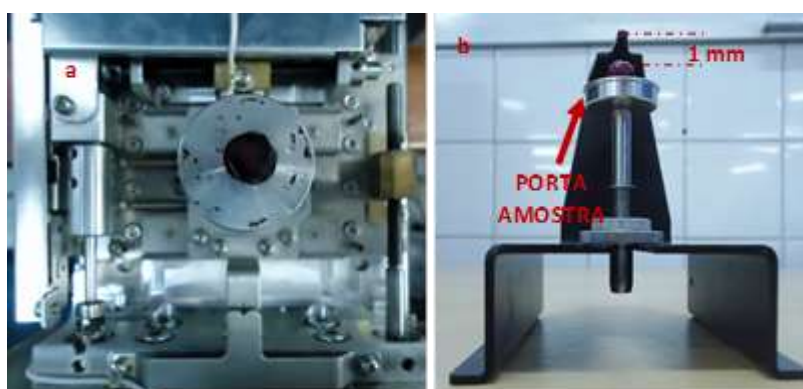


Figura 4.6. (a) Porta-amostra fixado ao compartimento de amostra; (b) acessório para posicionamento do porta-amostra.

Para detectar os elétrons retroespalhados responsáveis pela formação da imagem, o sistema possui um detector de estado sólido. Além deste, existe um outro detector SDD, modelo XFlash 4010 da Bruker, responsável pela detecção dos raios X característicos. Ambos os detectores possuem resfriamento termoelétrico (Peltier), área ativa de 30 mm² e resolução, a 5,9 keV, de 137 eV.

O detector XFlash 4010, responsável pela análise multielementar das amostras é conectado ao analisador multicanal MIN SVE da Bruker e este, por sua vez, conecta-se ao computador por meio de uma entrada USB, enquanto o detector SWIFT conecta-se diretamente ao computador por meio de uma entrada USB.

4.3. Sistema de Difração de Raios X (XRD)

Foram utilizados dois sistemas de XRD, sendo um deles o modelo XRD-6000 da Shimadzu, que se encontra instalado no LIN-PEN/COPPE, e o outro difratômetro é o modelo X'Pert PRO da Philips, Panalytical, que se encontra instalado no Laboratório de Cristalografia do Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas (CBPF). Cada equipamento foi utilizado para analisar um tipo de amostra diferente, sendo o difratômetro XRD-6000 utilizado nas análises dos pigmentos, pois o objetivo era levantar o perfil de difração de amostras de pigmentos comerciais. O modelo X'Pert PRO, por conter software de análise espectral foi utilizado nas análises de materiais cerâmicos, pois o objetivo era realizar a caracterização das fases minerais presente nas amostras, sendo por isso fundamental um software de análise espectral apresentando uma biblioteca com dados de XRD.

Ambos os equipamentos só permitem realizar análises pelo método de pó e são constituídos pela câmara principal de análise e o sistema de processamento de dados, como pode ser observado na figura 4.7. A câmara principal de análise é composta por uma porta deslizante de vidro reforçado com chumbo e um sistema com travamento automático, para o momento em que ocorre produção de raios X, ambos atuando de forma a impedir a exposição do operador à radiação. Na parte interna da câmara principal estão os seguintes componentes: tubo de raios X, invólucro do tubo, goniômetro e detector de radiação.

Ambos os sistemas possuem tubos de raios X com anodo de cobre que são refrigerados por circulação de água controlada pelo *cooler* (arrefecimento). Os tubos são protegidos por um invólucro, que abriga também o sistema de circulação de água e permite trabalhar com uma tensão de 0 a 50 kV e corrente de 0 a 50 mA.



Figura 4.7. Sistemas de XRD utilizados: (a) XRD-6000; (b) X'Pert PRO.

Como pode ser observado na figura 4.8, os goniômetros de ambos os sistemas são formados por mecanismos que controlam o movimento do porta-amostra e do braço de detecção e permitem realizar uma varredura angular (2θ) entre $10,0^\circ$ e $100,0^\circ$. No centro do goniômetro encontra-se localizado o suporte para encaixe do porta-amostra, que apresenta uma depressão circular na qual a amostra é depositada.

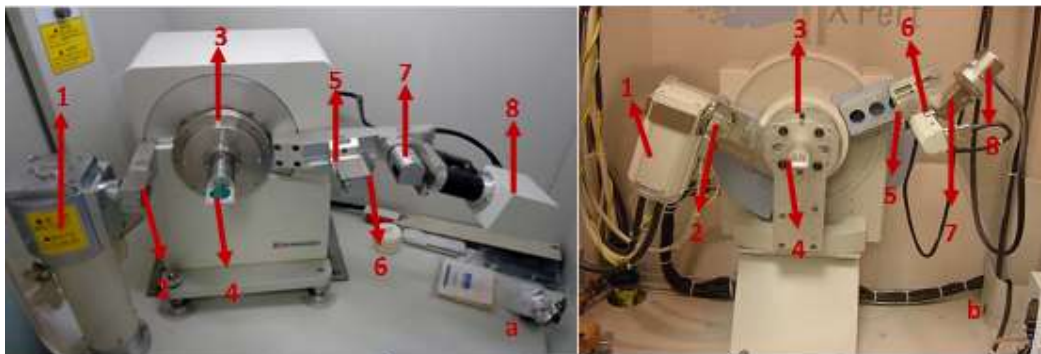


Figura 4.8. Parte interna da câmara principal de análise. (a) XRD-6000; (b) X'Pert PRO. (1) Tubo de raios X; (2) fenda DS; (3) goniômetro; (4) porta-amostra; (5) fenda SS; (6) fenda RS; (7) monocromador; (8) detector.

O braço de detecção é composto por um sistema de fendas (DS, SS e RS) que controla a divergência do feixe de raios X incidente e difratado. Essas fendas são

importantes pelo fato de estarem diretamente associadas à resolução dos perfis de difração e ao tempo de varredura; pois quanto menores as fendas, maior terá que ser o tempo de varredura, a fim de se estabelecer uma estatística de contagem que permita a identificação dos picos de difração. Por outro lado, se as fendas forem muito grandes, serão produzidos ruídos nos espectros obtidos que impossibilitarão identificar especialmente os picos de baixa intensidade.

O difratômetro X'Pert PRO possui um detector SDD modelo X'Celerator, o qual, por apresentar um tempo de resposta superior ao do detector cintilador NaI instalado no sistema XRD-6000, possibilita realizar contagens maiores em um mesmo intervalo de tempo, quando comparado ao detector cintilador. Devido a essas características, os espectros adquiridos com o sistema X'Pert PRO apresentam uma qualidade melhor do que aqueles adquiridos com difratômetro XRD-6000.

4.4. Sistema de Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

O sistema utilizado nas análises de FTIR é o modelo Vertex 70 da Bruker, que permite registrar espectros de FTIR pelos métodos da reflectância total atenuada (ATR) ou transmitância (TR), bastando para isso acoplar ao equipamento o acessório específico. O módulo principal do sistema, visto na figura 4.9, além do interferômetro possui uma fonte de infravermelho e um fotodetector DTLGS (sulfato de triglicínio deuterado), que permitem registrar espectros na região do infravermelho médio ($400\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$).



Figura 4.9. Sistema de FTIR Vertex 70/70V da Bruker.

O acessório de ATR, observado na figura 4.10(a), contém um cristal de diamante de 500 μm de diâmetro e permite analisar amostras líquidas e sólidas sem a necessidade de nenhum tipo de preparo. O acessório de TR, observado na figura 4.10(b), permite analisar amostras líquidas e sólidas, entretanto, para estas últimas é requerido um preparo prévio (devendo estas serem prensadas com KBr, a fim de formar pastilhas), enquanto as amostras líquidas podem ser depositadas diretamente nas células.



Figura 4.10. Acessórios (a) ATR e (b) TR.

Apesar do método da transmitância requerer um preparo para as amostras sólidas, ele apresenta algumas vantagens em relação ao método por ATR, sendo a mais importante delas para a área de arqueometria. Para análises por TR são necessários somente 2 mg de amostra sólida, que serão misturados com 100 mg de KBr para a preparação de uma pastilha; enquanto por ATR necessita-se em média de 100 mg de amostra. Outra vantagem da transmitância é a intensidade do sinal de infravermelho coletado, em média 90% superior ao do método por ATR. A figura 4.11 apresenta o material utilizado na confecção das pastilhas.

Por ambos os métodos é possível coletar espectros com resolução variando de 0,5 a 4,0 cm^{-1} e o número de *scans* (varredura) pode ser no mínimo 16. A escolha da resolução depende do formato das bandas levantadas na amostra, pois bandas mais finas requerem uma menor resolução. O número de *scans* é utilizado para melhorar a qualidade do espectro, entretanto, quanto maior esse número maior será o tempo de aquisição do espectro.

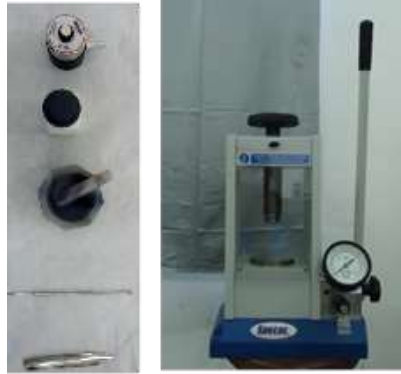


Figura 4.11. Material utilizado na preparação das pastilhas.

4.5. Sistema de Espectroscopia Raman

O sistema de espectroscopia Raman utilizado foi o modelo LabRAM Evolution da HORIBA Jobin Yvon, que pode operar em três comprimento de ondas: 514, 633 ou 785 nm. O sistema visto na figura 4.12 é constituído pelos seguintes componentes: módulo principal, microscópio óptico, fonte de laser externa e sistema de processamento.



Figura 4.12. Espectrômetro Raman LabRAM Evolution da HORIBA.

O microscópio óptico utilizado, observado na figura 4.13(a), é o modelo BX41 da Olympus, que permite focalizar a amostra com uma ampliação mínima de 100 X e máxima de 1.000 X. A amostra analisada é depositada diretamente no suporte do

microscópio, que é automatizado nos três eixos e o ponto focalizado é o local onde a fonte de laser irá incidir, como pode ser observado na figura 4.13(b).

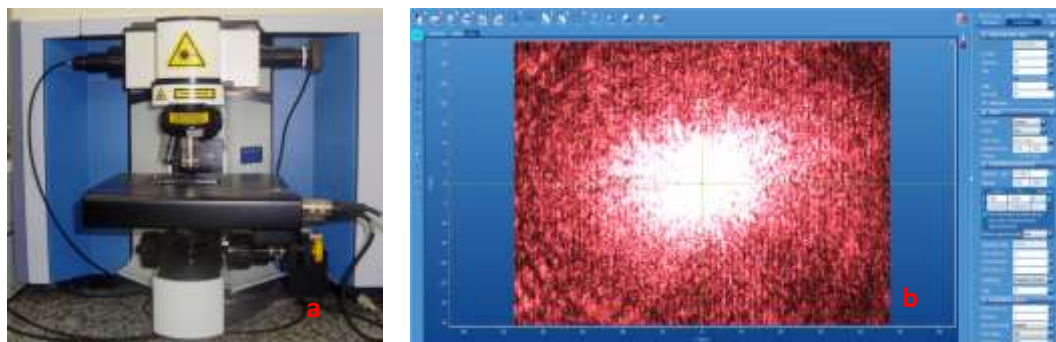


Figura 4.13. (a) Microscópio óptico acoplado ao Raman; (b) imagem do laser focalizado na amostra.

Para cada comprimento de onda do laser utilizado é necessário ajustar manualmente no módulo principal os filtros monocromadores e de rejeição do espalhamento Rayleigh (filtro edge). O módulo principal, como pode ser observado na figura 4.14, também contém filtros controladores de intensidade do laser, que podem ser ajustados eletronicamente.

O módulo principal do sistema também aloja o orifício confocal (*hole*) e as grades de difração refletora. Esses dois componentes são ajustados eletronicamente e estão diretamente associados à qualidade do espectro adquirido, sendo o orifício confocal responsável pelo controle do ruído no sinal Raman proveniente da amostra, enquanto as grades de difração controlam a resolução espectral. O sistema possui grades de 600 e 1800 linhas/mm, que correspondem às resoluções espectrais de 3 e $0,5 \text{ cm}^{-1}$. A escolha dessas grade está diretamente relacionada ao tempo de aquisição do espectro, pois quanto menor a resolução, mais demorado será o tempo de coleta do sinal Raman.

Após passar pelas grades de difração refletora, o sinal Raman proveniente da amostra é coletado por um dispositivo de carga acoplada (CCD) à base de silício e refrigerado eletronicamente (Peltier), cuja temperatura de operação deve ser de -70°C . O tempo de coleta do sinal Raman é controlado eletronicamente pelo tempo de aquisição e pelo número de acumulações (*scans*). O número de *scans* também é um parâmetro que influencia a qualidade do espectro, sendo melhor a qualidade quanto maior for o número

de scans.

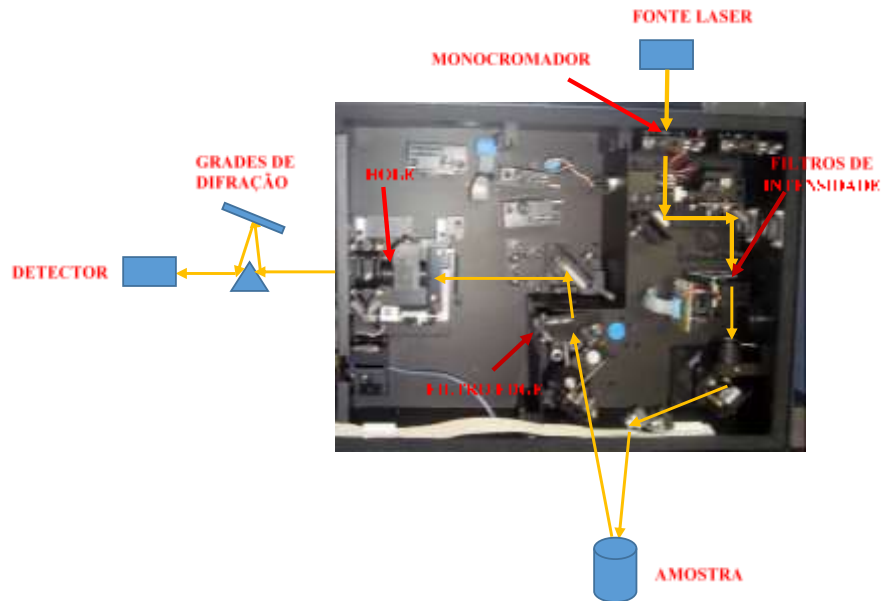


Figura 4.14. Parte interna do módulo principal do sistema Raman.

4.6. Microscópios Ópticos

A microestrutura de algumas amostras foi investigada, utilizando-se um microscópio estéreo modelo SZX16 Zoom da Olympus, que possibilita uma ampliação de até 100 X, e um microscópio óptico de alta resolução automatizado, modelo Axio Imager M2m da Carl Zeiss, que permite obter imagens com ampliação máxima de 1.000 X. A figura 4.15 apresenta os microscópios utilizados nas análises.



Figura 4.15. (a) Microscópio óptico Carl Zeiss; (b) microscópio estéreo Olympus.

4.7. Amostras de Pigmentos Puros

Neste trabalho foram analisadas as composições elementar e molecular de 42 pigmentos inorgânicos comerciais, divididos nas seguintes cores: 6 amarelos, 9 azuis, 6 verdes, 2 violeta, 6 vermelhos, 2 laranja, 5 brancos, 4 marrons e 2 negros. Os pigmentos analisados são de alta qualidade, fabricados por quatro grandes companhias do setor de pigmentos profissionais para pintura, conservação e restauro. A tabela 4.2 lista os pigmentos, com sua fórmula química e a empresa responsável por sua fabricação. A figura 4.16 apresenta alguns dos pigmentos analisados.



Figura 4.16. Foto de alguns pigmentos analisados.

Tabela 4.2. Pigmentos investigados.

Nome do pigmento	Fórmula química	Empresa de fabricação
PIGMENTOS AMARELOS		
Amarelo ocre	$\alpha\text{-FeOOH}$	Rublev
Amarelo de cromo	PbCrO_4	Rublev
Amarelo de cobalto (aureolin)	$\text{K}_3(\text{Co}(\text{NO}_2)_6 \cdot n\text{H}_2\text{O})$	Rublev
Amarelo de Nápoles	$\text{Pb}_3(\text{SbO}_4)_2$	Rublev
Amarelo de chumbo (tipo I)	Pb_2SnO_4	Rublev
Amarelo de cádmio (limão)	$\text{CdS} \cdot \text{ZnS}$	Kremer
PIGMENTOS AZUIS		
Azul da Prússia	$\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3 \cdot 14\text{-}16\text{H}_2\text{O}$	Rublev

Ultramarino	$\text{Na}_8[\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}]\text{S}_n$	Rublev
Azurita	$\text{Cu}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$	Rublev
Azul egípcio	$\text{CaCuSi}_4\text{O}_{10}$	Rublev
Azul de cobalto e zinco	$(\text{Co,Zn})_2\text{Al}_2\text{O}_4$	Rublev
Esmalte	CoO.K.Si	Rublev
Vivianita	$\text{Fe}_3^{+2}(\text{PO}_4)_2.8(\text{H}_2\text{O})$	Rublev
Azul cerúleo	CoO.nSnO_2	Kremer
Azul de ftalocianina	$\text{Cu}(\text{C}_{32}\text{C}_{16}\text{N}_8)$	Kremer
PIGMENTOS VERDES		
Óxido de cromo	Cr_2O_3	Rublev
Terra verde	$[\text{K}[(\text{Al}, \text{Fe}^{\text{III}}), (\text{Fe}^{\text{II}}, \text{Mg})(\text{AlSi}_3, \text{Si}_4)\text{O}_{10}(\text{OH})_2]]$	Rublev
Viridian	$\text{Cr}_2\text{O}_3.2\text{H}_2\text{O}$	Kremer
Malaquita	$\text{Cu}_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_2$	Rublev
Verde de ftalocianina	$\text{Cu}(\text{C}_{32}\text{H}_{16-n}\text{Cl}_n\text{N}_8)$	Kremer
Verdigris	$\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$	Kremer
PIGMENTOS VIOLETA		
Violeta de manganês	$\text{NH}_4\text{MnP}_2\text{O}_7$	Dry
Violeta de cobalto (claro)	$\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$	Kremer

Tabela 4.2. Continuação.

Nome do Pigmento	Fórmula Química	Empresa de Fabricação
PIGMENTOS VERMELHOS		
Vermelho de Marte	Fe_2O_3	Rublev
Vermelho ocre	$\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{argila} + \text{sílica}$	Rublev
Vermelho de chumbo	Pb_3O_4	Rublev
Realgar	$\alpha - \text{As}_4\text{S}_4$	Rublev
Vermelho de cádmio	$\text{CdS} + \text{CdSe}$	Kremer
Vermilion	HgS	Rublev
PIGMENTOS LARANJA		
Laranja de cádmio (médio)	$\text{CdS} + \text{CdSe}$	Kremer
Laranja de Marte	Fe_2O_3	Maimeri

PIGMENTOS BRANCOS		
Branco de zinco	ZnO	Rublev
Branco de chumbo	2PbCO ₃ .Pb(OH) ₂	Rublev
Barita	BaSO ₄	Rublev
Sulfato de chumbo	4PbSO ₄ .PbO	Rublev
Branco de titânio	TiO ₂	Rublev
PIGMENTOS MARRONS		
Siena queimado	α -Fe ₂ O ₃ +argila+sílica	Rublev
Sombra queimada	Fe ₂ O ₃ .MnO ₂	Rublev
Sombra natural	Fe ₂ O ₃ .MnO ₂	Rublev
Terra de Siena	α -FeOOH+argila+sílica	Rublev
PIGMENTOS NEGROS		
Negro de osso	C+Ca ₃ (PO ₄) ₂	Rublev
Negro de fumo	C	Rublev

A composição elementar de cada pigmento foi estudada por meio de XRF e EDS, com as amostras na forma de pó. Para as análises de XRF foram utilizados 3 g de cada um dos pigmentos, que foram depositados em um saco plástico, como pode ser observado na figura 4.17(a). Cada um dos pigmentos foi irradiado pelo sistema de XRF com o tubo de raios X operando a uma tensão de 30 kV e uma corrente de 40 μ A, durante 120 segundos, sendo as amostras posicionados a uma distância de 1 cm do orifício do colimador do tubo de raios X, conforme observado na figura 4.17(b).



Figura 4.17. (a) Amostra de pigmento em pó; (b) sistema de XRF posicionado para análise.

No sistema de SEM-EDS, a caracterização elemental de cada pigmento foi realizada depositando-se 50 mg de amostra aderidos sobre a fita dupla face de carbono, como pode ser observado na figura 4.18. Foi utilizada uma tensão de 15 kV para aceleração dos elétrons provenientes do filamento e tempo de aquisição de 120 segundos para os espectros. Não foram realizadas imagens da microestrutura dos pigmentos, pois o objetivo era somente caracterizar elementos de baixo número atômico, que não podem ser detectados pela técnica de XRF.



Figura 4.18. Pigmento em pó aderido a fita dupla face do porta-amostra do SEM-EDS.

O perfil de XRD de cada pigmento foi obtido no sistema XRD-6000 da Shimadzu, utilizando em média 500 mg de amostra, previamente prensada no porta-amostra, como pode ser observado na figura 4.19.

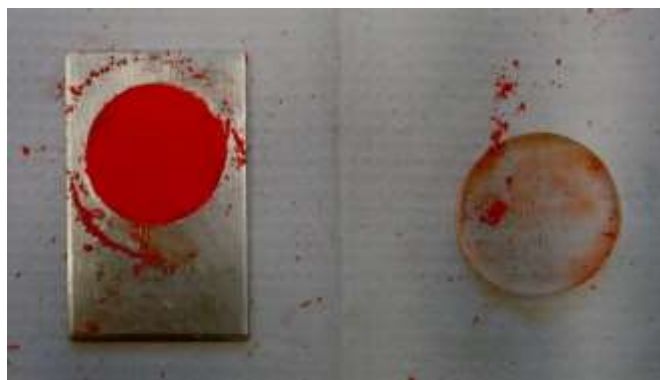


Figura 4.19. Amostra de pigmento prensada no porta-amostra de XRD.

Cada amostra foi irradiada com um feixe de raios X com tensão de 30 kV e corrente de 40 mA. Esse valor de tensão foi escolhido pelo fato de produzir uma melhor estatística de contagem para os fótons característicos do cobre (radiação Cu-K α ($E = 8,04$ keV; $\lambda = 1,542$ Å)). A varredura angular das amostras (2θ) ocorreu entre $10,0^\circ$ e $80,0^\circ$ e, para gerar um tempo de aquisição de 35 minutos, foi escolhida como velocidade rotacional do goniômetro $2,0^\circ$ por minuto, com passo angular de $0,02^\circ$ ($t = 0,6s$). As fendas de divergência escolhidas para a análise foram: DS = $1,0^\circ$, SS = $1,0^\circ$ e RS = 0,3 mm. Essas fendas foram escolhidas após testes indicarem que essa combinação de valores proporciona uma melhor relação contagem/ruído. A figura 4.20 apresenta dois espectros de XRD do pigmento amarelo de cádmio, adquirido com diferentes fendas. Nela é possível verificar que o conjunto de fendas escolhido proporciona uma melhor contagem.

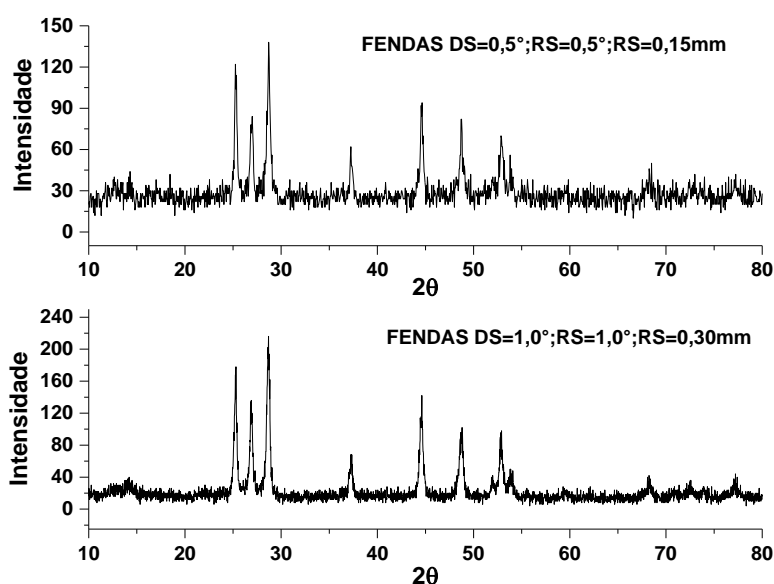


Figura 4.20. Espectros de XRD do pigmento amarelo de cádmio adquirido com diferentes fendas. O espectro de melhor qualidade é o adquirido com as fendas $1,0^\circ$, $1,0^\circ$ e 0,3 mm.

Durante as medidas de XRD foi constatado que o pigmento branco de bário ($BaSO_4$) apresentou fluorescência, assumindo uma cor violeta na região em que o feixe de raios X irradiou a amostra. Esse fato permitiu verificar que a superfície varrida pelo feixe de raios X, quando utilizado o conjunto de fendas escolhidas, equivale a um retângulo de 1x2 cm, como pode ser observado na figura 4.21.

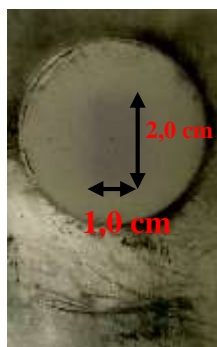


Figura 4.21. Dimensões da área varrida pelo feixe de raios X nas análises por XRD.

As análises por FTIR de cada pigmento foram realizadas utilizando o método por ATR, sendo os espectros coletados na região entre 400 a 4000 cm^{-1} , com resolução de 1 cm^{-1} e 32 *scans*. Os espectros adquiridos tiveram sua linha de base subtraída e seus ruídos reduzidos pela aplicação do *smooth* (atenuação do ruído espectral).

As medidas Raman de cada pigmento foram realizadas utilizando 50 mg de amostra depositada sobre uma lâmina posicionada sobre a mesa do microscópio, como pode ser observado na figura 4.22.

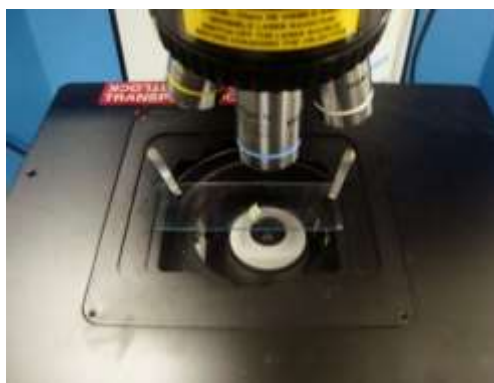


Figura 4.22. Amostra sendo posicionada sobre a lâmina para as análises por Raman.

Para cada amostra foram coletados espectros Raman nos três comprimentos de onda permitidos pelo sistema, utilizando um tempo de aquisição de 1 segundo e 10 *scans*. Para que a fonte de laser não queimasse as amostras, foi empregada uma potência de 1

mW para a fonte de excitação. Na grande maioria das análises foi utilizada a grade de difração de 600 linhas/mm, tendo sido esta trocada somente em alguns casos, quando houve necessidade. O *hole* foi ajustado com o valor que gerasse a melhor taxa sinal/ruído nos espectros, estando, em média, o seu valor em 200 μm . Os espectros que apresentaram fluorescência de fundo tiveram sua linha de base subtraída. O tratamento dos espectros, assim como suas análises, foram realizados utilizando-se o *software* OringPro 9.0.

4.8. Amostras de Pigmentos Misturados

Para simular uma situação real de análise foram preparadas quatro amostras de pigmentos, os quais foram diluídos em óleo de oliva e, em seguida, pincelados sobre uma tela. Seguindo métodos tradicionais de pintura, inicialmente a tela foi pintada com uma camada de preparação composta por branco de chumbo e, após um período de 24 horas de secagem à temperatura ambiente, foram pincelados sobre essa camada os demais pigmentos das misturas, que também foram colocados para secar por 24 horas em temperatura ambiente, antes de serem analisados.

Na figura 4.23 podem ser observadas a tela pincelada com a camada de branco e as amostras após a secagem. Na tabela 4.3 é apresentada a composição de cada uma das misturas de pigmentos e a coloração final observada.

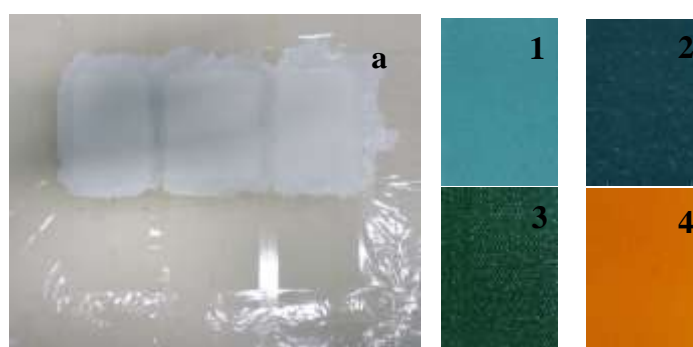


Figura 4.23. Tela com a camada de branco de chumbo (a); amostras finais após a secagem dos pigmentos (1, 2, 3 e 4).

Tabela 4.3. Pigmentos obtidos a partir de misturas.

Amostra	Mistura de pigmentos	Cor final obtida
1	amarelo de Nápoles + azul cerúleo $Pb_3(SbO_4)_2 + CoO.nSnO_2$	Verde
2	amarelo ocre+ azul da Prússia $\alpha\text{-FeOOH} + \text{Sil.} + \text{Arg.} + Fe_4[Fe(CN)_6]_3 \cdot 14\text{-}16H_2O$	Verde
3	amarelo de cromo + azul da Prússia $PbCrO_4 + Fe_4[Fe(CN)_6]_3 \cdot 14\text{-}16H_2O$	Verde
4	vermelho de chumbo + amarelo de cromo $Pb_3O_4 + PbCrO_4$	Laranja

As amostras 1, 3 e 4 foram obtidas misturando-se proporções iguais dos pigmentos envolvidos, enquanto a amostra 2 foi preparada utilizando-se uma proporção de 4:1, ou seja, a cada 4 colheres de amarelo ocre foi utilizada apenas uma de azul da Prússia. A figura 4.24 apresenta a preparação da mistura 4.



Figura 4.24. Preparação da amostra 4.

Para as análises por XRD, as amostras foram preparadas no porta-amostra do difratômetro. Entretanto, os pigmentos não foram pintados sobre uma tela, mas sim sobre um papel como pode ser visto na figura 4.25(a). Conforme o procedimento realizado para a tela, inicialmente o papel foi pintado com uma camada de branco de chumbo e, após 24 horas de secagem, os demais pigmentos das misturas foram pincelados sobre essa camada. Para avaliar o estado das misturas, as amostras preparadas no porta-amostra tiveram sua microestrutura avaliada por meio da microscopia óptica, as imagens obtidas nesta etapa são mostradas no capítulo V. Na figura 4.25, podem ser visualizadas as amostras preparadas no porta-amostra do difratômetro.

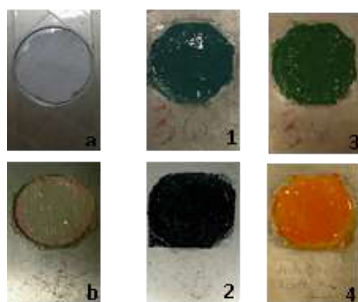


Figura 4.25. (a) Porta-amostra com o papel; (b) branco de chumbo pincelado sobre o papel; amostras finais após a secagem dos pigmentos (1, 2, 3 e 4).

As amostras de misturas foram analisadas por cada uma das técnicas nas mesmas condições utilizadas em cada equipamento para as análises de pigmentos puros.

4.9. Amostras de Materiais Cerâmicos

Neste trabalho foram investigadas as composições elementar e molecular de cinco fragmentos de cachimbos cerâmicos, oriundos de escavações realizadas por pesquisadores do Museu Nacional/UFRJ no sítio arqueológico Macacu IV, uma região compreendida entre os rios Macacu e Caceribu, no município de Itaboraí (Rio de Janeiro, Brasil). O sítio Macacu IV destacou-se dos demais sítios pesquisados por conter um

espaço construído, ordenado e ocupado por indivíduos de ascendência africana, além de apresentar a maior concentração e variedade de fragmentos de cachimbos. Uma hipótese levantada para explicar este fato seria de que este local não se seria uma área produtora de cachimbos, mas sim uma região de confluência, que congregava indivíduos que portavam estes objetos. Tal hipótese foi confirmada por análises de XRF associadas a estatística multivariada (CALZA *et al.*, 2013).

As amostras escolhidas para análise neste trabalho estão identificadas na tabela 4.4, de acordo com a catalogação recebida durante as escavações, e podem ser observadas na figura 4.26.

Tabela 4.4. Identificação das amostras analisadas.

Amostra	Escavação	Setor	Nível	NT
MQ20	1	T8	35 - 50	7374
MQ26	5	6	4	3028
MQ58	2	S17	2	2996
MQ68	1	47	2	2877
MQ86	2	21	3	2997

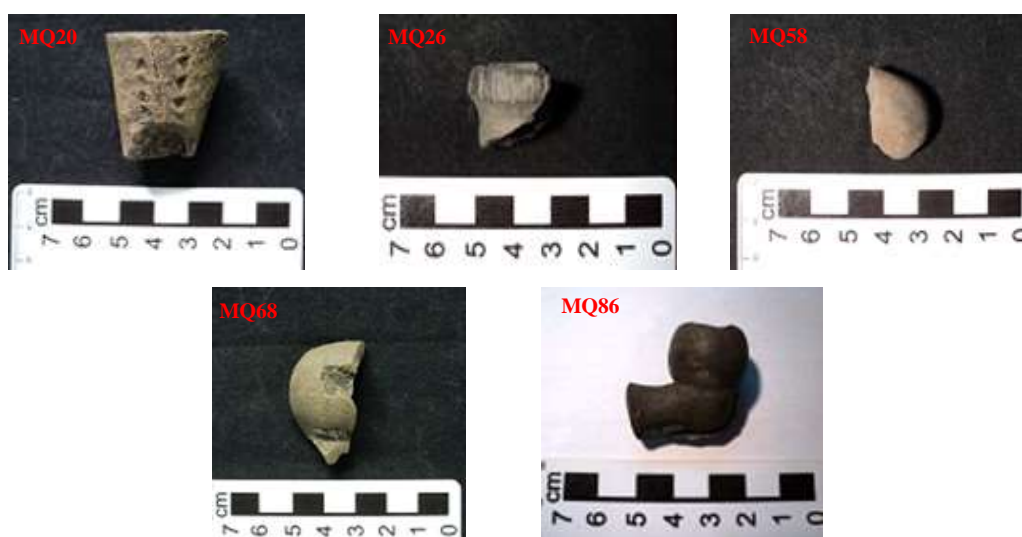


Figura 4.26. Fotos das amostras analisadas.

A caracterização elementar de cada fragmento de cachimbo foi realizada utilizando-se o sistema portátil de XRF, sendo as amostras posicionadas a 1 cm do orifício de saída do colimador do tubo de raios X. Os fragmentos foram irradiados com tensão de 30 kV e corrente de 40 μ A, com tempo de aquisição 120 segundos.

Para caracterizar os elementos de baixo número atômico, as amostras foram analisadas por meio do sistema de SEM-EDS, sendo este ajustado com uma tensão de 15 kV para a aceleração dos elétrons e tempo de aquisição de 120 segundos para os espectros de EDS. As análises foram realizadas com os fragmentos inteiros sendo posicionados dentro do compartimento de amostras. Este fato permitiu realizar, além da análise elementar, imagens da microestrutura de cada fragmento, que foram obtidas com uma ampliação de 1.000 X e encontram-se detalhadas no capítulo V.

As análises por XRD foram realizadas pelo método de pó, utilizando o difratômetro X'Pert PRO da Philips, Panalytical. Para a realização das mesmas foram extraídos de cada fragmento 500 mg de amostra, que, assim como os pigmentos em pó, foram prensados no porta-amostra. Foi aplicada nas amostras a radiação Cu-K α de comprimento de onda 1,5453Å, com uma tensão de 40 kV e corrente de 30 mA e varredura angular (2θ) entre 10,0° e 100,0°. A fim de se obter uma varredura minuciosa, o goniômetro foi ajustado com velocidade rotacional de 1° por minuto, com passo de 0,02° ($t = 1,2$ s). O conjunto de fendas escolhidas para as análises foi: DS = 1,0°, SS = 1,0° e RS = 0,3 mm. Os espectros adquiridos foram analisados com o software HighScore-Plus, que conta com uma vasta biblioteca, com perfis de difração de diversos minerais.

As análises por FTIR foram realizadas utilizando-se o método da transmitância (TR) na região do infravermelho médio (400-4000 cm^{-1}). Esse método foi escolhido por fornecer espectros com maiores intensidades, que permitem identificar bandas de absorção com baixas intensidades. As pastilhas de cada fragmento foram preparadas utilizando-se 2 mg de amostra em pó extraída do corpo cerâmico (foram aproveitados os materiais extraídos para as análises por XRD) misturados com 100 mg de KBr, que após serem triturados foram pressionados por 10 toneladas. Os espectros foram adquiridos utilizando a resolução espectral de 1 cm^{-1} e 64 *scans*.

Os espectros adquiridos tiveram sua linha de base subtraída e seus ruídos reduzidos por meio da aplicação do *smooth* (atenuação do ruído espectral). Também foi realizada a segunda derivada dos espectros. As manipulações espectrais foram realizadas utilizando-se o *software* OringPro 9.0. A figura 4.27 apresenta a pastilha utilizada nas

análises de um dos fragmentos.



Figura 4.27. Pastilha de um dos fragmentos utilizada nas análises por FTIR.

As mesmas amostras obtidas para a XRD foram aproveitadas também para a análise por espectroscopia Raman. Entretanto, os espectros adquiridos a partir do pó para todos os comprimentos de onda que o sistema possui (514nm, 633nm e 785nm) apresentaram uma alta fluorescência, que não permitiu a observação das bandas Raman nos espectros. Na tentativa de eliminar os efeitos indesejáveis da fluorescência, o pó extraído dos fragmentos foi analisado em um sistema de FT-Raman da Bruker, que possui uma fonte de excitação com comprimento de onda 1064 nm. Porém, como pode ser observado no espectro Raman da figura 4.28, as amostras não apresentaram bandas Raman, mesmo quando analisadas nestas condições.

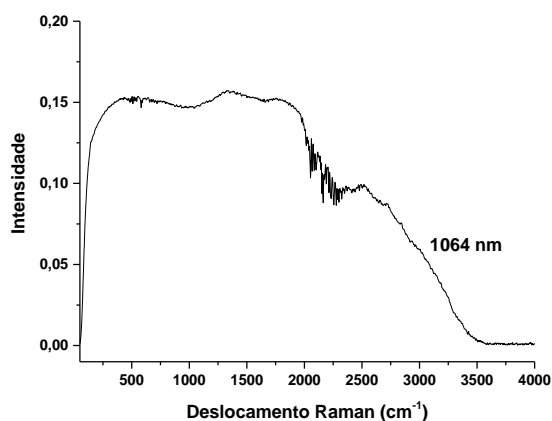


Figura 4.28. Espectro Raman do pó extraído do fragmento MQ20, obtido com a fonte de laser de 1064 nm.

Após longas tentativas de analisar o pó, os fragmentos foram analisados inteiros e apresentaram alguns espectros Raman, entretanto, a obtenção desses dados demandou

um extenso período, pois para cada espectro Raman obtido foram realizadas inúmeras tentativas. As análises empregaram o laser com comprimento de 785 nm, pois este foi o que apresentou a menor fluorescência de fundo nas análises. O *range* de análise foi entre 100 a 1500 cm^{-1} , utilizando a grade de difração de 600 linhas/mm. A potência do laser e o tempo de aquisição dos espectros foram regulados de acordo com os valores que apresentaram os melhores espectros Raman. Os espectros adquiridos tiveram sua linha de base subtraídas utilizando-se o *software* OringPro 9.0.

CAPÍTULO V

RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Análise de pigmentos

Nos próximos itens serão discutidos os resultados obtidos nas análises dos pigmentos puros, agrupados por cores, pelas técnicas de XRF, EDS, XRD, FTIR e Raman. Serão abordadas questões relativas à caracterização dos pigmentos puros por meio das referidas técnicas. Além disso, será debatida a questão da complementaridade entre as técnicas de caracterização elementar e molecular. Todos os espectros obtidos para os pigmentos puros encontram-se nos anexos A, B, C, D e E. Em seguida, serão apresentados os resultados das misturas de pigmentos descritas no capítulo IV, e será discutida a sensibilidade e a eficácia que cada técnica possui na caracterização dos compostos envolvidos.

Nas discussões sobre a análise dos pigmentos não foi levada em consideração a cronologia de utilização dos pigmentos, o que é uma informação fundamental em análises de estudo de caso, tendo em vista que, conhecendo o período histórico provável de uma obra de arte ou artefato arqueológico, pode-se estimar uma lista de possíveis pigmentos a serem identificados durante as análises. As discussões foram realizadas com enfoque somente nos resultados das composições química e elementar obtidos a partir das técnicas analíticas empregadas.

5.1.1. Pigmentos Amarelos

5.1.1.1. Amarelo Ocre

A análise do pigmento amarelo ocre (α -FeOOH) por XRF revelou a presença de cálcio (Ca), ferro (Fe) e estrôncio (Sr) no espectro (figura A1). O tungstênio (W), que foi identificado na maioria dos espectros de XRF neste trabalho, não tem qualquer relação com as amostras analisadas e deve sua presença ao material do anodo do tubo de raios X do sistema portátil. O ferro apresentou as maiores intensidades, sendo considerado elemento majoritário. O cálcio apresentou intensidades razoáveis e pode estar relacionado

com a presença de compostos à base deste elemento no pigmento, como CaCO_3 ou CaSO_4 .

As análises por EDS revelaram a presença de magnésio (Mg), alumínio (Al), silício (Si), enxofre (S), cálcio (Ca) e ferro (Fe) no espectro (figura B1). As altas intensidades de enxofre e cálcio - elementos majoritários neste caso - sugerem a presença de anidrita (CaSO_4) e/ou gesso ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) no pigmento, esclarecendo a dúvida surgida pela identificação de cálcio no espectro de XRF em relação à presença de carbonato ou sulfato deste elemento. Os elementos-traço, magnésio, alumínio e silício são indícios da origem mineral do pigmento, pois o ocre mineral pode conter também argila e sílica. O ferro foi igualmente identificado por esta técnica, entretanto, apresentando intensidades bem menores do que na XRF.

O fato de as duas técnicas terem apresentado diferentes elementos majoritários está associado a algumas características dos sistemas de XRF e EDS utilizados, como a energia máxima de operação para o sistema de EDS ser 15 keV, produzindo a maior estatística de contagem em torno de 5 keV (um terço da energia máxima); além disso, o sistema de EDS está limitado a detectar fótons com energia máxima de 10 keV, enquanto o sistema de XRF opera com energia de 30 keV, o que proporciona uma melhor produção dos fótons característicos do ferro. Embora as conclusões acerca dos demais elementos presentes na amostra agreguem maiores detalhes à sua caracterização, a detecção do ferro (que é o elemento-chave para identificação do pigmento) associada à cor já fornece dados suficientes para identificar o pigmento em questão como amarelo ocre por ambas as técnicas.

Nas análises por XRD, o espectro do pigmento amarelo ocre (figura C1) revelou a presença de um pico de máxima difração na posição 11.6° e de outros picos (tabela C1), que são associados ao gesso ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), porém, o espectro de XRD dessa substância de acordo com Ruff, (2013) não apresenta um pico em 25.5° . Por outro lado, este pico é relatado como a posição angular de máxima difração do mineral anidrita (CaSO_4). Portanto, esses resultados permitem concluir que os dois compostos constam da composição do pigmento. Neste caso, a XRD não foi capaz de evidenciar com clareza os planos de difração da goethita (αFeOOH) - mineral que é o principal componente do pigmento amarelo ocre - cujo pico máximo de difração encontra-se em torno da posição 35.0° (RRUFF, 2013). Isto se deve ao fato dos minerais de óxido de ferro apresentarem baixa cristalinidade, produzindo, por conseguinte, picos fracos de difração (PAPACHRISTODOULOU *et al.*, 2010).

Os espectros de FTIR (figura D1) e Raman (figura E1) do pigmento amarelo ocre confirmam a presença do gesso ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), cuja identificação por meio de infravermelho é associada ao aparecimento das bandas 594 e 1111 cm^{-1} , enquanto na espectroscopia Raman é associado à banda forte em 1008 cm^{-1} . Os espectros também evidenciam uma banda forte em torno da posição 390 cm^{-1} , que em ambos os casos é atribuída à energia de vibração da ligação Fe-O, que confirma a presença da goethita (αFeOOH). Apesar de existirem outras bandas com intensidade média e fraca que caracterizam a goethita, os pigmentos naturais de óxido de ferro se encontram misturados com diferentes minerais (gesso, sílica, filossilicatos, etc.), os quais, se estiverem presentes em altos teores, podem mascarar as bandas IR e Raman características da goethita. Além disso, esses compostos podem interagir em nível molecular, proporcionando o surgimento de novas bandas nos espectros. Por este motivo, a identificação desse tipo de pigmento muitas vezes é confirmada pela presença da banda forte atribuída ao composto chave e pela caracterização dos compostos que figuram como aditivos.

5.1.1.2. Amarelo de Cromo

A análise por XRF do pigmento amarelo de cromo (PbCrO_4) revelou a presença dos seguintes elementos no espectro (figura A2): titânio (Ti), cromo (Cr) e chumbo (Pb). Na análise por EDS (figura B2), os elementos identificados foram: alumínio (Al), silício (Si), titânio (Ti), cromo (Cr) e chumbo (Pb). O chumbo apresentou-se como elemento majoritário em ambas as técnicas de caracterização elementar, destacando que a XRF caracteriza o elemento pelas linhas L de energia e o sistema de EDS pelas linhas M de energia. Na análise por EDS o silício também apresentou intensidades muito altas, sendo este elemento normalmente associado à presença de quartzo (SiO_2), o que configura um forte indício da origem mineral do pigmento. Ambas as técnicas detectaram cromo na amostra, que é outro elemento chave do pigmento, juntamente com o chumbo. Portanto, neste caso, é possível comprovar com eficácia que o pigmento analisado se trata do amarelo de cromo utilizando apenas uma das duas técnicas.

A análise por XRD também conseguiu caracterizar o pigmento amarelo de cromo, pois o perfil de difração obtido (figura C2) corresponde ao mineral crocoíta (PbCrO_4), relatado na literatura (RRUFF, 2013). Não foi possível confirmar a presença do quartzo no pigmento através dos espectros de XRD.

O espectro de FTIR (figura D2) do amarelo de cromo apresentou as bandas 456 e 851 cm^{-1} , que são associadas à energia de vibração das ligações do CrO_4^{2-} . Também ficou evidenciada a presença da banda de absorção em 1069 cm^{-1} , que pode ser associada ao quartzo (SiO_2). É importante ressaltar que essa banda pode ser atribuída a outros grupos funcionais, tendo sido, neste caso, atribuída ao quartzo a partir do resultado obtido por EDS, o qual apresentou altas intensidades de silício. Este é um exemplo da importância de uma análise prévia por XRF ou EDS antes de tentar identificar um pigmento por FTIR.

