



ANÁLISE DE ARTEFATOS DO ANTIGO EGITO UTILIZANDO  
FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X

Laís Nogueira Corrêa e Castro

Dissertação de Mestrado 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  
Mestre em Engenharia Nuclear.

Orientadores: Ricardo Tadeu Lopes  
Cristiane Ferreira Calza

Rio de Janeiro  
Fevereiro de 2014

ANÁLISE DE ARTEFATOS DO ANTIGO EGITO UTILIZANDO  
FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X

Laís Nogueira Corrêa e Castro

DISSERTAÇÃO 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 MESTRE  
EM CIÊNCIAS EM ENGENHARIA NUCLEAR.

Examinada por:

---

Prof. Ricardo Tadeu Lopes, D.Sc.

---

Prof.<sup>a</sup> Cristiane Ferreira Calza, D.Sc.

---

Prof. Marcelino José dos Anjos, D.Sc.

---

Prof. Antonio Brancaglioni Jr, D.Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ - BRASIL  
FEVEREIRO DE 2014

Castro, Laís Nogueira Corrêa e

Análise de artefatos do antigo Egito utilizando fluorescência de raios X / Laís Nogueira Corrêa e Castro. – Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE, 2014.

XVI, 123p.: il.; 29,7 cm.

Orientadores: Ricardo Tadeu Lopes

Cristiane Ferreira Calza

Dissertação (mestrado) – UFRJ/ COPPE/ Programa de Engenharia Nuclear, 2014.

Referências Bibliográficas: p. 115 a 122

1. Fluorescência de Raios X. 2. Sistema Portátil. 3. Arqueometria. I. Lopes, Ricardo Tadeu *et al.* Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Programa de Engenharia Nuclear. III. Título.

*À minha mãe, Maria Aparecida Nogueira,  
Por todo amor, carinho, dedicação e paciência;  
À meu pai Marcos Alves, por todo respeito,  
exemplo, ensinamento, compreensão, carinho  
e muito apoio nos momentos difíceis.*

## **AGRADECIMENTOS**

À Deus, por me dar muita força nos momentos de dificuldade e por estar sempre iluminando meus caminhos.

Aos meus pais, guerreiros, Maria Aparecida Nogueira Corrêa e Castro e Marcos Alves Corrêa e Castro pelo imenso apoio e encorajamento que me deram desde o início até o fim deste trabalho.

Ao meu orientador, prof. Ricardo Tadeu Lopes pela orientação, incentivo, pela oportunidade de crescimento profissional e pela oportunidade de desenvolver este trabalho de pesquisa no Laboratório de Instrumentação Nuclear (LIN).

À minha co-orientadora prof.<sup>a</sup> Cristiane Ferreira Calza por sua orientação, incentivo, amizade, por todo seu suporte e ensinamento que me forneceu para realização deste trabalho.

Ao professor Marcelino Jose dos Anjos, por me ensinar e aprimorar meus conhecimentos em Fluorescência de Raios X, durante as disciplinas cursadas no mestrado.

Aos funcionários do Museu Nacional/UFRJ, que colaboraram, em especial ao Egiptólogo Antonio Brancaglion Jr que autorizou a análise na coleção egípcia do museu, o museólogo Marco Antônio que acompanhou as análises e abriu as vidraças dos esquifes e Cíntia Prates Facuri que colaborou com as fotografias, permitindo, assim, a elaboração desse trabalho.

Aos amigos da turma de mestrado do ano de 2012 que me ajudaram e caminharam comigo durante todo o curso pelo grande apoio e incentivo.

Aos amigos que fiz no LIN e que dividiram o dia-a-dia de trabalho comigo. Em especial à Renato Pereira Freitas que me ensinou a parte prática e me passou muito da sua experiência, sempre muito paciente.

A tantos outros que direta e indiretamente ajudaram, com dicas e conselhos, permitindo que este trabalho pudesse ser concluído.