Os espectros Raman (figura E2) caracterizam com precisão o pigmento amarelo de cromo, pois apresentam somente bandas relacionadas ao composto principal (PbCrO_4). Comparando as análises nos três comprimentos de onda é possível verificar que o espectro de melhor qualidade - assim como relatado no trabalho de Bell *et al.*, (1997) - foi adquirido para o comprimento de onda 633 nm, sendo registrado com a grade de difração de 1800 linhas/mm. Com esta grade foi possível observar todas as bandas características do PbCrO_4 , em torno da posição 350 cm^{-1} (tabela E1).

5.1.1.3. Amarelo de Nápoles e Amarelo de Chumbo

Na análise por XRF do pigmento amarelo de Nápoles ($\text{Pb}_3(\text{SbO}_4)_2$) foram identificados os seguintes elementos (figura A4): antimônio (Sb) e chumbo (Pb). Na análise por EDS (figura B4), os elementos identificados foram: alumínio (Al), silício (Si), antimônio (Sb) e chumbo (Pb).

A análise por XRF do pigmento amarelo de chumbo tipo I (Pb_2SnO_4) revelou a presença dos seguintes elementos (figura A5): estanho (Sn) e chumbo (Pb). Na análise por EDS (figura B5), os elementos identificados foram: alumínio (Al), silício (Si), estanho (Sn) e chumbo (Pb).

Tanto o amarelo de Nápoles quanto o amarelo de chumbo apresentaram o chumbo como elemento majoritário por ambas as técnicas de análise. Foram identificados, ainda, os outros elementos-chave para a caracterização dos pigmentos: antimônio para o amarelo de Nápoles (figuras A4 e B4) e estanho para o amarelo de chumbo (figuras A5 e B5). Entretanto, caso os pigmentos analisados fossem desconhecidos haveria uma certa dificuldade em diferenciá-los, pois as linhas L de energia do antimônio e estanho possuem valores muito próximos, inclusive a forma dos picos é muito semelhante. Os outros elementos detectados pelas técnicas de XRF e EDS

não acrescentaram informações para a distinção dos pigmentos por meio da caracterização elementar.

Na análise por XRD, o perfil de difração do amarelo de Nápoles (figura C4 e tabela C1) apresentou um pico máximo em 30.0° , enquanto que o perfil de difração do amarelo de chumbo apresentou um pico máximo em 26.8° (figura C5 e tabela C1). A diferença na posição desses picos e de outros picos de menor intensidade fornece informações suficientes para caracterização e distinção entre os dois pigmentos, portanto, neste caso, a técnica de XRD seria a mais indicada para caracterizá-los.

As análises por FTIR na região do infravermelho médio ($400-4000\text{ cm}^{-1}$) não permitiram caracterizar nenhum dos dois pigmentos. Os espectros de FTIR (figuras D4 e D5) obtidos para ambos os pigmentos apresentam somente uma banda forte em torno da posição 400 cm^{-1} e não apresentam bandas em outras posições com intensidades suficientes que contribuam para caracterização e/ou diferenciação dos pigmentos.

Os espectros Raman dos pigmentos (figuras E4 e E5) foram adquiridos sem dificuldades, porém, utilizando grades distintas. A grade utilizada na aquisição do espectro do amarelo de Nápoles foi de 600 linhas/mm, enquanto para o amarelo de chumbo foi de 1800 linhas/mm. Apesar da mudança na resolução espectral para aquisição do espectro de cada pigmento, eles apresentaram bandas em posições muito semelhantes. A principal diferença entre eles é a banda 652 cm^{-1} de intensidade média, presente no espectro do amarelo de Nápoles, entretanto, essa banda não é visualizada quando se utiliza o comprimento de onda de 785 nm para o laser. Portanto, neste caso, a caracterização e distinção eficaz dos pigmentos pela espectroscopia Raman só é possível quando são utilizadas as fontes de laser de 514 ou 633 nm.

5.1.1.4. Amarelo de Cobalto

Na análise por XRF do pigmento amarelo de cobalto (aureolin) - $(\text{K}_3(\text{Co}(\text{NO}_2)_6)\cdot n\text{H}_2\text{O})$ - foram identificados os seguintes elementos (figura A3): potássio (K) e cobalto (Co). Na análise por EDS (figura B3), os elementos identificados foram: alumínio (Al), potássio (K) e cobalto (Co). O cobalto foi o elemento majoritário nas análises por XRF, enquanto por EDS, foi o potássio; esse fato se deve às características dos sistemas, conforme discutido anteriormente. O alumínio identificado por EDS ocorre em nível de traços e pode ser associado ao porta-amostra do sistema. As duas técnicas

detectaram os elementos-chave para a identificação do pigmento: cobalto e potássio. Portanto, a caracterização deste pigmento pode ser realizada utilizando qualquer uma das duas técnicas.

Os espectros de XRD ou Raman (figuras C3 e E3) permitem a caracterização correta do pigmento amarelo de cobalto, pois apresentam picos e bandas bem definidos, descritos nas tabelas C1 e E1, respectivamente. O espectro de FTIR do pigmento (figura D3) apresenta bandas em 827, 1326 e 1384 cm^{-1} , que são atribuídas à energia de vibração das ligações do NO_2^- . Nesse caso, somente a espectroscopia no infravermelho não seria suficiente para identificar o pigmento, embora possa reforçar os resultados da caracterização elementar.

5.1.1.5. Amarelo de Cádmio

Nas análises por XRF (figura A6) e EDS (figura B6) do pigmento amarelo de cádmio (limão) - ($\text{CdS}\cdot\text{ZnS}$) - foram identificados os mesmos elementos: enxofre (S), cádmio (Cd) e zinco (Zn). No caso da XRF, os elementos majoritários foram zinco e cádmio, enquanto por EDS, os elementos majoritários foram o cádmio e o enxofre. Embora o pico relativo ao enxofre tenha sido identificado no espectro de XRF, como este se localiza no início do espectro (região de baixa energia), nem sempre é possível detectá-lo. Neste caso não houve problema, pois o enxofre se encontra em concentrações maiores no pigmento comercial analisado. Como ambas as técnicas foram capazes de identificar os elementos constituintes do pigmento, qualquer uma das duas pode ser utilizada para uma caracterização eficaz do mesmo.

Da mesma forma, a XRD também pode ser utilizada de maneira eficaz para caracterização do pigmento (figura C6 e tabela C1). Os espectros Raman (figura E6) apresentam bandas em 297 e 600 cm^{-1} , que são características do CdS, e em 205 e 337 cm^{-1} , características do ZnS. Portanto, esta técnica se mostrou adequada para a caracterização do pigmento em questão. O espectro de FTIR do pigmento (figura D6) apresentou ruídos que prejudicaram sua qualidade, não podendo ser utilizado para caracterizar o pigmento. Esses ruídos foram observados em todos os espectros de FTIR dos pigmentos à base de cádmio.

5.1.2. Pigmentos Azuis

5.1.2.1. Azul da Prússia

Na análise por XRF (figura A7) do pigmento azul da Prússia ($\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$) foi identificado somente ferro (Fe). Na análise por EDS (figura B7), os elementos identificados foram: alumínio (Al), enxofre (S) e ferro (Fe). O elemento majoritário por ambas as técnicas foi o ferro. A presença de alumínio na análise por EDS está relacionada ao porta-amostra, confeccionado neste material. Apesar de outros elementos constituintes do pigmento (carbono e nitrogênio) não terem sido detectados, devido às limitações dos sistemas de XRF e EDS, a detecção do ferro é uma forte evidência para caracterizar o pigmento como azul da Prússia, pois poucos pigmentos azuis possuem esse elemento em sua composição.

A caracterização correta do pigmento azul da Prússia pode ser realizada por qualquer uma das três técnicas de análise molecular utilizadas neste trabalho. No caso da XRD o espectro do azul da Prússia (figura C7) revelou ser característico do pigmento. Já os espectros de FTIR e Raman (figuras D7 e E7) revelaram a presença e uma banda de intensidade forte em torno de 2100 cm^{-1} , típica da energia de vibração da tripla ligação carbono-nitrogênio ($\text{C}\equiv\text{N}$), presente no azul da Prússia.

5.1.2.2. Vivianita

Na análise por XRF (figura A13) do pigmento vivianita ($\text{Fe}_3^{+2}(\text{PO}_4)_2 \cdot 8(\text{H}_2\text{O})$) foram identificados: cálcio (Ca), ferro (Fe) e estrôncio (Sr). Na análise por EDS (figura B13), os elementos identificados foram: magnésio (Mg), alumínio (Al), silício (Si), fósforo (P), enxofre (S), potássio (K), cálcio (Ca) e ferro (Fe). No caso da XRF, ferro e cálcio foram os elementos majoritários. O ferro é característico do pigmento, mas o cálcio pode estar relacionado à adição de compostos à base deste elemento, como CaCO_3 ou CaSO_4 . O estrôncio, conforme discutido anteriormente relaciona-se à presença de minerais à base de cálcio. No caso da análise por EDS, o alumínio apresentou as intensidades mais altas, enquanto silício, cálcio e ferro apresentaram intensidades razoáveis. A presença de outros elementos, além dos esperados fósforo e ferro pode estar relacionada com a presença de outros minerais no pigmento.

As técnicas de FTIR e Raman apresentaram em seus espectros (figuras D13 e E13) bandas que caracterizam a presença de PO_4^{3-} , sendo este no FTIR associado às bandas 585 e 986 cm^{-1} e no Raman à banda de fraca intensidade em 986 cm^{-1} . O espectro Raman apresenta uma banda de forte intensidade em 544 cm^{-1} , atribuída à energia de ligação Si-O-Al e outra de intensidade média em 1086 cm^{-1} , associada à energia de ligação do CO_3^{2-} . Estes resultados, associados aos da caracterização elementar, permitem concluir que ao pigmento foi adicionado um K-feldspato (KAlSi_3O_8) e calcita (CaCO_3). Esta conclusão foi corroborada pelo espectro de XRD do pigmento (figura C13), que apresentou picos de máxima intensidade na posição em torno de 30.0° e entre 25.0° a 30.0° , que foram relatados em Ruff (2013) como relativos à calcita e ao K-feldspato, respectivamente.

Como descrito acima, cada técnica forneceu um resultado a respeito do pigmento vivianita, portanto, para uma caracterização mais precisa, deve-se empregar as cinco técnicas de análise.

5.1.2.3. Azul Ultramarino

Na análise por XRF (figura A8) do pigmento azul ultramarino ($\text{Na}_8[\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}]\text{S}_n$) foi identificado somente ferro (Fe). Na análise por EDS (figura B8), os elementos identificados foram: sódio (Na), magnésio (Mg), alumínio (Al), silício (Si), enxofre (S), potássio (K) e cálcio (Ca). Os elementos sódio, alumínio, silício e enxofre, são constituintes do pigmento, enquanto os outros elementos identificados possivelmente estão associados a impurezas presentes no mesmo. Conforme esperado, a XRF não foi eficaz na análise do pigmento devido às limitações desta técnica para detecção de elementos de baixo número atômico. O ferro identificado no espectro parece estar associado a impurezas do pigmento. A ausência de elementos majoritários no espectro de XRF do pigmento ultramarino poderia ser utilizada para identificá-lo, entretanto, neste caso, a presença de ferro - ainda que em intensidades baixas considerando-se o tempo de contagem - poderia levar erroneamente a uma associação com azul da Prússia. Além disso, em uma situação real, os pigmentos normalmente se encontram misturados e, por isso, tal metodologia poderia gerar resultados duvidosos.

A XRD (figura C8) ou a espectroscopia Raman (figura E8) podem ser utilizadas para caracterizar o ultramarino, pois ambas apresentam espectros semelhantes aos

relatados por Ruff, (2013) para o mineral lazurita, que é um dos principais componentes do pigmento ultramarino natural. Os espectros Raman da amostra foram coletados sem dificuldade, porém, o espectro adquirido com a fonte de excitação 785 nm apresentou somente uma banda em 536 cm^{-1} . O espectro de FTIR do pigmento (figura D8) apresentou grandes semelhanças com o do pigmento esmalte (figura D12), concluindo-se, portanto, que a investigação por FTIR desse pigmento deve ser realizada conjuntamente com a análise elementar, evitando assim conclusões equivocadas.

5.1.2.4. Azurita, Azul Egípcio e Azul de Ftalocianina

Na análise por XRF (figura A9) do pigmento azurita ($\text{Cu}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$) foram identificados: Fe e Cu. Na análise por EDS (figura B9), os elementos identificados foram: alumínio (Al), silício (Si), ferro (Fe) e cobre (Cu).

Na análise por XRF (figura A10) do pigmento azul egípcio ($\text{CaCuSi}_4\text{O}_{10}$) foram identificados: cálcio (Ca), ferro (Fe) e cobre (Cu). Na análise por EDS (figura B10), os elementos identificados foram: alumínio (Al), silício (Si), cloro (Cl), cálcio (Ca) e cobre (Cu).

Na análise por XRF (figura A15) do pigmento azul de ftalocianina ($\text{Cu}(\text{C}_{32}\text{Cl}_6\text{N}_8)$) foi identificado somente cobre (Cu). Na análise por EDS (figura B15), os elementos identificados foram: alumínio (Al), enxofre (S), cloro (Cl) e cobre (Cu).

Os três pigmentos apresentaram o cobre como elemento majoritário por XRF (figuras A9, A10 e A15). No espectro do azul egípcio foi identificado o cálcio, que é, ao lado do cobre, outro elemento-chave para identificação deste pigmento. Somente com esta técnica não seria possível diferenciar o azul de ftalocianina da azurita, pois ambos apresentaram altas intensidades de cobre e a presença de traços de ferro no segundo está associada á impurezas. No caso do azul egípcio, a presença de cobre em altas intensidades e cálcio em intensidades medianas (o ferro, em baixas concentrações, encontra-se associado a impurezas) seriam suficientes para identificar o pigmento. Mas isto somente para este caso específico, no qual foi analisada uma amostra do pigmento comercial puro, sem adicionar outros pigmentos (o que dificilmente ocorre em situações reais). Um exemplo disto é quando o azul egípcio é aplicado em cartonagem de sarcófagos, que apresentam uma camada de gesso ($\text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) sob a pintura, o que contribui para a presença de cálcio nos espectros, dificultando, desta forma, a identificação precisa do

pigmento. Nas análises por EDS, tanto o azul egípcio quanto o azul de ftalocianina apresentaram cloro, cobre e alumínio - o que complicaria sua diferenciação. O mesmo ocorre entre o azul egípcio e azurita, que apresentaram em comum alumínio, silício e cobre.

Os perfis de difração dos pigmentos azurita e azul egípcio (figuras C9 e C10) apresentaram diferenças que permitem sua caracterização e diferenciação. Uma das diferenças é a posição dos picos de máxima intensidade; no caso da azurita os picos de máxima intensidade encontram-se em torno da posição 25.0° , enquanto no azul egípcio os picos de máxima intensidade se encontram entre 25.0° e 30.0° . A diferença entre os perfis de difração também aparece em outros picos presentes em cada um dos pigmentos (tabela C2); um dos principais é o pico de intensidade média na posição 17.1° , presente somente no perfil de XRD do azul egípcio. O espectro de difração do pigmento azul de ftalocianina (figura C15) é diferente dos demais pigmentos azuis, portanto, é possível caracterizar o pigmento por meio de XRD.

O espectro de FTIR da azurita (figura D9) apresentou as bandas 1501 e 3428 cm^{-1} , que podem ser associadas à energia de vibração das ligações de CO_3^{-2} e OH^- , respectivamente. O fato de a análise elementar não evidenciar a presença de cálcio na azurita descarta a hipótese do CO_3^{-2} estar associado à calcita (CaCO_3). Já o espectro de FTIR do azul egípcio (figura D10) apresentou bandas de forte intensidade em torno da região 1050 cm^{-1} , atribuídas à energia de vibração da ligação Si-O. Nesse caso, a ausência de uma banda relativa ao CO_3^{-2} , revela que o cálcio detectado no azul egípcio também não está atribuído à calcita. A combinação desses resultados permite concluir que as bandas detectadas fazem parte da composição de cada um dos pigmentos, sendo assim é possível caracterizar a azurita e o azul egípcio combinando os resultados obtidos por EDS e espectroscopia no infravermelho. A análise por FTIR do azul de ftalocianina também permite caracterizá-lo, pois o espectro do pigmento (figura D15) é distinto em relação aos demais pigmentos azuis.

Os espectros Raman dos pigmentos azurita, azul egípcio e azul de ftalocianina (figuras E9, E10 e E15) apresentam grandes diferenças que permitem caracterizar e distinguir os pigmentos por meio desta técnica. Tanto azurita quanto azul egípcio apresentaram regiões de grande fluorescência, o que dificultou a obtenção dos dados, além disso, os espectros Raman da azurita foram obtidos somente nos comprimentos de onda 514 e 785 nm , enquanto o do azul egípcio foi obtido somente com a fonte de excitação de 514 nm . Ambas as amostras responderam melhor ao comprimento de onda

514 nm (laser verde), fato justificado pelo sinal Raman ser coletado pela luz laser refletida nas amostras, e, como elas são azuis tendem a refletir comprimentos de ondas próximos ao azul (488 nm). Os espectros Raman dos três pigmentos apresentaram fluorescência de fundo, necessitando de tratamento dos dados para a melhor visualização das bandas.

5.1.2.5. Azul de Cobalto, Esmalte e Azul Cerúleo

Na análise por XRF (figura A11) do pigmento azul de cobalto e zinco ($(\text{Co,Zn})_2\text{Al}_2\text{O}_4$) foram identificados: cobalto (Co) e zinco (Zn). Na análise por EDS (figura B11), os elementos identificados foram: sódio (Na), alumínio (Al), cobalto (Co) e zinco (Zn).

Na análise por XRF (figura A12) do pigmento esmalte ($\text{CoO.SiO}_2(+\text{K}_2\text{O}+\text{Al}_2\text{O}_3)$) foram identificados: potássio (K) e cobalto (Co). Na análise por EDS (figura B12), os elementos identificados foram: alumínio (Al), silício (Si), potássio (K) e cobalto (Co).

Na análise por XRF (figura A14) do pigmento azul cerúleo (CoO.nSnO_2) foram identificados: estanho (Sn), cromo (Cr), ferro (Fe) e cobalto (Co). Na análise por EDS (figura B14), os elementos identificados foram: magnésio (Mg), alumínio (Al), estanho (Sn) e cobalto (Co).

Os espectros de XRF dos pigmentos azul de cobalto (figura A11), esmalte (figura A12) e azul cerúleo (figura A14) apresentaram como elemento majoritário o cobalto. Foram identificados, ainda, outros elementos constituintes de cada um dos pigmentos, demonstrando que, utilizando esta técnica seria possível identificar e diferenciar entre os três pigmentos. Lembrando que, em caso de misturas com outros pigmentos, como branco de zinco, por exemplo, tal identificação poderia ficar bastante prejudicada. As análises por EDS (figuras B11, B12 e B14) também permitem caracterizar cada um dos pigmentos e diferenciá-los entre si. Entretanto, essas identificações podem ser mascaradas pela adição de outros pigmentos, formando uma mistura.

A XRD pode ser utilizada para caracterizar os três pigmentos, pois é comprovado o caráter amorfo do esmalte, que não apresentou picos de difração (figura C12). Já os pigmentos azul de cobalto e azul cerúleo apresentam em seus respectivos perfis de difração (figuras C11 e C14) picos de máxima difração nas posições 36.8° e 34.3° . Além da diferença na posição desses picos de máxima difração existem outros picos (tabela C2)

que permitem diferenciar os pigmentos, como o pico de forte intensidade na posição 17.7°, característico do espectro do azul cerúleo.

O espectro de FTIR do pigmento esmalte (figura D12) apresentou uma banda forte em torno de 1050 cm^{-1} , que pode ser associada ao SiO_2 . Conforme descrito acima, os espectros de FTIR dos pigmentos ultramarino e esmalte são semelhantes, por isso é fundamental combinar os resultados de infravermelho com os da caracterização elementar, para evitar conclusões equivocadas. Os espectros de FTIR dos pigmentos azul de cobalto (figura D11) e azul cerúleo (figura D14) apresentam bandas de absorção semelhantes (tabela D2), porém ligeiras diferenças, como a banda de absorção em 641 cm^{-1} , presente somente no azul de cobalto, permitindo distinguir os dois pigmentos.

Os espectros Raman dos três pigmentos são totalmente diferentes, o que confirma a grande potencialidade da técnica em distinguir pigmentos. Porém, os pigmentos apresentaram grande fluorescência de fundo, e além disso, o azul de cobalto e o esmalte apresentaram bandas Raman (figuras E11 e E12) somente com a fonte de excitação de 514 nm, enquanto o azul cerúleo (ver figura E14) apresentou bandas Raman para os comprimentos de onda 514 e 785 nm. Para minimizar os efeitos da fluorescência e do ruído no sinal Raman, os espectros dos três pigmentos foram coletados utilizando um *hole* de 100 μm .

5.1.3. Pigmentos Verdes

5.1.3.1. Óxido de Cromo e Viridian

Na análise por XRF (figuras A16 e A18) dos pigmentos óxido de cromo (Cr_2O_3) e viridian ($\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) foi identificado somente cromo (Cr) em altas intensidades. Na análise por EDS (figuras B16 e B18), para o óxido de cromo foi identificado somente cromo e, no caso do viridian, além do cromo, traços de alumínio (Al) e cálcio (Ca). Estes pigmentos representam um grande problema em análises reais, pois ambos começaram a ser utilizados comercialmente no mesmo período (primeira metade do século XIX) e as análises de caracterização elementar para ambos os pigmentos indicam somente o cromo, conforme descrito acima. Portanto, a correta distinção dos pigmentos só pode ser realizada por meio de análises com técnicas moleculares.

A diferenciação dos pigmentos pode ser realizada por meio de XRD, tendo em vista que o óxido de cromo apresentou perfil de difração (figura C16), com um pico máximo na posição 33.6° , enquanto o viridian não revelou um espectro de difração definido (figura C18). A técnica de FTIR também possibilita a caracterização e distinção entre os dois pigmentos, pois seus espectros (figuras D16 e D18) apresentam diferenças nas bandas de absorção (tabela D3). Neste caso, a banda que melhor caracteriza o viridian encontra-se localizada em 3100 cm^{-1} , atribuída à hidroxila presente nas moléculas de água que compõem o pigmento. A espectroscopia Raman também permite caracterizar e diferenciar os pigmentos, pois os espectros obtidos para ambos (figuras E16 e E18) apresentaram visíveis diferenças, embora a análise do viridian tenha apresentado grandes dificuldades, que não foram observadas para o óxido de cromo. Só foi possível a obtenção de um bom espectro com a fonte de excitação de 514 nm ajustada com a potência de 0,01 mW e *hole* de 100 μm .

5.1.3.2. Malaquita, Verdigris e Verde de Ftalocianina

Na análise por XRF (figura A19 e A21) dos pigmentos malaquita ($\text{Cu}_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_2$) e verdigris ($\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{Cu}(\text{OH})_2$) foi identificado cobre (Cu) em altas intensidades. A malaquita ainda apresentou traços de ferro (Fe).

Na análise por EDS da malaquita (figura B19) foram identificados traços de alumínio (Al), silício (Si) e fósforo (P), além de cobre (Cu) em altas intensidades. No verdigris (figura B21) foram identificados alumínio (Al) e cobre (Cu) em altas intensidades.

Na análise por XRF (figura A20) do pigmento verde de ftalocianina ($\text{Cu}(\text{C}_{32}\text{H}_{16-n}\text{Cl}_n\text{N}_8)$) foram identificados: cloro (Cl), traços de bromo (Br), além de altas intensidades de cobre (Cu). Na análise por EDS (figura B20), os elementos identificados foram: alumínio (Al), cobre (Cu) e altas intensidades de cloro (Cl).

O elemento majoritário por XRF para os três pigmentos foi o cobre. Utilizando-se os resultados obtidos por EDS é possível caracterizar o verde de ftalocianina e distingui-lo dos outros pigmentos, pois seu espectro (figura B20) apresenta cobre e cloro, elementos-chave para sua identificação por meio desta técnica. Já no caso da malaquita e do verdigris, que apresentam apenas cobre nos espectros de XRF, não é possível diferenciá-los por meio desta técnica. Apesar das análises por EDS detectarem outros

elementos além do cobre nos pigmentos verdigris e malaquita (figuras B19 e B21), eles não fornecem informação para a distinção entre os dois pigmentos, pois são oriundos de impurezas.

A XRD pode ser utilizada para diferenciar os pigmentos, pois os perfis de difração da malaquita (figura C19) e do verdigris (figura C21) apresentam visíveis diferenças, com seus máximos de difração em diferentes posições. O verde de ftalocianina também pode ser caracterizado por XRD, pois apresenta um perfil de difração (figura C20) diferente dos demais pigmentos verdes.

Os espectros de FTIR da malaquita (figura D19) e verdigris (figura D21) apresentaram bandas de absorção em torno da posição 1400 cm^{-1} , que são atribuídas à energia de vibração da ligação C=O. Essa banda na malaquita é associada ao CO_3^{2-} , sendo esta estrutura confirmada pela presença da banda em 873 cm^{-1} . No verdigris a banda em 1400 cm^{-1} encontra-se associada ao CH_3COO^- , também caracterizado pela banda em 1600 cm^{-1} , que aparece no espectro de FTIR do pigmento. Os espectros de FTIR destes dois pigmentos apresentam outras diferenças que contribuem para a caracterização e diferenciação entre ambos. As análises por FTIR também podem ser utilizadas para caracterizar o verde de ftalocianina, pois seu espectro (figura D20) é bem diferente daqueles obtidos para os demais pigmentos verdes.

Os espectros Raman da malaquita, verde de ftalocianina e verdigris (figuras E19, E20 e E21) apresentaram visíveis diferenças, sendo possível caracterizar e distinguir os três pigmentos por meio desta técnica. Foi observada uma grande fluorescência de fundo nos espectros do verdigris, tendo este efeito impossibilitado o registro de um espectro com a fonte de excitação de 633 nm .

5.1.3.3. Terra Verde

Na análise por XRF (figura A17) do pigmento terra verde ($\text{K}[(\text{Al}, \text{Fe}^{\text{III}}), (\text{Fe}^{\text{II}}, \text{Mg})](\text{AlSi}_3, \text{Si}_4)\text{O}_{10}(\text{OH})_2$) foram identificados: ferro (Fe) em altas intensidades, cálcio (Ca) e traços de estrôncio (Sr). Na análise por EDS (figura B17), os elementos identificados foram: magnésio (Mg), alumínio (Al), silício (Si), enxofre (S), potássio (K), cálcio (Ca) e ferro (Fe). A técnica de EDS, por apresentar o maior número de elementos presentes na composição do pigmento, seria a mais indicada para sua identificação,

embora, dependendo do caso, a XRF possa fornecer uma identificação livre de ambiguidade (principalmente quando se consegue detectar o potássio).

O pigmento terra verde é composto por minerais como a muscovita ($\text{KAl}_2\text{Si}_3\text{AlO}_{10}(\text{OH},\text{F})_2$) e a caulinita ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$), que pertencem à família dos filossilicatos. Esta classe de minerais apresenta pobres estruturas cristalinas, sendo, portanto, difícil de ser caracterizada por XRD, especialmente quando se encontra misturada a outros minerais, como é o caso dos pigmentos. No entanto, a análise do espectro de XRD (figura C17) revelou a presença de um pico de máxima difração na posição 11.6° e outros de menor intensidade, que remetem ao espectro do gesso ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), relatado em Ruff (2013).

O espectro de FTIR deste pigmento (figura D17) apresentou bandas de absorção em 915 e 1117 cm^{-1} que são características da caulinita (AKYUZ *et al.*, 2008). Além de confirmar a presença do gesso na amostra por meio das bandas em 667 e 1007 cm^{-1} , as análises por FTIR também caracterizaram a presença da calcita (CaCO_3) associada à banda em 1145 cm^{-1} . O espectro Raman (figura E17) do terra verde é bem diferente dos demais pigmentos verdes, sendo caracterizado principalmente pela banda em 676 cm^{-1} , que pode ser associada à caulinita (LEGODI e WALL, 2007). Devido à origem mineral do pigmento, este pode apresentar variações nos tipos de filossilicatos que o compõem. Estas diferenças podem gerar diferentes espectros de FTIR e Raman, por isso é fundamental, neste caso, analisar previamente o pigmento pelas técnicas elementares e, posteriormente, complementar o resultado com as técnicas moleculares.

5.1.4. Pigmentos Vermelhos

5.1.4.1. Vermelho Ocre e Vermelho de Marte

Na análise por XRF (figura A23) do pigmento vermelho ocre (Fe_2O_3) foram identificados: altas intensidades de ferro (Fe), cálcio (Ca), titânio (Ti), estrôncio (Sr) e traços de enxofre (S). Na análise por EDS (figura B23), os elementos identificados foram: magnésio (Mg), alumínio (Al), silício (Si), enxofre (S), cálcio (Ca) e ferro (Fe).

Na análise por XRF (figura A22) do pigmento vermelho de Marte (Fe_2O_3) foram identificados: altas intensidades de ferro (Fe), cálcio (Ca) e traços de estrôncio (Sr). Na

análise por EDS (figura B22), os elementos identificados foram os mesmos obtidos para o vermelho ocre.

A identificação dos elementos cálcio e enxofre nos espectros provavelmente encontra-se relacionada com a presença de gesso ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) no pigmento. Os resultados das técnicas de XRF e EDS não foram suficientes para diferenciar os dois pigmentos.

Os espectros de XRD dos pigmentos vermelho de marte (figura C22) e vermelho ocre (figura C23) também não permitem distinguir os dois pigmentos, pois, assim como o ocorrido com o amarelo ocre, somente é possível identificar os compostos anidrita (CaSO_4) e gesso pelos picos em 25.5° e 11.6° , respectivamente.

Os espectros de FTIR dos dois pigmentos (figuras D22 e D23) apresentaram bandas em torno das posições 440 e 540 cm^{-1} que são associadas ao óxido de ferro (Fe_2O_3), comprovando a presença do composto. Combinando os resultados das análises por EDS e FTIR é possível inferir a presença de quartzo (SiO_2) no pigmento vermelho ocre, o que justificaria as altas intensidades de silício e uma banda em 1036 cm^{-1} nos espectros de EDS e FTIR do pigmento, respectivamente. A presença de quartzo é uma evidência da origem mineral do vermelho ocre, característica que permite diferenciá-lo dos pigmentos sintéticos, como no caso, o vermelho de marte. Este resultado exemplifica o fato de que, nos pigmentos à base de óxido de ferro, a caracterização e distinção entre eles deve ser realizada pela identificação dos compostos secundários presentes.

Os espectros Raman dos pigmentos vermelho de marte (figura E22) e vermelho ocre (figura E23) apresentaram as mesmas bandas, que são associadas ao óxido de ferro (Fe_2O_3), sendo possível diferenciar os pigmentos pela intensidade da banda 216 cm^{-1} , que no pigmento vermelho de marte apresenta menor intensidade que a banda 285 cm^{-1} , enquanto no caso do vermelho ocre ambas apresentam a mesma intensidade. Essa diferença fica mais evidente no espectro adquirido com a fonte de excitação de 633 nm , tendo em vista que amostras apresentando coloração vermelha responderão melhor ao laser de mesma cor. O espectro obtido com fonte de laser de 633 nm revela as bandas em torno das posições 400 e 600 cm^{-1} , que também são associadas ao óxido de ferro.

A metodologia ideal para a investigação desses dois pigmentos vermelhos seria a aplicação de todas as técnicas em questão (XRF, EDS, XRD, FTIR e Raman), pois cada técnica contribui com informações para realizar a distinção entre os mesmos.

5.1.4.2. Vermelho de chumbo

Nas análises por XRF (figura A24) e por EDS (figura B24) do pigmento vermelho de chumbo (Pb_3O_4) foi identificado somente chumbo (Pb) em altas intensidades. No caso da EDS, identificou-se ainda, traços de alumínio (Al), o que pode ser devido ao porta-amostra do equipamento. Neste caso, a caracterização elementar, associada à cor do pigmento, seria suficiente para identificá-lo. Entretanto, em situações reais, quando se trabalha com misturas de vários pigmentos, esta identificação pode ser dificultada.

O pigmento também pode ser caracterizado por XRD, pois seu perfil de difração (figura C24) apresenta picos específicos que permitem caracterizá-lo e distingui-lo de outros pigmentos vermelhos estudados neste trabalho. A análise por FTIR na região do médio do vermelho de chumbo não se mostrou adequada para realizar sua caracterização, pois seu espectro (figura D24) não apresentou bandas características. Na análise por espectroscopia Raman (figura E24), o espectro obtido mostra claramente as bandas características do pigmento - sendo bastante semelhante ao relatado por Smith e Clark (2004) - podendo ser utilizado para caracterizá-lo e diferenciá-lo de outros pigmentos.

5.1.4.3. Vermilion

Nas análises por XRF (figura A31) e EDS (figura B31) do pigmento vermilion (HgS) foram identificados os mesmos elementos: enxofre (S) e mercúrio (Hg). Estes resultados são suficientes para caracterizá-lo. Neste caso, não seria necessário utilizar nenhuma técnica adicional.

O pigmento também pode ser caracterizado por XRD, pois o perfil de difração do vermilion (figura C31) apresenta visíveis diferenças em relação aos demais pigmentos vermelhos. As análises por FTIR na região do médio não contribuíram para a caracterização, pois o espectro (figura D31) não apresentou bandas nessa região. Na análise por espectroscopia Raman, seu espectro (figura E31) apresenta bandas em 241 e 332 cm^{-1} , características do mineral αHgS (α -cinábrio).

5.1.4.4. Realgar

Na análise por XRF (figura A25) do pigmento realgar (α -As₄S₄) foi identificado arsênio (As) em altas intensidades. Na análise por EDS (figura B25), os elementos identificados foram: enxofre (S) e arsênio (As) em altas intensidades. Neste caso, o fato de não ter sido detectado enxofre por XRF não afetou a identificação do pigmento por esta técnica. Entretanto, por ter detectado os dois elementos constituintes do pigmento, a técnica de EDS parece ser mais adequada à esta tarefa.

O pigmento foi caracterizado pela técnica de XRD, que revelou seu perfil de difração característico (figura C25). A análise por FTIR (figura D25) na região do médio não permitiu a caracterização do pigmento, tendo em vista que o espectro não apresentou bandas características. A espectroscopia Raman, por outro lado, possibilitou a caracterização do realgar (figura E25).

5.1.4.5. Vermelho de Cádmio

Na análise por XRF (figura A29) do pigmento vermelho de cádmio (CdS + CdSe) foram identificados: cádmio (Cd) e selênio (Se) em altas intensidades. Na análise por EDS (figura B29), os elementos identificados foram: cádmio (Cd) em altas intensidades, enxofre (S) e selênio (Se). As duas técnicas se mostraram adequadas para identificar o vermelho de cádmio, ao associar os resultados dos espectros com a cor do pigmento. Entretanto, se houvesse uma mistura entre este pigmento e o laranja de cádmio, por exemplo, que apresenta a mesma composição, não haveria como diferenciá-los desta forma.

Na análise por XRD, o perfil de difração do pigmento (figura C29) apresentou picos bem definidos, possibilitando caracterizá-lo. Entretanto, da mesma forma que as técnicas elementares, esta técnica não poderia diferenciar o vermelho do laranja de cádmio, tendo em vista que os dois pigmentos apresentam espectros praticamente iguais (figuras C28 e C29). O espectro de FTIR do pigmento (figura D29) apresentou ruídos que prejudicaram sua qualidade, não podendo ser utilizado para caracterizar o pigmento. Esses ruídos foram observados em todos os espectros de FTIR dos pigmentos à base de cádmio. A espectroscopia Raman (figura E29) forneceu a caracterização do pigmento e foi a única técnica capaz de diferenciá-lo do laranja de cádmio (figura E28). Tal fato foi

evidenciado pela banda observada em 481 cm^{-1} , presente somente no espectro do vermelho de cádmio. Só foi possível obter o espectro Raman deste pigmento com a utilização da fonte de excitação de 633 nm, além disso, para minimizar o ruído no sinal Raman o *hole* foi ajustado para $50\ \mu\text{m}$.

5.1.5. Pigmentos Laranja

5.1.5.1. Laranja de Marte

Na análise por XRF (figura A30) do pigmento laranja de marte (Fe_2O_3) foi identificado somente ferro (Fe) em altas intensidades. Na análise por EDS (figura B30), os elementos identificados foram: ferro (Fe) em altas intensidades, além de traços de silício (Si). Este pigmento apresenta composição similar ao vermelho ocre e vermelho de marte, todos tendo o óxido de ferro como seu componente principal, podendo conter outros elementos minoritários, de acordo com minerais e impurezas presentes.

Por meio da técnica de XRD é possível verificar que o pigmento laranja de marte é composto somente pelo óxido de ferro, pois seu espectro de XRD (figura C30) é semelhante ao espectro da hematita (Fe_2O_3), relatado em Ruff (2013). O espectro de FTIR do pigmento (figura D30) apresentou bandas em torno das posições 440 e 540 cm^{-1} que podem ser associadas ao óxido de ferro (Fe_2O_3). A análise por espectroscopia Raman apresentou uma variação na intensidade da banda 216 cm^{-1} , sendo esta mais intensa que a banda 285 cm^{-1} no espectro adquirido com a fonte de laser de 514 nm, e menos intensa que a banda 285 cm^{-1} no espectro adquirido com a fonte de 633 nm (figura E30). Estes resultados indicam a necessidade de que as análises de uma dada amostra por Raman sejam realizadas com diversas fontes de excitação, tendo em vista que os espectros podem apresentar diferenças dependendo do comprimento de onda utilizado. A distinção entre este pigmento e os vermelhos de composição similar (vermelho ocre e vermelho de marte) só pode ser realizada por meio do espectro obtido com a fonte de laser de 514 nm.

5.1.5.2. Laranja de Cádmio Médio

Na análise por XRF (figura A28) do pigmento laranja de cádmio ($\text{CdS} + \text{CdSe}$) foram identificados: selênio (Se) em altas intensidades e cádmio (Cd). Na análise por

EDS (figura B28), os elementos identificados foram: selênio (Se), enxofre (S) e cádmio (Cd) em altas intensidades. Este resultado é o mesmo obtido para o pigmento vermelho de cádmio (figuras A29 e B29), que apresenta a mesma composição, inclusive os espectros são praticamente iguais.

Este resultado se repetiu na análise por XRD, quando ambos os pigmentos apresentaram perfis de difração muito similares (figuras C28 e C29). Neste caso, a distinção entre eles se daria apenas pela cor, o que dificultaria bastante na obtenção de uma identificação precisa em situações onde ocorrem misturas de dois ou mais pigmentos. A análise por FTIR do laranja de cádmio (figura D28) apresentou os mesmos problemas descritos nas análises do amarelo e vermelho de cádmio (figuras D6 e D29), com a presença de ruídos, impedindo a caracterização do pigmento por esta técnica. A espectroscopia Raman foi a única técnica capaz não só de caracterizar o pigmento laranja de cádmio (figura E28), como também diferenciá-lo do vermelho de cádmio (figura E29), com base na ausência da banda em 481 cm^{-1} (característica do vermelho). O espectro foi obtido com a fonte de laser de 633 nm e o *hole* ajustado para 50 μm .

5.1.6. Pigmentos Violeta

5.1.6.1. Violeta de Cobalto

Na análise por XRF (figura A27) do pigmento violeta de cobalto ($\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$) foi identificado cobalto (Co) em altas intensidades. Na análise por EDS (figura B27), os elementos identificados foram: fósforo (P) e cobalto (Co) em altas intensidades. Neste caso, a técnica de EDS é a mais adequada para a identificação do pigmento, pois seu espectro apresentou dois elementos constituintes, ao contrário da XRF, que só foi capaz de detectar o cobalto.

A análise por XRD (C27) possibilitou a caracterização do pigmento por meio de seu perfil de difração. O espectro de FTIR do violeta cobalto (figura D27) apresentou informações úteis que contribuíram para sua caracterização, como as bandas ao redor das posições 550 e 1000 cm^{-1} , que relacionam-se à ligação P-O. Na análise por espectroscopia Raman, o espectro obtido com a fonte de laser de 785 nm apresentou grande fluorescência de fundo, não tendo sido, por este motivo, registrado. Foram obtidos espectros com a

utilização das fontes de 514 e 633 nm (figura E27), que apresentaram uma banda em torno da posição 900 cm^{-1} , relacionada à ligação P-O.

Diante dos resultados obtidos, para a análise e caracterização deste tipo de pigmento o ideal seria combinar técnicas elementares e moleculares, a fim de se obter o máximo de informação possível acerca da amostra.

5.1.6.2. Violeta de Manganês

Na análise por XRF (figura A26) do pigmento violeta de manganês ($\text{NH}_4\text{MnP}_2\text{O}_7$) foi identificado manganês (Mn) em altas intensidades. Na análise por EDS (figura B26), os elementos identificados foram: alumínio (Al), silício (Si), fósforo (P), potássio (K) e manganês (Mn).

A técnica de XRD (figura C26) apresentou o perfil de difração do pigmento que permite caracterizá-lo. O espectro de FTIR do violeta de manganês (figura D26) apresentou bandas ao redor das posições 550 e 1000 cm^{-1} , que podem ser relacionadas à ligação P-O, além da banda em 1419 cm^{-1} , relacionada ao NH_4^+ (LARKIN, 2011). A espectroscopia Raman (figura E26), entretanto, apresentou um espectro com grande fluorescência de fundo quando utilizou-se a fonte de laser de 514 nm, tendo sido registrados somente os espectros adquiridos com as fontes de 633 e 785 nm (figura E26). Estes espectros apresentaram uma banda em torno da posição 900 cm^{-1} , a qual está relacionada com a ligação P-O e, assim como no infravermelho, uma banda relacionada com a presença de NH_4^+ , porém, neste caso, em torno da posição 600 cm^{-1} (LARKIN, 2011).

Assim como no caso anterior, para uma melhor caracterização deste pigmento, o mais adequado seria combinar técnicas elementares e moleculares, a fim de se obter o máximo de informação possível acerca da amostra.

5.1.7. Pigmentos Brancos

5.1.7.1. Branco de Chumbo e Sulfato de Chumbo

As análises do branco de chumbo ($2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$) por XRF (figura A33) e por EDS (figura B33) apresentaram em seus espectros somente chumbo (Pb) em altas

intensidades. Assim como no pigmento anterior, tanto a análise por XRF (figura A35) quanto a análise por EDS (figura B35) do pigmento sulfato de chumbo ($4\text{PbSO}_4\cdot\text{PbO}$) apresentaram chumbo (Pb) em altas intensidades e enxofre (S).

O sulfato de chumbo e o branco de chumbo se diferenciam em nível elementar pela detecção do enxofre e do carbono, respectivamente. A energia dos fótons de carbono (0.27 keV) possui valor próximo à energia dos fótons característicos de vários elementos, por isso, nos espectros de EDS comumente não se indica a presença desse elemento. Portanto, o único critério que permite distinguir esses dois pigmentos em nível elementar seria a partir da presença ou ausência do enxofre. Apesar de o enxofre estar sinalizado no espectro de XRF (figura A35) do pigmento sulfato de chumbo a detecção desse elemento pela XRF sua detecção nem sempre é possível. As análises por EDS conseguem detectar mais facilmente o enxofre, contudo, esse elemento possui fótons característicos com energia igual aos do chumbo, tornando difícil comprovar de fato sua presença em uma amostra que apresenta chumbo. Com base nestas considerações, pode-se concluir que a identificação precisa de qualquer um dos dois pigmentos, a partir de XRF e EDS, pode ser bastante dificultada se eles estiverem presentes em uma mistura com mais pigmentos, especialmente se as possibilidades envolverem outros pigmentos à base de chumbo. É importante ressaltar que o uso do pigmento sulfato de chumbo é muito restrito devido a suas propriedades químicas, que o tornam um fraco selante e de difícil secagem, sendo, portanto, normalmente encontrado misturado a outros pigmentos brancos. Comumente, a detecção do chumbo em todos os espectros de caracterização elementar de uma pintura encontra-se associada ao branco de chumbo, que era frequentemente utilizado na camada de preparação devido a suas propriedades selantes.

As análises por FTIR permitem caracterizar e distinguir esses dois pigmentos, pois o espectro do sulfato de chumbo (figura D35) apresenta bandas de absorção em torno da posição 1050 cm^{-1} , associadas ao SO_4^{2-} , enquanto o espectro do branco de chumbo (figura D33) apresenta a banda 1395 cm^{-1} , associada ao CO_3^{2-} . Os espectros Raman dos dois pigmentos (figuras E33 e E35) também evidenciam essas estruturas, entretanto, a banda Raman do SO_4^{2-} é atribuída à posição 980 cm^{-1} , enquanto o CO_3^{2-} é relacionado com a banda Raman da posição 1050 cm^{-1} .

Por XRD foi possível verificar que o pigmento branco de chumbo (figura C33) apresenta um pico máximo de difração na posição 34.1° , enquanto o sulfato de chumbo (figura C35) apresenta seu pico máximo na posição 27.2° . A diferença na posição dos

picos máximos de difração e de outros picos permite a caracterização e diferenciação dos pigmentos.

5.1.7.2. Barita

Na análise por XRF (figura A34) do pigmento barita (BaSO_4) foram identificados: bário (Ba) em altas intensidades e traços de estrôncio (Sr). Na análise por EDS (figura B34), os elementos identificados foram: alumínio (Al), silício (Si), enxofre (S), cálcio (Ca) e bário (Ba). Entre as duas técnicas, a mais adequada para a identificação do pigmento seria a EDS, por fornecer o espectro com os dois elementos-chave - enxofre e bário - visto que as características do equipamento possibilitam que o enxofre seja mais facilmente detectado por esta técnica do que por XRF. Entretanto, dependendo de que outros pigmentos ou compostos estejam presentes na amostra, além da barita, a identificação a partir dos resultados da XRF pode ser suficiente.

As técnicas de XRD (C34) e espectroscopia Raman (E34) possibilitaram caracterizar o pigmento a partir de seus espectros. Nas análises por FTIR foi obtido um espectro (figura D34) com a presença de bandas de absorção em torno da região de 1029 cm^{-1} , atribuídas ao SO_4^{2-} .

5.1.7.3. Branco de Zinco

Tanto a análise por XRF (figura A32) quanto a análise por EDS (figura B32) do pigmento branco de zinco (ZnO) apresentaram somente zinco (Zn) em altas intensidades nos espectros. No caso da EDS, foram identificados, ainda, traços de alumínio (Al), relacionados ao porta-amostra. Ambas as técnicas podem ser adequadas para a identificação deste pigmento, desde que o mesmo não se encontre misturado com outros pigmentos - contendo zinco, por exemplo - que possam dificultar uma interpretação precisa dos resultados.

A técnica de XRD demonstrou ser igualmente adequada para a caracterização deste pigmento (figura C32), assim como a espectroscopia Raman (figura E32). Por outro lado, a espectroscopia de infravermelho demonstrou não ser adequada para o estudo do

branco de zinco, uma vez que o espectro obtido (figura D32) não apresentou bandas de absorção.