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

## ANÁLISE DE ARTEFATOS DO ANTIGO EGITO UTILIZANDO FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X

Laís Nogueira Corrêa e Castro

Fevereiro/2014

Orientadores: Ricardo Tadeu Lopes

Cristiane Ferreira Calza

Programa: Engenharia Nuclear

Este trabalho utilizou a técnica de Fluorescência de Raios X por Dispersão em Energia para caracterizar os pigmentos utilizados em alguns artefatos pertencentes ao acervo da Coleção Egípcia do Museu Nacional/UFRJ. As amostras analisadas foram os esquifes de Sha-Amun-em-su (750 a.C.), Hori (1070-767 a.C.), Harsiese (650-600 a.C.), Pestjef (1070-767 a.C.); um Fragmento de esquife (1100-1050 a.C.) e uma Máscara funerária dourada (250 a.C.).

As análises foram realizadas *in situ*, utilizando um sistema portátil de EDXRF, que consiste em um tubo de raios X Mini-X da Amptek, com anodo de tungstênio, operando a uma voltagem de 30 kV e uma corrente de 40  $\mu$ A, e um detector X-123 SDD da Amptek, com resolução de 140 eV e janela de Be de 0,5 mil (12,5 mm) de espessura. Foram analisados vários pontos em cada artefato, com um tempo de aquisição de 120 segundos para cada ponto. Os possíveis pigmentos, empregados pelos artesãos egípcios nestes objetos, foram selecionados considerando-se os elementos-chave nos espectros em associação à cor observada em cada região analisada. Entre estes pigmentos podem ser citados: vermelho ocre, realgar, amarelo ocre, azul Egípcio, verde Egípcio, azurita, malaquita, negro de osso, sulfato de cálcio e carbonato de cálcio.

O sistema portátil de EDXRF demonstrou ser bastante adequado para a análise de objetos de valor arqueológico, o que foi fundamental para o desenvolvimento deste trabalho, já que alguns dos artefatos, aqui relatados, como os esquifes, apresentam grandes dimensões e não poderiam ser removidos para um laboratório.

Abstract of Dissertation presented to COPPE / UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Master of Science (M.Sc.)

## ANALYSIS OF ANCIENT EGYPT ARTIFACTS USING X-RAY FLUORESCENCE

Laís Nogueira Correa e Castro

February/2014

Advisors: Ricardo Tadeu Lopes

Cristiane Ferreira Calza

Department: Nuclear Engineering

This work used Energy Dispersive X-Ray Fluorescence technique to characterize the pigments used in some artifacts belonging to the Egyptian Collection of the National Museum/UFRJ. The analyzed samples were the coffins of Sha-Amun-em-su (750 BC), Hori (1070-767 BC), Harsiese (650-600 BC) and Pestjef (1070-767 BC); a fragment of coffin (1100-1050 BC) and a golden funerary mask (250 BC).

The analyses were performed *in situ*, using a portable EDXRF system, that consists in a Mini-X X-ray tube from Amptek, with tungsten anode, operating on a voltage of 30 kV and a current of 40  $\mu$ A, and a X-123 SDD detector from Amptek, with resolution of 140 eV and Be window thickness of 0,5 mil (12,5 mm). Several points were analyzed in each artifact, with an acquisition time of 120 seconds for each point. The possible pigments, employed by the Egyptian craftsmen in these objects, were selected considering the key-elements identified in the spectra in association with the observed color in each analyzed region. Among these pigments can be cited: red ochre, realgar, yellow ochre, Egyptian blue, Egyptian green, azurite, malachite, bone black, calcium sulphate and calcium carbonate.

The EDXRF portable system proved to be very suitable to the analysis of archaeological value objects, which was fundamental to the development of this work, since some artifacts reported here, like coffins, present large dimensions and could not be removed to a laboratory.

## ÍNDICE

<b>1. INTRODUÇÃO</b>	1
1.1. Arqueometria	1
1.2. Análise de pigmentos	2
1.3. História da descoberta e utilização de alguns pigmentos	4
1.3.1. Vermelhos	4
1.3.1.1 Vermelho Ocre	4
1.3.1.2 Realgar	5
1.3.2. Azuis	6
1.3.2.1 Azul Egípcio	6
1.3.2.2 Azurita	7
1.3.3. Verdes	8
1.3.3.1 Verde Egípcio	8
1.3.3.2 Malaquita	8
1.3.4. Amarelos	9
1.3.4.1 Amarelo Ocre	9
1.3.4.2 Auripigmento	10
1.3.4.3 Amarelo de Nápoles	11
1.3.5. Marrons	12
1.3.5.1 Marrom ocre	12
1.3.6. Negros	13
1.3.6.1 Negros de osso e de fumo	13
1.3.7. Brancos	14
1.3.7.1 Carbonato de Cálcio	14
1.3.7.2 Gesso	15
1.4. Pigmentos e o uso da cor no Antigo Egito	15
1.5. A Coleção Egípcia do Museu Nacional/UFRJ	16
1.6. Objetivos	17
<b>2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b>	18
2.1. Aplicações da Fluorescência de Raios X na análise de pigmentos em artefatos do antigo Egito	18