5.1.7.4. Branco de Titânio

Na análise por XRF (figura A36) do pigmento branco de titânio (TiO_2) foram identificados: titânio (Ti) e altas intensidades e traços de cloro (Cl) e zircônio (Zr). Na análise por EDS (figura B36), os elementos identificados foram: Titânio (Ti) e traços de alumínio (Al). A presença de traços de alumínio parece estar associada com o porta-amostra do equipamento. Neste caso, a utilização de qualquer uma das duas técnicas seria suficiente para se obter uma identificação precisa do pigmento, mesmo em presença de outros pigmentos em uma mistura.

A XRD também foi capaz de caracterizar o pigmento (figura C36). A técnica de FTIR não se mostrou adequada para caracterizar o branco de titânio, pois seu espectro (figura D36) não apresentou bandas de absorção. A técnica de espectroscopia Raman, por outro lado, demonstrou ser capaz de caracterizar o pigmento, inclusive identificando suas diferentes formas minerais (anatase ou rutilo) sendo, portanto uma ferramenta extremamente útil para o estudo deste tipo de material.

5.1.8. Pigmentos Marrons

5.1.8.1. Terra de Siena, Siena Queimado, Sombra Natural e Sombra Queimado

Na análise por XRF - figuras A37, A38, A39 e A40 - dos pigmentos terra de Siena ($\alpha\text{-FeOOH}$), Siena queimado ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), sombra (ou umbra) natural ($\text{Fe}_2\text{O}_3\cdot\text{MnO}_2$) e sombra (ou umbra) queimado ($\text{Fe}_2\text{O}_3\cdot\text{MnO}_2$) foram identificados os mesmos elementos: cálcio (Ca), titânio (Ti), manganês (Mn), ferro (Fe) e estrôncio (Sr).

Na análise por EDS (figura B39) do pigmento sombra natural, os elementos identificados foram: magnésio (Mg), alumínio (Al), silício (Si), fósforo (P), potássio (K), cálcio (Ca), manganês (Mn) e ferro (Fe). Para o pigmento sombra queimada (figura B38) foram identificados os mesmos elementos, adicionando-se enxofre (S) e retirando-se o fósforo (P). Para o pigmento Siena natural (figura B40) foram identificados: magnésio

(Mg), alumínio (Al), silício (Si), cálcio (Ca), titânio (Ti) e ferro (Fe); enquanto para o Siena queimado (figura B37) foram identificados os mesmos elementos mais o potássio (K).

Os pigmentos Siena podem ser diferenciados dos sombra por meio de sua tonalidade, além disso, os estes últimos apresentam elevadas intensidades de manganês - devido à presença do óxido de manganês (MnO_2) em sua composição - enquanto nos pigmentos Siena o manganês normalmente está em nível de traços, pois encontra-se associado a impurezas. Este fato explica o surgimento das bandas em 535 e 669 cm^{-1} nos espectros de FTIR dos pigmentos sombra natural e queimado (figuras D38 e D39), as quais são associadas ao óxido de manganês (AKYUZ *et al.*, 2008).

A partir da XRD é possível distinguir o terra de Siena do Siena queimado e o sombra natural do sombra queimado, pois as análises revelam que os pigmentos Siena natural (ou terra de Siena) e sombra natural apresentam em seus espectros (figura C39 e C40) o pico máximo de difração na posição 11.6° e outros picos, que indicam a presença de gesso nos pigmentos. Já as análises dos pigmentos Siena queimada e sombra queimada não indicam em seus espectros (figuras C37 e C38) a presença de gesso, devido à calcinação. Portanto, é possível concluir que a combinação dos resultados da caracterização elementar com os da espectroscopia por infravermelho e da XRD permitem caracterizar e diferenciar os pigmentos marrons.

Os espectros Raman para os pigmentos marrons (figuras E37, E38, E39 e E40) não contribuem com informações para sua diferenciação e confirmam a presença do óxido de ferro, pois todos eles revelam uma banda em 280 cm^{-1} atribuída a este composto. Também foi observada a presença das bandas ao redor da posição 1080 cm^{-1} , associadas à calcita ($CaCO_3$). As bandas Raman observadas apresentaram baixa intensidade, tendo em vista que grande parte da energia da fonte foi absorvida pelas amostras, aquecendo as mesmas e emitindo um grande sinal de calor, o que dificultou a visualização dos picos Raman.

5.1.9. Pigmentos Negros

5.1.9.1. Negro de Osso

Na análise por XRF (figura A41) do pigmento negro de osso ($C+Ca_3(PO_4)_2$) foram identificados: fósforo (P), cálcio (Ca), ferro (Fe) e estrôncio (Sr). Na análise por

EDS (figura B41), os elementos identificados foram: magnésio (Mg), alumínio (Al), silício (Si), fósforo (P) e cálcio (Ca). O elemento majoritário, tanto por XRF quanto por EDS, foi o cálcio. Nem sempre é possível identificar o elemento fósforo por XRF, deste modo, em uma situação real, analisando-se pinturas que apresentam misturas de vários pigmentos, dependendo do caso, pode ser complicado identificar este pigmento apenas pela presença de cálcio nos espectros. Portanto, uma identificação mais precisa pode ser obtida com o uso de EDS.

A XRD não se mostrou eficaz para a caracterização do pigmento negro de osso (figura C41), pois seu espectro, além de apresentar muitos ruídos e baixa intensidade, só evidenciou um pico de máxima difração na posição 29.3° , relatado em Ruff, (2013) como o pico de máxima difração da calcita (CaCO_3). As análises por FTIR forneceram informações para auxiliar na caracterização do pigmento negro de osso, pois seu espectro (figura D41) apresentou as bandas 560 e 1025 cm^{-1} , atribuídas ao PO_4^{3-} . Entretanto, as bandas relativas ao PO_4^{3-} não foram observadas nos espectros Raman do pigmento (figura E41), que evidenciaram somente a presença das bandas em 1331 e 1601 cm^{-1} associadas ao carbono.

5.1.9.2. Negro de Fumo

Na análise por XRF (figura A42) do pigmento negro de fumo (C) foi observado apenas o pico do tungstênio (W) relativo ao anodo do tubo de raios X, o que era esperado visto que o carbono (C), por apresentar baixo número atômico e, conseqüentemente, baixo rendimento de fluorescência, não pode ser detectado por esta técnica. Por outro lado, na análise por EDS (figura B42), o espectro apresentou um pico de carbono com altas intensidades.

A análise do pigmento por XRD também permite sua caracterização, pois seu perfil de difração (figura C42) revelou picos nas posições 44.1° e 77.7° , que são relatados na literatura como relacionados ao carbono (RRUFF, 2013). A espectroscopia de FTIR não se revelou útil na análise deste pigmento, pois o carbono puro não apresenta bandas de infravermelho (VAHUR *et al.*, 2010). Já a espectroscopia Raman (figura E42) se mostrou eficaz, pois revelou as bandas 1328 e 1584 cm^{-1} , atribuídas ao carbono. Apesar de os espectros Raman dos pigmentos negro de osso e negro de fumo apresentarem as

mesmas bandas, foi observado que a primeira banda apresenta intensidade maior que a segunda no negro de fumo, enquanto no negro de osso a situação é inversa.

5.2. Análises das misturas de pigmentos

5.2.1. Análises por XRF e EDS

Os resultados das análises por XRF e EDS das amostras preparadas com as misturas de pigmentos estão apresentados na tabela 5.7. O chumbo foi detectado por meio das duas técnicas de caracterização elementar em todas as amostras, sendo normalmente associado à camada de preparação sobre a qual é realizada a pintura. Essa camada, em pinturas datadas antes do início do século XX, comumente era composta pelo branco de chumbo ($2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$). Porém, essa associação depende dos demais elementos detectados e da cor analisada, pois existem outros pigmentos que também apresentam chumbo em sua composição.

A amostra 1 apresentou uma coloração final verde e foi preparada com uma mistura de amarelo de Nápoles ($\text{Pb}_3(\text{SbO}_4)_2$) e azul cerúleo ($\text{CoO} \cdot n\text{SnO}_2$). Neste caso foram detectados os seguintes elementos: Mg, Al, Si, Sn, Co e Pb. A partir deste resultado, não se poderia inferir nenhum pigmento verde (cor final da mistura) que contivesse estes elementos, restando, portanto, a opção de tentar descobrir que pigmentos e cores foram misturados neste caso. Outro problema que existe na análise por XRF e EDS desse pigmento é o fato de não ser possível concluir quanto à presença do antimônio (Sb) em seus espectros (figura 5.1), pois seus fótons característicos apresentam energias próximas às do estanho (Sn). Entretanto, o espectro de EDS permitiu a caracterização do estanho, pois foi identificado o fóton com energia 3.05 keV característico deste elemento.

A amostra 2 apresentou uma coloração final verde e foi preparada com uma mistura de amarelo ocre ($\alpha\text{-FeOOH} + \text{Si} + \text{Arg.}$) e azul da Prússia ($\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3 \cdot 14\text{-}16\text{H}_2\text{O}$). Foram detectados os seguintes elementos: Mg, Al, Si, K, Ca, Fe e Pb - sendo o chumbo proveniente da camada de preparação. Durante uma análise, tal resultado poderia ser interpretado de forma equivocada, tendo em vista que a presença de Al, Si, K e Fe nos espectros, poderia estar associada à utilização do pigmento terra verde ($\text{K}[(\text{Al}, \text{Fe}^{\text{III}}), (\text{Fe}^{\text{II}}, \text{Mg})](\text{AlSi}_3, \text{Si}_4)\text{O}_{10}(\text{OH})_2$).

A amostra 3 apresentou uma coloração final verde e foi preparada com uma mistura de amarelo de cromo (PbCrO_4) e azul da Prússia ($\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3 \cdot 14\text{-}16\text{H}_2\text{O}$). Os

elementos identificados neste caso foram: Al, Si, Ti, Cr, Fe e Pb. Este é mais um exemplo de resultados elementares que poderiam ser interpretados de forma equivocada, pois poderia se pensar na utilização dos pigmentos verdes óxido de cromo (Cr_2O_3) e/ou viridian ($\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) - pela presença do cromo - e também terra verde (pela presença do ferro).

A amostra 4 apresentou uma coloração final laranja e foi preparada com uma mistura de vermelho de chumbo (Pb_3O_4) e amarelo de cromo (PbCrO_4) Os elementos identificados foram: Si, Al, Ti, Cr e Pb. Neste caso, a presença de Pb e Cr poderia ser interpretada como indício da utilização do pigmento laranja de cromo ($\text{PbCrO}_4 \cdot \text{PbH}_2\text{O}$).

Tabela 5.7. Elementos detectados em cada uma das amostras. Em negrito estão sinalizados os elementos constituintes dos pigmentos misturados. Os pigmentos foram pincelados sobre uma camada de branco de chumbo.

Amostra	Mistura	Elementos detectados por XRF	Elementos detectados por EDS
1	$\text{Pb}_3(\text{SbO}_4)_2 + \text{CoO} \cdot n\text{SnO}_2$	Pb, Sn, Co, W	Mg, Al, Si, Pb, Sn, Co
2	$\alpha\text{-FeOOH} + \text{Sil.} + \text{Arg.} + \text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3 \cdot 14\text{-}16\text{H}_2\text{O}$	Pb, Ca, Fe, W	Mg, Al, Si, Pb, K, Ca, Fe
3	$\text{PbCrO}_4 + \text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3 \cdot 14\text{-}16\text{H}_2\text{O}$	Pb, Ti, Cr, Fe, W	Al, Si, Pb, Ti, Cr, Fe
4	$\text{Pb}_3\text{O}_4 + \text{PbCrO}_4$	Pb, Cr, Ti, W	Si, Al, Pb, Ti, Cr

Apesar da caracterização elementar por XRF e EDS fornecer um inventário completo dos elementos presentes em cada uma das amostras, os resultados não foram capazes de evidenciar os componentes presentes em cada uma das misturas, sendo tais resultados inconclusivos ou sujeitos a serem interpretados de maneira equivocada. Tal situação revela a real necessidade de que os pigmentos provenientes de misturas sejam investigados a nível molecular, pois dificilmente será possível extrair as composições químicas dos pigmentos envolvidos por meio somente da caracterização elementar.

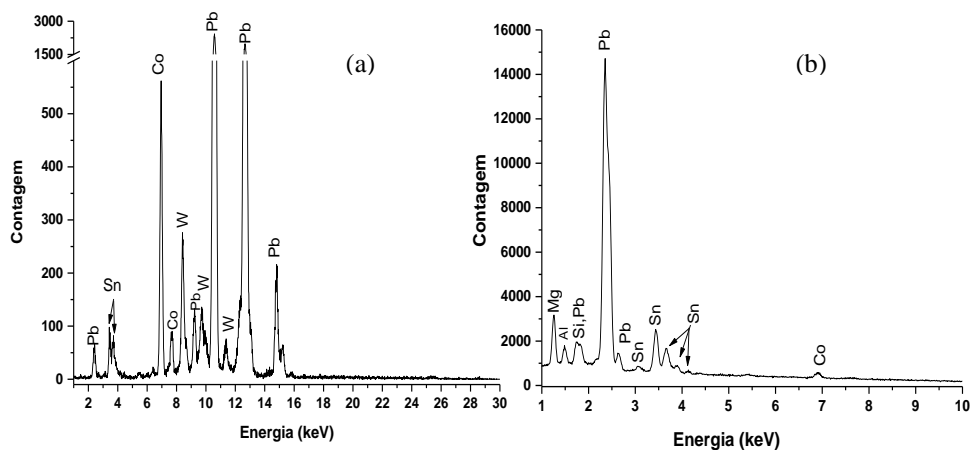


Figura 5.1. Espectros de XRF (a) e EDS (b) do pigmento obtido pela mistura do amarelo de Nápoles mais azul cerúleo.

5.2.2. Análises por XRD, FTIR e Raman

As medidas de XRD permitiram identificar todos os componentes de cada uma das amostras, inclusive o branco de chumbo da camada de preparação sobre a qual os pigmentos foram pincelados. Cada difratograma foi analisado pela comparação com os espectros de XRD dos pigmentos puros apresentados no anexo C. Apesar de os pigmentos terem sido diluídos em óleo de oliva, o perfil de difração das amostras apresentou uma contagem suficiente para a caracterização precisa dos compostos, pois, conforme apresentando nas figuras 5.2 e 5.3, cada composto apresentou diversos picos, além dos de máxima difração.

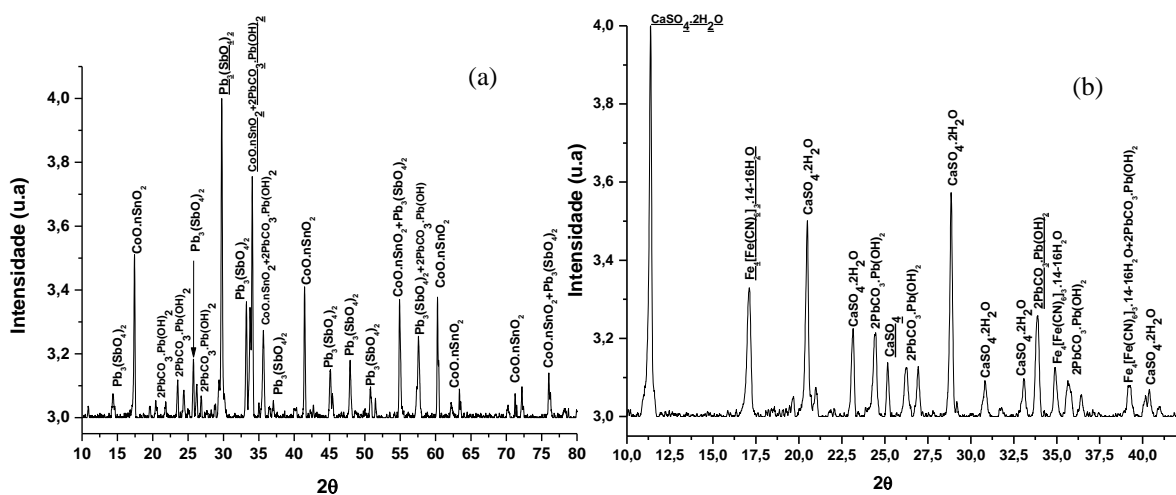


Figura 5.2. Espectros de XRD das amostras 1 (a) e 2 (b). Os picos de máxima difração de cada um dos compostos estão sublinhados.

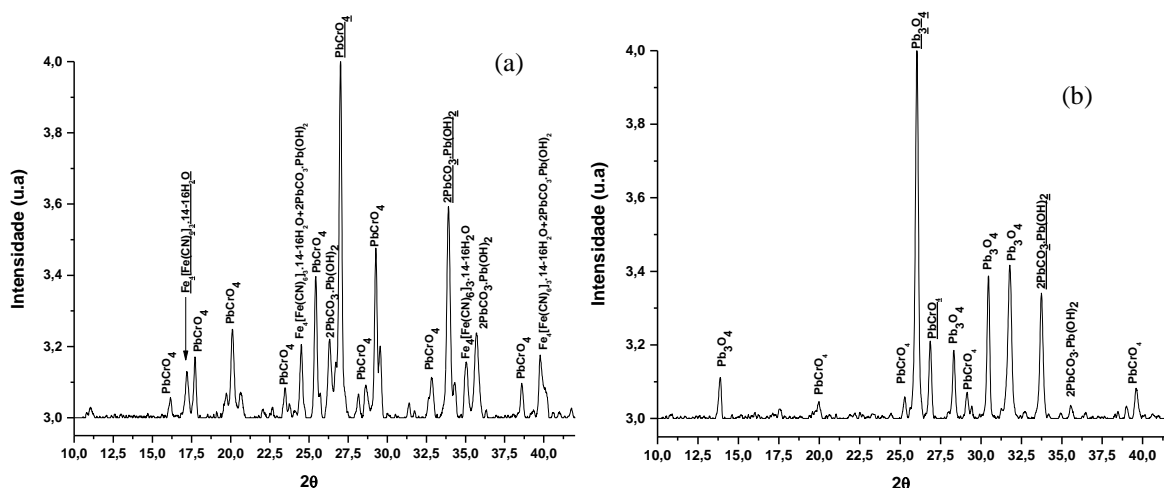


Figura 5.3. Espectros de XRD das amostras 3 e 4. Os picos de máxima difração de cada um dos compostos estão sublinhados.

Foi observado que, mesmo os pigmentos das amostras 1, 3 e 4 sendo obtidos com a mistura de dois pigmentos na mesma proporção, a XRD apresentou diferentes sensibilidades a cada um dos compostos, pois, como pode ser observado no difratograma da amostra 1 (figura 5.2(a)), o pico de máxima difração corresponde ao do amarelo de Nápoles. Nos difratogramas das amostras 3 e 4 (figura 5.3) pode ser observado que o amarelo de cromo (componente de ambas as amostras) apresentou diferentes sensibilidades, pois, quando misturado ao azul da Prússia, apresentou máxima intensidade, por outro lado, quando misturado ao vermelho de chumbo teve sua intensidade reduzida.

A figura 5.2(b) mostra o perfil de difração entre 10.0° e 40.0° da amostra 2, no qual é possível verificar facilmente os picos de difração do azul da Prússia, apesar deste composto ter sido adicionado em uma quantidade inferior à de amarelo ocre. O difratograma não apresentou os picos de difração do óxido de ferro, porém, assim como

o espectro-padrão de XRD do amarelo ocre, foram identificados os aditivos gesso e anidrita.

Um fato interessante na análise dos perfis de difração das amostras é que mesmo o branco de chumbo estando debaixo de uma camada de pigmento colorido, os seus picos de difração apresentam altas intensidades. No caso das amostras 3 e 4 esses picos chegam a apresentar intensidades superiores aos picos de XRD de um dos pigmentos que compõem a mistura. No entanto, a ampliação das amostras (figura 5.4) revela que os pigmentos pincelados nas amostras 3 e 4 se distribuíram de forma heterogênea sobre a camada de preparação, deixando regiões visíveis da camada de preparação, logo, nesses locais a radiação chega sem atenuação, o que justifica essas altas contagens dos picos do branco de chumbo.

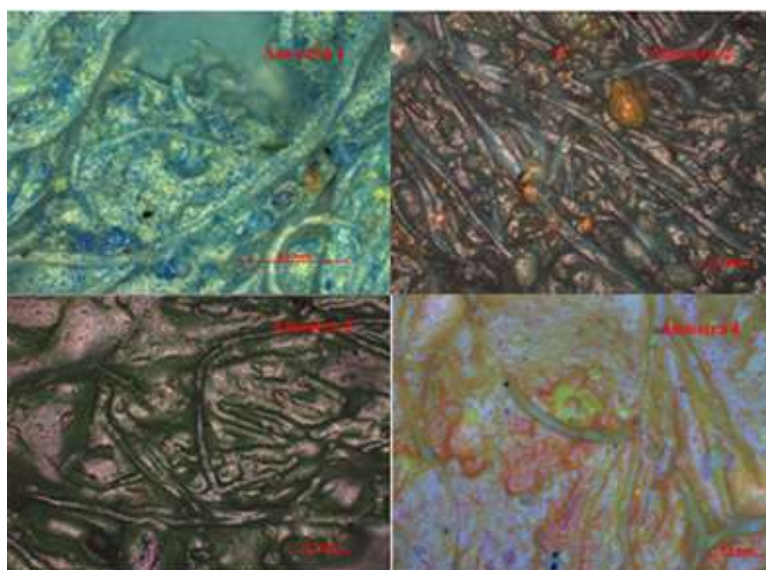


Figura 5.4. Imagens das amostras ampliadas pelo microscópio óptico, utilizando a objetiva de 20X.

Por outro lado, nas imagens de microscopia óptica das amostras 1 e 2 não foram visualizadas grandes áreas esbranquiçadas, o que justifica o fato de os picos de difração do branco de chumbo nessas amostras terem uma intensidade menor que a dos pigmentos que compõem as misturas. As imagens de microscopia óptica também permitem verificar que nas amostras 1 e 4 a coloração é resultado de uma mistura, enquanto nas amostras 2 e 3 essa verificação não é possível, pois as imagens somente realçam a cor verde.

A espectroscopia Raman, também foi capaz detectar o branco de chumbo das amostras, mesmo tendo sido utilizada nas medidas a fonte de excitação com uma potência

baixa (máximo de 1 mW) para não queimar as amostras. O espectro Raman da amostra 1 (figura 5.5(a)) apresenta a banda 124 cm^{-1} de forte intensidade característica do pigmento amarelo Nápoles. No caso do pigmento azul cerúleo a banda que melhor o caracteriza é a 655 cm^{-1} , porém, essa banda também é associada ao amarelo de Nápoles, logo, a inferência do azul cerúleo deve ser realizada por meio da análise de outras bandas, como a de fraca intensidade 337 cm^{-1} . Entretanto, a identificação de bandas com fraca intensidade nem sempre é uma tarefa simples, pois elas podem ser facilmente confundidas com ruídos; nesses casos torna-se essencial a caracterização elementar da amostra para que possa ser realizada uma triagem dos possíveis resultados, possibilitando uma inferência mais precisa das bandas no espectro Raman.

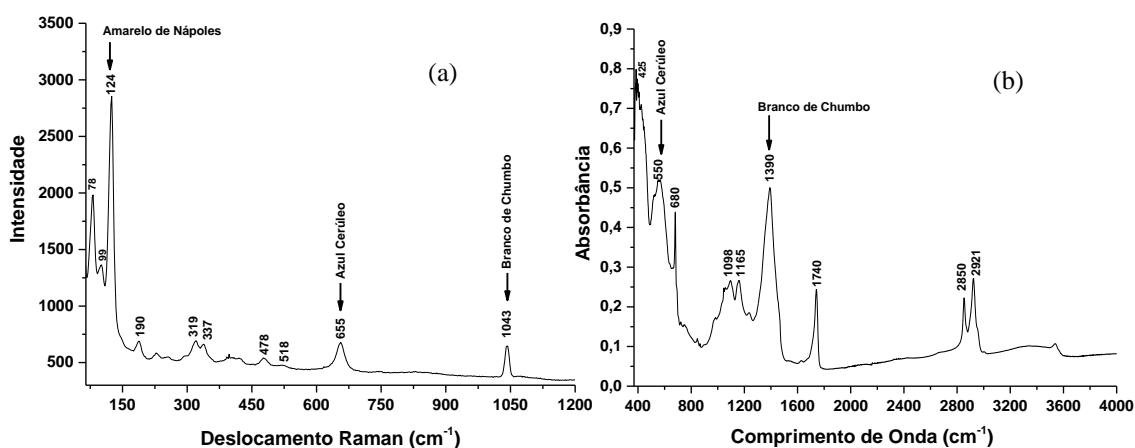


Figura 5.5. Espectros Raman (a) e de FTIR (b) da amostra 1. O espectro Raman foi obtido utilizando-se a fonte de excitação de 514 nm.

O branco de chumbo presente em todas as amostras, também foi detectado pelas análises por FTIR, sendo caracterizado pelas bandas em torno das posições 680 e 1390 cm^{-1} . Conforme esperado, as medidas de infravermelho não caracterizaram os pigmentos amarelo de Nápoles e vermelho de chumbo presentes nas amostras 1 e 4, respectivamente, pois ambos não apresentam bandas de absorção na região do infravermelho médio. No entanto, a espectroscopia no infravermelho foi a única técnica capaz de detectar o óleo utilizado na têmpera por meio das bandas 1740 , 2850 e 2924 cm^{-1} . O espectro de FTIR do óleo utilizado se encontra no anexo F.

O espectro de FTIR da amostra 1 (figura 5.5(b)) revela a presença da banda 550 cm^{-1} associada ao azul cerúleo; esse resultado corrobora e complementa o da espectroscopia Raman, que evidencia mais o pigmento amarelo de Nápoles na amostra 1. Os espectros de FTIR e Raman foram analisados por meio da comparação com os dos pigmentos puros apresentados nos anexos D e E, as bandas identificadas foram associadas a um dos pigmentos e estão listadas na tabela 5.8.

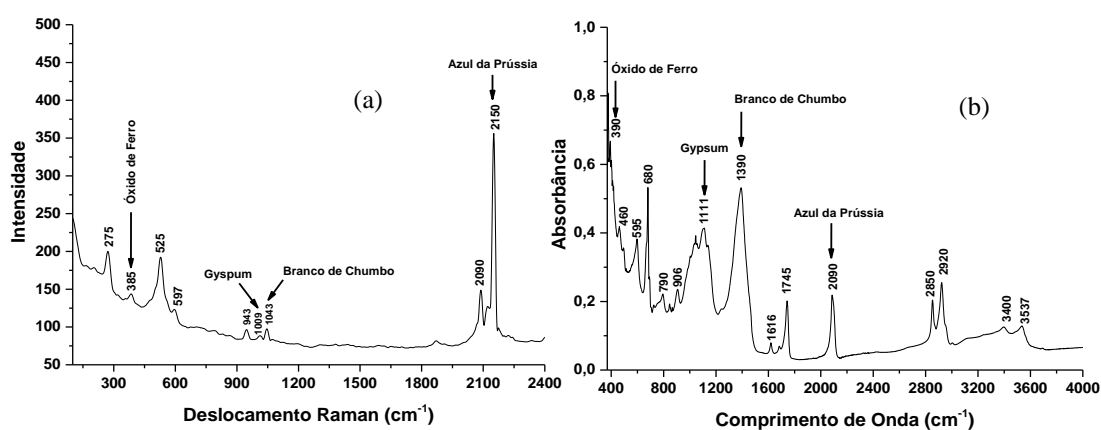


Figura 5.6. Espectros Raman (a) e de FTIR (b) da amostra 2. O espectro Raman foi obtido utilizando-se a fonte de excitação de 633 nm.

No espectro Raman da amostra 2 (figura 5.6(a)) o azul da Prússia é caracterizado pela banda forte em 2150 cm^{-1} ; também foram caracterizados o óxido de ferro e o gesso na amostra. Já no espectro Raman da amostra 3 (figura 5.7(a)), além do azul da Prússia, foi caracterizado o amarelo de cromo pela banda 831 cm^{-1} ; esse composto também foi identificado pela mesma banda no espectro Raman da amostra 4 (figura 5.8(a)), que ainda revela a banda 117 cm^{-1} , característica do vermelho de chumbo.

Similarmente, a espectroscopia no infravermelho identifica a tripla ligação carbono-nitrogênio associada ao azul da Prússia e o radical CrO_4 associado ao amarelo de cromo pelas bandas de absorção 2090 e 850 cm^{-1} , respectivamente, conforme indicado na figura 5.6(b).

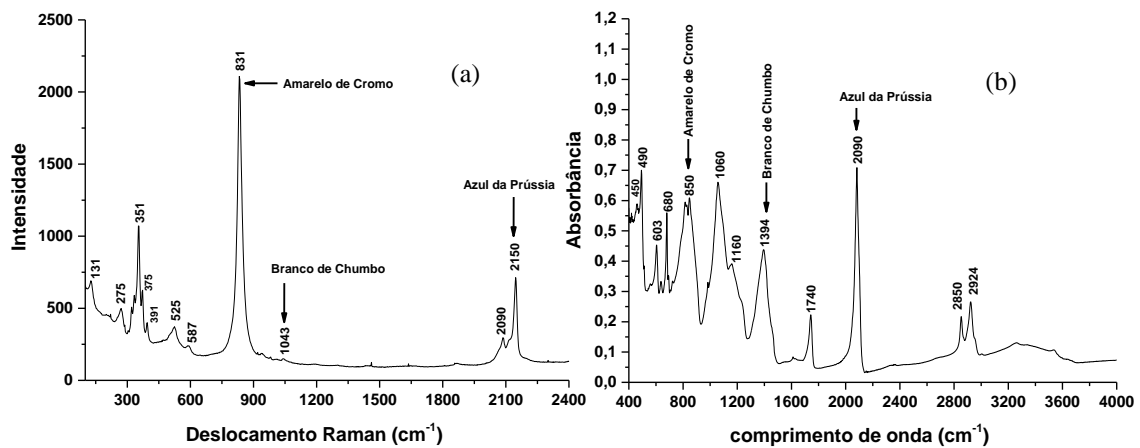


Figura 5.7. Espectros Raman (a) e de FTIR (b) da amostra 3. O espectro Raman foi obtido utilizando-se o a fonte de excitação de 633 nm.

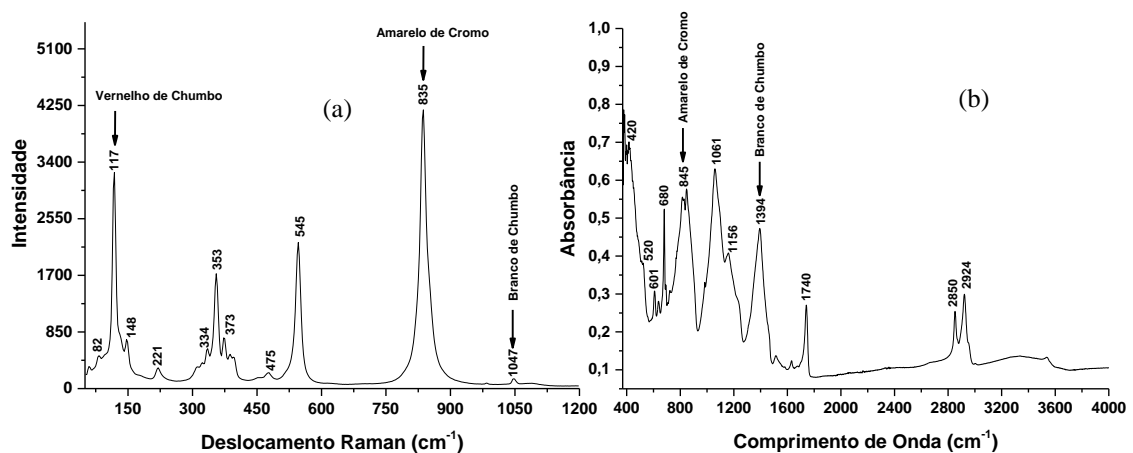


Figura 5.8. Espectros Raman (a) e de FTIR (b) da amostra 4. O espectro Raman foi coletado utilizando o a fonte de excitação 633 nm.

Um fato que chama a atenção é a diferença de sensibilidade das espectroscopias Raman e infravermelho para o pigmento branco de chumbo; como pode ser visto nos espectros das amostras, a espectroscopia de FTIR se mostrou muito mais sensível ao componente. Outro composto de grande sensibilidade à técnica é o azul da Prússia. Já a espectroscopia Raman se mostrou mais sensível aos pigmentos amarelo de Nápoles, amarelo de cromo e ao vermelho de chumbo. Nenhuma das técnicas de caracterização molecular apresentou resultados diferentes dos obtidos nas análises dos componentes

puros de cada mistura, indicando que não houve mudança de fase de nenhum composto durante a preparação e a análise de cada amostra.

Tabela 5.8. Valores característicos das bandas detectadas para cada um dos compostos em cm^{-1} . A intensidades relativas das bandas são descritas pelas abreviações vs-muito forte, s-forte, m-médio, vw-muito fraca, w-fraca.

Componentes	Bandas detectadas
<i>Azul Cerúleo</i> $\text{CoO} \cdot n\text{SnO}_2$	Raman: 337w, 518vw, 655m IR: 425m, 550m
<i>Amarelo de Nápoles</i> $\text{Pb}_3(\text{SbO}_4)_2$	Raman: 78s, 124vs, 190w, 319w, 655m IR: Não detectado
<i>Azul da Prússia</i> $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3 \cdot 14\text{-}16\text{H}_2\text{O}$	Raman: 208vw, 272w, 525w, 587vw, 2085w, 2150vs IR: 490w, 2090s
<i>Amarelo Ocre</i> $\text{FeOOH-Síl.} + \text{Arg}$	Raman: 390s IR: 390s
<i>Amarelo de Cromo</i> PbCrO_4	Raman: 131vw, 351m, 375w, 397vw, 831vs IR: 450w, 850s
<i>Vermelho de Chumbo</i> Pb_3O_4	Raman: 74vw, 117vs, 221w, 475w, 545s IR: não detectado na região do médio.
<i>Branco de Chumbo</i> $2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$	Raman: 1043s IR: 680m, 1394s
<i>Gesso</i> $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Raman: 1009s IR: 1111vs, 1616w, 3400w, 3537w

5.3. Análise de materiais cerâmicos

Nos próximos itens serão apresentados os resultados das análises por XRF, EDS, XRD, FTIR e Raman, realizadas nos cinco fragmentos de cachimbos cerâmicos.

5.3.1. Análises por XRF e EDS

A análise dos espectros de XRF dos cachimbos revelou a presença dos seguintes elementos: potássio (K), cálcio (Ca), titânio (Ti), manganês (Mn), ferro (Fe), zinco (Zn), rubídio (Rb), estrôncio (Sr), ítrio (Y), zircônio (Zr), nióbio (Nb) e molibdênio (Mo). A presença de tungstênio (W), em todos os espectros é devido ao anodo do tubo de raios X. Como pode ser visto no espectro de XRF da figura 5.9, o ferro foi o elemento que apresentou as maiores intensidades, o que pode ser explicado pela presença de elevadas concentrações de óxido de ferro em materiais cerâmicos. Esse composto pode estar presente na forma de hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), conferindo à argila cor avermelhada, ou como magnetita (Fe_3O_4), conferindo à argila cor preta.

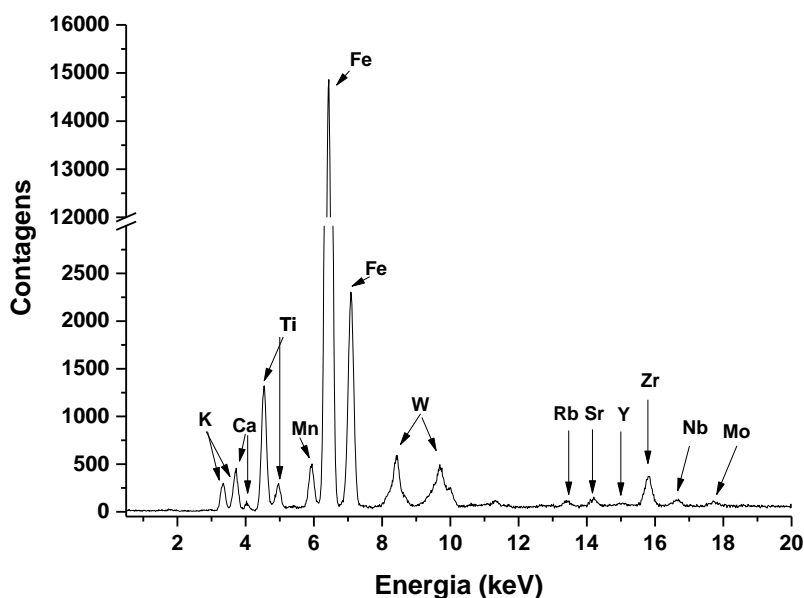


Figura 5.9. Espectro de XRF característico de um fragmento de cachimbo, mostrando os elementos químicos identificados na região analisada.

O titânio apresentou intensidades razoáveis, e encontra-se associado à presença do polimorfo óxido de titânio (TiO_2). Quando presente em altas intensidades, confere coloração esbranquiçada ou amarelada das peças, mas geralmente a presença desse óxido tende a intensificar a cor dos óxidos de ferro. A identificação da fase em que esse polimorfo se encontra, ou seja, como anatase ou rutilo, fornece indícios acerca da temperatura de queima das amostras, estando o anatase presente quando o corpo cerâmico

é submetido a processos de queima inferior a 800 °C (AKYUZ, *et al.*, 2008, LEGODI, de WAAL, 2007).

A argila é constituída essencialmente por argilominerais, que são silicatos de alumínio ($K_2O.Al_2O_3.6SiO_2$) ou magnésio ($Mg_3(Si_2O_5)_2(OH)_2$) hidratados, por este motivo é esperada a detecção de elementos como Si, Al e Mg. Entretanto, esses elementos apresentam baixo número atômico e, conseqüentemente, baixo rendimento de fluorescência, sendo mais difíceis de serem detectados por meio dessa técnica e, por conseguinte, não foram identificados nos espectros de XRF. O sistema de EDS, por outro lado, apresenta características específicas, como acoplamento a uma câmara de vácuo, que permite a detecção de elementos com baixo número atômico.

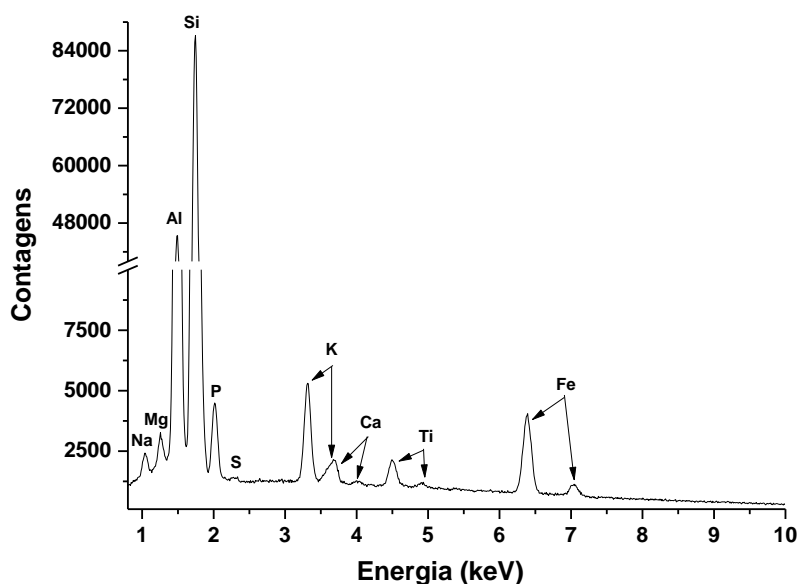


Figura 5.10. Espectro de EDS característico de um fragmento de cachimbo, mostrando os elementos químicos identificados na região analisada.

As análises por EDS permitiram identificar os seguintes elementos: sódio (Na), magnésio (Mg), alumínio (Al), silício (Si), fósforo (P), potássio (K), cálcio (Ca), titânio (Ti) e ferro (Fe). Como pode ser observado no espectro de EDS da figura 5.10, o silício e o alumínio foram os elementos que apresentaram as maiores intensidades, pois a maior parte dos argilominerais presentes no corpo cerâmico é constituído por esses elementos. Como os resultados das análises por EDS permitem inferir a presença dos possíveis argilominerais nas amostras, a caracterização por EDS é fundamental para corroborar as

conclusões das análises moleculares de artefatos cerâmicos, em especial das técnicas de XRD e da espectroscopia no infravermelho, cujos dados fornecem diversas possibilidades, sendo necessário um refinamento para a sua correta interpretação.

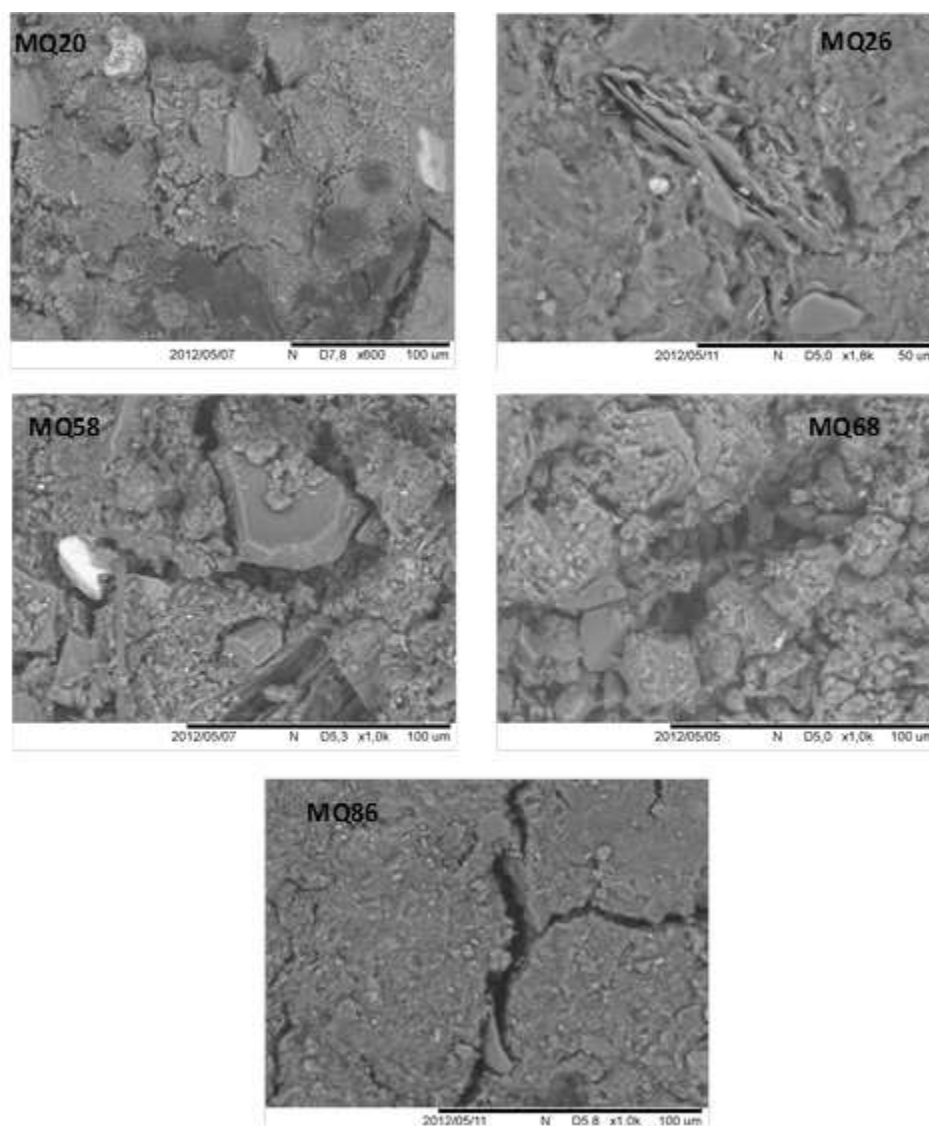


Figura 5.11. Micrografias das amostras MQ20, MQ26, M58, MQ68 e MQ86 escavadas no sítio Macacu IV.

Outra vantagem apresentada pela técnica de EDS é o fato de o sistema ser acoplado a um microscópio de varredura eletrônica (SEM), que permite estudar a morfologia da superfície dos artefatos. A partir das imagens é possível inferir sobre a tecnologia de manufatura das amostras. No caso dos fragmentos analisados, a partir das micrografias observadas na figura 5.11 pode-se notar que as amostras MQ20, MQ26,

MQ58 e MQ68, por apresentarem grãos de diferentes dimensões dispersos na pasta cerâmica, foram manufaturadas de forma rudimentar, sem que a argila bruta sofresse grandes processos de refinamento. Já a amostra MQ86 apresenta uma granulometria mais fina e homogênea, indicando que a matéria-prima utilizada nessa amostra passou por processos de refinamento.

Apesar de os resultados fornecidos pelo EDS serem mais úteis para complementar as análises de XRD, FTIR e Raman, os dados de XRF, quando combinados com métodos estáticos multivariados (como HCA e PCA), permitem verificar similaridades ou diferenças existentes entre as amostras. Essa verificação é baseada na comparação de todos os dados dos espectros de XRF. Entretanto, a principal diferença existente na composição da matéria-prima de artefatos cerâmicos consiste na presença ou ausência de determinados elementos-traço - como Rb, Sr, Y, Zr, Nb e Mo - e diferenças em sua concentração. Essa metodologia de trabalho foi empregada com sucesso recentemente em alguns trabalhos que analisaram artefatos cerâmicos (CALZA *et al.*, 2007b, FREITAS, 2009, FREITAS *et al.*, 2010, CALZA *et al.*, 2013), produzindo ótimos resultados.

5.3.2. Análises por XRD, FTIR e Raman

Pela análise de XRD foi possível inferir os seguintes minerais: quartzo (SiO_2), microclina (KAlSi_3O_8), albita ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$), hematita (Fe_2O_3), magnetita (Fe_3O_4), gesso ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), ilita ($(\text{K},\text{H}_3\text{O})(\text{Al},\text{Mg},\text{Fe})_2(\text{Si},\text{Al})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})$) e ankerita ($\text{Ca}(\text{Mg},\text{Fe})(\text{CO}_3)_2$). Como pode ser observado nos espectros de XRD das amostras, mostrados na figura 5.12, o quartzo foi o mineral que apresentou as maiores intensidades. Este resultado era esperado, tendo em vista que esse composto se configura como o mineral mais abundante da crosta terrestre; as altas intensidades desse composto também justificam as altas contagens de silício detectadas por EDS.

O feldspato microclina e o filossilicato ilita também foram facilmente inferidos em todas as amostras. Entretanto, a hematita (identificada nas amostras MQ20, MQ26, MQ58 e MQ68) e a magnetita (identificada na amostra MQ86) apresentaram picos de difração pouco intensos. Esse fato já havia ocorrido anteriormente nas análises de pigmentos à base de óxido de ferro, nas quais os picos de difração desse composto nem mesmo foram detectados quando o pigmento encontrava-se misturado com outros

minerais. Por este motivo, a caracterização dos óxidos de ferro nas amostras só foi possível após a remoção do ruído nos espectros de XRD, além disso, os resultados podem ser corroborados pelas altas intensidades do ferro detectadas nas análises de XRF e EDS.

Outro mineral cuja presença foi inferida em todas as amostras foi a ankerita, enquanto o gesso só foi detectado na amostra MQ68. Esses dois compostos comumente encontram-se associados à calcita (CaCO_3), que não foi detectada nos espectros de XRD. Outras fases não caracterizadas pela XRD foram os óxidos de manganês e titânio, apesar das medidas de XRF terem caracterizado titânio e manganês nas amostras. Estes dois compostos, assim como os óxidos de ferro, apresentam estruturas pobremente cristalinas, sendo por isso de difícil detecção por XRD. No caso dos óxidos de titânio, sua caracterização apresenta o agravante de que tanto o anatase quanto o rutilo apresentam picos de máxima difração nas posições 25° e 27° respectivamente, que coincidem com os picos de difração dos feldspatos microclina e albita.

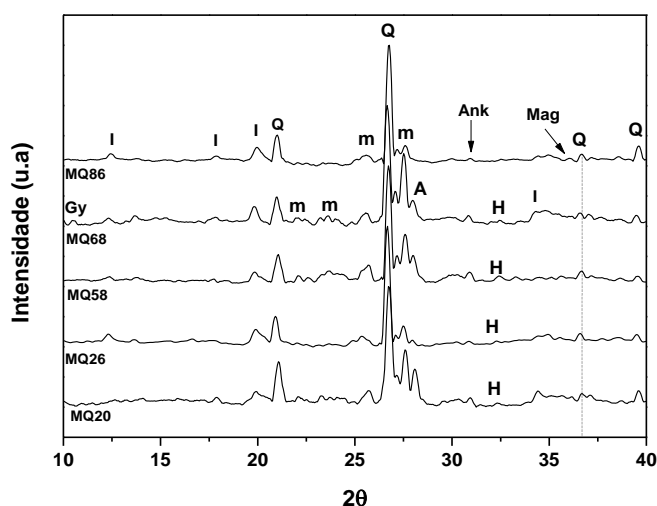


Figura 5.12. Espectros de XRD dos fragmentos. Q–Quartzo; m–Microclina; A–Albita; I–Ilita; Ank–Ankerita; Mag–Magnetita; H–Hematita; Gy–Gesso.

A partir das análises por infravermelho é possível verificar facilmente a presença de bandas alargadas em torno de 1627 e 3425 cm^{-1} , atribuídas ao alongamento axial da hidroxila (-OH), que pode ser correlacionado principalmente à umidade presente nas amostras (MAZZOCCHIN *et al.*, 2003). Os espectros de FTIR dos cinco fragmentos observados na figura 5.13 apresentaram características semelhantes, com uma banda larga, variando de 1250 até 850 cm^{-1} , típica de materiais cerâmicos.

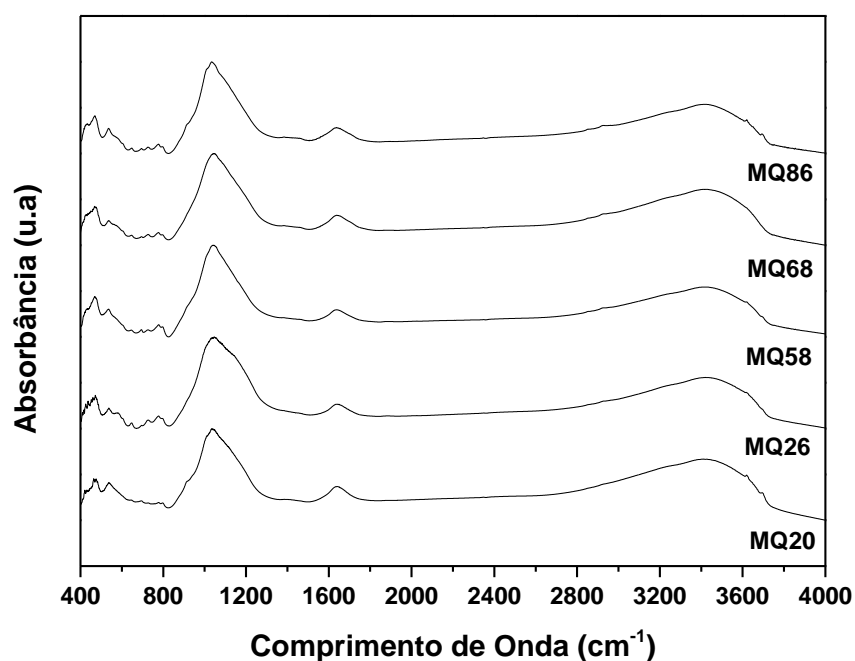


Figura 5.13. Espectros de FTIR dos cinco fragmentos cerâmicos.

Inferir os minerais presentes nas amostras a partir dos espectros brutos de FTIR é uma tarefa complexa e imprecisa, pois as bandas de absorção, atribuídas à maioria dos minerais se encontram na região entre 440-1200 cm^{-1} . Além disso, é comum dois minerais possuírem bandas características, muito próximas umas das outras, dificultando sua identificação. Um método que permite visualizar melhor as bandas de absorção é pela diferenciação do espectro, uma vez que é possível visualizar no espectro derivado nuances de cada um dos pontos, o que permite distinguir bandas muito próximas. Essa metodologia de análise foi aplicada em alguns trabalhos descritos no capítulo 2, como, por exemplo, De Benedetto *et al.*, (2002), Akyuz *et al.*, (2008) e Kurap *et al.*, (2010), os quais, ao derivarem os espectros de medidas FTIR, obtidos de artefatos cerâmicos, conseguiram caracterizar com êxito os minerais presentes.

Como as amostras apresentam espectros de FTIR semelhantes, os perfis da segunda derivada de cada um deles, na região entre 440-1200 cm^{-1} , também apresentaram semelhanças e a partir dos mesmos foram caracterizados os seguintes minerais: quartzo (512, 695, 778, 797, 1082, 1160 cm^{-1}), microclina (463, 728, 768, 1010, 1050, 1134 cm^{-1}), albita (530, 588, 723, 990, 1096 cm^{-1}), muscovita (480, 553, 754, 935, 1022 cm^{-1}),

caulinita (915, 938, 1033, 1117 cm^{-1}), ilita (490, 890, 990, 1030 cm^{-1}), hematita (540, 475 cm^{-1}), magnetita (580 cm^{-1}), calcita (714, 877 cm^{-1}), gesso (607, 1005, 1147 cm^{-1}), clorita (445, 553 cm^{-1}) e MnO_2 (644 cm^{-1}).

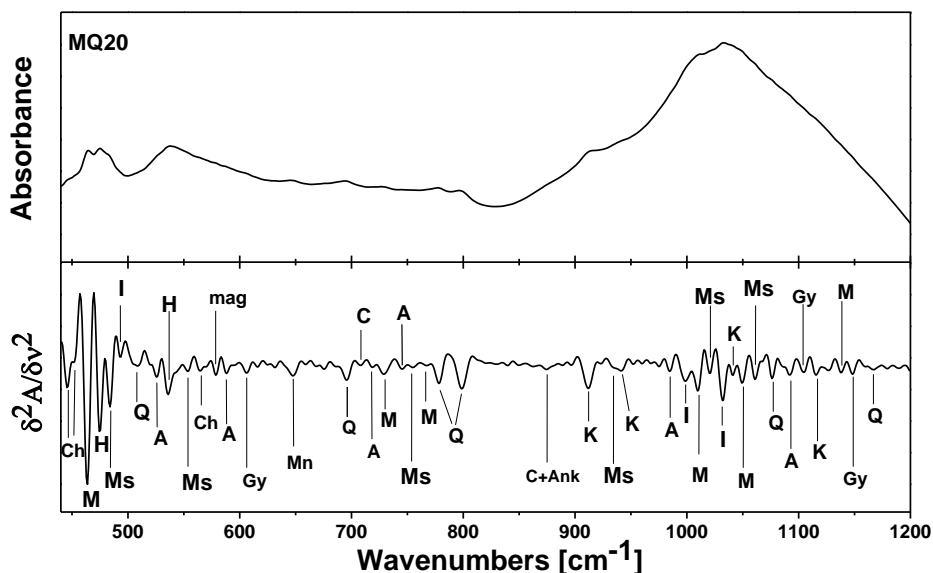


Figura 5.14. Espectro de FTIR da região 440-1200 cm^{-1} , da amostra MQ20. Na parte inferior observa-se o perfil da segunda derivada do espectro de FTIR. Ch-clorita; M-Microclina; H-Hematita; Ms-Muscovita; I-Ilita; Q-Quartzo; mag-magnetita; A-Albita; Gy-Gesso; Mn- MnO_2 ; C-Calcita; Ank-Ankerita; K-Caulinita.

As atribuições vibracionais inferidas a partir do perfil da segunda derivada, apresentadas na figura 5.14, foram realizadas comparando-se os dados obtidos com os valores-padrão dos números de ondas de absorção característicos dos minerais, encontrados na literatura (DE BENEDETTO *et al.*, 2002, AKYUZ *et al.*, 2008). Além disso, os resultados de XRD apóiam as conclusões da espectroscopia vibracional, pois todos os minerais detectados por XRD também foram detectados por espectroscopia no infravermelho.

Como foi observado, a XRD detectou oito fases minerais, enquanto a espectroscopia no infravermelho possibilitou inferir 13 fases, sendo, por este motivo, uma técnica vantajosa na análise de artefatos cerâmicos, pois, além de detectar mais fases,

exige uma menor quantidade de amostra quando comparada à XRD, sendo esse um aspecto bastante importante nas pesquisas na área arqueometria.

Já as análises por Raman, mesmo com as dificuldades encontradas em sua realização, possibilitaram caracterizar o anatase (125, 372, 503, 620 cm^{-1}) em todas as amostras, tendo sido esta a única técnica capaz de identificar o óxido de titânio. Tal fato é justificado pela alta sensibilidade que a espectroscopia Raman possui para este composto (MIDDLETON *et al*, 2005). As análises também possibilitaram caracterizar em cada uma das amostras: quartzo (127, 206, 356 e 466 cm^{-1}), microclina (155, 284, 476 e 511 cm^{-1}), hematita (214, 277, 386 e 593 cm^{-1}), calcita (153, 279, 712 e 1088 cm^{-1}) e ankerita (178, 303, 727 e 1096 cm^{-1}). A associação dos espectros Raman com os respectivos minerais também foi realizada por meio da comparação dos resultados obtidos com as bandas Raman características dos minerais relatadas na literatura (LEGODI, DE WALL, 2005, RRUFF).

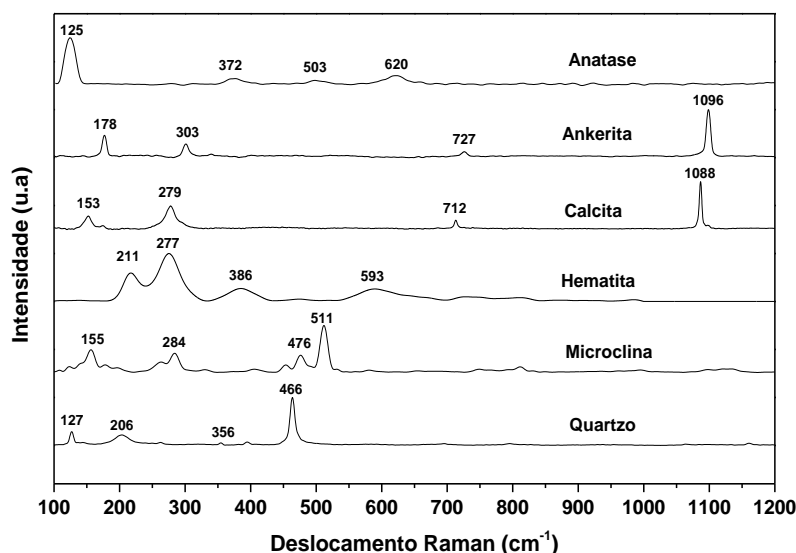


Figura 5.15. Espectros Raman dos minerais identificados em cada amostra. Os espectros foram coletados utilizando a fonte de laser de 785 nm e potência de 1 mW.

No total, a espectroscopia Raman possibilitou a caracterização de seis fases, enquanto a XRD possibilitou a caracterização de oito, além disso, as análises Raman foram realizadas diretamente nas amostras, o que torna a técnica não destrutiva neste caso específico. Apesar de os resultados obtidos pela espectroscopia Raman serem satisfatórios quando comparados aos da XRD, a intensa fluorescência verificada durante

as análises exigiu inúmeras tentativas em cada uma das amostras, até que fossem obtidos os espectros Raman de cada um dos minerais, sendo por isso exigido um grande tempo nessa análise, enquanto na XRD o tempo de análise é preestabelecido. Quando comparada à espectroscopia no infravermelho a técnica Raman não apresenta vantagens, pois, como pode ser visto na tabela 5.9, a espectroscopia no infravermelho possibilita a caracterização de um número maior de fases em pouco tempo.

Tabela 5.9. Fases minerais detectadas pela técnicas XRD, infravermelho (IR) e Raman (R), em cada uma das amostras.

Mineral	Amostra				
	MQ20	MQ26	MQ58	MQ68	MQ86
Quartzo	XRD, IR, R	XRD, IR, R	XRD, IR, R	XRD, IR, R	XRD, IR, R
Microclina	XRD, IR, R	XRD, IR, R	XRD, IR, R	XRD, IR, R	XRD, IR, R
Albita	XRD, IR	XRD, IR	XRD, IR	XRD, IR	IR
Hematita	XRD, IR, R	XRD, IR, R	XRD, IR, R	XRD, IR, R	IR, R
Magnetita	IR	IR	IR	IR	XRD, IR
Ilita	XRD, IR	XRD, IR	XRD, IR	XRD, IR	XRD, IR
Ankerita	XRD, IR, R	XRD, IR, R	XRD, IR, R	XRD, IR, R	XRD, IR, R
Calcita	IR, R	IR, R	IR, R	IR, R	IR, R
Gesso	IR	IR	IR	XRD, IR	IR
Muscovita	IR	IR	IR	IR	IR
Clorita	IR	IR	IR	IR	IR
Caulinita	IR	IR	IR	IR	IR
MnO ₂	IR	IR	IR	IR	IR
Anatase	R	R	R	R	R

As dificuldades nas análises de artefatos cerâmicos por espectroscopia Raman podem ser verificadas no trabalho de revisão sobre as aplicações desta técnica de Smith e Clark, (2004) que citam na parte de materiais cerâmicos somente publicações que aplicaram Raman para caracterização de pigmentos em artefatos cerâmicos. O motivo dessa restrita aplicação reside no fato de a argila fornecer espectros Raman de baixa intensidade, sendo, portanto, de difícil interpretação.

CAPÍTULO VI

CONCLUSÕES E SUGESTÕES

No atual contexto de preservação do patrimônio, não há mais como ignorar a importância da arqueometria como ferramenta auxiliar na conservação e restauro de obras de arte e objetos de valor histórico-cultural. A obtenção de resultados relevantes em estudos apresentando esta característica interdisciplinar encontra-se intimamente relacionada à cooperação e integração entre os profissionais de diferentes áreas de *expertise* envolvidos, tais como químicos, físicos, restauradores, conservadores, arqueólogos, historiadores, etc. Tendo em vista que os objetos de estudo apresentam um caráter único, muitas vezes associado a um grande valor artístico e/ou histórico-cultural, deve-se optar, sempre que possível, pela utilização de técnicas não destrutivas de análise, de forma a preservar sua integridade. Entretanto, considerando-se a complexidade dos materiais utilizados para confeccionar ou decorar determinados artefatos, o emprego de uma única técnica nem sempre é suficiente para dirimir todas as dúvidas com relação à caracterização daquele artefato. Muitas vezes é necessário recorrer a técnicas complementares, as quais podem requerer a retirada de pequenas quantidades de amostra. Neste caso, deve-se optar pela técnica que poderá fornecer a informação mais completa, com o mínimo possível de intervenção no artefato.

A análise de artefatos cerâmicos é de extrema importância na área de arqueometria, por ser o tipo de objeto mais encontrado em escavações arqueológicas e que pode fornecer não somente informações acerca do período histórico no qual ele foi manufaturado, como também revelar técnicas antigas de produção, traçar rotas comerciais e migração de populações. Outro objeto de estudo extremamente importante nesta área são os pigmentos, encontrados em pinturas murais, quadros, esculturas, artefatos cerâmicos, porcelanas, gravuras, mapas, selos, etc. No caso das pinturas, sua aplicação mais desenvolvida, os pigmentos usualmente apresentam-se misturados e sobrepostos em diversas camadas, o que dificulta as análises e interpretação dos resultados destas.

Pelos motivos citados acima, o estudo desenvolvido nesta tese apresenta relevância para o aprofundamento das discussões acerca de técnicas de análise e metodologias mais adequadas para a caracterização de amostras de caráter único e importância indiscutível para o patrimônio da humanidade. Espera-se com isso, não somente apresentar alguma contribuição relevante para a solução de questões inerentes à

pesquisa na área, como também estimular a troca de informações e cooperação entre pesquisadores envolvidos com o tema, a fim de ampliar as linhas de pesquisa em arqueometria no Brasil, atraindo mais alunos e investimentos governamentais.

Com relação aos resultados obtidos nas análises dos 42 pigmentos comerciais puros, pôde-se concluir que utilizando-se somente a técnica de XRF é possível caracterizar com exatidão 18 pigmentos: 4 amarelos, 1 azul, 1 verde, 8 vermelhos, 3 brancos e 1 negro. Por outro lado, as análises por EDS permitem caracterizar com exatidão 24 pigmentos: 4 amarelos, 6 azuis, 2 verdes, 8 vermelhos, 3 brancos, e 1 negro. Conforme esperado, a investigação por EDS possibilitou distinguir os pigmentos, que apresentam elementos de baixo número atômico em sua composição, os quais não são usualmente detectados pela técnica de XRF. Entre os pigmentos detectados por EDS, que não foram detectados pela XRF, destacam-se: ultramarino ($\text{Na}_8[\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}]\text{S}_n$), azul cerúleo ($\text{CoO} \cdot n\text{SnO}_2$) e esmalte ($\text{CoO} \cdot \text{SiO}_2(+\text{K}_2\text{O}+\text{Al}_2\text{O}_3)$). O caso do espectro de EDS do azul cerúleo é digno de nota por mostrar com clareza todos os picos de fótons característicos do Sn, diferenciando o pigmento completamente do esmalte.

Com exceção do esmalte, os demais 41 pigmentos apresentaram perfis de XRD. Entretanto, as análises por XRD só possibilitaram a caracterização e distinção de 32 pigmentos, incluído o esmalte, pois os espectros de XRD desses pigmentos apresentaram características específicas. No caso do esmalte a caracterização é realizada pela ausência de perfil de XRD. Já os outros dez pigmentos, que não puderam ser caracterizados pela XRD, eram em sua maioria ocres, que apresentam em sua composição impurezas cujos picos de difração sobrepõem-se aos picos dos óxidos de ferro, componentes principais de tais pigmentos.

A partir das análises por FTIR foi possível caracterizar 17 pigmentos: 2 amarelos, 4 azuis, 5 verdes, 2 vermelhos, 3 brancos e 1 negro. A maior parte dos pigmentos foi caracterizada pelas bandas associadas a carbonatos, sulfatos e fosfatos, presentes em muitos compostos químicos. Por tal motivo, é recomendável, que mesmo nesses pigmentos que puderam ser distinguidos por FTIR seja aplicada outra técnica complementar. É importante ressaltar que grande parte dos minerais que compõem os pigmentos analisados apresentam bandas de absorção na região do infravermelho distante ($50\text{-}350\text{ cm}^{-1}$), as quais não puderam ser detectadas pelo fato das análises terem sido realizadas na região do infravermelho médio ($400\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$).

As análises por espectroscopia Raman só não permitiram caracterizar com precisão os pigmentos marrons e o terra verde - resultados que confirmam a

potencialidade que esta técnica apresenta na caracterização de pigmentos. Entretanto, a técnica apresenta, ainda, peculiaridades experimentais, como no caso do viridian cujo espectro só foi obtido em condições bastante específicas. Tais peculiaridades algumas vezes dificultam a aquisição dos espectros dos pigmentos. As fontes de excitação que se mostraram mais úteis nas análises dos pigmentos foram a de 514 nm e a de 633 nm. Lembrando que os pigmentos azul egípcio, azul de cobalto zinco, esmalte e viridian só apresentaram espectros com a fonte de 514 nm. Por outro lado, os pigmentos laranja de cádmio e vermelho de cádmio só apresentaram espectros com a fonte de excitação de 633 nm. Esta última também foi extremamente útil para diferenciar os pigmentos vermelho ocre e vermelho de marte. Esses resultados demonstram a importância do sistema utilizado nas análises oferecer a possibilidade de se trabalhar com diferentes fontes de excitação.

As condições estabelecidas para cada uma das técnicas, descritas no capítulo IV, forneceram espectros de alta qualidade dos pigmentos puros. A eficácia das condições escolhidas foi comprovada nas análises das amostras de pigmentos misturados, as quais simularam situações reais. Na análise de cada amostra foram obtidos espectros com boas intensidades, que permitiram a investigação dos componentes das misturas.

Os resultados da caracterização elementar dessas misturas não permitiram caracterizar os componentes presentes nas amostras. Tal fato demonstra a necessidade de se empregar múltiplas técnicas de análise na investigação de pigmentos utilizados em pinturas sobre tela e esculturas, por exemplo. Tal necessidade também é confirmada pelas diferentes sensibilidades que cada pigmento apresentou a uma determinada técnica de análise molecular, como no caso do amarelo de cromo que é melhor evidenciado pela espectroscopia Raman, enquanto o azul da Prússia apresenta maior sensibilidade à espectroscopia no infravermelho.

A XRD mostrou-se muito eficiente na caracterização dos componentes presentes nas misturas, inclusive da camada de preparação composta pelo branco de chumbo, que se encontra abaixo da camada de pigmentos. Além disso, a técnica foi a que melhor permitiu caracterizar o pigmento azul cerúleo presente na amostra 1. É importante ressaltar, que a caracterização por XRD só foi possível devido à construção da biblioteca com os perfis de difração dos pigmentos puros, que consta no anexo C. Os resultados obtidos por esta técnica são particularmente importantes por expandirem as aplicações da técnica na arqueometria, revelando as vantagens que ela apresenta na análise de pigmentos.

Os resultados da espectroscopia no infravermelho também representam uma expansão das aplicações da técnica na arqueometria, especialmente pelas análises terem sido realizadas pelo método de ATR. Além disso, esta foi a única técnica, que possibilitou a caracterização do óleo utilizado como aglutinante na têmpera das misturas de pigmentos, comprovando a eficácia da técnica na caracterização de estruturas orgânicas presentes em pinturas (como corantes, vernizes, ceras, aglutinantes, etc.).

Apesar das análises por espectroscopia Raman das misturas terem sido realizadas utilizando-se a fonte de excitação com uma potência baixa, de forma a não danificar as amostras, os espectros obtidos permitiram evidenciar todos os componentes de cada uma das misturas. No entanto, o conhecimento prévio da amostra através da caracterização elementar, por exemplo, é extremamente importante, pois permite atribuir com melhor precisão bandas de baixa intensidade. Este caso pode demonstrado pela atribuição do azul cerúleo na amostra 1 e do branco de chumbo na amostra 3. Em ambos os casos, as bandas que caracterizam os componentes apresentaram baixas intensidades. Caso as amostras fossem desconhecidas, só seria possível identificar os compostos com base no resultado prévio fornecido pela análise elementar.

Nas análises dos materiais cerâmicos a caracterização elementar através de EDS se mostrou mais útil para complementar as técnicas de caracterização molecular, por apresentar elementos constituintes de argilominerais. Entretanto, conforme discutido no capítulo V, os resultados fornecidos por XRF podem ser aplicados a métodos estáticos multivariados para extrair informações ocultas dos espectros, que auxiliam na compreensão das técnicas de produção, procedência e rotas de comércio destes materiais.

As imagens fornecidas pela microscopia eletrônica de varredura se mostraram úteis para a compreensão da tecnologia de manufatura das peças. No caso dos cachimbos cerâmicos, as imagens permitem concluir que a produção das peças não seguia uma padronização específica. Além disso, essas micrografias permitem inferir que os cachimbos foram manufaturados em um forno, cuja temperatura de queima seria inferior a 700°C. Essa conclusão é baseada no fato de que as micrografias destes artefatos não apresentam indícios de vitrificação, que normalmente ocorre quando o corpo cerâmico é submetido à temperatura de queima superior a 700°C (VELRAJ *et al.*, 2012).

Nas análises moleculares, a FTIR revelou ser capaz de caracterizar um número maior de fases do que a XRD e a espectroscopia Raman. Entretanto, a técnica fornece resultados dúbios, sendo por isso essencial corroborar os resultados através dos dados obtidos por outras técnicas. Além disso, a espectroscopia no infravermelho é uma técnica

de caracterização química, portanto, quando diferentes amostras apresentam espectros similares de FTIR, como ocorreu no caso dos cachimbos, não é possível evidenciar diferenças, embora pequenas, que possam existir na pasta cerâmica utilizada para confeccionar os artefatos. Por outro lado, tais diferenças podem ser evidenciadas nos espectros de XRD, tendo em vista que, apesar das amostras apresentarem praticamente os mesmos minerais, os espectros exibem pequenas diferenças, que corroboram a hipótese levantada pela micrografia das amostras de que as amostras possuem diferentes manufaturas.

A espectroscopia Raman, por apresentar muitos problemas nas análises de artefatos cerâmicos, não se mostrou uma técnica viável para ser aplicada neste tipo de artefatos. Entretanto, a caracterização do mineral óxido de titânio anatase foi uma informação, que ajudou a corroborar a hipótese de que a temperatura de queima do corpo cerâmico ocorreu abaixo de 700°C., pois esse mineral se transforma no seu polimorfo rutilo em temperaturas acima de 700°C (AKYUZ *et al.*, 2007). A baixa temperatura de queima é confirmada pela caracterização de minerais no corpo cerâmico dos cachimbos como os carbonatos e filossilicatos, que sofrem decomposição térmica em temperaturas acima de 700°C (IOANNIDIS *et al.*, 2009).

Abaixo seguem algumas sugestões para desenvolvimentos futuros utilizando as técnicas aplicadas nesse trabalho:

- I. Estabelecer protocolos de análise para outros tipos de artefatos como metais e vidros.
- II. Desenvolver uma câmara de vácuo para o sistema portátil de XRF possibilitando, que sejam detectados elementos com baixo número atômico.
- III. Desenvolver metodologias para caracterizar pigmentos em misturas através de análises quantitativas fornecidas pela XRF e XRD.
- IV. Avaliar misturas de pigmentos através do método *mapping* Raman, onde é possível estudar a distribuição dos componentes em cada uma delas.
- V. Avaliar, por meio da espectroscopia Raman, misturas que contenham pigmentos que apresentaram dificuldades experimentais para serem obtidos. Como, por exemplo, os pigmentos malaquita e Viridian.
- VI. Avaliar os resultados das técnicas para misturas de pigmentos, que contenham mais do que dois componentes.

- VII. Desenvolver um sistema portátil de XRF que permita realizar o mapeamento dos elementos presentes nas amostras.
- VIII. Avaliar a eficácia de análise por FTIR através da metodologia de reflectância externa. Esse método, apesar de apresentar espectros com baixa intensidade, é uma alternativa para realizar análises não destrutivas por FTIR.
- IX. Desenvolver metodologias que possibilitem estudar artefatos cerâmicos através da técnica de microtomografia.
- X. Avaliar, através ea XRD e FTIR, o estágio de decomposição térmica dos minerais.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AKYUZ, S., AKYUZ, T., BASARAN, S., et al., “Analysis of ancient potteries using FT-IR, micro-Raman and EDXRF spectrometry”. *Vibrational Spectroscopy*, 48, 276–280, (2008).

ALONSO, M.P., KASTRO, K., MADARIAGA, J.M., “Investigation of degradation mechanisms by portable Raman spectroscopy and thermodynamic speciation: The wall painting of Santa María de Lemoniz (Basque Country, North of Spain)”. *Analytica Chimica Acta*, 571, 121 – 128, (2006).

AMORIM, C. L., *Estudo do Efeito das Interações Água-Argila no Inchamento de Argilominerais através da Difração de Raios X*. Tese de D.Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, (2007).

ANJOS, M. J., 2000, *Análise de Solos Agrícolas por Fluorescência de Raios-X por Dispersão em Energia*. Tese de D.Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

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).

APPOLONI, C.R., SILVA, R. M., PEREZ, C.A., et al. “EDXRF study of Tupi-Guarani archaeological ceramics”. *Radiation Physics and Chemistry*, BV 61, PP. 711-712, (2004).

APPOLONI, C.R., BLONSKI, M.S., PARREIRA, P.S., et al., ‘ Study of the pigments elementary chemical composition of a painting in process of attribution to Gainsborough employing a portable X-rays fluorescence system”. *Nuclear Instruments & Methods in Physics Research A*, v. 580, p. 710-713, (2007).

BAKRAJI, E. H., “Application of multivariate statistical methods to classify archaeological pottery from Tel-Alramad site, Syria, based on x-ray fluorescence analysis”. *X-Ray Spectrometry*, 35, 190-194, (2006).

BARALDI, P., BARALDI, C., CURINA, R., et al., “A micro-Raman archaeometric approach to Roman wall paintings”. *Vibrational Spectroscopy*, 43, 420 – 426, (2007).

BARILARO, D., BARONE, G., CRUPIA, V., et al., “FT-IR absorbance spectroscopy to study Sicilian “proto-majolica” pottery”. *Vibrational Spectroscopy*, 48, 269–275, (2008).

BARNETT, J.R., MILLER, S., PEARCE, E. “Colour and art: A brief history of pigments”. *Optics & Laser Technology*, 38, 445–453, (2006).

BATISTUI, M.R., *Classificação de fungos através da espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier*. Tese M.Sc., USP, São Paulo, SP, Brasil, (2012).

BELL, I.M., CLARK R.J.H., GIBBS, P.J., “Raman spectroscopic library of natural and synthetic pigments (Pre- ~ 1850 AD)”. *Spectrochimica Acta Part A*, 53, 2159-2179, (1997).

BURGIO, L., e CLARK, R.J.H., “Library of FT-Raman spectra of pigments, minerals, pigment media and varnishes, and supplement to existing library of Raman spectra of pigments with visible excitation”. *Spectrochimica Acta Part A*, 57, 1491–1521, (2001).

CALZA, C., *Desenvolvimento de Sistema Portátil de Fluorescência de Raios X com Aplicações na Arqueometria*. Tese de D.Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro RJ, Brasil, (2007).

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, (2007a).

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, (2007b).

CALZA, C. “Análise Científica da Pintura”. In: Primeira Missa no Brasil. O Renascimento de uma Pintura. 1a ed., Rio de Janeiro, MNBA, (2008).

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*, v.90, 75-79, (2008).

CALZA, C., PEDREIRA, A., LOPES, R.T. "Analysis of paintings from the nineteenth century Brazilian painter Rodolfo Amoedo using EDXRF portable system". *X-Ray Spectrometry*, 38, 327-332, (2009).

CALZA, C., OLIVEIRA, D.F., ROCHA. H.S., et al., “Analysis of the painting “Gioventú” (Eliseu Visconti) using EDXRF and Computed Radiography”. *Applied Radiation and Isotopes*, 68, pp. 861-865, (2010a).

CALZA, C., PEREIRA, M.O., PEDREIRA, A., LOPES, R.T., “Characterization of Brazilian artists’ palette from the XIX century using EDXRF portable system”. *Applied Radiation and Isotopes*, 68, pp. 866-870, (2010b).

CALZA, C., FREITAS, R.P., BRANCAGLION Jr., A., LOPES, R.T. "Analysis of artifacts from ancient Egypt using an EDXRF portable system". *Proceedings of International Nuclear Atlantic Conference (INAC)*, Belo Horizonte, (2011a).

CALZA, C., FREITAS, R.P., SANTOS, R.O., LOPES, R.T. "EDXRF portable system used in the analysis of altars, sculptures and paintings from XVII and XVIII centuries in Brazil". *Proceedings of International Nuclear Atlantic Conference (INAC)*, Belo Horizonte, (2011b).

CALZA, C., GASPAR, M.D.B., CARAVALHO, D.D., et al., “Análise de peroleiras e cachimbos cerâmicos provenientes de escavações arqueológicas”. *Boletim do Museu Paraense Emílio Goeldi*, 8, n. 3, 621-638, (2013).

CASTRO, K., ALONSO, M.P., LASO M.D.R., et al., "Non-invasive and non-destructive micro-XRF and micro-Raman analysis of a decorative wallpaper from the beginning of the 19th century". *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 387, 847–860, (2007).

CASTRO, L.N.C., *Análise de artefatos do antigo Egito utilizando Fluorescência de Raios X*. Dissertação de M.Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro RJ, Brasil, (2014).

CATALANO, I.M., GENGA, A., LAGANARA, C., et al., "Lapis lazuli usage for blue decoration of polychrome painted glazed pottery: a recurrent technology during the Middle Ages in Apulia (Southern Italy)". *Journal of Archaeological Science*, 34: 503 – 511, (2007).

CENTENO, S.A., WILLIAMS, V.I., LITTLE, N.C., et al., "Characterization of surface decorations in Prehispanic archaeological ceramics by Raman spectroscopy, FTIR, XRD and XRF". *Vibrational Spectroscopy*, 58, 119-124, (2012).

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 the Scrovegni". *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, 213, 703-706, (2004).

CESAREO, R., BUSTAMANTE, A., CALZA, C. et al. "Energy-dispersive X-ray fluorescence analysis of a pre-Columbian funerary gold mask from the Museum of Sicán, Peru". *X-Ray Spectrometry*, v. 39, pp. 122-126, 2010a.

CESAREO, R., CALZA, C., ANJOS, M.J. et al. "Pre-Columbian alloys from the royal tombs of Sipán: energy dispersive X-ray fluorescence analysis with a portable equipment". *Applied Radiation and Isotopes*, v. 68, pp. 525-528, 2010b.

CESAREO, R.; BUSTAMANTE, A., FABIAN, J., CALZA, C. et al. "Portable equipment for a non-destructive analysis of pre-Columbian metal artifacts from the Royal Tombs of Sipán by Energy Dispersive X-ray Fluorescence spectrometry". *X-Ray Spectrometry*, v.40, p.37-46, 2011.

CHRISTIAN, G.D., *Analytical chemistry*. 5 ed., New York, John Wiley & Sons, (1994).

CIVICI, N. “Analysis of Illyrian terracotta figurines of Aphrodite and other ceramic objects using EDXRF spectrometry”. *X-Ray Spectrometry*, 36, 92–98, (2007).

CLARK, J.H., CURRI, M.L., “The identification by Raman microscopy and X-ray diffraction of iron-oxide pigments and of the red pigments found on Italian pottery”. *Journal of Molecular Structure*, 440, 105-111, (1998).

COMELLI, D., NEVIN, A., VALENTINA, G., et al., “Insights into Masolino’s wall paintings in Castiglione Olona: Advanced reflectance and fluorescence imaging analysis”. *Journal of Cultural Heritage*, 12, 11–18, (2011).

CREAGH, D.C., BRADLEY, D.A., *Radiation in Art and Archeometry*. 1 ed., Amsterdam, Elsevier Science BV, (2000).

CREAGH, D., LEE, A., ALEGO, V.O., et al., “Recent and future developments in the use of radiation for the study of objects of cultural heritage significance”. *Radiation Physics and Chemistry*, 78, 367-374, (2009).

CULLITY, B.D., *Elements of X-Ray Diffraction*, 2 ed, New York, USA Adison-Wesley Publishing Company, Co., 555p, 1967.

CULLITY, B.D., STOCK, S.R., *Elements of X-Ray Diffraction*. 3 ed., Prentice Hall, Inc., USA, (2001).

DENECKERE, A., SCHUDEL, A., BOS, M.V., et al., “In situ investigations of vault paintings in the Antwerp cathedral”. *Spectrochimica Acta Part A*. 75, 511-519, (2010).

DE BENEDETTO, G.E., LAVIANO, R., SABBATINI, L., et al., “Infrared spectroscopy in the mineralogical characterization of ancient pottery”. *Journal of Cultural Heritage*, 3, 177–186, (2002).

DESNICA, V., FURIC, K., HOCHLEITNEIR, B., et al., “A comparative analysis of five chrome green pigments based on different spectroscopic techniques”. *Spectrochimica Acta Part B*, 58, 681–687, (2003).

DURAN, A., SIGUENZAA, M.B., FRANQUEOLA, M.C., et al., “Murillo’s paintings revealed by spectroscopic techniques and dedicated laboratory-made micro X-ray diffraction”. *Analytica Chimica Acta*, 671, 1–8, (2010).

DURAN, A., PEREZ - RODRIGUEZ, J.L., JIMENEZ DE HARO, M.C., et al., “Analytical study of Roman and Arabic wall paintings in the Patio De Banderas of Reales Alcazares’ Palace using non-destructive XRD/XRF and complementary techniques”. *Journal of Archaeological Science*, 38, 2366 – 2377, (2011).

EDWARDS, H.G.M., MIDDLETON, P.S., HARGREAVES, M.D., “Romano-British wall paintings: Raman spectroscopic analysis of fragments from two urban sites of early military colonization”. *Spectrochimica Acta Part A*, 73, 553–560, (2009).

FELICISSIMO, M.P., PEIXOTO, J.L., BITTENCOURT, C., et al., “SEM, EPR and ToF-SIMS analyses applied to unravel the technology employed for pottery-making by pre-colonial Indian tribes from Pantanal, Brazil”. *Journal of Archaeological Science*, 37, 2179-2187, (2010).

FLIEDER, F., 'Mise au point des techniques d'identification des pigments et des Hants inclus dans la couche picturale des enluminures de manuscrits', *Studies in Conservation*, 13, 49-86, (1968).

FRANQUELO, M.L., DURAN, A., HERRERAA., L.K., et al., “Comparison between micro-Raman and micro-FTIR spectroscopy techniques for the characterization of pigments from Southern Spain Cultural Heritage”. *Journal of Molecular Structure*, 924–926, 404–412, (2009).

FRANQUELO, M.L., DURAN, A., CASTAING, J., et al., “XRF, μ -XRD and μ -spectroscopic techniques for revealing the composition and structure of paint layers on polychrome sculptures after multiple restorations”. *Talanta*, 89, 462-469, (2012).

FREITAS, R.P. *Análise de Fragmentos de Tangas de Cerâmica Marajoara Utilizando Sistema Portátil de Fluorescência de Raios X e Estatística Multivariada*. Dissertação M.Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, (2009).

FREITAS, R.P., CALZA, C., LIMA, T.A., et al., “EDXRF and multivariate statistical analysis of fragments from Marajoara ceramics”. *X-Ray Spectrometry*, 39, 307-310, (2010).

GEORGE, B., MCINTYRE, P., *Infrared Spectroscopy*. 1 ed., Analytical Chemistry by Open Learning, (1987).

GATTO ROTONDO, G., ROMANO, F.P., PAPPALARDO, G., et al., “Non-destructive characterization of fifty various species of pigments of archaeological and artistic interest by using the portable X-ray diffraction system of the LANDIS laboratory of Catania (Italy)”. *Microchemical Journal*, 96, 252-258, (2010).

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*, 24, 245-255, (2004).

HOLLER, F. J., SKOOG, A.D., e CROUCH, J.R. *Principles of Instrumental Analysis*. 6 ed. Fort Worth, Saunders College Publishing, (2009).

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*, 23, n. 2, 339-364, (1994).

ISSI, I., “Estimation of ancient firing technique by the characterization of semi-fused Hellenistic potsherds from Harabebezikan/Turkey”. *Ceramics International*, 38, 2375–2380, (2012).

KELLOWAYA, S.J., KONONENKOA, N., TORRENCEB, R., et al., “Assessing the viability of portable Raman spectroscopy for determining the geological source of obsidian”. *Vibrational Spectroscopy*, 53, 88-96, (2010).

KESTENBACH, H.-J., BOTTA FILHO, W. J., *Microscopia eletrônica: transmissão e varredura*. São Paulo: ABM, (1989).

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*, 29, 119-129, 2000.

KNAPPET, C., PIRRIE, D., POWER, M.R., et al., “Mineralogical analysis and provenancing of ancient ceramics using automated SEM-EDS analysis (QEMSCAN®): a pilot study on LB I pottery from Akrotiri, Thera”. *Journal of Archaeological Science*, 38, 219-232, (2011).

KRAMAR, S., LUX, J., MLADENOVIC, A., et al., “Mineralogical and geochemical characteristics of Roman pottery from an archaeological site near Mošnje (Slovenia)”. *Applied Clay Science*, 57, 39-48, (2012).

KURAP, G., AKYUZ, S., AKYUZ, T., et al., “FT-IR spectroscopic study of terra-cotta sarcophagi recently excavated in Ainos (Enez) Turkey”. *Journal of Molecular Structure*, 976, 161–167, (2010).

LARKIN, P., *Infrared and Raman Spectroscopy; Principles and Spectral Interpretation*. 1 ed., Edition, Elsevier, (2011).

LEGODI, M.A., e WALL, D., (2007) “Raman spectroscopic study of ancient South African domestic clay pottery”. *Spectrochimica Acta Part A*, 66, 135–142, (2007).

LONG, D.A., *The Raman Effect*. 1 ed., ENGLAND, John Wiley & Sons Ltd, (2002).

MALISKA, A.M., *Microscopia Eletrônica de Varredura e Microanálise*. Universidade Federal de Santa Catarina, disponível em <http://www.materiais.ufsc.br/lcm/web-MEV/MEV_Apostila.pdf>. acesso em 28/12/2013.

MANNHEIMER, W. A. *Microscopia dos Materiais - Uma introdução*. Rio de Janeiro, E-papers Serviços Editoriais, 2002.

MANSO, M., VALADAS, S., PESSANHA, S., et al., “Characterization of Japanese color sticks by energy dispersive X-ray fluorescence, X-ray diffraction and Fourier transform infrared analysis”. *Spectrochimica Acta Part B*, 65, 321-327, (2010).

MAZZOCCHIN, G.A., AGNOLI, F., COLPO, I., “Investigation of roman age pigments found on pottery fragments”. *Analytica Chimica Acta*, 478, 147–161, (2003).

MIDDLETON, A.P., EDWARDS, H.G.M., MIDDLETON, P.S., et al., “Identification of anatase in archaeological materials by Raman spectroscopy: implications and interpretation”. *Journal Raman Spectroscopy*, 36, 984–987, (2005).

MOTTA Jr., E., CALZA, C., TEIXEIRA, C.V. et. al. "Eliseu Visconti's monumental marouflage wall paintings: conservation, context, and technical examination". *Proceedings of ICOM-CC Triennial 16th Conference*, Lisboa, (2011).

MUGNAINA, S., BAGNOLIB, A., BENSIC. P., et al., “Thirteenth century wall paintings under the Siena Cathedral (Italy). Mineralogical and petrographic study of materials, painting techniques and state of conservation”. *Journal of Cultural Heritage*, 7, 171–185, (2006).

NEVIN, A., MELIA, J.A., OSTICOLI, I., GAUTIER, G., et al., “The identification of copper oxalates in a 16th century Cypriot exterior wall painting using micro FTIR, micro Raman spectroscopy and Gas Chromatography-Mass Spectrometry”. *Journal of Cultural Heritage*, 9, 154 – 161, (2008).

OLIN, J.S., "The use of infrared spectrophotometry in the examination of paintings and ancient artifacts". *Instrument news*, 17, 1, (1966).

RAVISANKAR, R., KIRUBA, S., SHAMIRA, C., et al., “Spectroscopic techniques applied to the characterization of recently excavated ancient potteries from Thiruverkadu Tamilnadu, India” *Microchemical Journal*, 99, 370-375, (2011).

PAPACHRISTODOULOU, C., GRAVANI, K., OIKONOMOU, A., et al., “On the provenance and manufacture of red-slipped fine ware from ancient Cassope (NW Greece): evidence by X-ray analytical methods”. *Journal of Archaeological Science*, 37, 2146-2154, (2010).

PESTANA R.C.B., *Identificação de assinaturas de urânio em amostras de esfregaços (swipe samples) para verificação de atividades nucleares para fins de salvaguardas nucleares*. Dissertação M.Sc., USP, São Paulo, SP, Brasil, (2013).

PETRUKHIN, R., *Ruslan Petrukhin. Industrial applications of the quantitative structure-property relationships*. Tartu, (2001).

ROBERT, S., SOFAER, J., KISS, V., “Characterization and textural analysis of Middle Bronze Age Transdanubian inlaid wares of the Encrusted Pottery Culture, Hungary: a preliminary study”. *Journal of Archaeological Science*, 35, 322-330, (2008).

ROPRET, P., CENTENO, A.S., e BUKOVEC, P., “Raman identification of yellow synthetic organic pigments in modern and contemporary paintings: Reference spectra and case studies”. *Spectrochimica Acta Part A*, 69, 486–497, (2008).

RRUFF, Project website, an integrated database of Raman spectra, X-ray diffraction and chemistry data for minerals, disponível em: <<http://rruff.info/>>, acessado em: 29/012/2013.

SAWCZAK, M., KAMINKA, A., RABCZUK, G., et al., “Complementary use of the Raman and XRF techniques for non-destructive analysis of historical paint layers”. *Applied Surface Science*, 255, 5542–5545, (2009).

SENDOVA, M., ZHELYASKOV, V., SCALERA, M., et al., “Micro-Raman spectroscopic study of pottery fragments from the Lapatsa tomb, Cyprus, ca 2500 BC”. *Journal of Raman Spectroscopy*, 36, 829-833, (2006).

SILD, S., *QSPR/QSAR approaches for complex molecular systems*. Tartu, (2001).

SKOOG, D.A., LEARY, J.J., *Principles of Instrumental Analysis*. 4 ed., Foth Worth, Saunders College Publishing, (1992).

SMITH, G.D., CLARK, R.J.H., "Raman microscopy in archaeological science". *Journal of Archaeological Science*, 31, 1137–1160, (2004).

UDA, M., NAKAMURA, M., YOSHIMURA, S., et al., ""Amarna blue" painted on ancient Egyptian pottery". *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*. 189, 382–386, (2002).

VAHUR, S., *Expanding the possibilities of ATR-FT-IR spectroscopy in determination of inorganic pigments*. Thesis D.Sc., University Tartu, Tartu, Estonia, (2010).

VAHUR, S., TEEARU, A., e LEITO, I., "ATR-FT-IR spectroscopy in the region of 550–230cm⁻¹ for identification of inorganic pigments". *Spectrochimica Acta Part A*, 75, 1061–1072, (2010).

VANDENABEELE, P., MORENOB, G.R., MATHISB, F., et al., "Multi-disciplinary investigation of the tomb of Menna (TT69), Theban Necropolis, Egypt". *Spectrochimica Acta Part A*, 73, 546–552, (2009).

VAN'T HUL-EHRNREICH, E. H., "Infrared microspectroscopy for the analysis of old painting material", *Studies in conservation*, 15, 175-182, (1970).

VELRAJ, G., RAMYA, R., HEMAMALINI, R., "FT-IR spectroscopy, scanning electron microscopy and porosity measurements to determine the firing temperature of ancient megalithic period potteries excavated at Adichanallur in Tamilnadu, South India". *Journal of Molecular Structure*, 1028, 16–21, (2012).

WILLIAMS, D.B., and CARTER, C.B., *Transmission Electron Microscopy*. 1 ed., New York, Springer Science, (2009).