2.2. Aplicações de outras técnicas para análises de pigmentos do Antigo Egito	21
<b>3. FUNDAMENTOS TEÓRICOS</b>	<b>26</b>
3.1. A Fluorescência de Raios X	26
3.1.1. Linhas de emissão	28
3.1.2. A probabilidade de excitação	29
3.1.3. A razão salto/absorção	30
3.1.4. O rendimento de fluorescência	31
3.2. A interação dos raios X com a matéria	32
3.2.1. O coeficiente de absorção de massa	32
3.2.2. A absorção fotoelétrica	34
3.2.3. O espalhamento coerente	34
3.2.4. O espalhamento incoerente	35
3.3. Análise quantitativa por Fluorescência de Raios X	37
<b>4. MATERIAIS E MÉTODOS</b>	<b>41</b>
4.1. O sistema portátil de EDXRF	41
4.1.1 Tubo de Raios X	41
4.1.2. Detector	42
4.1.3. Esquema do sistema portátil de XRF	43
4.2. Amostras analisadas utilizando o sistema portátil de EDXRF	43
4.2.1. Esquife de Sha-Amun-em-su	44
4.2.2. Esquife de Hori	47
4.2.3. Esquife de Harsiese	51
4.2.4. Esquife de Pestjef	54
4.2.5. Máscara Funerária Dourada	57
4.2.6 Análise do Fragmento de Esquife	57
<b>5. RESULTADOS E DISCUSSÃO</b>	<b>59</b>
5.1. Análise dos resultados para o Esquife de Sha-Amun-em-su	59

5.1.1. Pigmento Laranja	61
5.1.2 Pigmento Branco	61
5.1.3 Pigmento Azul	62
5.1.4 Pigmento Negro	64
5.1.5 Pigmento Verde	65
5.1.6 Pigmento Amarelo	66
5.1.7 Pigmento Avermelhado (rosto do esquite)	67
5.2. Análise dos resultados para o esquite de Hori (tampa)	68
5.2.1. Pigmento Negro	70
5.2.2. Pigmento Amarelo (mãos do esquite)	71
5.2.3. Pigmento Azul	72
5.2.4. Pigmento Azul	73
5.2.5. Pigmento Verde	74
5.2.6. Pigmento Vermelho	75
5.2.7. Pigmento Branco	76
5.3. Análise dos resultados esquite de Hori (fundo)	77
5.3.1. Pigmento Verde	79
5.3.2. Pigmento Azul	80
5.3.3. Pigmento Branco	81
5.3.4. Pigmento Vermelho	82
5.4. Análise dos resultados para o esquite de Harsiese (frontal e interno)	82
5.4.1. Pigmento Vermelho	84
5.4.2. Pigmento Amarelo	84
5.4.3. Pigmento Azul	85
5.4.4. Pigmento Negro	86
5.4.5. Pigmento Branco	87
5.5. Análise dos resultados para o Esquite de Harsiese (lateral)	88
5.5.1. Pigmento Azul	89
5.5.2. Pigmento Vermelho	90

5.5.3. Pigmento Verde	91
5.5.4. Pigmento Branco	92
5.5.5. Pigmento Negro	93
5.6. Análise dos resultados para o esquife de Pestjef	94
5.6.1. Pigmento azul	95
5.6.2. Pigmento Branco	96
5.6.3. Pigmento Vermelho	97
5.6.4. Pigmento amarelo	98
5.6.5. Pigmento Verde	99
5.7. Análise dos resultados para a Máscara funerária dourada	100
5.7.1. Região dourada	101
5.7.2. Pigmento vermelho	102
5.7.3. Pigmento Vermelho	103
5.7.4. Pigmento Negro	104
5.7.5. Pigmento Azul	105
5.7.6. Pigmento Branco	106
5.8. Análise dos resultados para o fragmento do esquife	107
5.8.1. Pigmento Vermelho	108
5.8.2. Pigmento amarelo	109
5.8.3. Pigmento Azul	110
5.8.4. Pigmento Verde	111
<b>6. CONCLUSÕES</b>	<b>113</b>
<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b>	<b>115</b>
<b>APÊNDICE</b>	<b>123</b>
Tabela A1	123

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1.1.</b> Mineral hematita	4
<b>Figura 1.2.</b> Pigmento vermelho ocre em forma de pó	5
<b>Figura 1.3.</b> Forma mineral do realgar	5
<b>Figura 1.4.</b> Pigmento realgar em pó	6
<b>Figura 1.5.</b> Mineral cuprorivaite	6
<b>Figura 1.6.</b> Pigmento azul egípcio em pó	7
<b>Figura 1.7.</b> Forma mineral da azurita associado com malaquita	7
<b>Figura 1.8.</b> Pigmento azurita em pó	7
<b>Figura 1.9.</b> Pigmento verde egípcio em pó	8
<b>Figura 1.10.</b> Forma mineral da parawollastonita	8
<b>Figura 1.11.</b> Forma mineral da malaquita	9
<b>Figura 1.12.</b> Pigmento malaquita em pó	9
<b>Figura 1.13.</b> Mineral goetita	10
<b>Figura 1.14.</b> Pigmento amarelo ocre em pó	10
<b>Figura 1.15.</b> Mineral utilizado para obtenção do auripigmento	11
<b>Figura 1.16.</b> Pigmento auripigmento em pó	11
<b>Figura 1.17.</b> Mineral bindeimita	12
<b>Figura 1.18.</b> Pigmento amarelo de Nápoles em pó	12
<b>Figura 1.19.</b> Mineral utilizado para obtenção do marrom ocre	13
<b>Figura 1.20.</b> Pigmento marrom ocre em pó	13
<b>Figura 1.21.</b> Pigmento negro de osso em pó	14
<b>Figura 1.22.</b> Mineral calcita	14
<b>Figura 1.23.</b> Pigmento carbonato de cálcio em pó	14
<b>Figura 1.24.</b> Gesso na forma mineral	15
<b>Figura 1.25.</b> Gesso em pó	15
<b>Figura 3.1.</b> Representação esquemática simplificada da interação de fótons de raios X com um elétron do nível K, ejetando um fotoelétron e criando uma vacância.	27

<b>Figura 3.2.</b> Representação esquemática simplificada do preenchimento da vacância, anteriormente criada, por um elétron do nível L, liberando raios X característicos.	27
<b>Figura 3.3.</b> Diagrama de energias para as linhas K, L, M e N	29
<b>Figura 3.4.</b> Curvas de rendimento de fluorescência para as linhas K e L	32
<b>Figura 3.5.</b> A geometria utilizada na dedução das equações de fluorescência de raios X	38
<b>Figura 4.1.</b> Tubo de raios Mini-X da Amptek	41
<b>Figura 4.2.</b> Detector X-123 SDD da Amptek	42
<b>Figura 4.3.</b> Sistema portátil de Fluorescência de Raios-X por Dispersão em Energia e Representação esquemática do sistema portátil de EDXRF	43
<b>Figura 4.4.</b> Esquife de Sha-Amun-em-su	44
<b>Figura 4.5.</b> Detalhe do esquife de Sha-Amun-em-su: restauração da lateral danificada.	45
<b>Figura 4.6.</b> Detalhe do esquife de Sha-Amun-em-su: tocado	46
<b>Figura 4.7.</b> Detalhe do esquife de Sha-Amun-em-su: pássaro na altura do peito	46
<b>Figura 4.8.</b> Exame tomográfico realizado em Sha-Amun-em-su	47
<b>Figura 4.9.</b> Esquife de Hori (tampa)	48
<b>Figura 4.10.</b> Detalhe do esquife de Hori: tocado	48
<b>Figura 4.11.</b> Detalhe do esquife de Hori: braços cruzados sobre o peito	49
<b>Figura 4.12.</b> Detalhe do esquife de Hori: cenas representadas	49
<b>Figura 4.13.</b> Esquife de Hori. Detalhe da parte lateral	50
<b>Figura 4.14.</b> Esquife de Hori. Detalhe da parte lateral II	50
<b>Figura 4.15.</b> Fragmento da lateral do esquife de Hori	50
<b>Figura 4.16.</b> Esquife de Harsiese	51
<b>Figura 4.17.</b> Esquife de Harsiese, parte interna	52
<b>Figura 4.18.</b> Esquife de Harsiese, parte posterior	53
<b>Figura 4.19.</b> Esquife de Harsiese, lateral	53
<b>Figura 4.20.</b> Esquife de Pestjef	54
<b>Figura 4.21.</b> Detalhe do esquife de Pestjef: tocado	55
<b>Figura 4.22.</b> Detalhe do esquife de Pestjef: pilar <i>djed</i>	56
<b>Figura 4.23.</b> Detalhe do esquife de Pestjef: serpentes <i>uraeus</i>	56