ZENG, Q.G., ZHANG, G.X., LEUNG, C.W., et al., “Studies of wall painting fragments from Kaiping Diaolou by SEM/EDX, micro Raman and FT-IR spectroscopy”. *Microchemical Journal*, 96, 330–336, (2010).

ZULUAGA, M.C., OLAZABAL, A.A., MURELAGA, X., et al., “A comparison of scanning electron microscopy energy dispersive X-ray (SEM/EDX) and inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP-OES) for provenance inferences of grog-tempered Bronze Age pottery”. *Microchemical Journal*, 99, 443 – 448, (2011).

ANEXO A

Espectros de FRX dos Pigmentos Analisados com Filamento de W

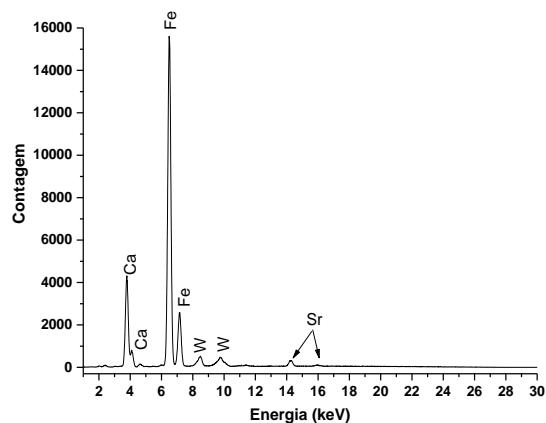


Figura A1. Amarelo Ocre.

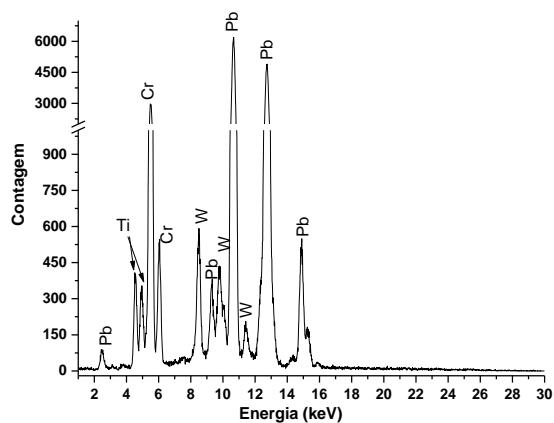


Figura A2. Amarelo de Cromo.

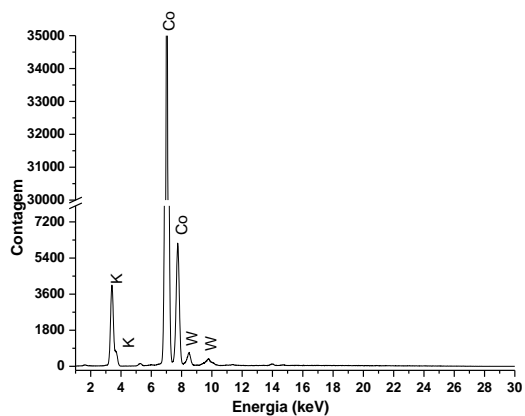


Figura A3. Amarelo de Cobalto.

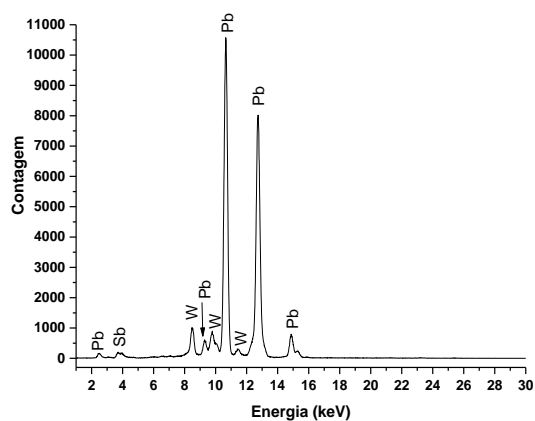


Figura A4. Amarelo de Nápoles.

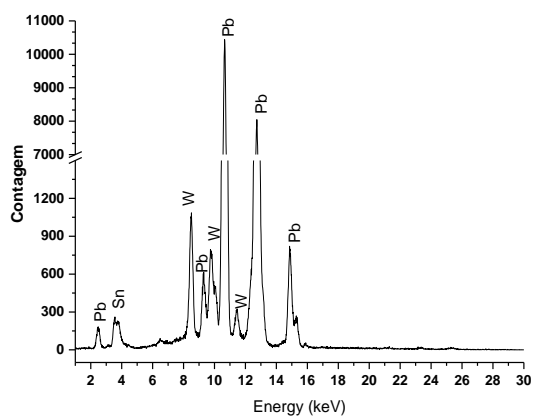


Figura A5. Amarelo de Chumbo I.

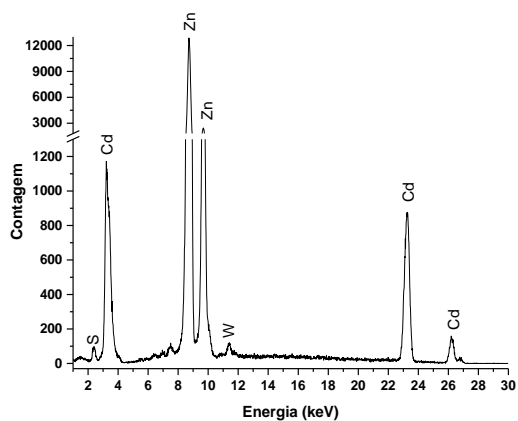


Figura A6. Amarelo de Cádmiu.

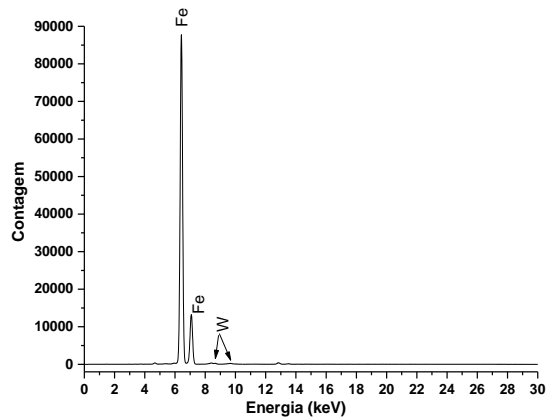


Figura A7. Azul da Prússia.

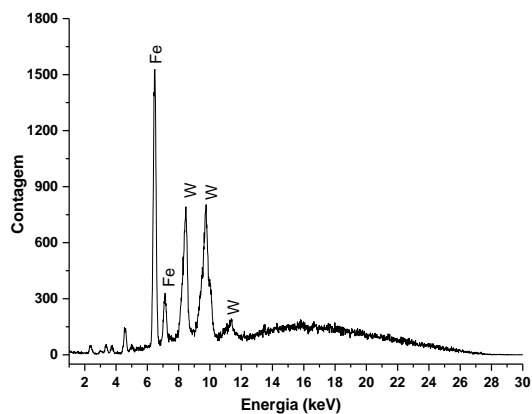


Figura A8. Ultramarino.

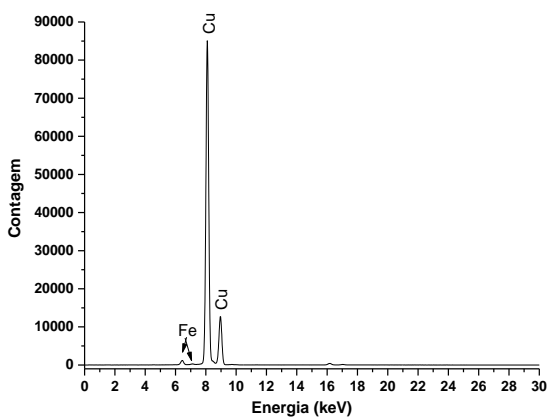


Figura A9. Azurita.

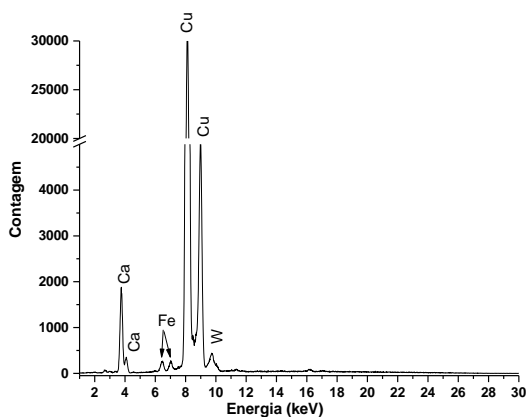


Figura A10. Azul Egípcio.

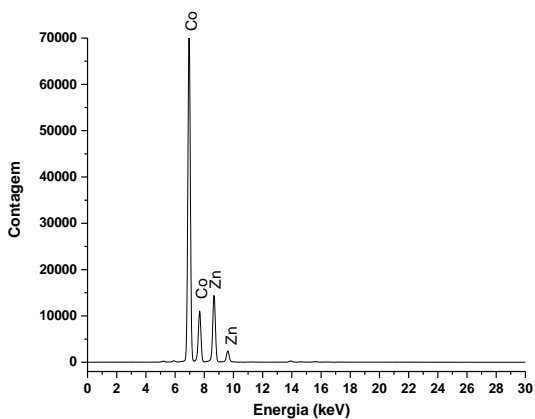


Figura A11. Azul Cobalto Zinco.

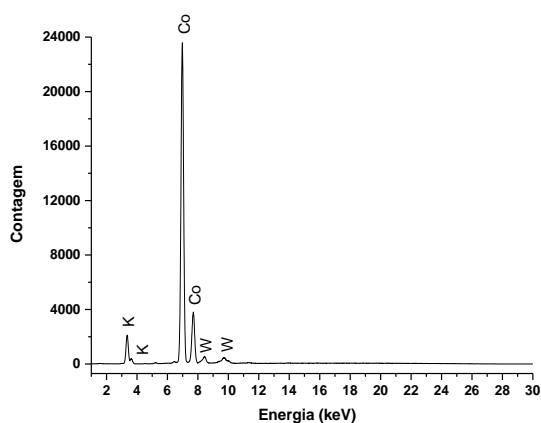


Figura A12. Azul Esmalte.

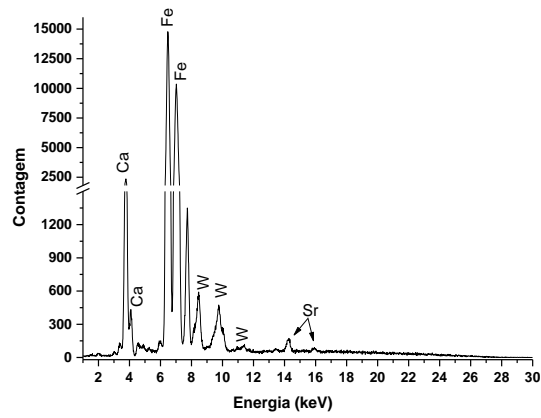


Figura A13. Vivianite.

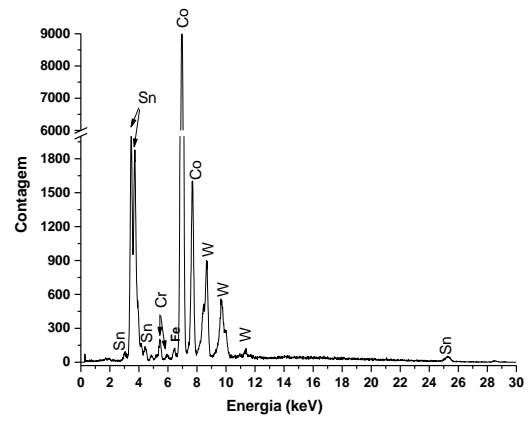


Figura A14. Azul Cerúleo.

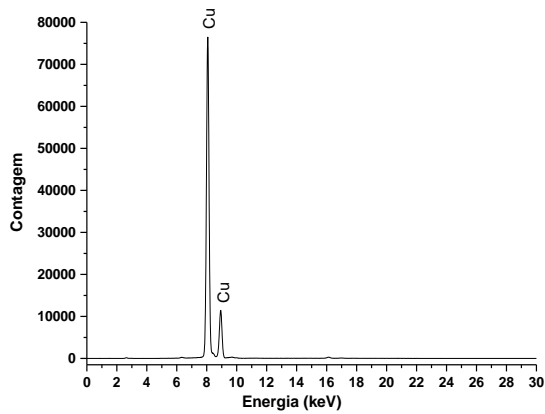


Figura A15. Azul Ftalocianina.

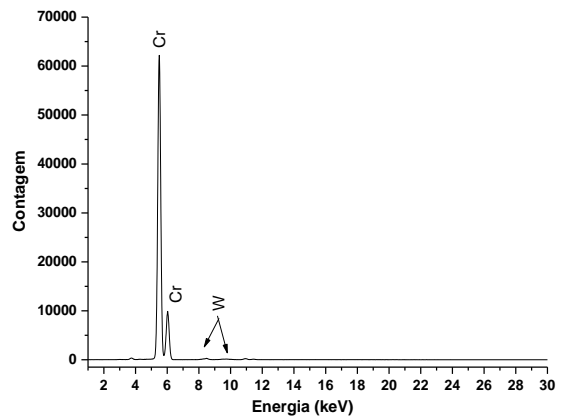


Figura A16. Óxido de Cromo.

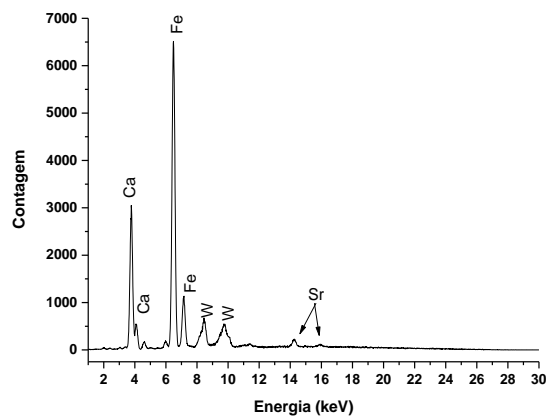


Figura A17. Terra Verde.

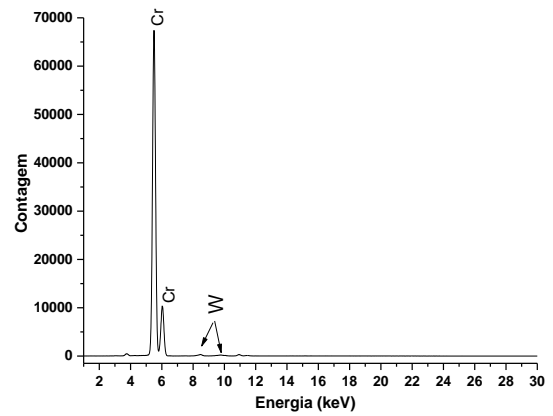


Figura A18. Viridian.

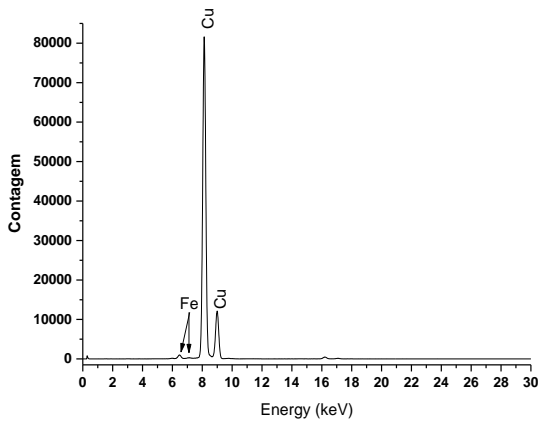


Figura A19. Malaquita.

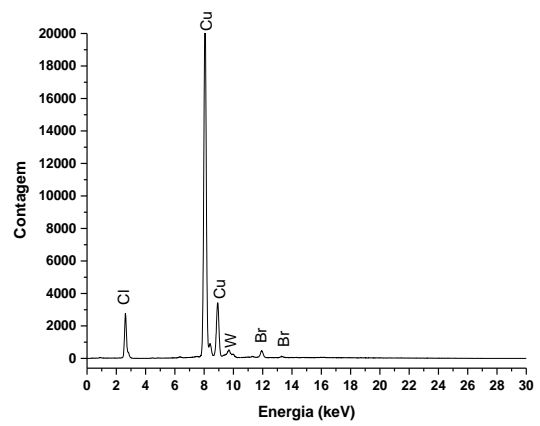


Figura A20. Verde Ftalocianina.

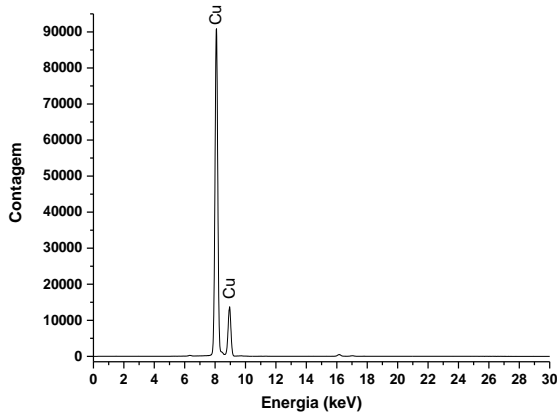


Figura A21. Verdigris.

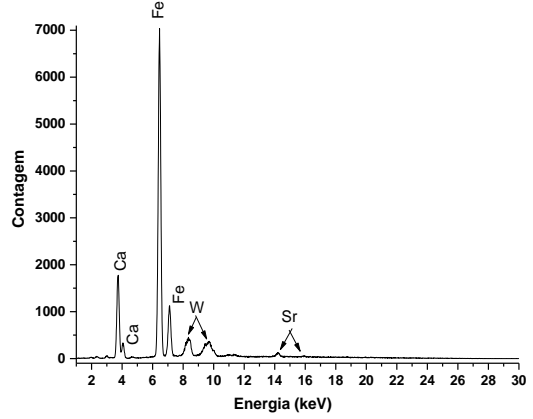


Figura A22. Vermelho de Marte.

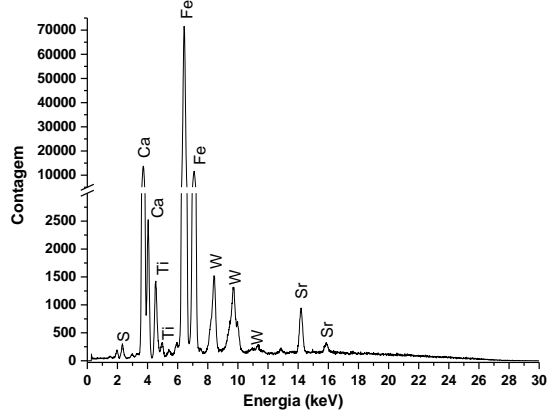


Figura A23. Vermelho Ocre.

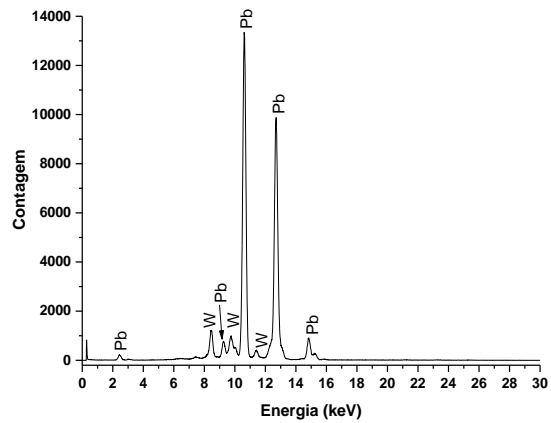


Figura A24. Vermelho de Chumbo.

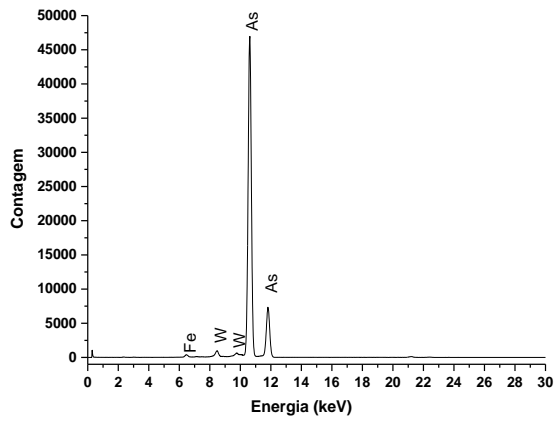


Figura A25. Realgar.

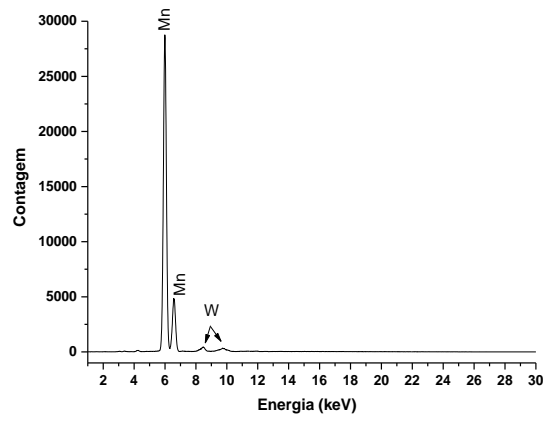


Figura A26. Violeta de Manganês.

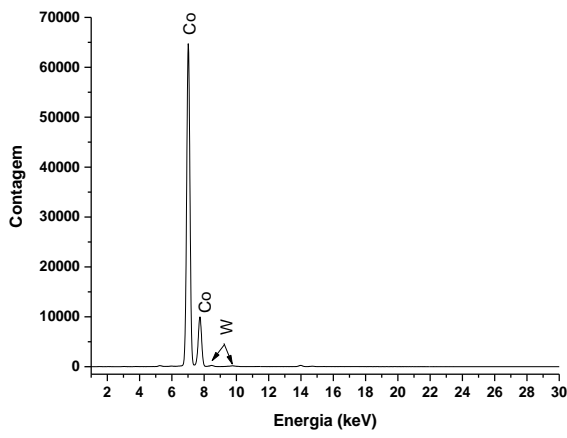


Figura A27. Violeta de Cobalto.

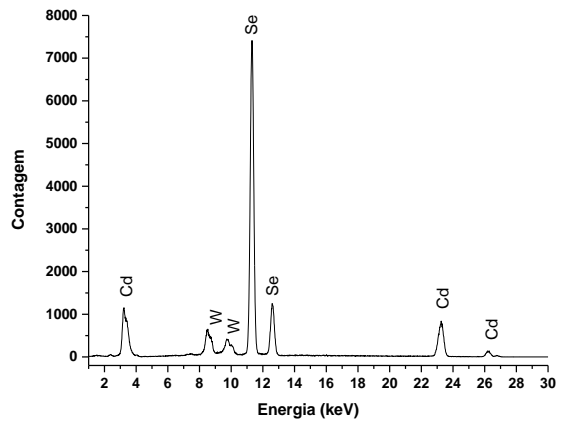


Figura A28. Laranja de Cádmio.

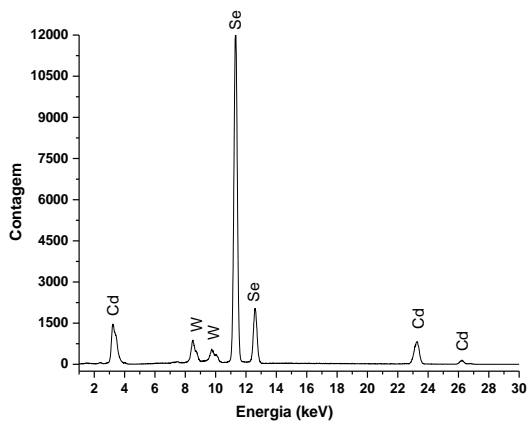


Figura A29. Vermelho de Cádmio.

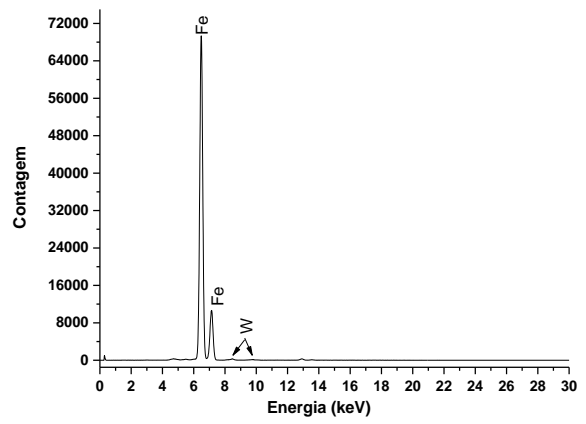


Figura A30. Laranja de Marte.

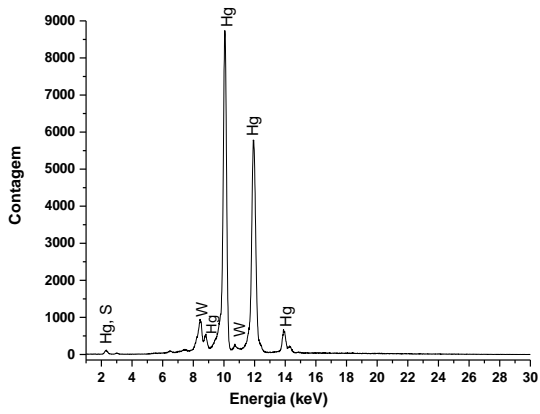


Figura A31. Vermilion.

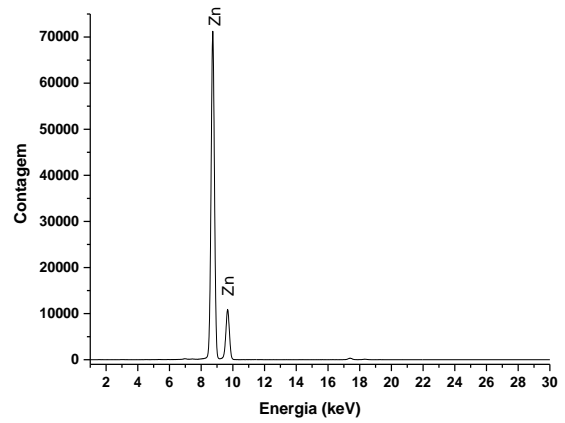


Figura A32. Branco de Zinco.

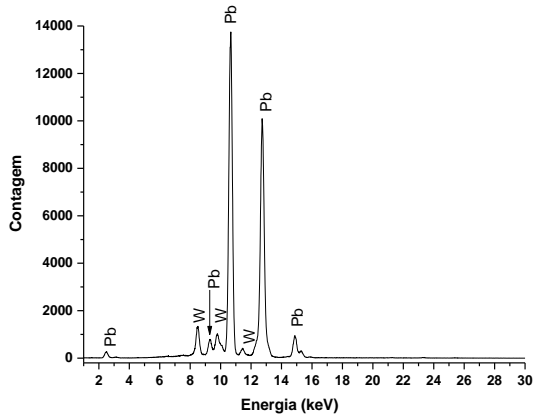


Figura A33. Branco de Chumbo.

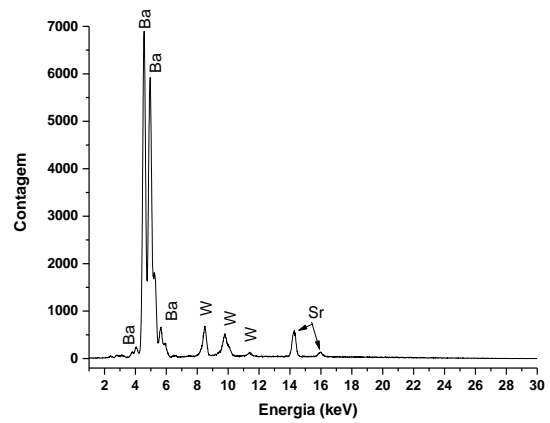


Figura A34. Barita.

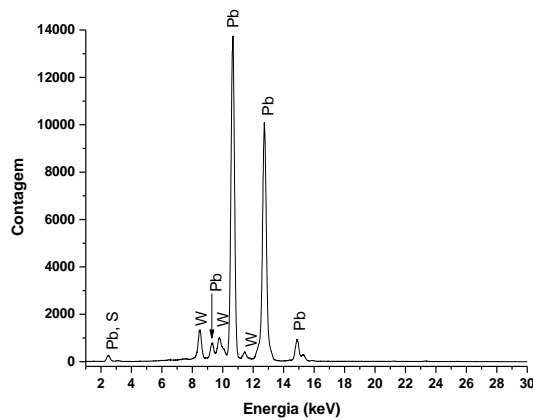


Figura A35. Sulfato de Chumbo.

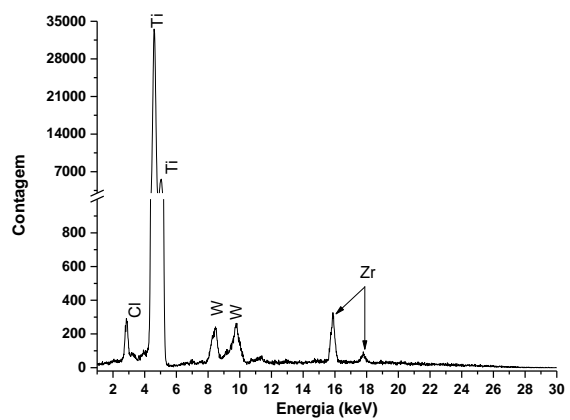


Figura A36. Branco de Titânio.

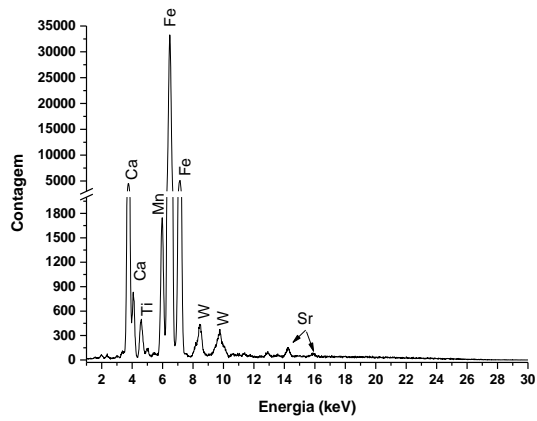


Figura A37. Siena Queimado.

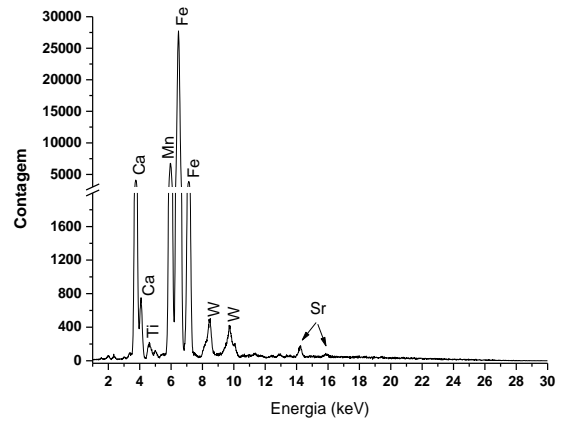


Figura A38. Sombra Queimada.

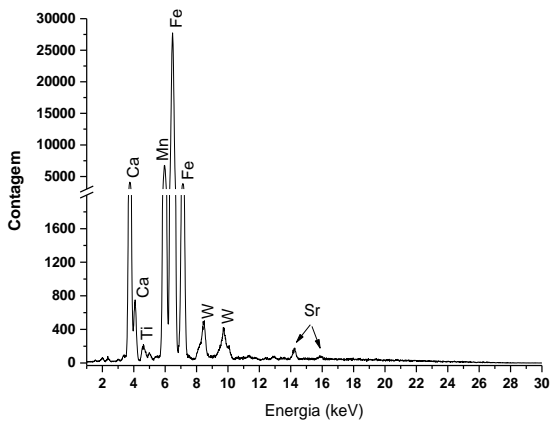


Figura A39. Sombra Natural.

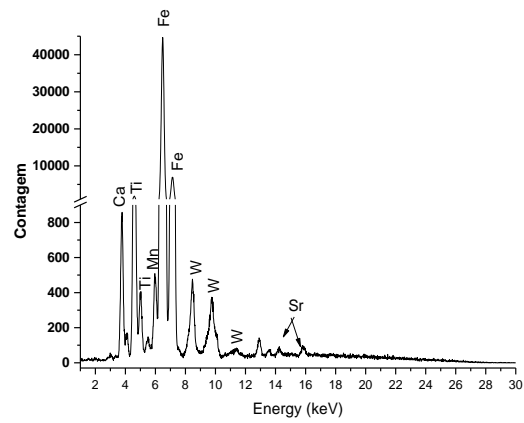


Figura A40. Siena Natural.

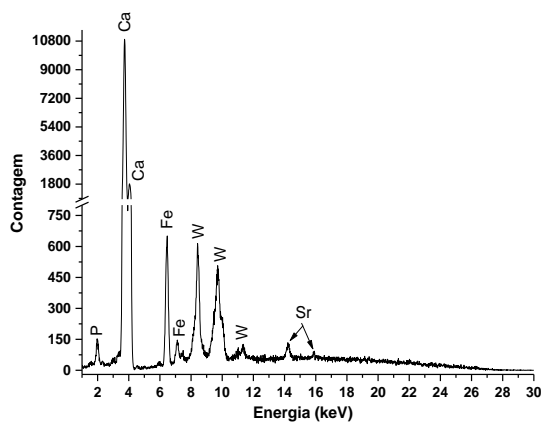


Figura A41. Negro Osso.

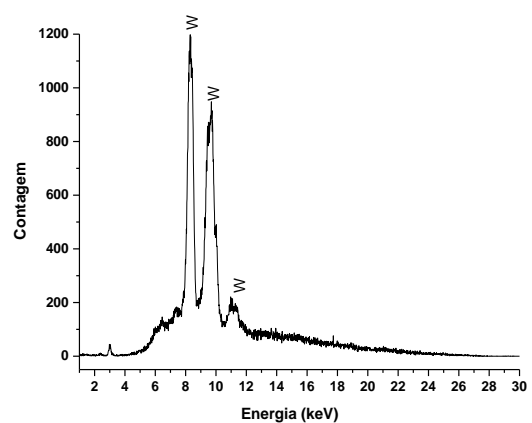


Figura A42. Negro de Fumo.

ANEXO B

Espectros de EDS dos Pigmentos Analisados com Filamento de W.

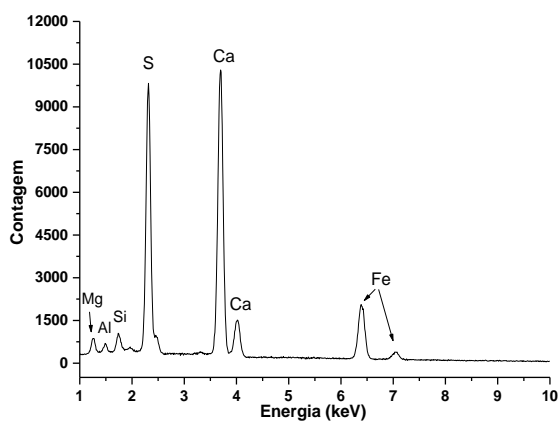


Figura B1. Amarelo Ocre.

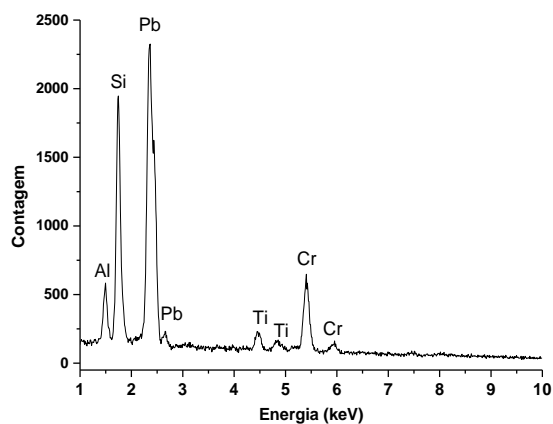


Figura B2. Amarelo Cromo.

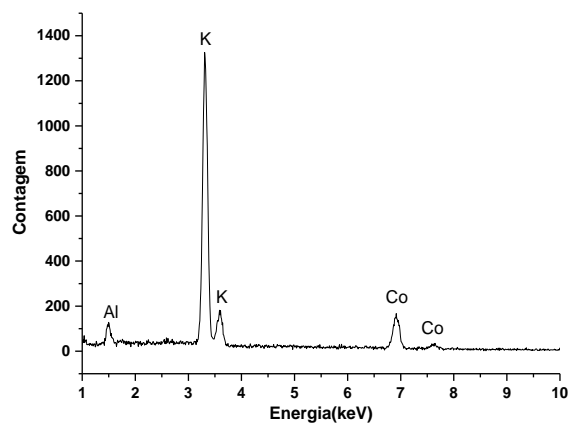


Figura B3. Amarelo Cobalto.

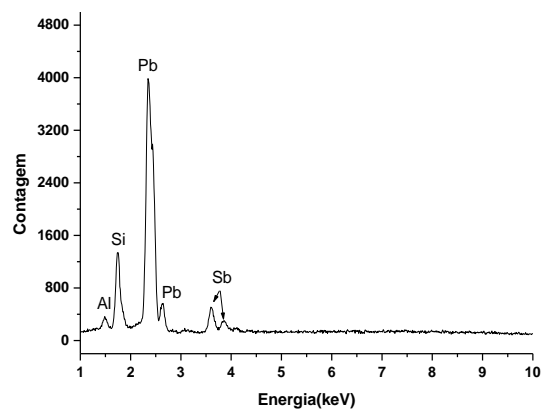


Figura B4. Amarelo de Nápoles.

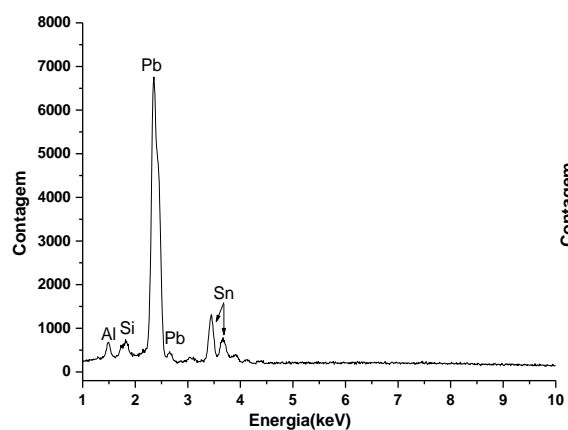


Figura B5. Amarelo de Chumbo I.

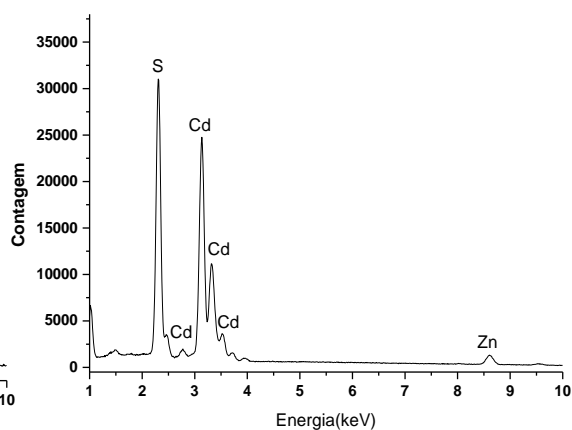


Figura B6. Amarelo de Cádmio.

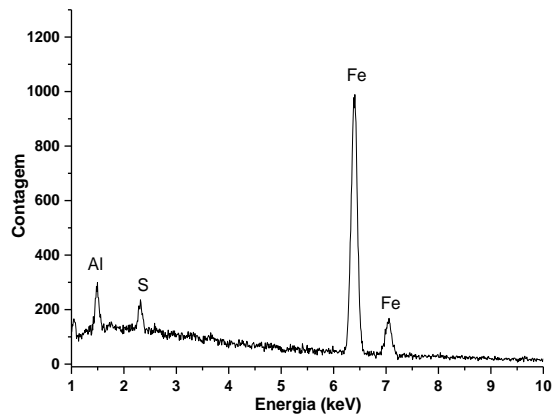


Figura B7. Azul da Prússia.

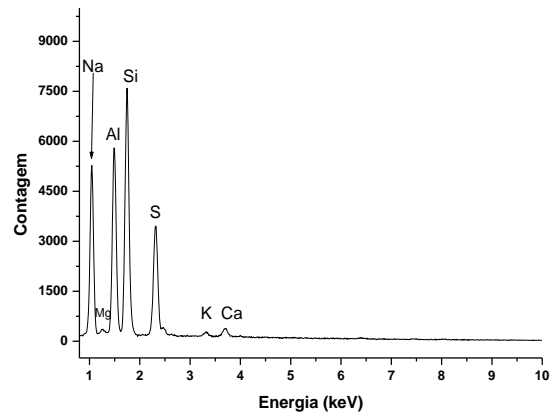


Figura B8. Ultramarino.

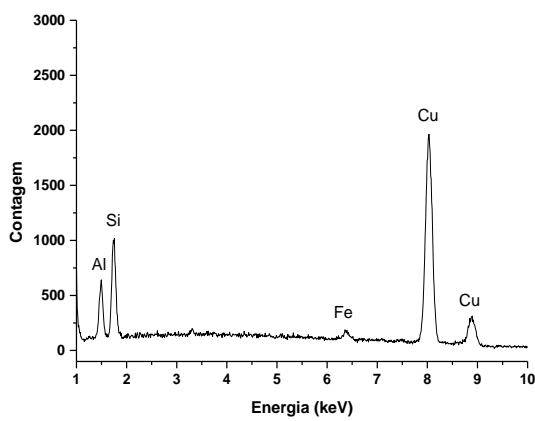


Figura B9. Azurita.

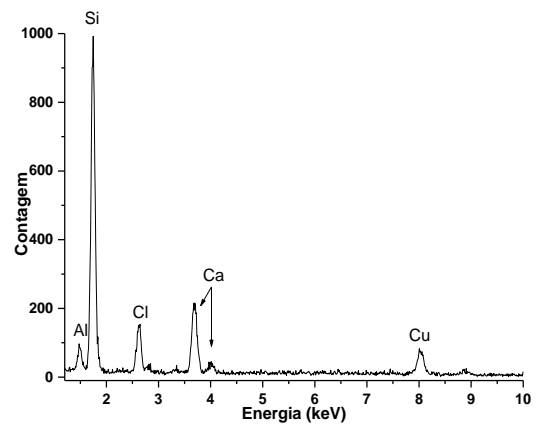


Figura B10. Azul Egípcio.

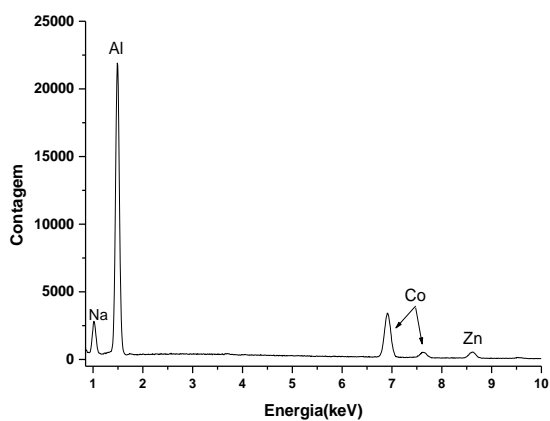


Figura B11. Azul Cobalto zinco.

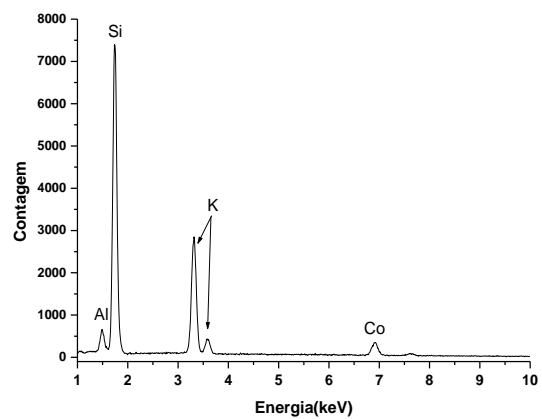


Figura B12. Esmalte.

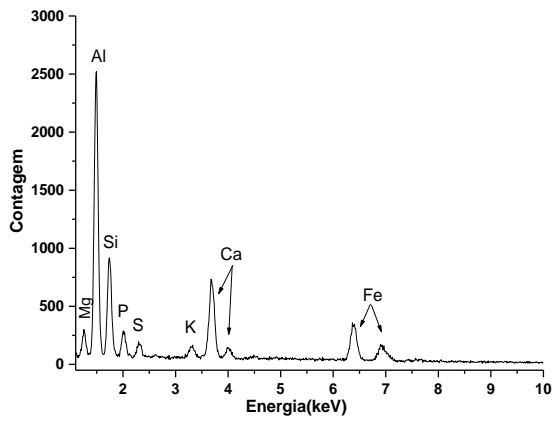


Figura B13. Vivianite.

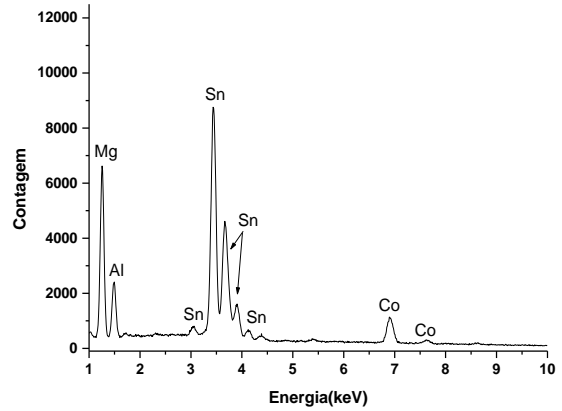


Figura B14. Azul Cerúleo.

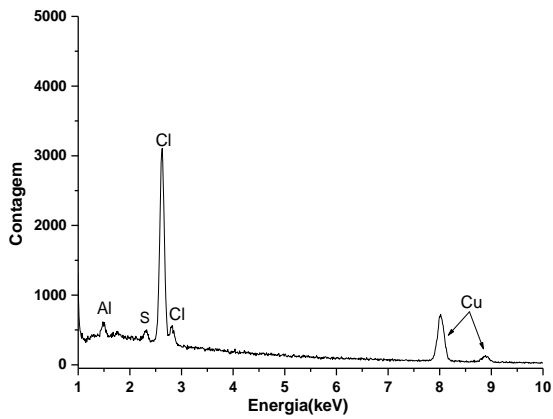


Figura B15. Azul Ftalcianina.

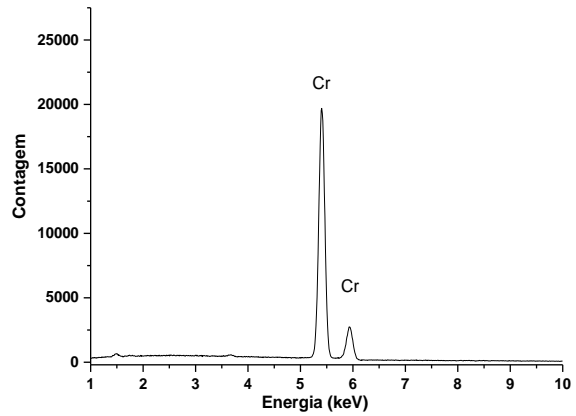


Figura B16. Óxido de Cromo.

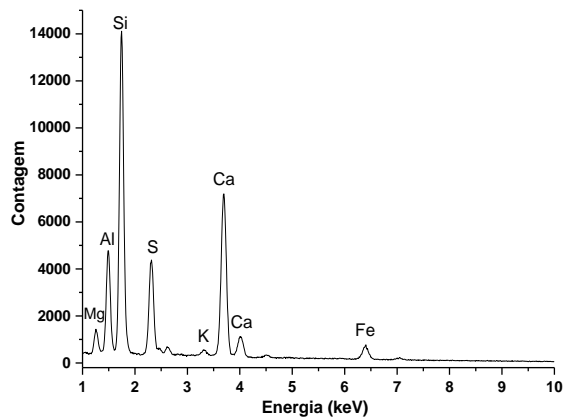


Figura B17. Terra Verde.

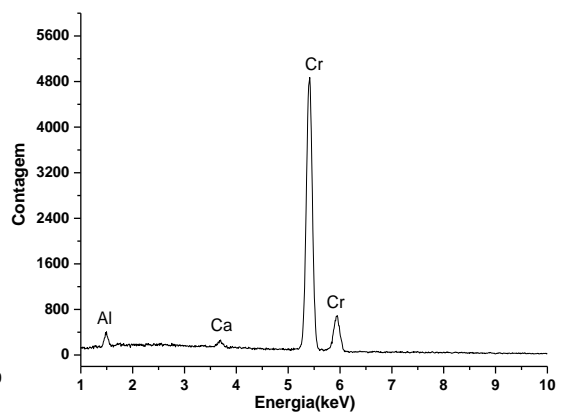


Figura B18. Viridian.

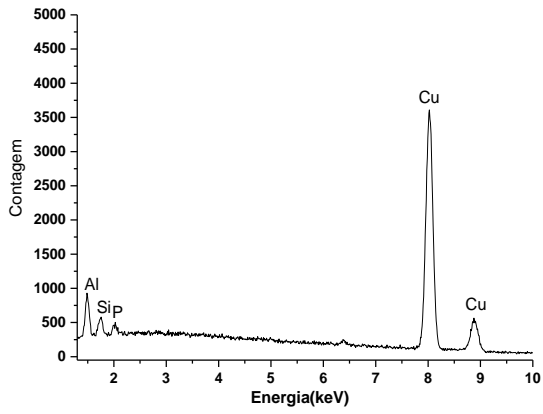


Figura B19. Malaquita.

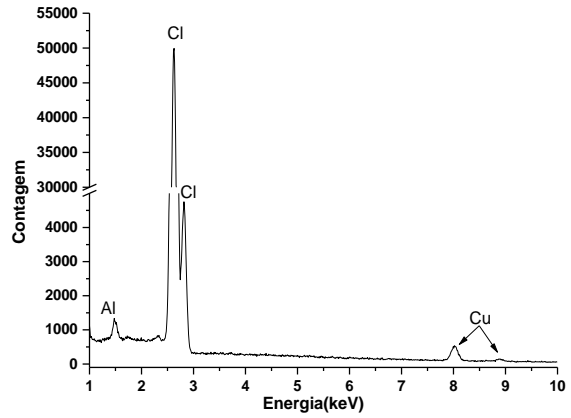


Figura B20. Verde Ftalocianina.

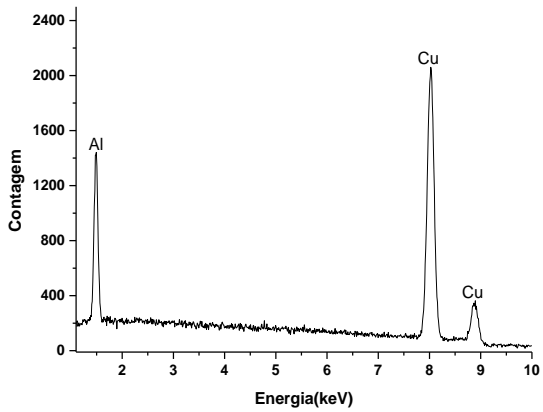


Figura B21. Verdegris.

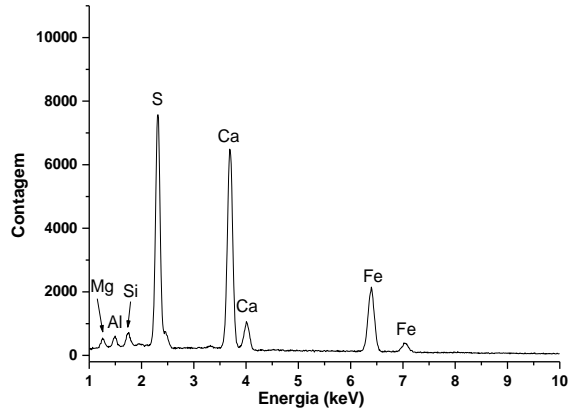


Figura B22. Vermelho de Marte.

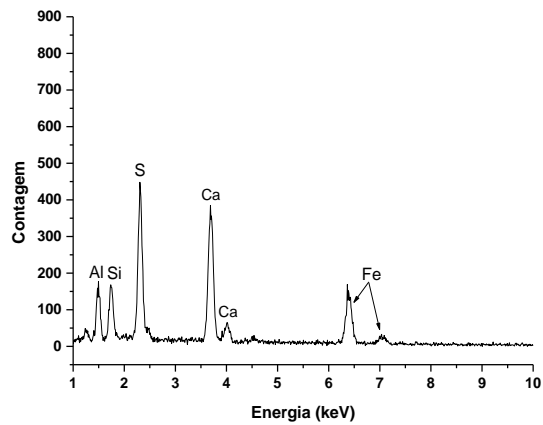


Figura B23. Vermelho Ocre.

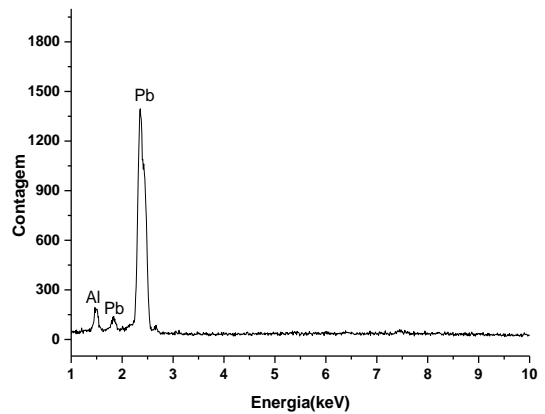


Figura B24. Vermelho de Chumbo.

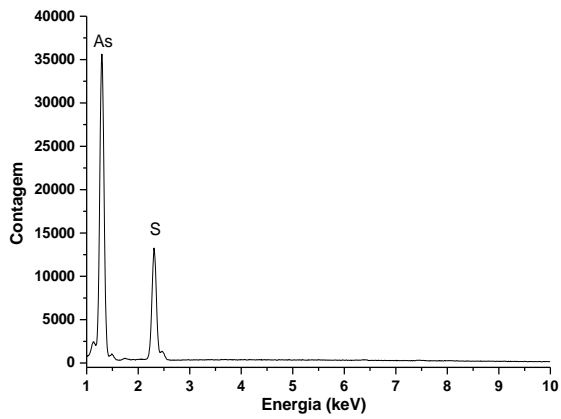


Figura B25. Realgar.

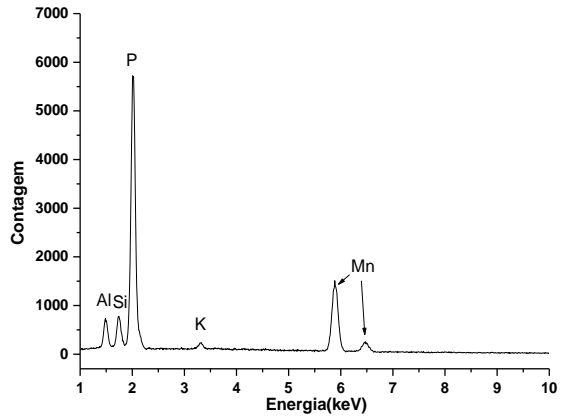


Figura B26. Violeta de Manganês.

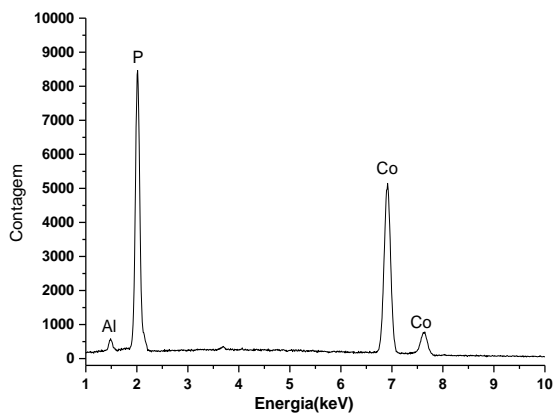


Figura B27. Violeta de Cobalto.

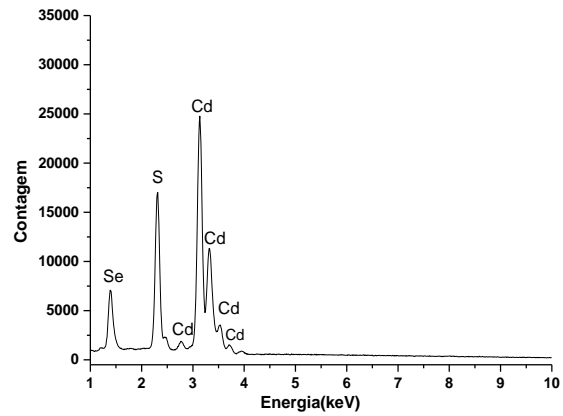


Figura B28. Laranja de Cádmio.

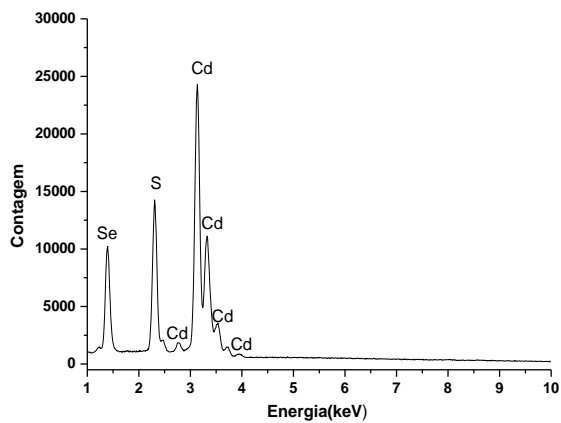


Figura B29. Vermelho de Cádmio.

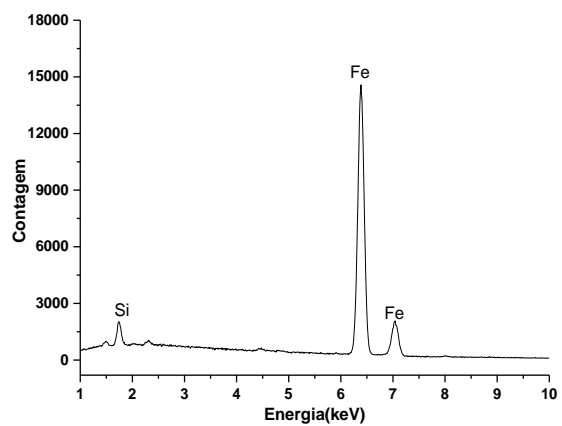


Figura B30. Laranja de Marte.

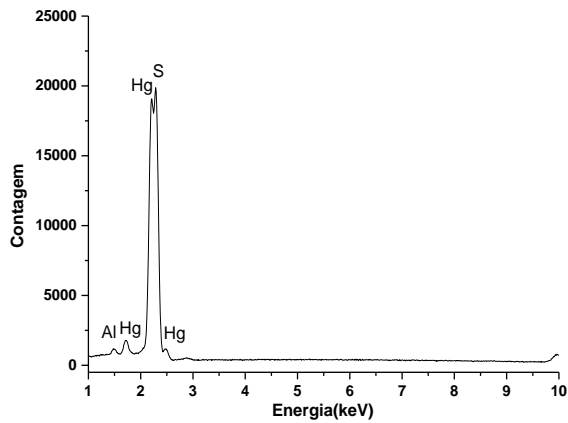


Figura B31. Vermilion.

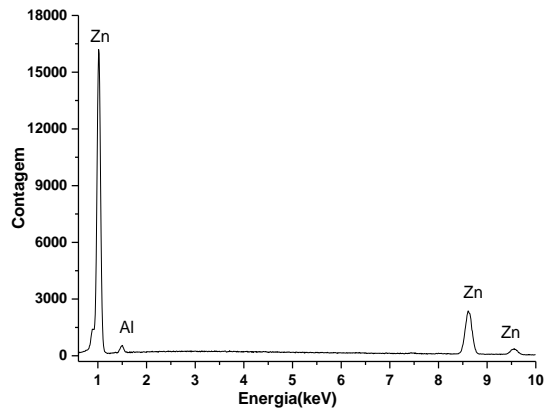


Figura B32. Branco de Zinco.

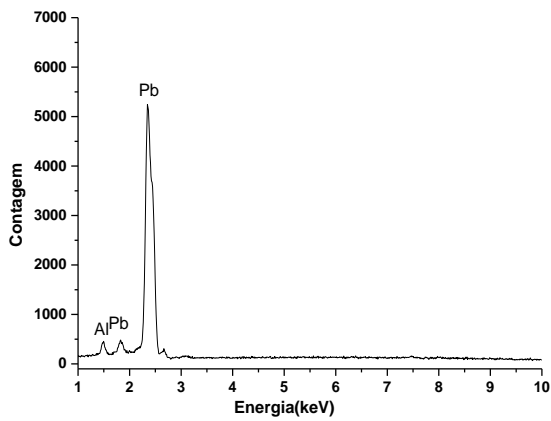


Figura B33. Branco de Chumbo.

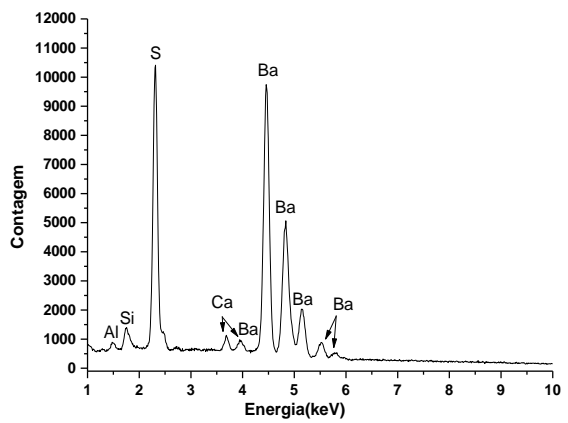


Figura B34. Barita.

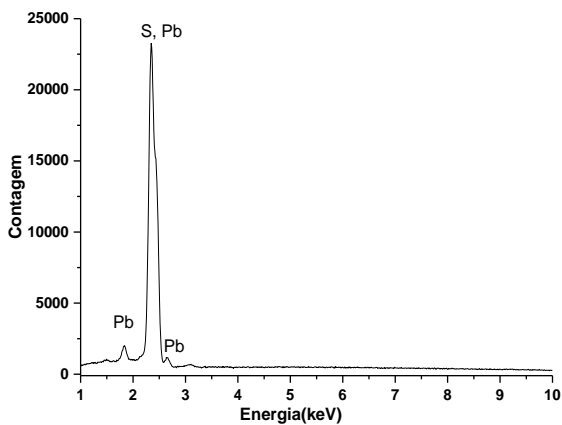


Figura B35. Sulfato de Chumbo.

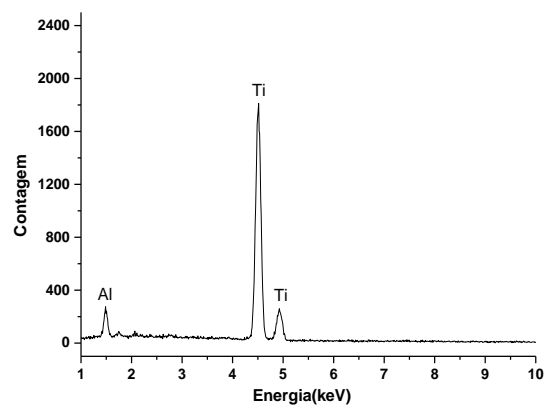


Figura B36. Branco de Titânio.

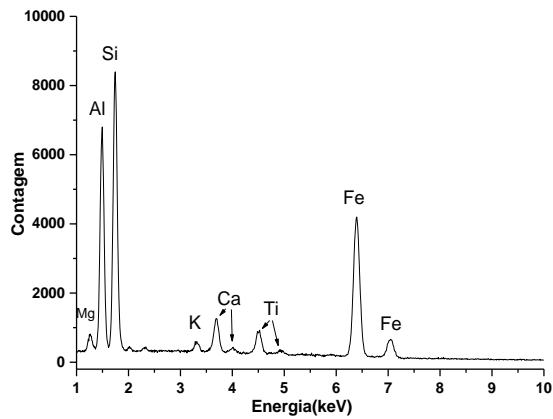


Figura B37. Siena Queimado.

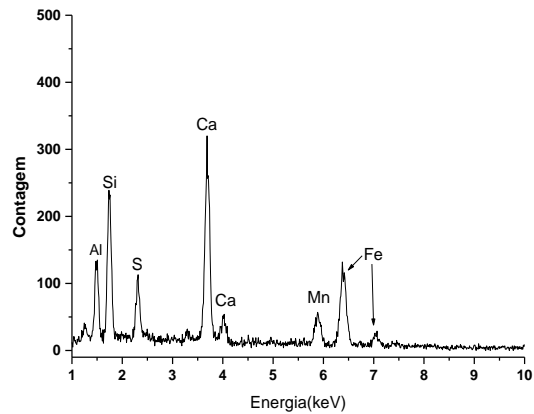


Figura B38. Sombra Queimada.

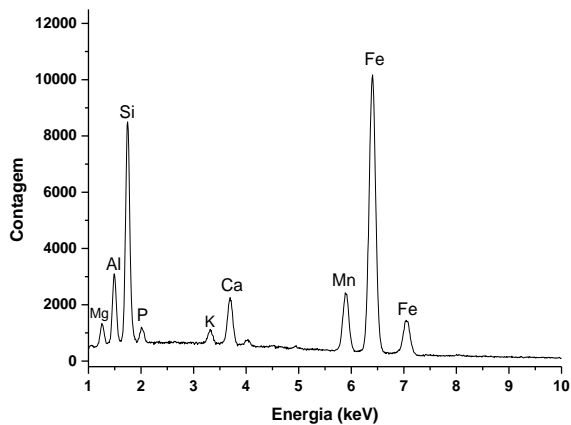


Figura B39. Sombra Natural.

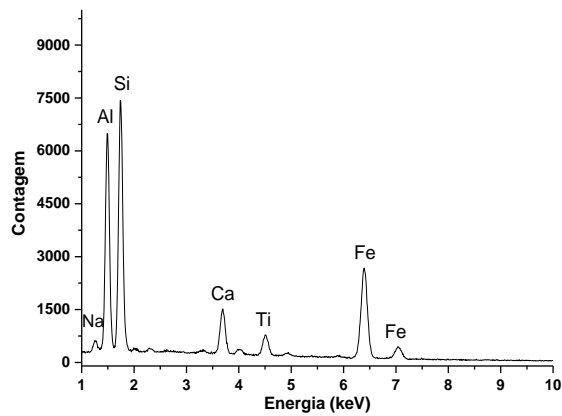


Figura B40. Siena Natural.

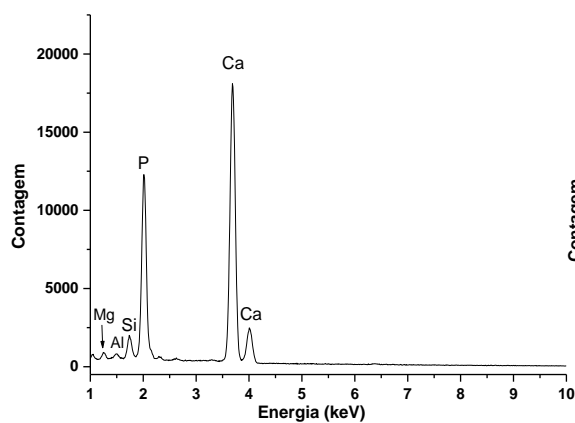


Figura B41. Negro Osso.

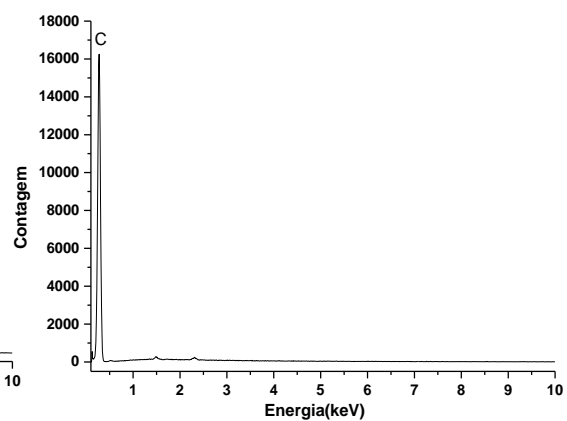


Figura B42. Negro de Fumo.

ANEXO C

Espectros de Difração dos Pigmentos Analisados com Ânodo de Cu-K α .

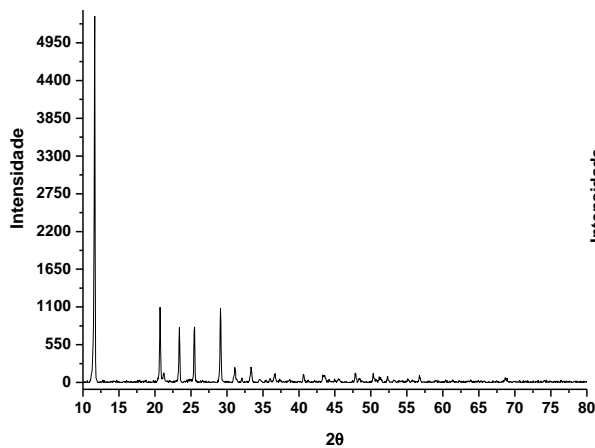


Figura C1. Amarelo Ocre.

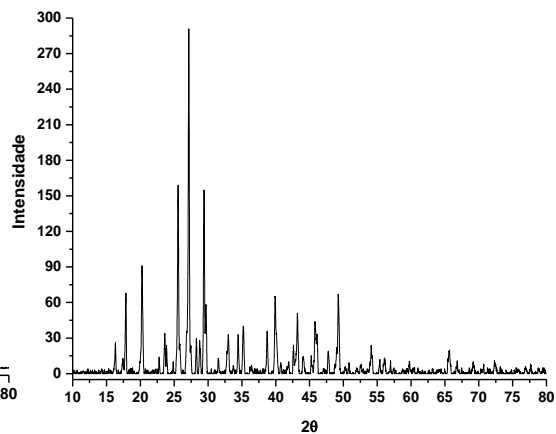


Figura C2. Amarelo Cromo.

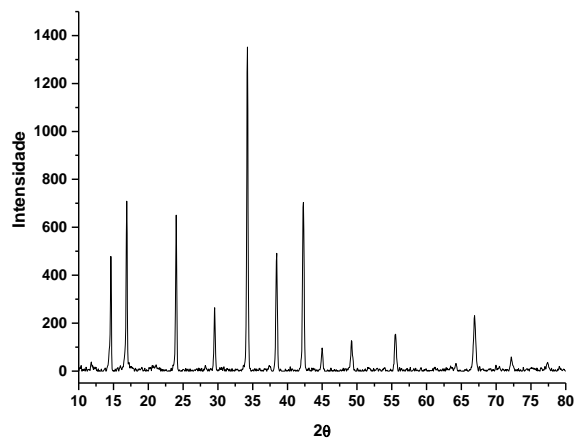


Figura C3. Amarelo Cobalto.

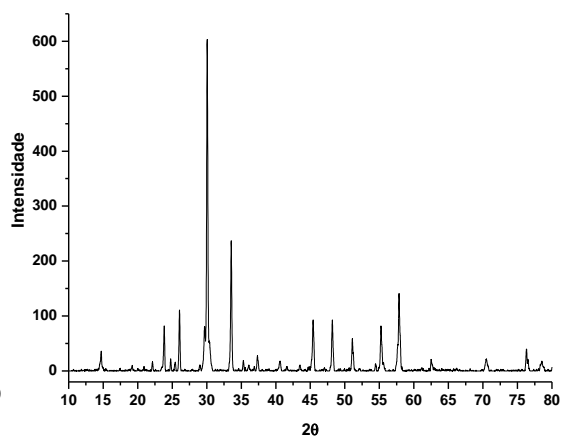


Figura C4. Amarelo de Nápoles.

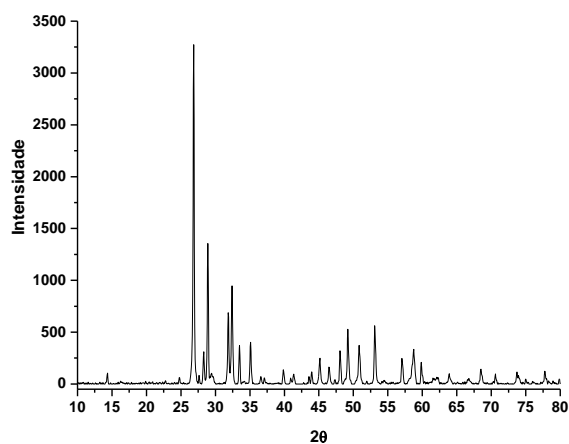


Figura C5. Amarelo de Chumbo I.

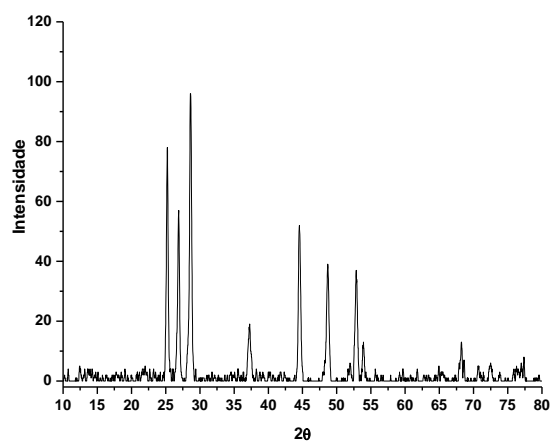


Figura C6. Amarelo de Cádmium.

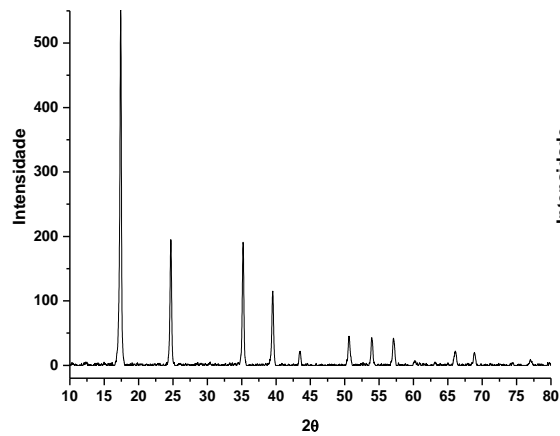


Figura C7. Azul da Prússia.

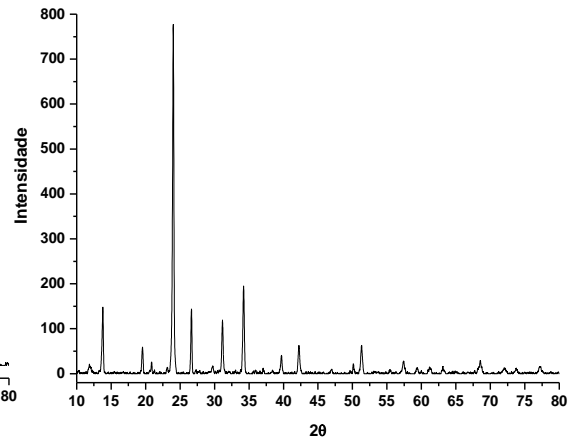


Figura C8. Ultramarino.

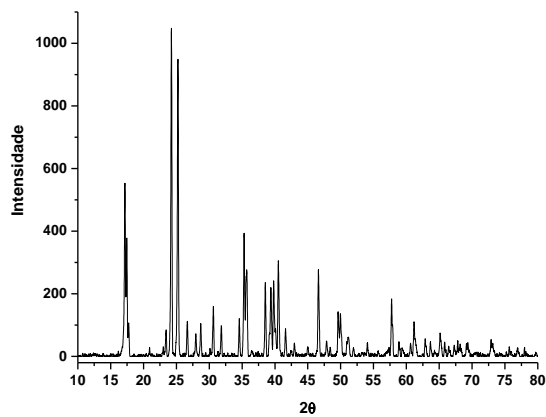


Figura C9. Azurita.

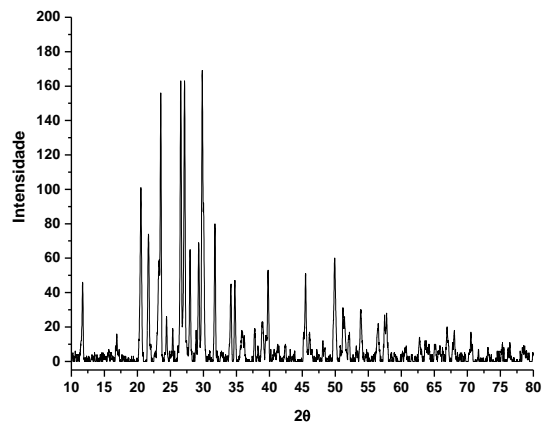


Figura C10. Azul Egípcio.

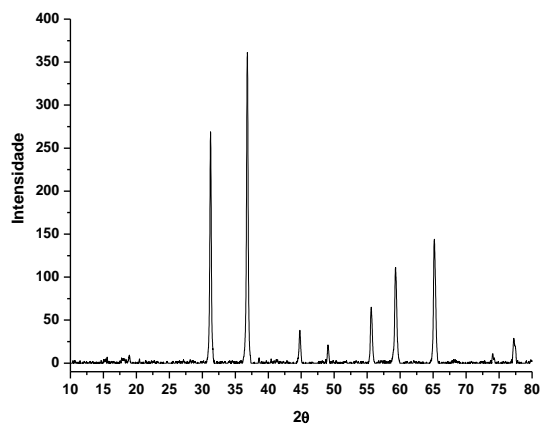


Figura C11. Azul Cobalto Zinco.

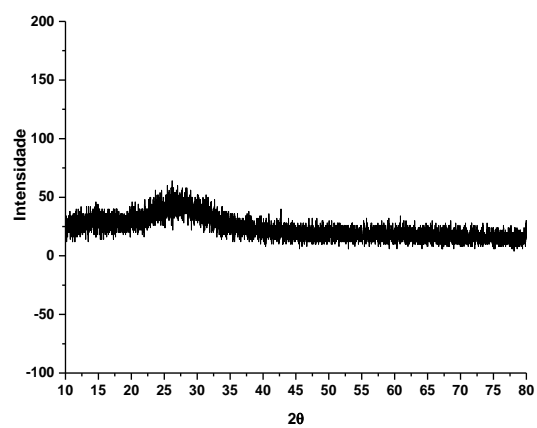


Figura C12. Esmalte.

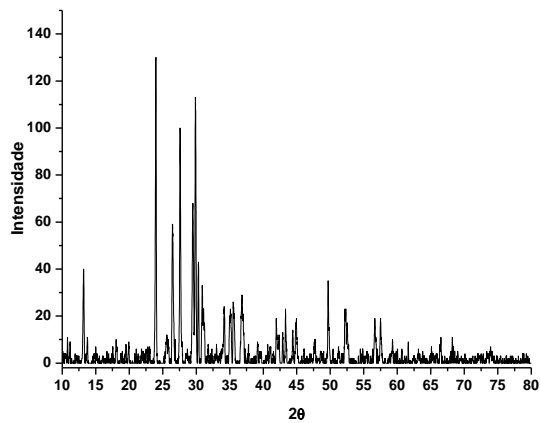


Figura C13. Vivianite.

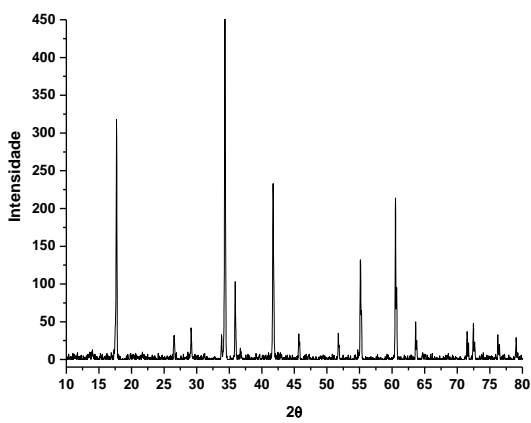


Figura C14. Azul Cerúleo.

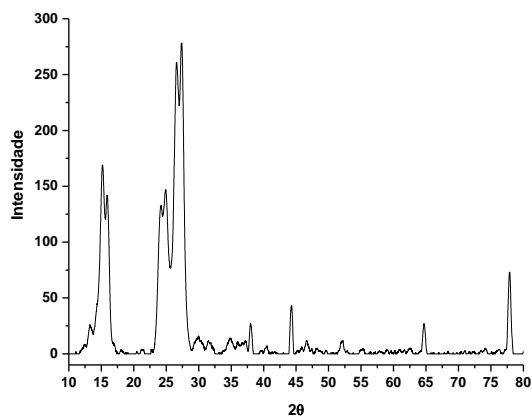


Figura C15. Azul Ftalocinina.

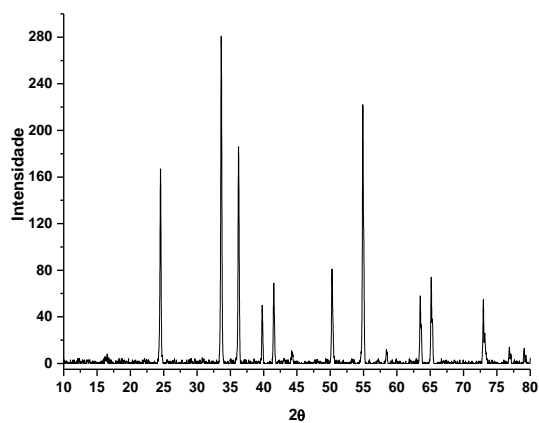


Figura C16. Óxido de Cromo.

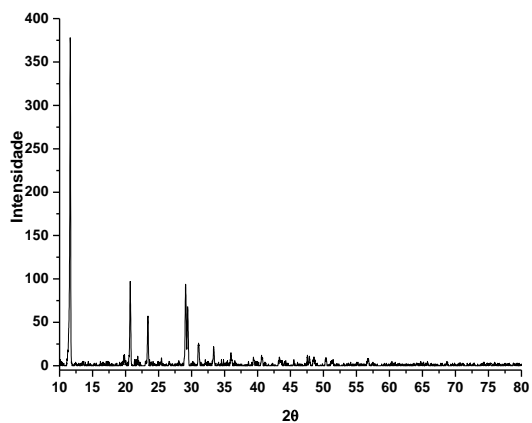


Figura C17. Terra Verde.

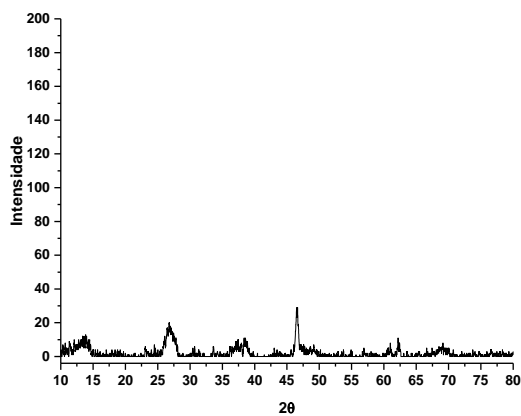


Figura C18. Viridian.

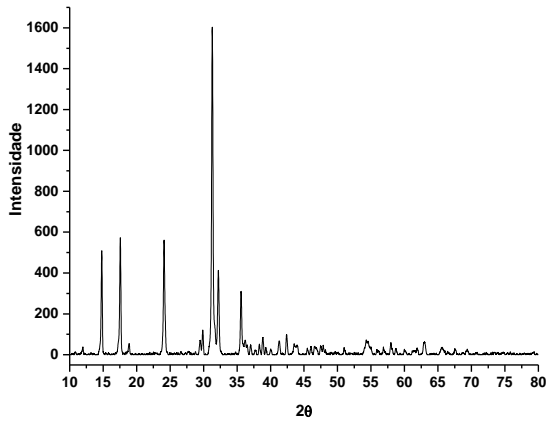


Figura C19. Malaquita.

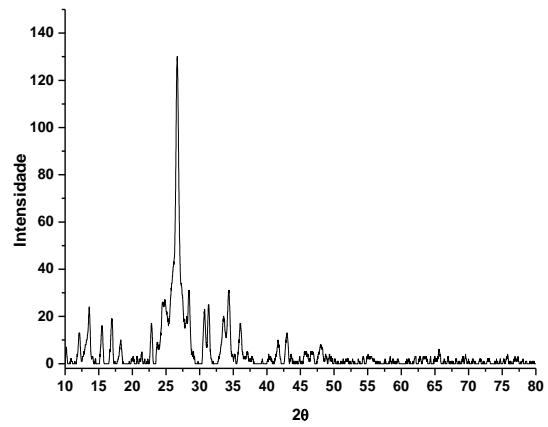


Figura C20. Verde Ftalocianina.

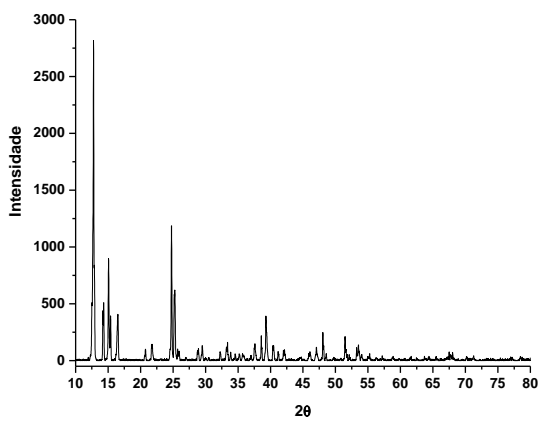


Figura C21. Verdegris.

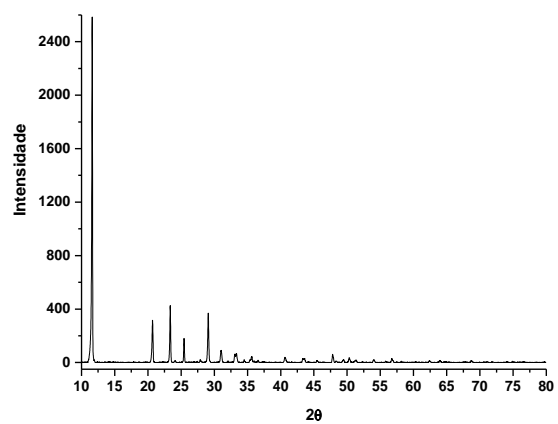


Figura C22. Vermelho de Marte.

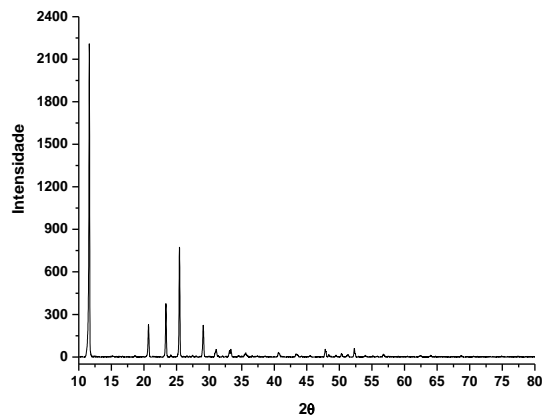


Figura C23. Vermelho Ocre.

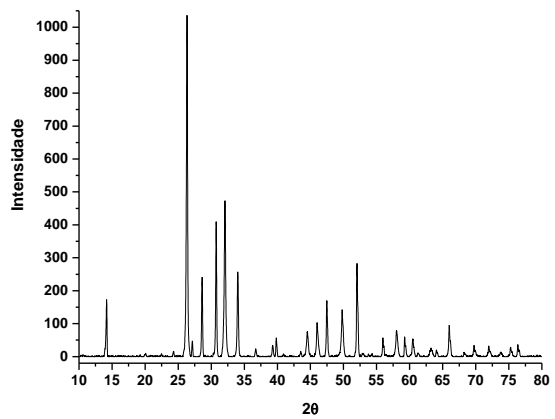


Figura C24. Vermelho de Chumbo.

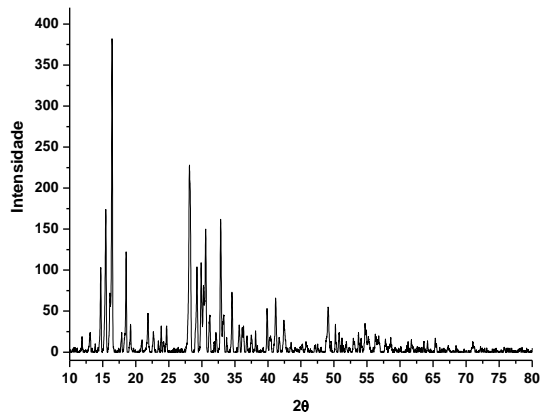


Figura C25. Realgar.

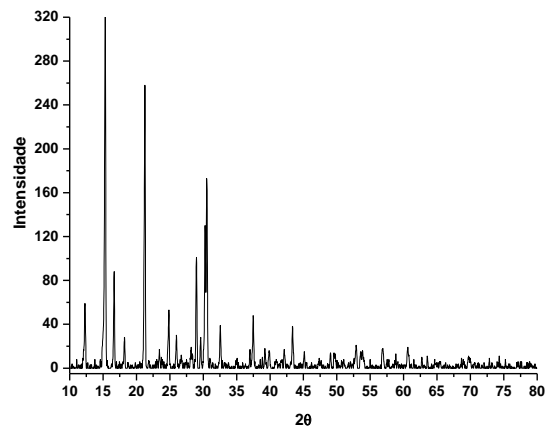


Figura C26. Violeta de Manganês.

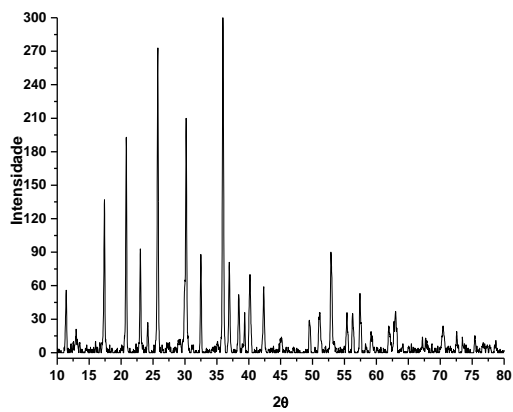


Figura C27. Violeta Cobalto.

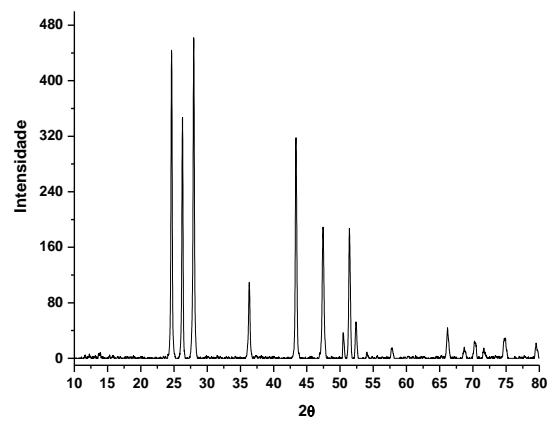


Figura C28. Laranja de Cádmio.

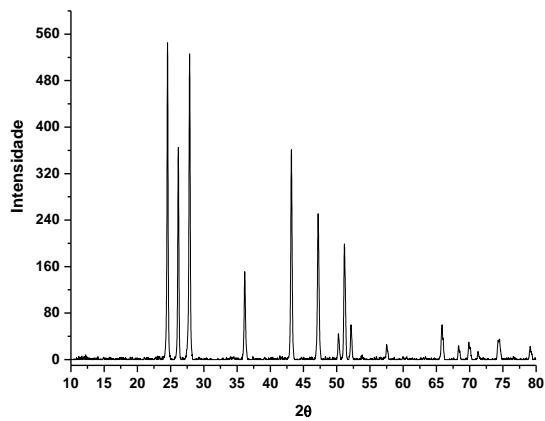


Figura C29. Vermelho de Cádmio.

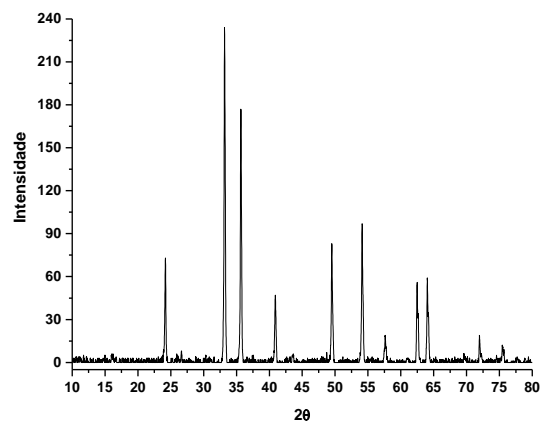


Figura C30. Laranja de Marte.

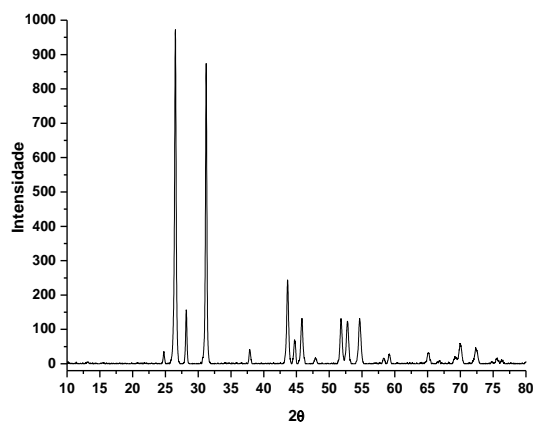


Figura C31. Vermilion.

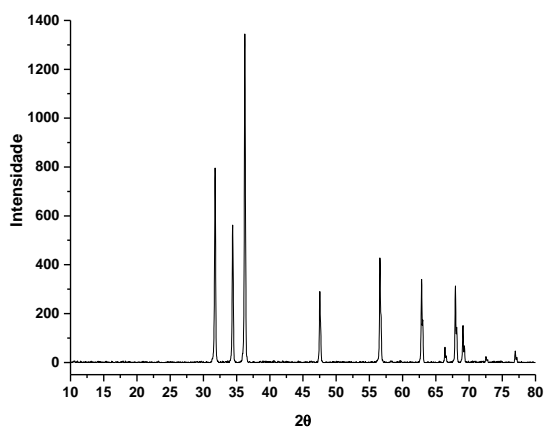


Figura C32. Branco de Zinco.

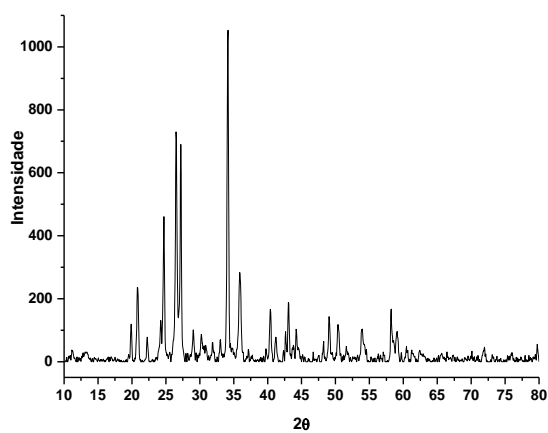


Figura C33. Branco de Chumbo.

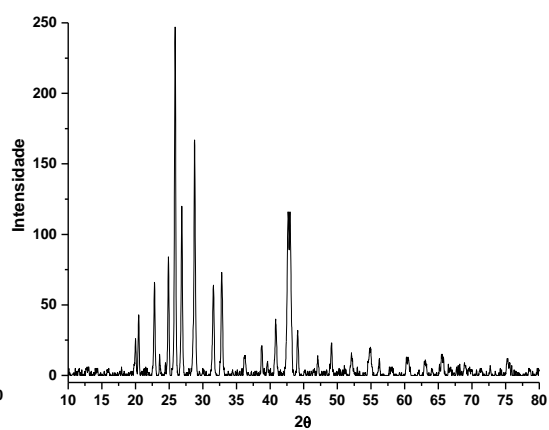


Figura C34. Barita.

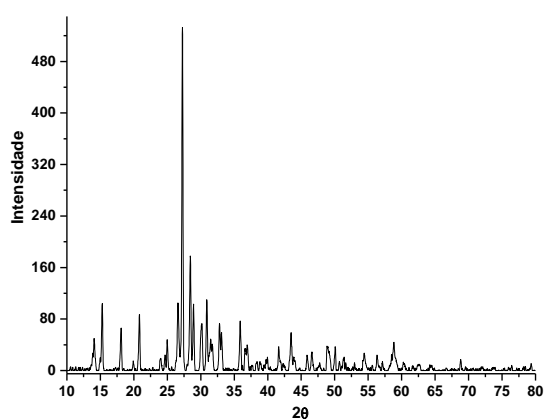


Figura C35. Sulfato de Chumbo.

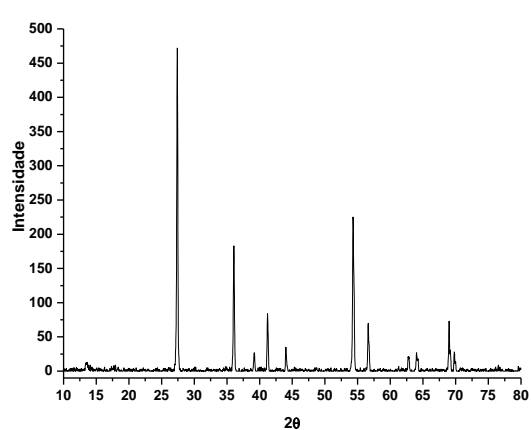


Figura C36. Branco de Titânio.

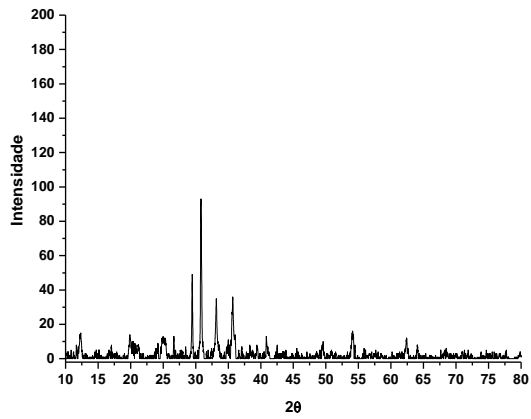


Figura C37. Terra de Siena Queimado.

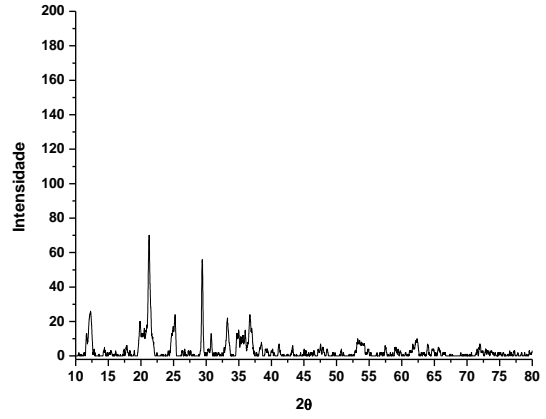


Figura C38. Sombra Queimada.

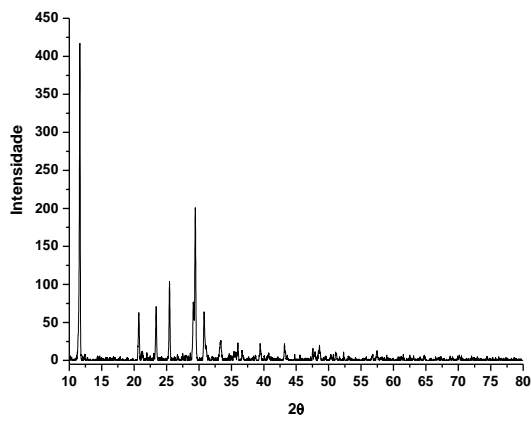


Figura C39. Sombra Natural.

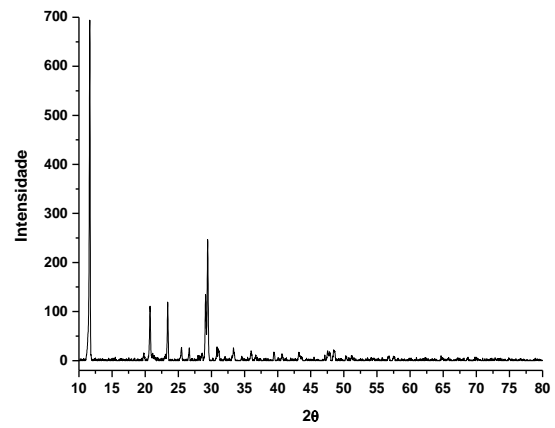


Figura C40. Terra de Siena.

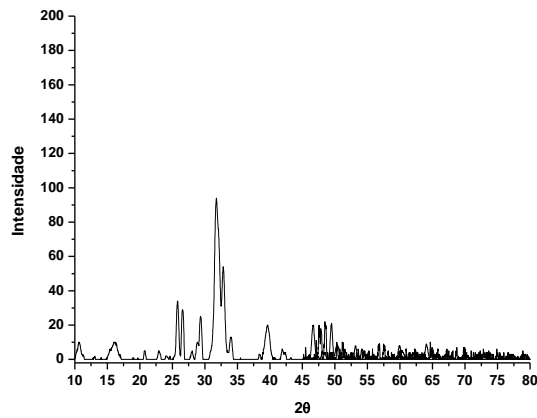


Figura C41. Negro Osso.

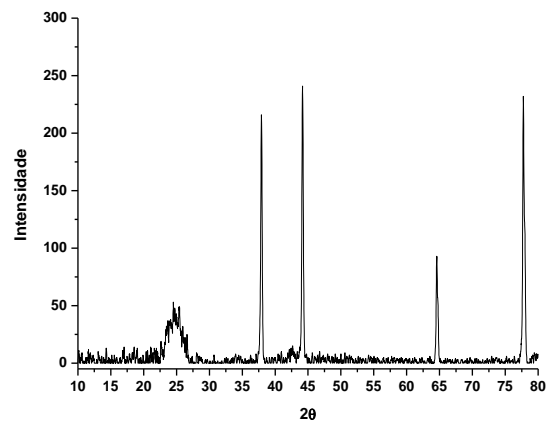


Figura C42. Negro de Fumo.

Tabela C1. Picos de difração identificados nos pigmentos amarelos.

Nome	Fórmula química	Posição 2 θ dos picos de difração identificados
Amarelo Ocre	α -FeOOH	11.6°, 20.7°, 23.4, 25.5°, 29.1°, 31.1°, 33.3°
Amarelo de Cromo	PbCrO ₄	16.3°, 17.8°, 20.2°, 23.6°, 25.5°, 27.1°, 29.4°, 33.0°, 35.2°, 38.7°, 39.9°, 43.2°, 45.8°, 49.2°
Amarelo Cobalto (Aurelion)	K ₃ (Co(NO ₂) ₆).nH ₂ O	14.6°, 16.9°, 24.0°, 29.5°, 34.4°, 38.5°, 42.3°, 45.0°, 49.2°, 55.6°, 66.9°, 72.2°
Amarelo de Nápoles	Pb ₃ (SbO ₄) ₂	14.7°, 23.8°, 26.0°, 30.0°, 33.5°, 45.4°, 48.2°, 51.1°, 55.2°, 57.8°
Amarelo de Chumbo Tipo I	Pb ₂ SnO ₄	26.8°, 28.9°, 31.8°, 32.4°, 33.5°, 35.1°, 45.1, 48.1°, 49.2°, 53.1°, 57.0°, 59.9°
Amarelo de Cádmio	CdS.ZnS	25.2°, 26.9°, 28.6°, 37.2°, 44.5°, 48.6°, 58.2°

Tabela C2. Picos de difração identificados nos pigmentos azuis.

Nome	Composição	Posição 2θ dos Picos de Difração Identificados
Azul da Prússia	$\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3 \cdot 14\text{--}16\text{H}_2\text{O}$	17.4°, 24.7°, 35.2°, 39.5°, 50.6°, 53.9°, 57.1°
Ultramarino	$\text{Na}_8[\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}] \text{S}_n$	13.8°, 19.5°, 24.0°, 26.2°, 31.1°, 34.2°, 39.7°, 42.2°, 51.3°
Azurita	$\text{Cu}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$	17.1°, 24.2°, 25.2°, 26.6°, 28.7°, 30.6°, 35.3°, 38.5°, 39.8°, 40.5°, 46.6°, 49.6, 57.7°, 61.1°
Azul Egípcio	$\text{CaCuSi}_4\text{O}_{10}$	11.7°, 20.5°, 21.7°, 23.5°, 26.5°, 27.1°, 29.8°, 31.7°, 34.7°, 39.8°, 45.4°, 49.8°, 51.1°, 57.7°
Azul cobalto zinco	$(\text{Co,Zn})_2\text{Al}_2\text{O}_4$	31.2°, 36.8°, 44.8°, 55.6°, 59.3°, 65.1°, 77.2°
Esmalte	$\text{CoO} \cdot \text{SiO}_2 (+\text{K}_2\text{O} + \text{Al}_2\text{O}_3)$	-
Vivianite	$\text{Fe}_3^{+2}(\text{PO}_4)_2 \cdot 8(\text{H}_2\text{O})$	13.2°, 23.9°, 26.5°, 27.6°, 29.8°, 34.2°, 35.5°, 36.8°, 43.3°, 49.7°, 52.2°, 57.5°
Azul cerúleo	$\text{CoO} \cdot n\text{SnO}_2$	17.7°, 34.3°, 35.9°, 41.7°, 55.1°, 60.5°, 63.6°, 72.5°
Azul Ftalocianina	$\text{Cu}(\text{C}_{32}\text{Cl}_6\text{N}_8)$	15.2°, 15.9°, 24.9°, 26.5°, 27.3°, 44.2°, 64.6°, 77.8°

Tabela C3. Picos de difração identificados nos pigmentos verdes.

Nome	Composição	Posição 2θ dos picos de difração identificados
Óxido de Cromo	Cr_2O_3	24.5°, 33.6°, 36.2°, 39.8°, 41.5°, 50.2°, 54.9°, 63.5°, 65.1°, 73.0°
Terra Verde	$[\text{K}[(\text{Al}, \text{Fe}^{\text{III}}), (\text{Fe}^{\text{II}}, \text{Mg})(\text{AlSi}_3, \text{Si}_4)\text{O}_{10}(\text{OH})_2]$	11.6°, 20.7°, 23.4°, 29.1°
Viridian	$\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	26.8°, 37.3°, 46.5°
Malaquita	$\text{Cu}_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_2$	14.8°, 17.5°, 24.1°, 31.3°, 32.2°, 35.6°
Verde Ftalocianina	$\text{Cu}(\text{C}_{32}\text{H}_{16-n}\text{Cl}_n\text{N}_8)$	13.6°, 16.9°, 24.9°, 25.8°, 26.6°, 28.5°, 31.3°, 34.3°
Verdegris	$\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$	12.7°, 14.3°, 15.1°, 16.5°, 25.2°, 39.3°, 48.1°, 51.5°

Tabela C4. Picos de difração identificados nos pigmentos vermelho/violetas/laranjas.

Nome	Composição	Posição 2θ dos picos de difração identificados
Vermelho Marte	Fe ₂ O ₃	11.6°, 20.7°, 23.3°, 25.4°, 29.1°
Vermelho Ocre	Fe ₂ O ₃ +argila+sílica	11.6°, 20.7°, 23.3°, 25.4°, 29.1°
Vermelho de Chumbo	Pb ₃ O ₄	14.1°, 26.3°, 28.6°, 30.7°, 32.0°, 34.0°, 47.5°, 49.8°, 52.0°, 66.0°
Realgar	α – As ₄ S ₄	14.7°, 15.4°, 16.1°, 16.4°, 18.5°, 28.2°, 29.2°, 29.9°, 30.6°, 32.8°, 39.7°, 41.2°, 49.1°
Violeta Manganês	NH ₄ MnP ₂ O ₇	12.3°, 15.3°, 16.6°, 21.2°, 24.8°, 28.9°, 30.5°, 32.5°, 37.5°, 43.3°
Violeta Cobalto Claro	Co ₃ (PO ₄) ₂	11.4°, 17.4°, 20.8°, 23.0°, 25.7°, 30.2°, 32.5°, 35.9°, 36.9°, 40.1°, 42.3°, 52.9°, 57.4°
Laranja de Cádmio Médio	CdS + CdSe	24.6°, 26.2°, 27.9°, 36.3°, 43.3°, 47.4°, 51.4°, 52.4°, 66.1°
Vermelho de Cádmio	CdS + CdSe	24.5°, 26.1°, 27.8°, 36.1°, 43.1°, 47.2°, 51.1°, 52.1°, 65.8°
Laranja de Marte	Fe ₂ O ₃	24.1°, 33.2°, 35.6°, 49.5°, 54.1°, 62.5°, 64.0°
Vermilion	HgS	26.5°, 28.2°, 31.2°, 43.6°, 45.8°, 51.8°, 52.7°, 54.6°, 69.9°

Tabela C5. Picos de difração identificados nos pigmentos brancos.

Nome	Composição	Posição 2 θ dos picos de difração identificados
Branco de Zinco	ZnO	31.7°, 34.9°, 36.2°, 47.5°, 56.6°, 62.8°, 67.9°, 69.1°
Branco de chumbo	2PbCO ₃ .Pb(OH) ₂	19.9°, 20.8°, 22.2°, 24.7°, 26.5°, 27.2°, 30.2°, 31.9°, 34.1°, 35.9°, 40.4°, 43.0°, 44.2°, 49.0°, 50.4°, 53.9°, 58.2°, 59.0°
Barita	BaSO ₄	20.4°, 22.8°, 24.9°, 25.9°, 26.9°, 28.8°, 31.6°, 32.8°, 42.7°, 54.8°
Sulfato de Chumbo	4PbSO ₄ .PbO	15.2°, 18.1°, 20.8°, 27.2°, 28.4°, 30.9°, 32.8°, 35.9°, 43.5°, 58.8°
Branco de Titânio	TiO ₂	23.4°, 36.0°, 41.2°, 54.3°, 56.6°, 69.0°

Tabela C6. Picos de difração identificados nos pigmentos marrons/negros.

Nome	Composição	Posição 2 θ dos picos de difração identificados
Siena Queimado	α -Fe ₂ O ₃ +argila+sílica	12.3°, 19.8°, 24.8°, 29.4°, 30.8°, 33.1°, 35.6°, 54.0°
Sombra Queimada	Fe ₂ O ₃ .MnO ₂	11.6°, 20.7°, 25.4°, 29.4°, 30.8°
Sombra Natural	Fe ₂ O ₃ .MnO ₂	11.6°, 20.7°, 23.4°, 29.4°
Terra de Siena	α -FeOOH+argila+sílica	12.2°, 20.5°, 21.2°, 25.2°, 29.4°, 33.2°, 36.7°
Negro Osso	C+Ca ₃ (PO ₄) ₂	10.7°, 16.0°, 25.8°, 29.3°, 31.7°, 32.7°, 39.6°
Negro de fumo	C	24.5°, 37.9°, 44.1°, 64.6°, 77.7°

ANEXO D

Espectros de FT-IR dos Pigmentos Analisados.

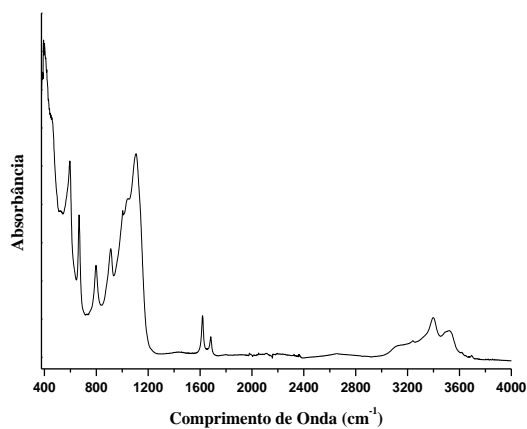


Figura D1. Amarelo Ocre.

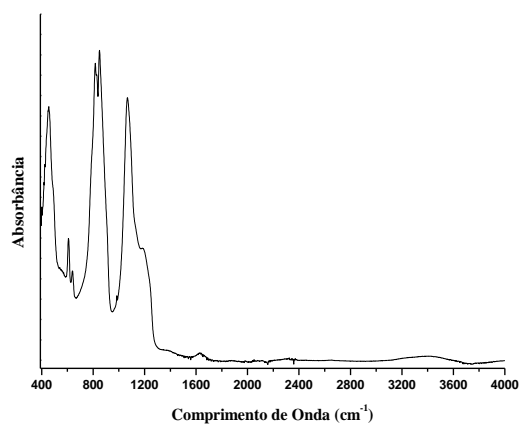


Figura D2. Amarelo de Cromo.

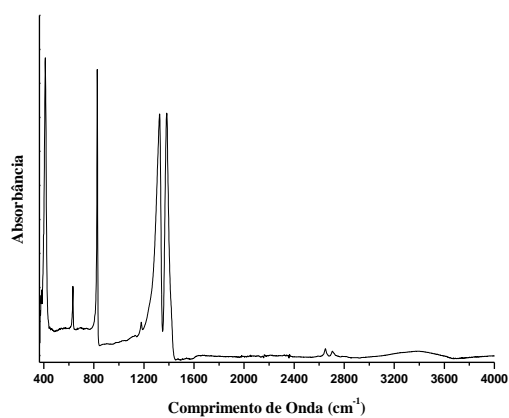


Figura D3. Amarelo Cobalto.

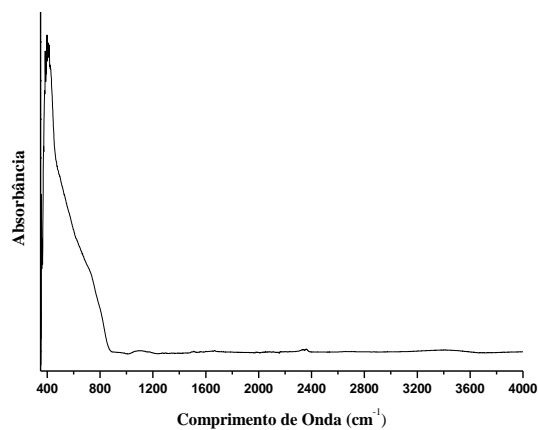


Figura D4. Amarelo de Nápoles.

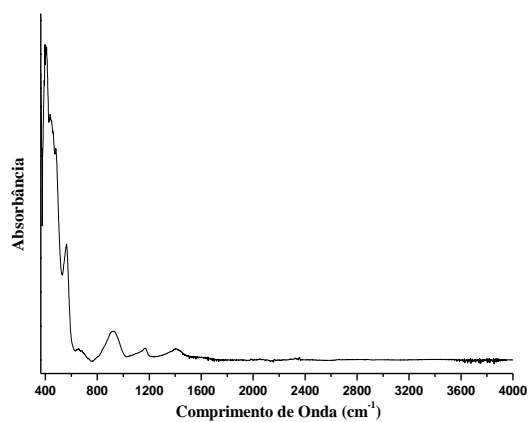


Figura D5. Amarelo de Chumbo I.

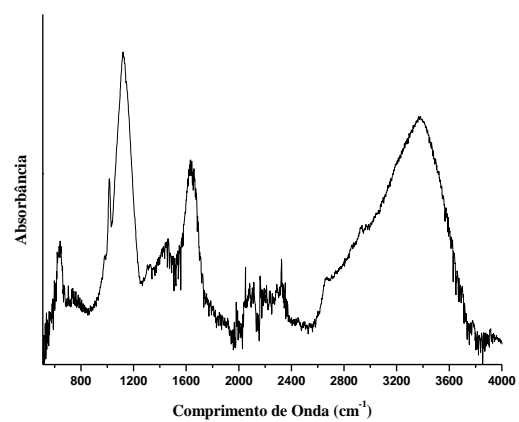


Figura D6. Amarelo de Cádmiio.

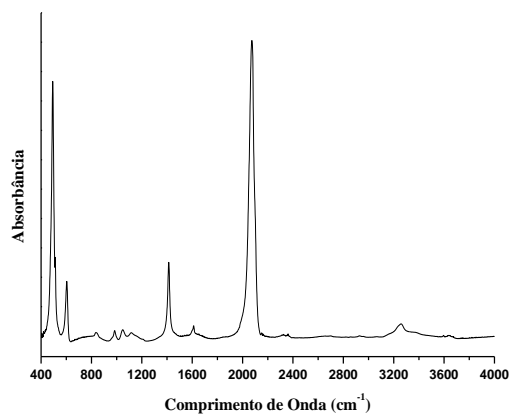


Figura D7. Azul da Prússia.

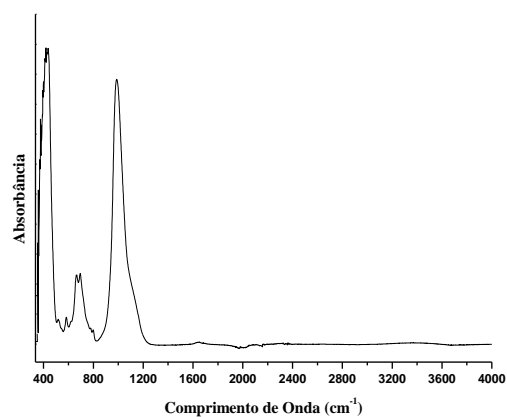


Figura D8. Ultramarino.

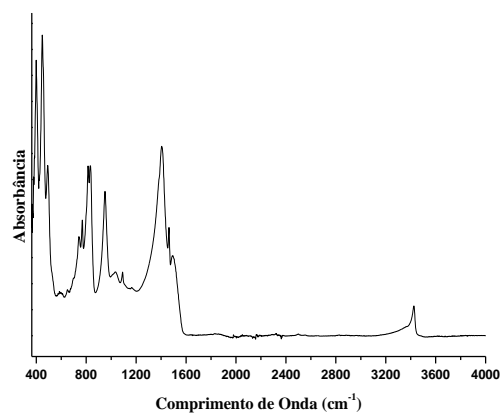


Figura D9. Azurita.

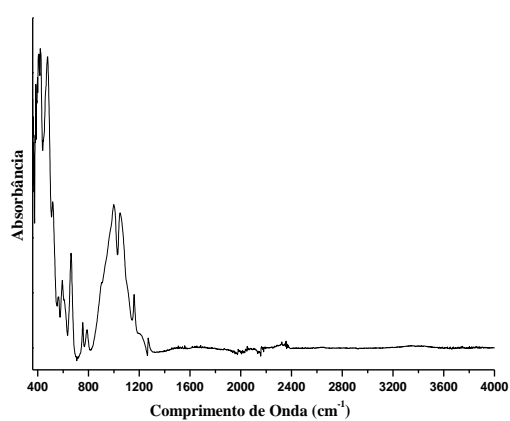


Figura D10. Azul Egípcio.

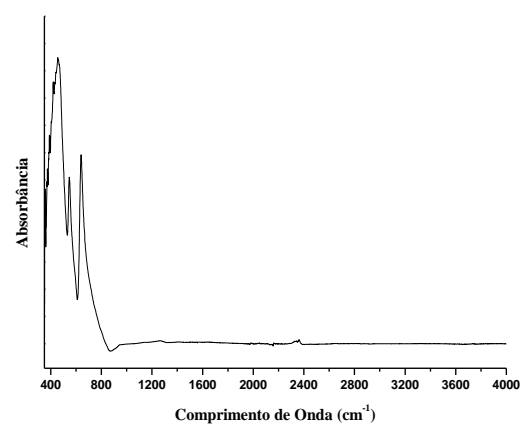


Figura D11. Azul Cobalto Zinco.

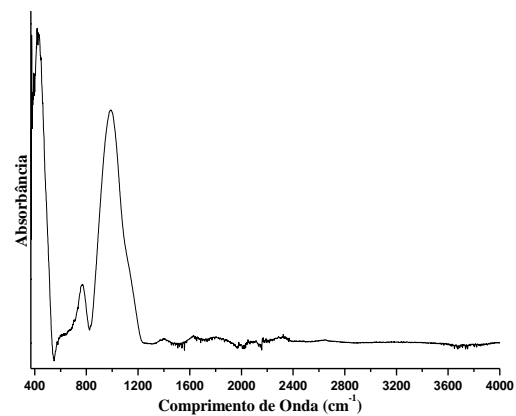


Figura D12. Esmalte.

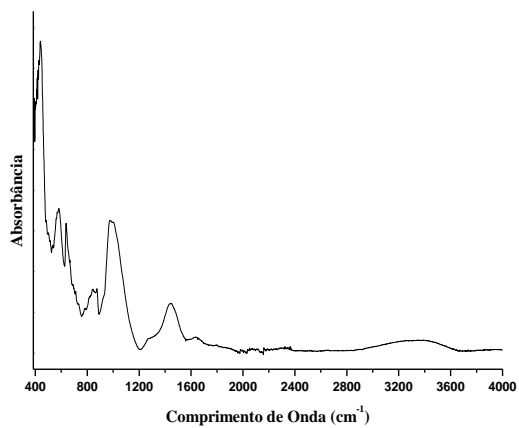


Figura D13. Vivianite.

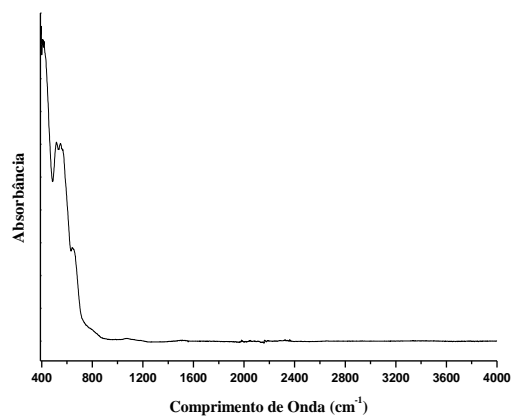


Figura D14. Azul Cerúleo.

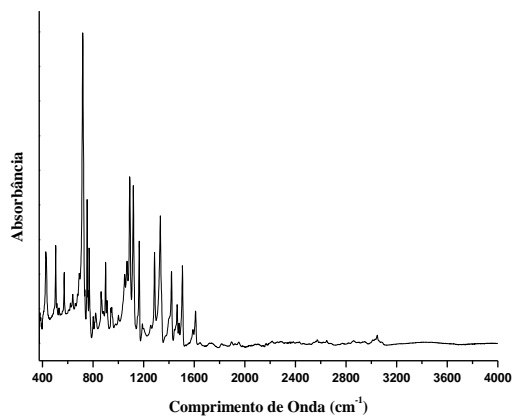


Figura D15. Azul Ftalocianina.

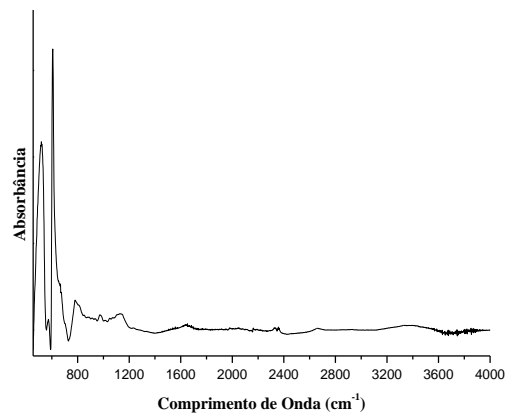


Figura D16. Óxido de Cromo.

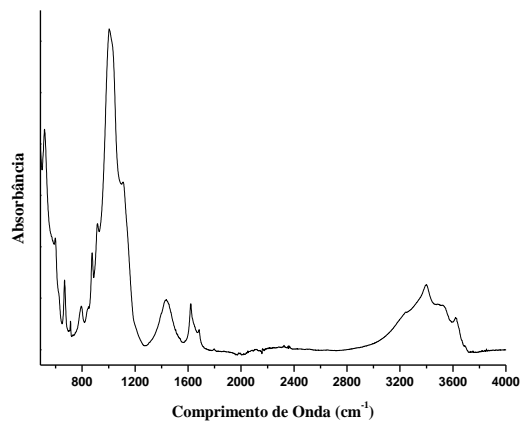


Figura D17. Terra Verde.

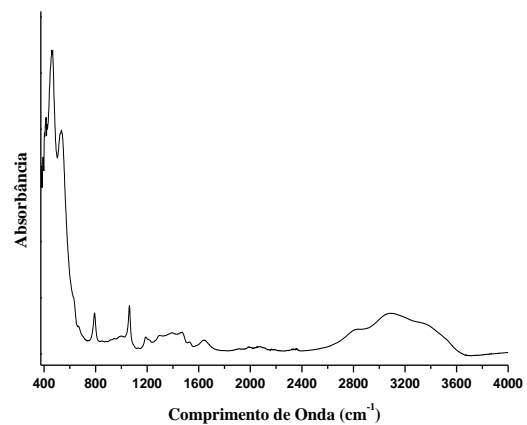


Figura D18. Viridian.

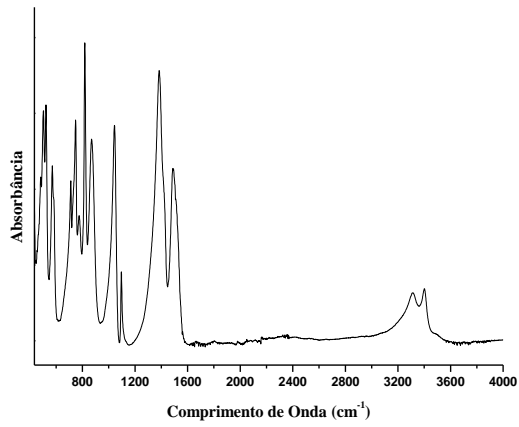


Figura D19. Malaquita.

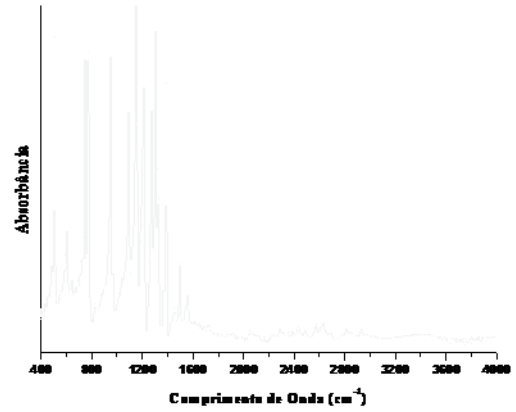


Figura D20. Verde Ftalocianina.

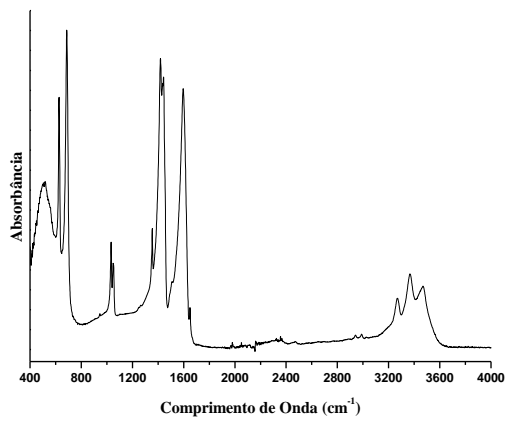


Figura D21. Verdigris.

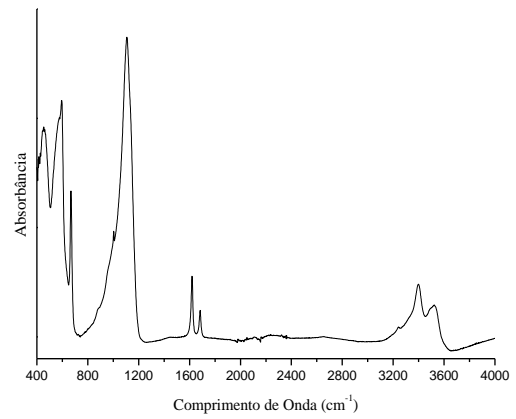


Figura D22. Vermelho de Marte.

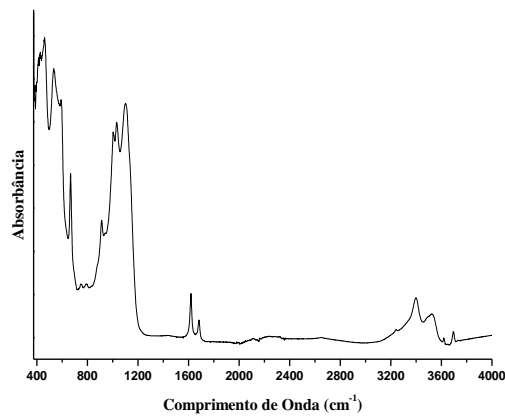


Figura D23. Vermelho Ocre.

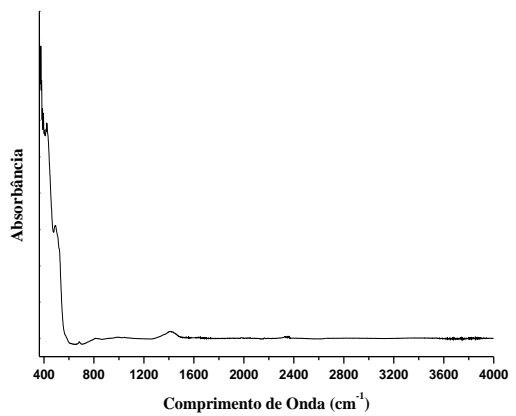


Figura D24. Vermelho Chumbo.

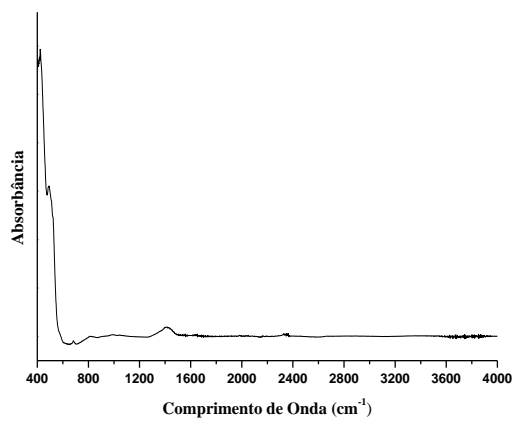


Figura D25. Realgar.

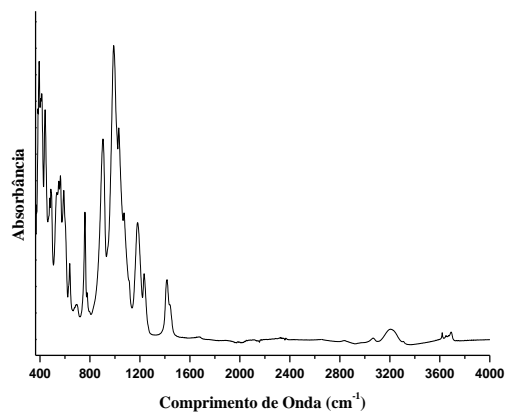


Figura D26. Violeta de Manganês.

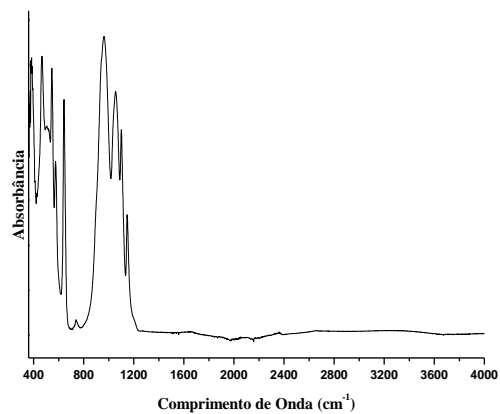


Figura D27. Violeta de Cobalto.

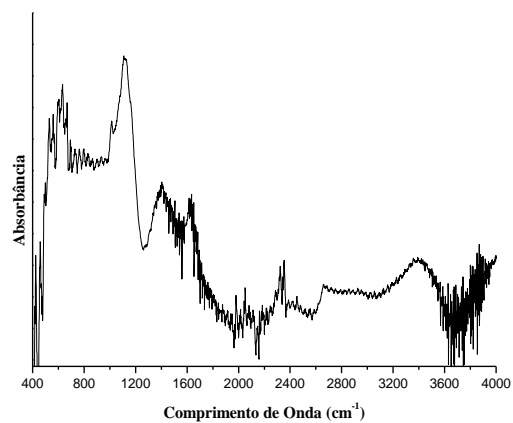


Figura D28. Laranja de Cádmio.

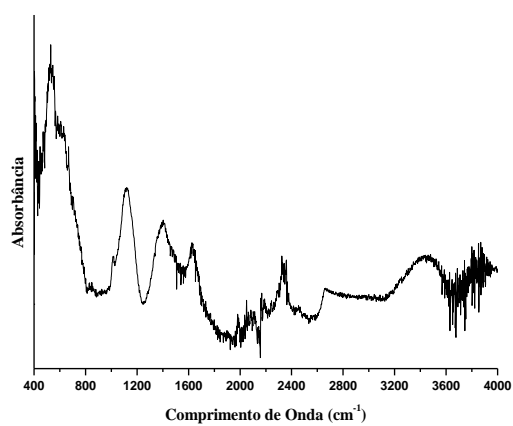


Figura D29. Vermelho de Cádmio.

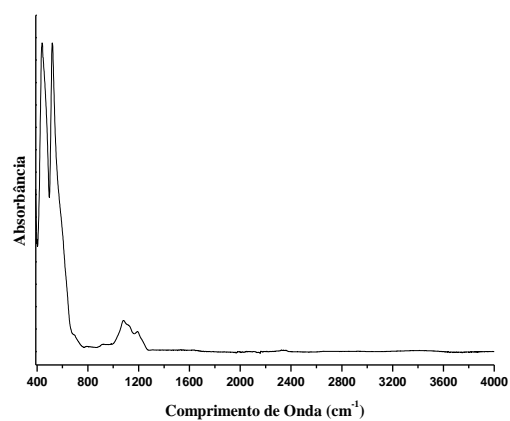


Figura D30. Laranja de Marte.

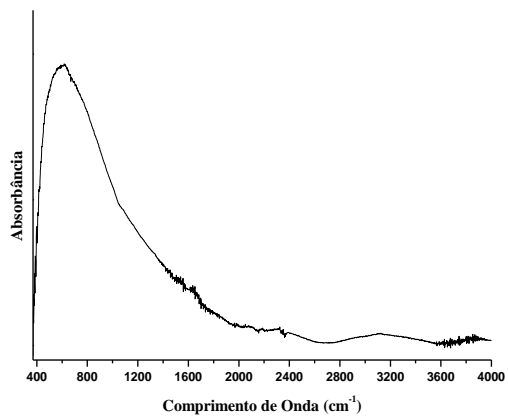


Figura D31. Vermilion.

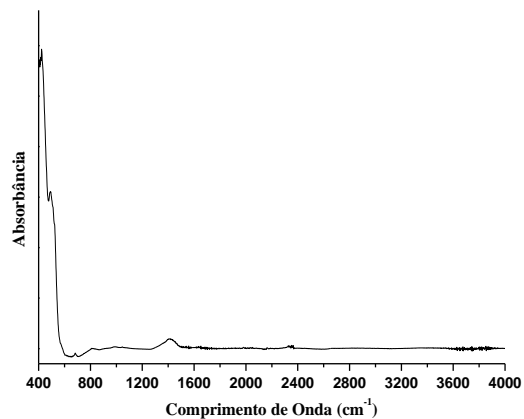


Figura D32. Branco de Zinco.

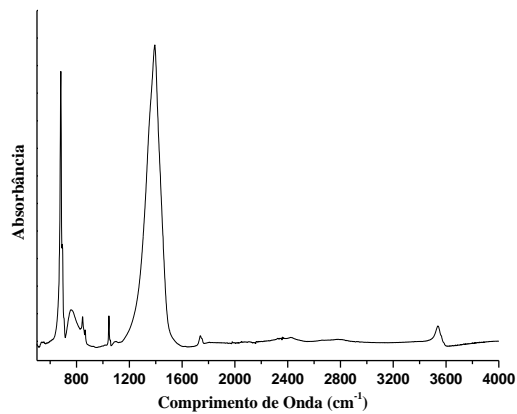


Figura D33. Branco de Chumbo.

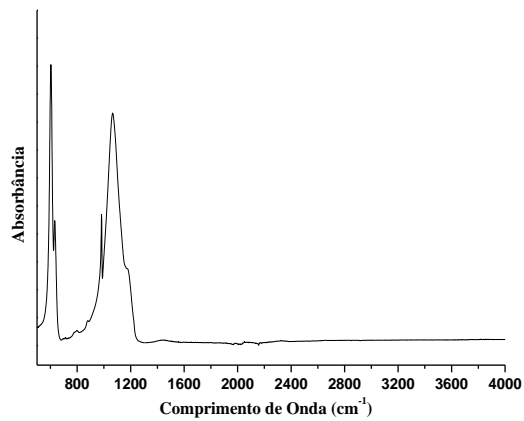


Figura D34. Barita.

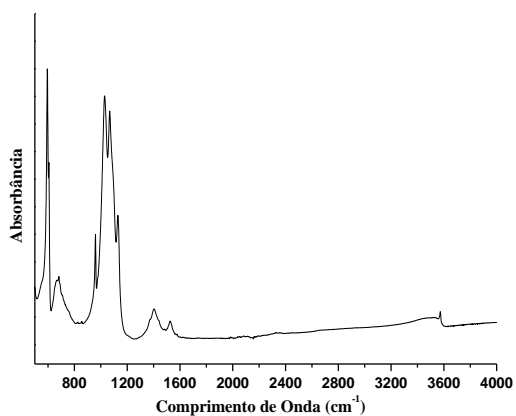


Figura D35. Sulfato de Chumbo.

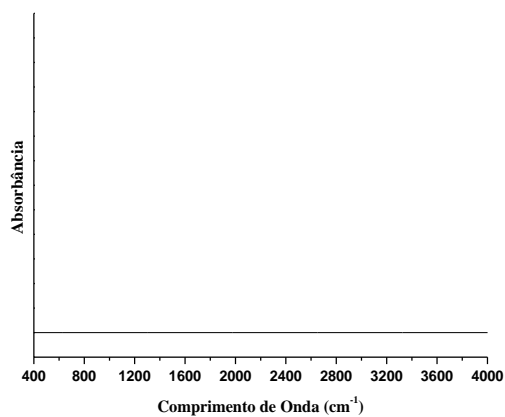


Figura D36. Branco de Titânio.

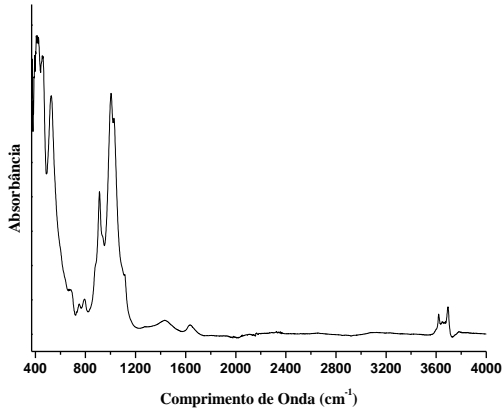


Figura D37. Siena Queimado.

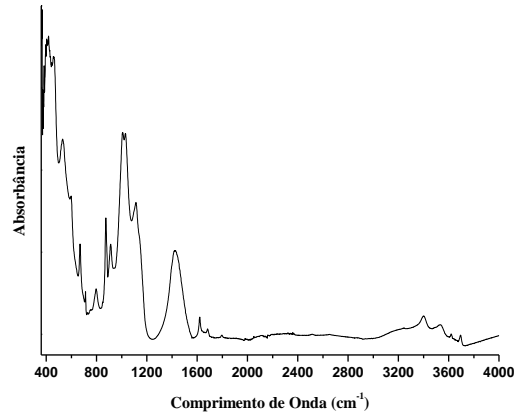


Figura D38. Sombra Queimada.

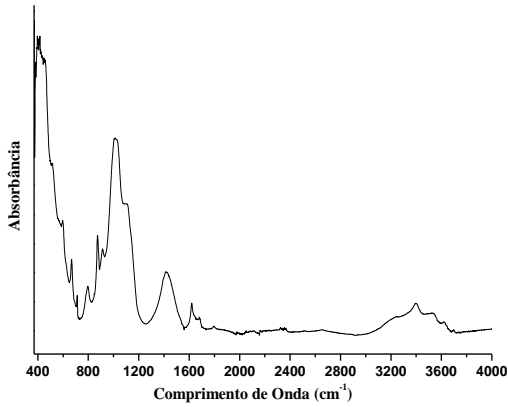


Figura D39. Sombra Natural.

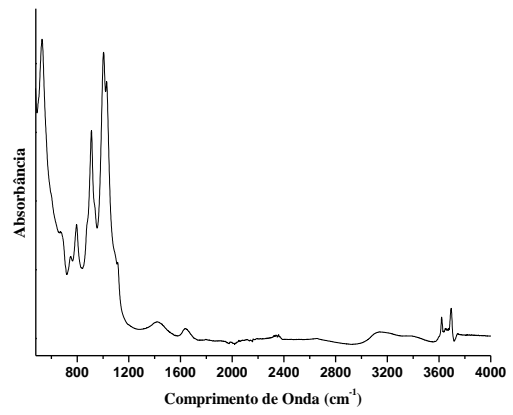


Figura D40. Siena Natural.

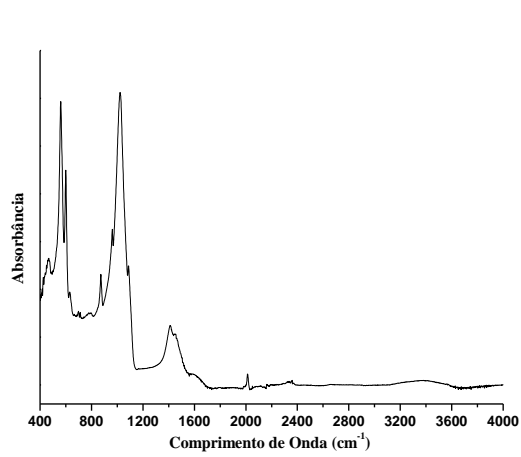


Figura D41. Negro Osso.

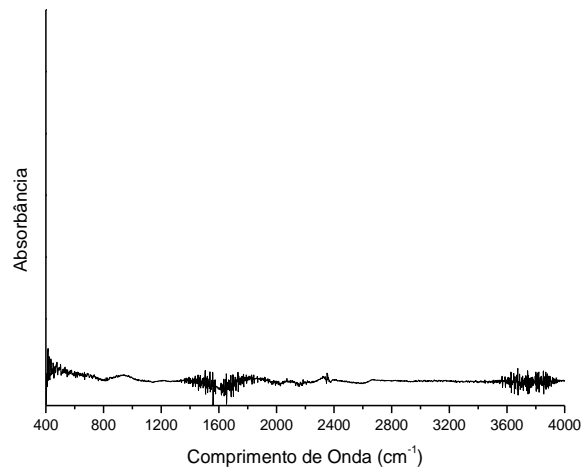


Figura D42. Negro de Fumo.

Tabela D1. Bandas FT-IR identificadas nos pigmentos amarelos.

Nome	Composição	Bandas identificadas
Amarelo Ocre	α -FeOOH	394, 598, 668, 799, 914, 1111, 1620, 1685, 3406, 3531
Amarelo de Cromo	PbCrO ₄	456, 611, 818, 851, 1069, 1651, ~3400
Amarelo de Cobalto	K ₃ (Co(NO ₂) ₆).nH ₂ O	412, 633, 827, 1326, 1384, 2653, 2708, ~3400
Amarelo de Nápoles	Pb ₃ (SbO ₄) ₂	398
Amarelo de Chumbo tipo I	Pb ₂ SnO ₄	403, 565, 929, 1173, 1415
Amarelo de Cádmio Limão	CdS.ZnS	642, 1018, 1121, 1463, 1643, 3385

Tabela D2. Bandas FT-IR identificadas nos pigmentos azuis.

Nome	Composição	Bandas identificadas
Azul da Prússia	$\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3 \cdot 14\text{-}16\text{H}_2\text{O}$	493, 1415, 1613, 2075, 3269
Ultramarino	$\text{Na}_8[\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}]\text{S}_n$	440, 669, 697, 992
Azurita	$\text{Cu}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$	399, 448, 494, 744, 835, 953, 1039, 1407, 1501, 3428
Azul Egípcio	$\text{CaCuSi}_4\text{O}_{10}$	419, 479, 595, 663, 755, 792, 1003, 1055, 1161, 1272
Azul cobalto zinco	$(\text{Co,Zn})_2\text{Al}_2\text{O}_4$	457, 547, 641
Esmalte	$\text{CoO} \cdot \text{SiO}_2(+\text{K}_2\text{O}+\text{Al}_2\text{O}_3)$	419, 775, 997
Vivianite	$\text{Fe}_3^{+2}(\text{PO}_4)_2 \cdot 8(\text{H}_2\text{O})$	441, 585, 639, 848, 986, 1451, 1652, ~3400
Azul cerúleo	$\text{CoO} \cdot n\text{SnO}_2$	421, 519
Azul Ftalocianina	$\text{Cu}(\text{C}_{32}\text{Cl}_6\text{N}_8)$	428, 505, 573, 719, 754, 769, 823, 865, 901, 950, 1070, 1091, 1120, 1166, 1194, 1287, 1333, 1466

Tabela D3. Bandas FT-IR identificadas nos pigmentos verdes.

Nome	Composição	Bandas identificadas
Óxido de Cromo	Cr_2O_3	523, 607, 785, 1145
Terra Verde	$[\text{K} [(\text{Al}, \text{Fe}^{\text{III}}), (\text{Fe}^{\text{II}}, \text{Mg})](\text{AlSi}_3, \text{Si}_4)\text{O}_{10}(\text{OH})_2]$	517, 667, 797, 1007, 1445, 1623, ~3400
Viridian	$\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	467, 542, 794, 1064, 1653, ~3100
Malaquita	$\text{Cu}_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_2$	504, 524, 572, 748, 819, 873, 1045, 1096, 1390, 1494, 3308, 3400
Verde Ftalocianina	$\text{Cu}(\text{C}_{32}\text{H}_{16-n}\text{Cl}_n\text{N}_8)$	509; 605, 649, 712, 742, 747, 768, 949, 1093, 1151, 1209, 1276, 1305, 1319, 1378, 1390, 1453, 1498, 1558.
Verdegris	$\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$	522, 627, 687, 1034, 1419, 1598, 3276, 3373, 3476.

Tabela D4. Bandas FT-IR identificadas nos pigmentos vermelho/violetas/laranjas.

Nome	Composição	Bandas identificadas
Vermelho Marte	Fe_2O_3	457, 597, 668, 1110, 1620, 1685, 3403, 3528
Vermelho Ocre	Fe_2O_3 +argila+sílica	463, 536, 594, 668, 916, 1036, 1106, 1621, 1686, 3406, 3536, 3623
Vermelho de Chumbo	Pb_3O_4	425, 496, 1422
Realgar	$\alpha - \text{As}_4\text{S}_4$	424, 495, 1420
Violeta Manganês	$\text{NH}_4\text{MnP}_2\text{O}_7$	394, 443, 489, 561, 761, 906, 992, 1186, 1235, 1419, 3222
Violeta Cobalto Claro	$\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$	384, 469, 547, 643, 750, 967, 1059, 1148
Laranja de Cádmio Médio	$\text{CdS} + \text{CdSe}$	642, 1018, 1121, 1463, 1643, 3385
Vermelho de Cádmio	$\text{CdS} + \text{CdSe}$	642, 1018, 1121, 1463, 1643, 3385
Laranja de Marte	Fe_2O_3	443, 522, 1088
Vermilion	HgS	~605

Tabela D5. Bandas FT-IR identificadas nos pigmentos brancos.

Nome	Composição	Elementos identificados
Branco de Zinco	ZnO	495, 1425
Branco de chumbo	2PbCO ₃ .Pb(OH) ₂	681, 768, 1046, 1395, 1741, 3545
Barita	BaSO ₄	605, 1065
Sulfato de Chumbo	4PbSO ₄ .PbO	565, 667, 1029, 1067, 1406, 1518
Branco de Titânio	TiO ₂	-

Tabela D6. Bandas FT-IR identificadas nos pigmentos marrons/negros.

Nome	Composição	Bandas identificadas
Siena Queimado	α -Fe ₂ O ₃ +argila+sílica	416, 520, 913, 1006, 1450, 1650, 3622, 3696.
Sombra Queimada	Fe ₂ O ₃ .MnO ₂	418, 535, 669, 801, 874, 913, 1031, 1117, 1436, 1622, 1687, 3400, 3533
Sombra Natural	Fe ₂ O ₃ .MnO ₂	418, 464, 535, 598, 669, 800, 875, 1018, 1112, 1423, 1622, 1684, 3400, 3533
Terra de Siena	α -FeOOH+argila+sílica	529, 797, 912, 1006, 1426 1653, 3202, 3622, 3696
Negro Osso	C+Ca ₃ (PO ₄) ₂	470, 561, 600, 1025, 1418, 1622, 2015
Negro de fumo	C	-

ANEXO E

Espectros Raman dos Pigmentos Analisados.

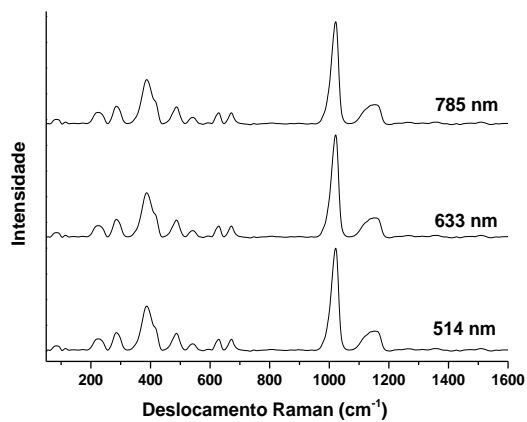


Figura E1. Amarelo Ocre.

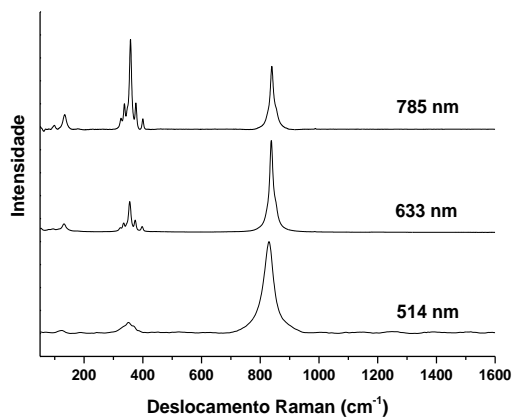


Figura E2. Amarelo de Cromo.

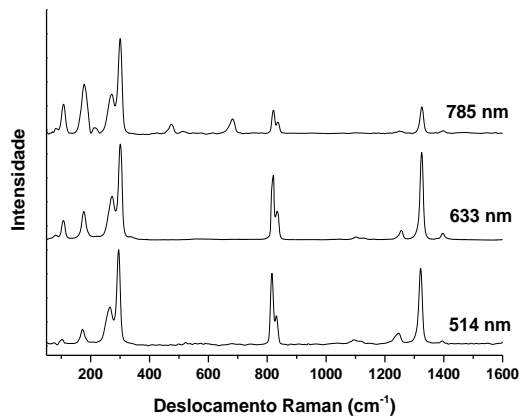


Figura E3. Amarelo Cobalto.

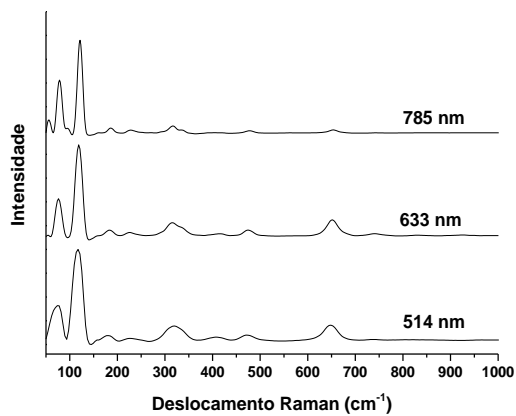


Figura E4. Amarelo de Nápoles.

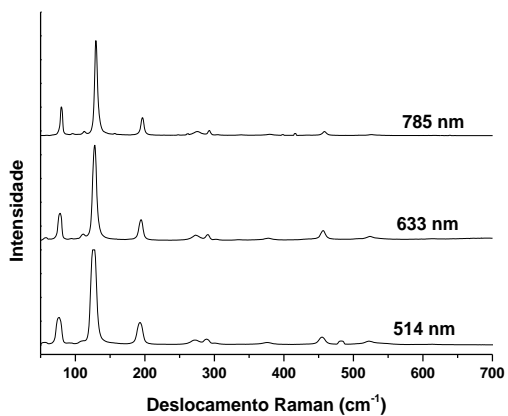


Figura E5. Amarelo de Chumbo I.

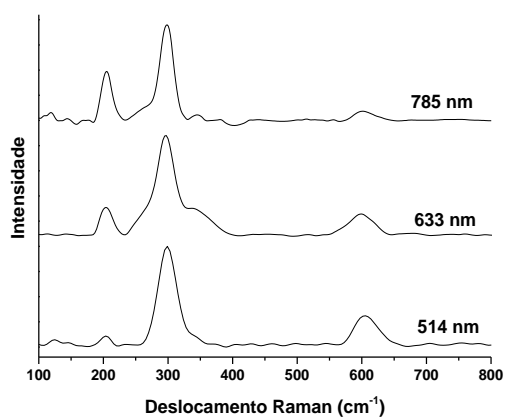


Figura E6. Amarelo de Cádmi.

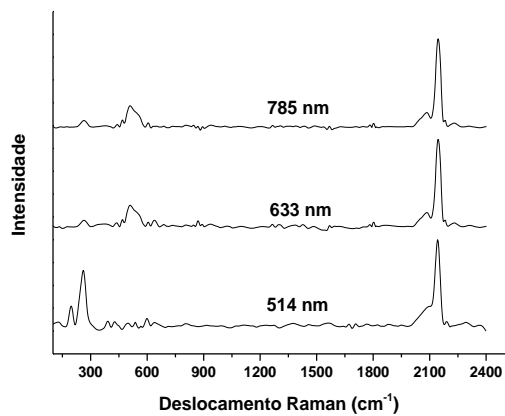


Figura E7. Azul da Prússia.

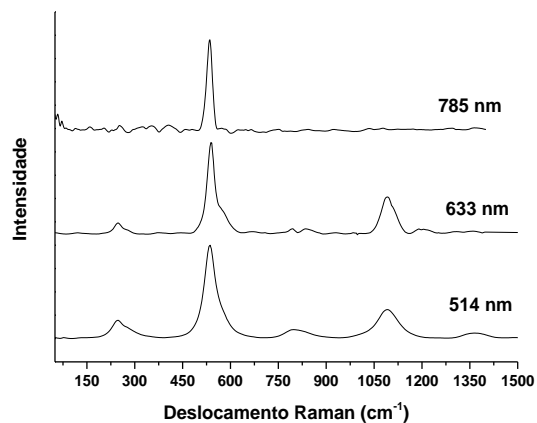


Figura E8. Ultramarino.

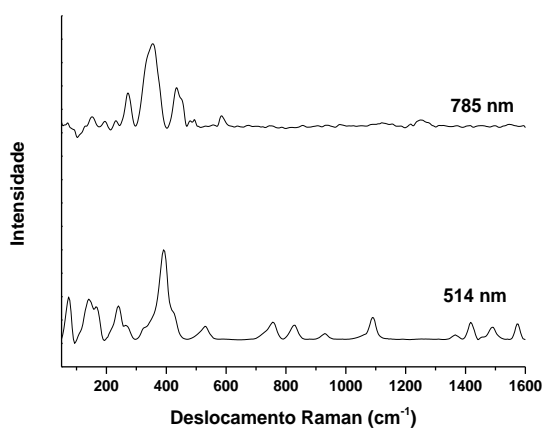


Figura E9. Azurita.

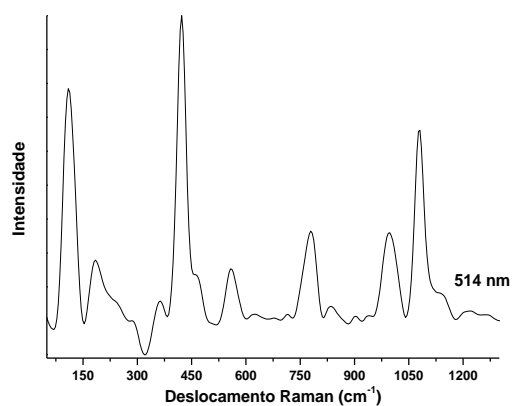


Figura E10. Azul Egípcio.

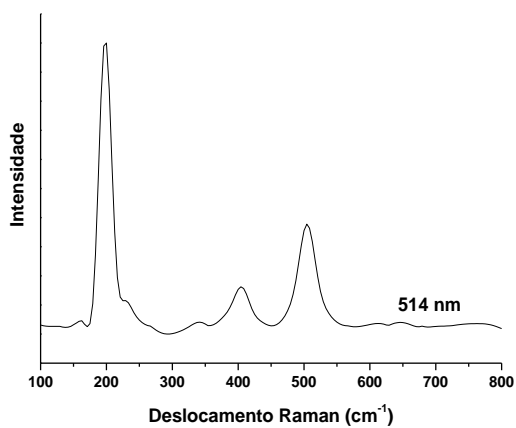


Figura E11. Azul Cobalto Zinco.

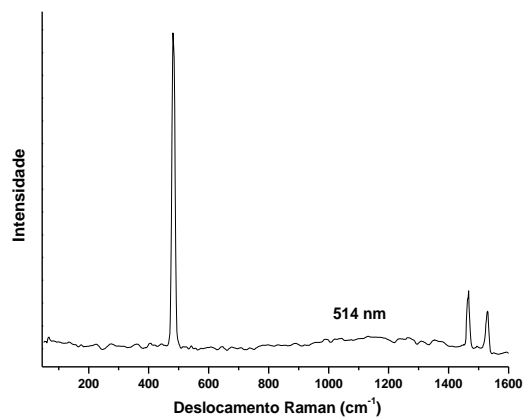


Figura E12. Esmalte.

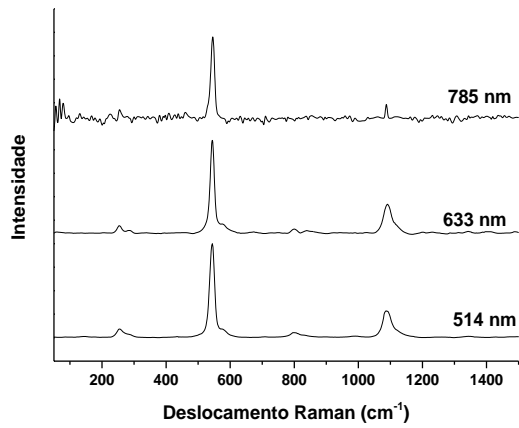


Figura E13. Vivianite.

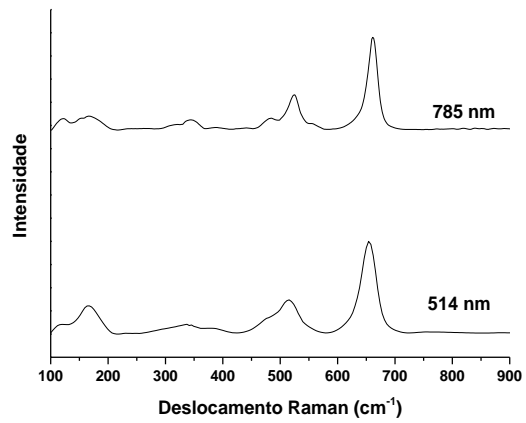


Figura E14. Azul Cerúleo.

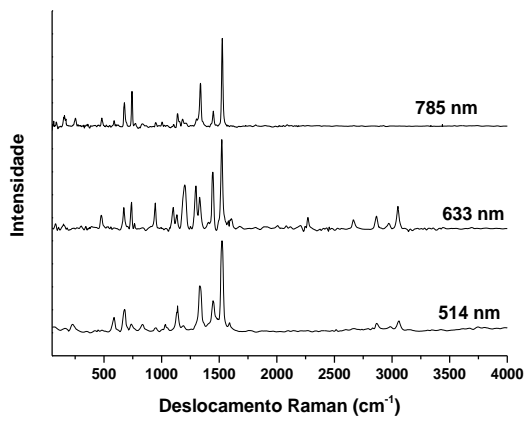


Figura E15. Azul Ftalcianina.

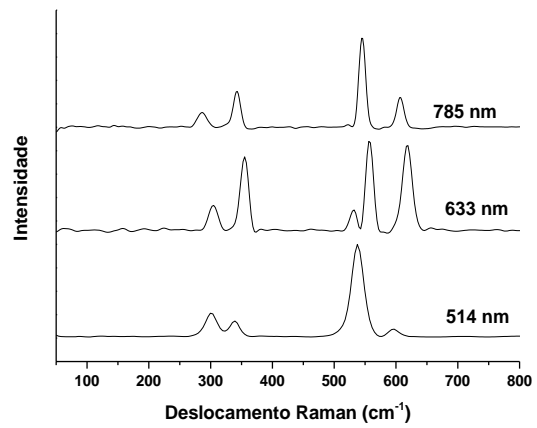


Figura E16. Óxido de Cromo.

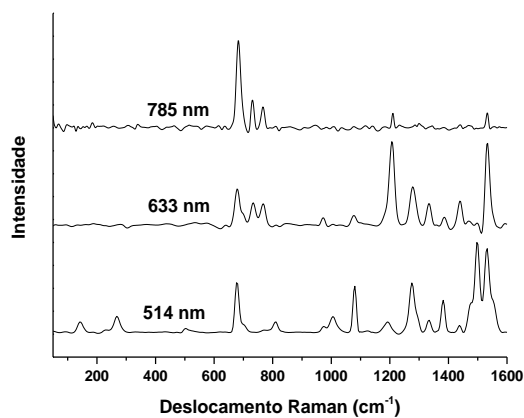


Figura E17. Terra Verde.

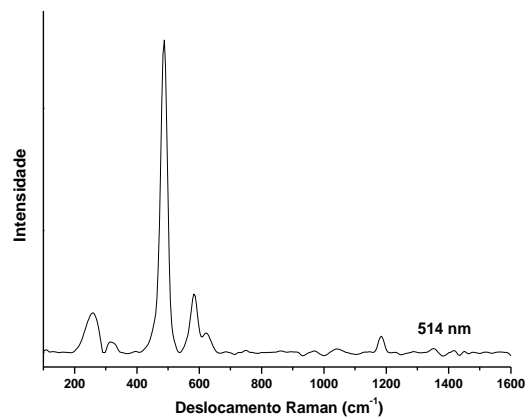


Figura E18. Viridian.

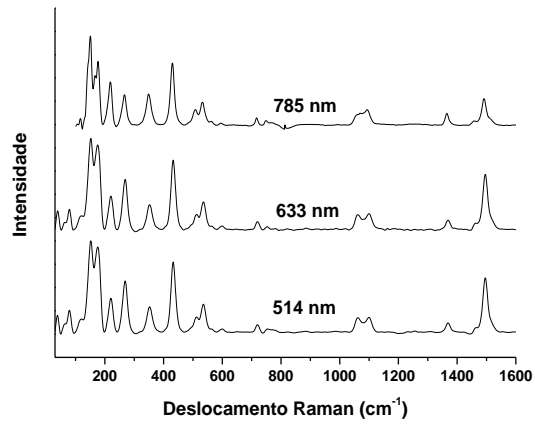


Figura E19. Malaquita.

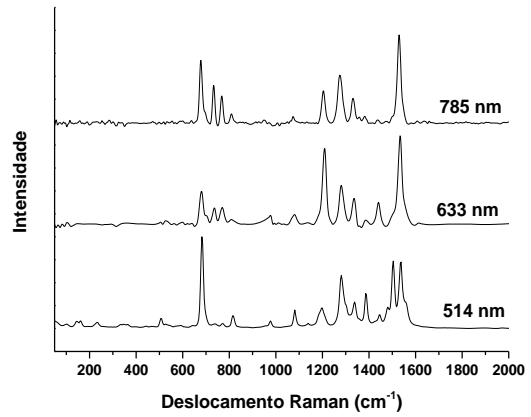


Figura E20. Verde Ftalocianina.

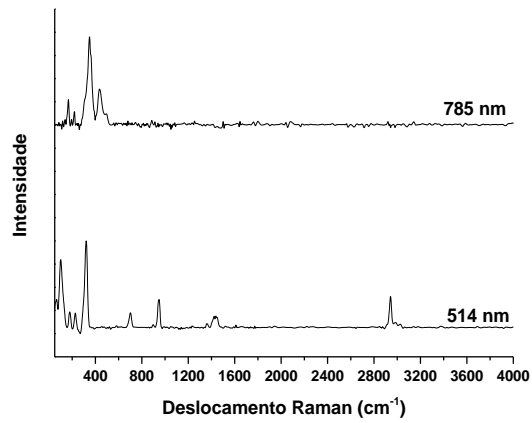


Figura E21. Verdeggris.

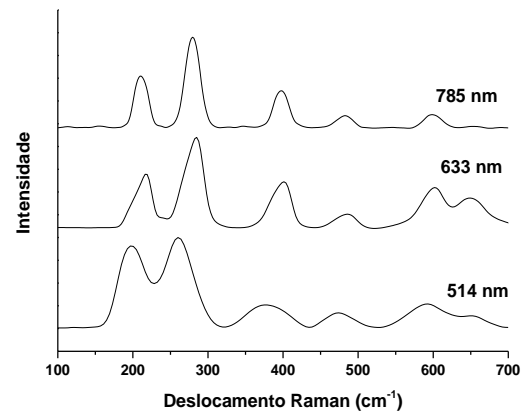


Figura E22. Vermelho de Marte.

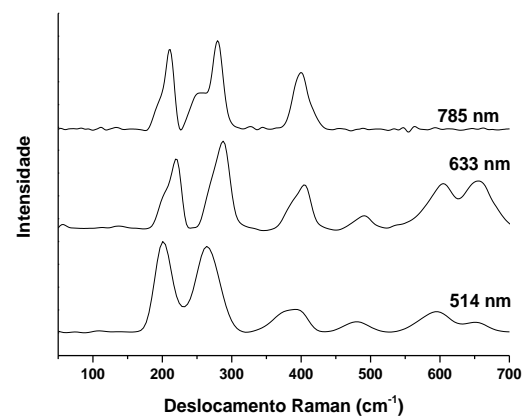


Figura E23. Vermelho Ocre.

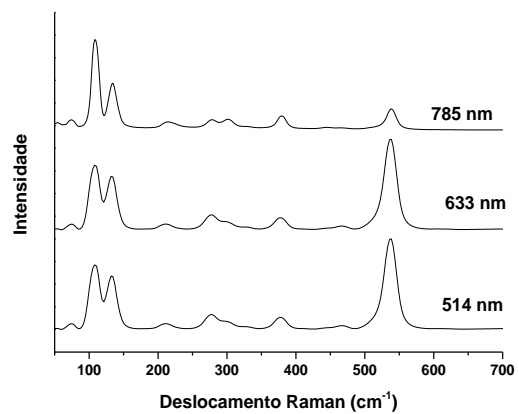


Figura E24. Vermelho Chumbo.

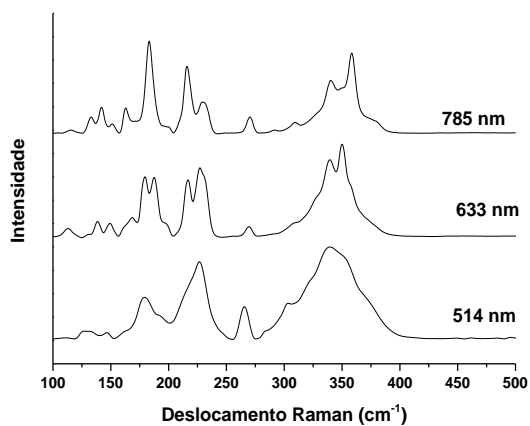


Figura E25. Realgar.

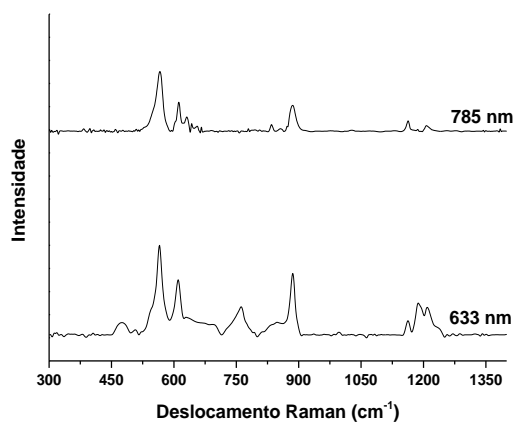


Figura E26. Violeta de Manganês.

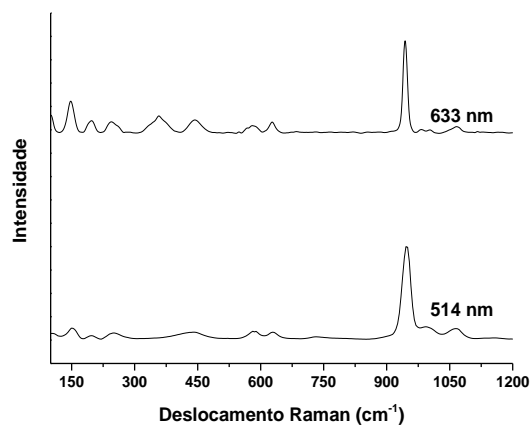


Figura E27. Violeta de Cobalto.

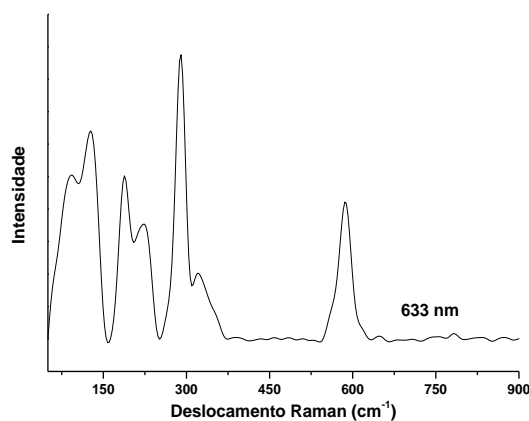


Figura E28. Laranja de Cádmio.

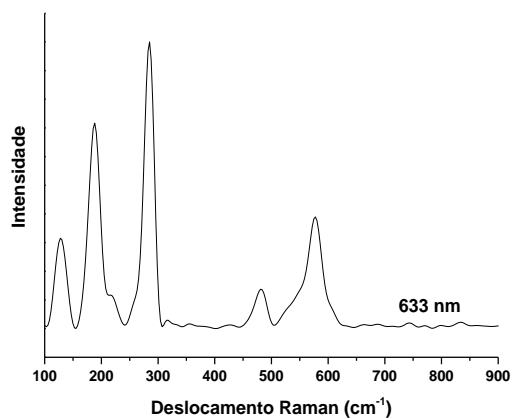


Figura E29. Vermelho de Cádmio.

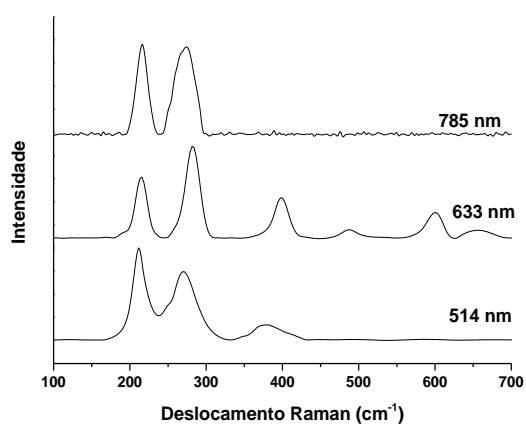


Figura E30. Laranja de Marte.

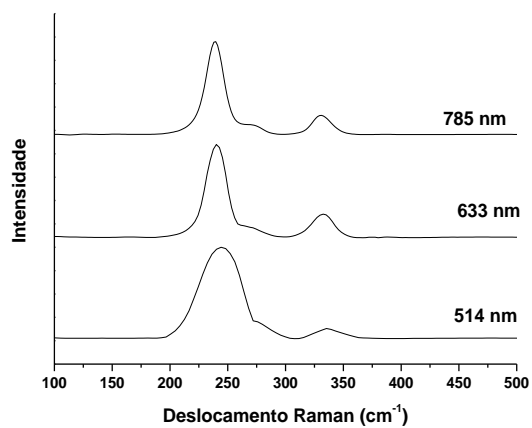


Figura E31. Vermilion.

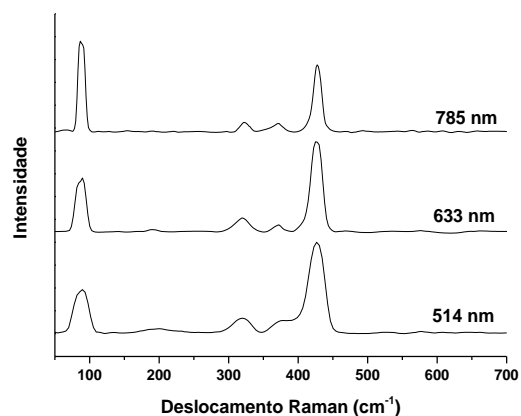


Figura E32. Branco de Zinco.

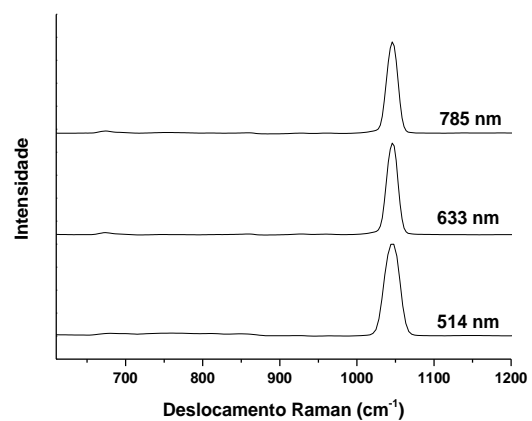


Figura E33. Branco de Chumbo.

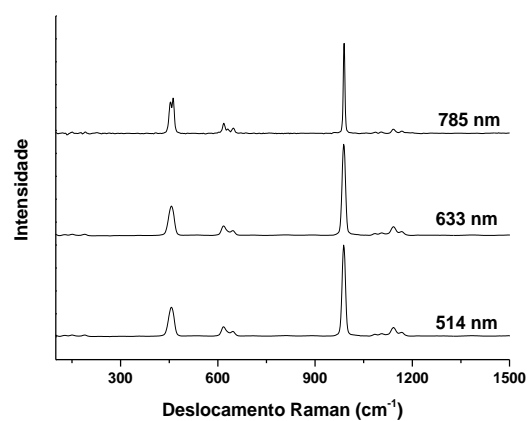


Figura E34. Barita

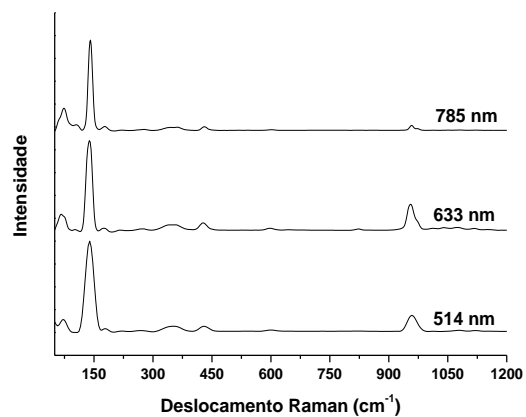


Figura E35. Sulfato de Chumbo.

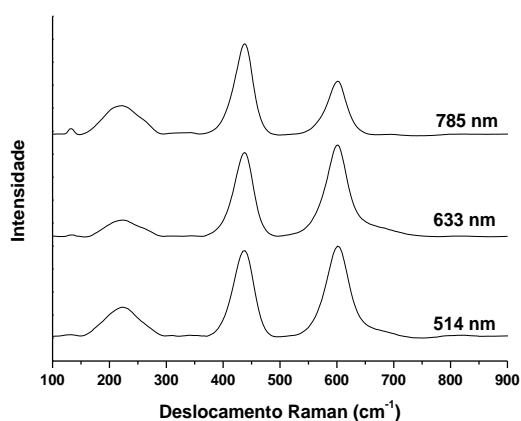


Figura E36. Branco de Titânio.

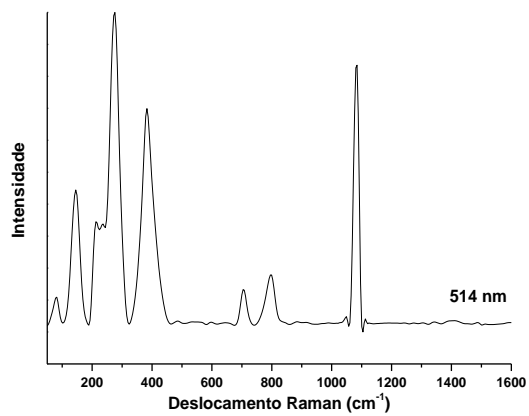


Figura E37. Siena Queimado.

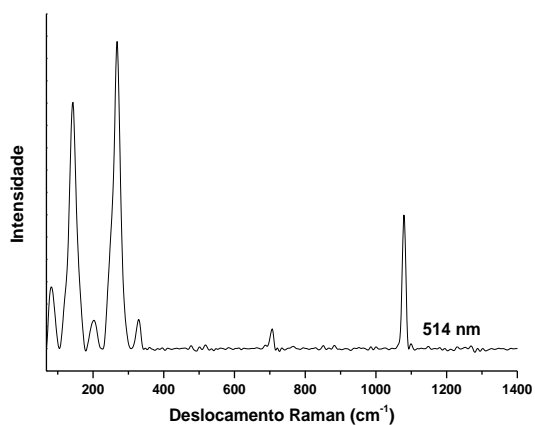


Figura E38. Sombra Queimada.

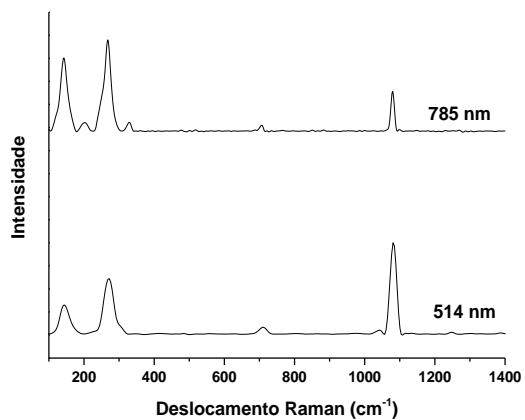


Figura E39. Sombra Natural.

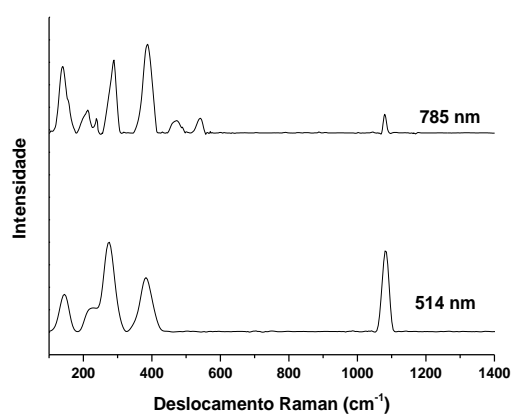


Figura E40. Siena Natural.

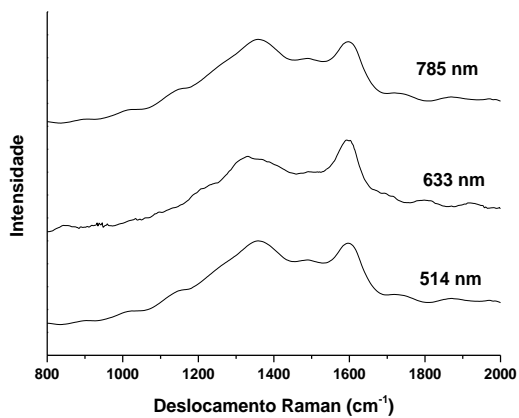


Figura E41. Negro de Osso.

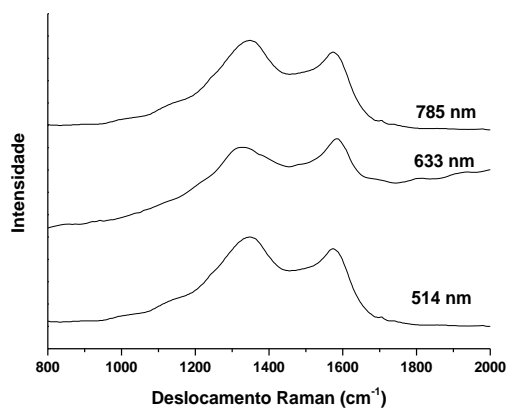


Figura E42. Negro de Fumo.

Tabela E1. Bandas Raman identificadas nos pigmentos amarelos.

Nome	Composição	Bandas identificadas
Amarelo Ocre	α -FeOOH	225, 297, 384, 406, 489, 547, 615, 670, 1008, 1133
Amarelo de Cromo	PbCrO ₄	132, 335, 355, 375, 837
Amarelo de Cobalto	K ₃ (Co(NO ₂) ₆).nH ₂ O	82, 107, 177, 272, 300, 821, 834, 1256, 1324, 1397
Amarelo de Nápoles	Pb ₃ (SbO ₄) ₂	76, 119, 185, 317, 475, 652, 739,
Amarelo de Chumbo tipo I	Pb ₂ SnO ₄	78, 128, 194, 272, 291, 378, 456, 523
Amarelo de Cádmiio Limão	CdS.ZnS	205, 297, 337, 600, 976

Tabela E2. Bandas Raman identificadas nos pigmentos azuis.

Nome	Composição	Bandas identificadas
Azul da Prússia	$\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3 \cdot 14\text{-}16\text{H}_2\text{O}$	197, 260, 512, 2100, 2150
Ultramarino	$\text{Na}_8[\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}]\text{S}_n$	248, 536, 798, 1090, 1367
Azurita	$\text{Cu}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$	74, 141, 165, 240, 264, 391, 529, 755, 827, 930, 1089, 1366, 1418, 1489, 1572
Azul Egípcio	$\text{CaCuSi}_4\text{O}_{10}$	109, 185, 363, 422, 557, 779, 835, 997, 1081
Azul cobalto zinco	$(\text{Co,Zn})_2\text{Al}_2\text{O}_4$	162, 200, 342, 404, 504
Esmalte	$\text{CoO} \cdot \text{SiO}_2(+\text{K}_2\text{O}+\text{Al}_2\text{O}_3)$	481, 1466, 1530
Vivianite	$\text{Fe}_3^{+2}(\text{PO}_4)_2 \cdot 8(\text{H}_2\text{O})$	254, 544, 795, 1086,
Azul cerúleo	$\text{CoO} \cdot n\text{SnO}_2$	120, 167, 337, 515, 654
Azul Ftalocianina	$\text{Cu}(\text{C}_{32}\text{Cl}_6\text{N}_8)$	226, 588, 679, 736, 835, 1034, 1139, 1332, 1447, 1524, 1589, 2867, 3060

Tabela E3. Bandas Raman identificadas nos pigmentos verdes.

Nome	Composição	Bandas Identificadas
Óxido de Cromo	Cr_2O_3	300, 339, 537, 597
Terra Verde	$[\text{K} [(\text{Al}, \text{Fe}^{\text{III}}), (\text{Fe}^{\text{II}}, \text{Mg})](\text{AlSi}_3, \text{Si}_4)\text{O}_{10}(\text{OH})_2]$	141, 268, 502, 676, 811, 1005, 1081, 1192, 1275, 1334, 1382, 1437, 1497, 1533
Viridian	$\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	258, 314, 488, 583, 622, 1184
Malaquita	$\text{Cu}_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_2$	39, 79, 153, 176, 219, 433, 512, 536, 599, 720, 754, 1062, 1099, 1369, 1495
Verde Ftalocianina	$\text{Cu}(\text{C}_{32}\text{H}_{16-n}\text{Cl}_n\text{N}_8)$	145, 233, 506, 682, 814, 977, 1196, 1281, 1385, 1447, 1504, 1538, 2820, 3071
Verdegris	$\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$	101, 179, 227, 321, 701, 1360, 1422, 2943, 2987

Tabela D4. Bandas Raman identificadas nos pigmentos vermelho/violetas/laranjas.

Nome	Composição	Bandas identificadas
Vermelho Marte	Fe_2O_3	216, 285, 401, 486, 602, 649
Vermelho Ocre	Fe_2O_3 +argila+sílica	218, 288, 404, 491, 604, 655
Vermelho de Chumbo	Pb_3O_4	74, 108, 132, 211, 227, 377, 467, 539,
Realgar	$\alpha - \text{As}_4\text{S}_4$	113, 138, 149, 168, 179, 187, 217, 227, 269, 340, 350,
Violeta Manganês	$\text{NH}_4\text{MnP}_2\text{O}_7$	78, 95, 475, 565, 611, 629, 761, 885, 1163, 1187, 1204,
Violeta Cobalto Claro	$\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$	100, 148, 198, 244, 358, 442, 580, 627, 945, 1066
Laranja de Cádmio Médio	$\text{CdS} + \text{CdSe}$	91, 127, 188, 224, 290, 321, 586
Vermelho de Cádmio	$\text{CdS} + \text{CdSe}$	128, 188, 285, 481, 577
Laranja de Marte	Fe_2O_3	216, 285, 397, 487, 600, 650
Vermilion	HgS	241, 332

Tabela E5. Bandas Raman identificadas nos pigmentos brancos.

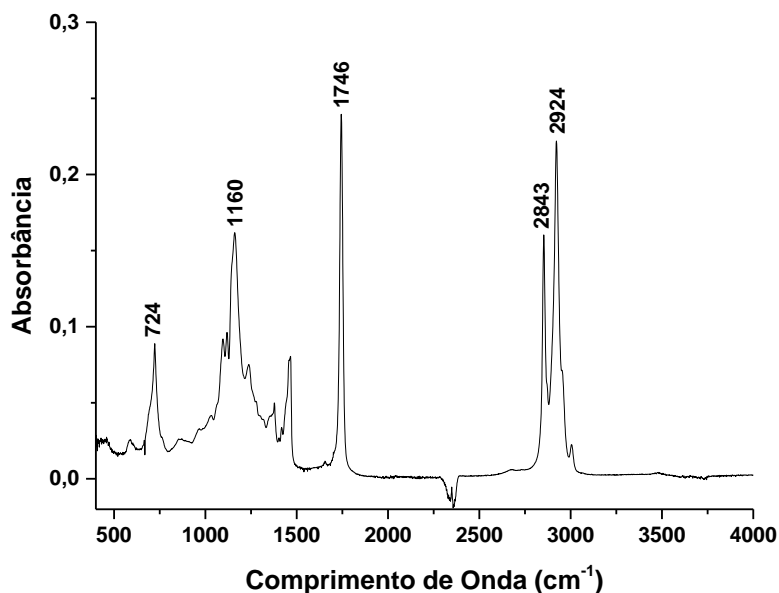
Nome	Composição	Elementos identificados
Branco de Zinco	ZnO	90, 319, 372, 425
Branco de chumbo	2PbCO ₃ .Pb(OH) ₂	674, 1046
Barita	BaSO ₄	74, 462, 618, 648, 989, 1142, 1168
Sulfato de Chumbo	4PbSO ₄ .PbO	67, 138, 340, 428, 598, 822, 955
Branco de Titânio	TiO ₂	224, 438, 602

Tabela E6. Bandas Raman identificadas nos pigmentos marrons/negros.

Nome	Composição	Bandas identificadas
Siena Queimado	α -Fe ₂ O ₃ +argila+sílica	82, 145, 212, 276, 383, 704, 795, 1085
Sombra Queimada	Fe ₂ O ₃ .MnO ₂	82, 143, 203, 268, 329, 707, 1079
Sombra Natural	Fe ₂ O ₃ .MnO ₂	145, 272, 712, 1081
Terra de Siena	α -FeOOH+argila+sílica	66, 145, 228, 383, 1081
Negro Osso	C+Ca ₃ (PO ₄) ₂	1331, 1601
Negro de fumo	C	1328, 1584

ANEXO F

Espectro de FT-IR do óleo utilizado na tempera dos pigmentos.



ANEXO G

Tabela com as bandas IR e Raman características dos principais compostos encontrados (LARKIN, 2011, VAHUR, 2010).

Radical	Bandas IR (cm ⁻¹)	Bandas Raman (cm ⁻¹)
NH ⁺	3100 s, 1410 s	3100 w, 1410 w
CN ⁻	2100 m	2080 s
CO ₃ ⁻	1450 vs, 880 m, 710 w	1065 s
NO ₃ ⁻	1390 vs, 830 m, 720 w	1040 s
NO ₂ ⁻	1270 vs, 820 w	1320 s
SO ₄ ⁻²	1130 vs, 620 m	980 s
PO ₄ ⁻³	1030 vs, 570 m	940 s
Si-O	1100 vs, 470 m	460 s, 123 m
Fe-O	390 w	390 m, 290 m, 220 m
CrO ₄ ⁻²	851 vs, 400 m	837 vs, 370 m
OH ⁻	3600 m	750 vw

Siglas para intensidade das bandas: vs-muito forte; s-forte; m-média; w-fraca; vw-muito fraca.