<b>Figura 4.24.</b> Máscara dourada	57
<b>Figura 4.25.</b> Fragmento do esquiife representando o deus Thoth	58
<b>Figura 5.1.</b> Pontos analisados no esquiife de Sha-Amun-em-su	60
<b>Figura 5.2.</b> Espectro de XRF característico da faixa laranja na parte inferior do esquiife.	61
<b>Figura 5.3.</b> Espectro de XRF característico do plano de fundo branco	62
<b>Figura 5.4.</b> Espectro de XRF característico do toucado do Falcão	63
<b>Figura 5.5.</b> Espectro de XRF característico da cauda do chacal	64
<b>Figura 5.6.</b> Espectro de XRF característico do corpo verde do deus Anúbis	66
<b>Figura 5.7.</b> Espectro de XRF característico do disco solar amarelo	67
<b>Figura 5.8.</b> Espectro de XRF característico do rosto com pele avermelhado do esquiife	68
<b>Figura 5.9.</b> Pontos analisados no esquiife de Hori	69
<b>Figura 5.10.</b> Espectro de XRF característico da região da barba	71
<b>Figura 5.11.</b> Espectro de XRF característico da mão de Hori	72
<b>Figura 5.12.</b> Espectro de XRF característico do círculo azul turquesa	73
<b>Figura 5.13.</b> Espectro de XRF característico do escaravelho com cabeça de carneiro.	74
<b>Figura 5.14.</b> Espectro de XRF característico do Pássaro	75
<b>Figura 5.15.</b> Espectro de XRF característico do Carneiro	76
<b>Figura 5.16.</b> Espectro de XRF característico de região branca	77
<b>Figura 5.17.</b> Pontos analisados no esquiife de Hori lateral direita	78
<b>Figura 5.18.</b> Pontos analisados no esquiife de Hori lateral esquerda	78
<b>Figura 5.19.</b> Pontos analisados no esquiife de Hori, parte inferior e superior	78
<b>Figura 5.20.</b> Espectro de XRF característico do corpo do Deus	79
<b>Figura 5.21.</b> Espectro de XRF característico do toucado do deus	80
<b>Figura 5.22.</b> Espectro de XRF característico do corpo da região branca	81
<b>Figura 5.23.</b> Espectro de XRF característico do corpo da faixa vermelha	82
<b>Figura 5.24.</b> Pontos analisados no esquiife de Harsiese	83
<b>Figura 5.25.</b> Espectro de XRF característico do traje vermelho	84
<b>Figura 5.26.</b> Espectro de XRF característico do braço da deusa	85
<b>Figura 5.27.</b> Espectro de XRF característico da tornozeleira azul	86

<b>Figura 5.28.</b> Espectro de XRF característico do cabelo negro	87
<b>Figura 5.29.</b> Espectro de XRF característico do plano de fundo branco	88
<b>Figura 5.30.</b> Pontos analisados no esquite de Harsiese (lateral)	89
<b>Figura 5.31.</b> Espectro de XRF característico da parte azul	90
<b>Figura 5.32.</b> Espectro de XRF característico do quadrado vermelho	91
<b>Figura 5.33.</b> Espectro de XRF característico do quadrado verde	92
<b>Figura 5.34.</b> Espectro de XRF característico do branco	93
<b>Figura 5.35.</b> Espectro de XRF característico do pássaro negro	94
<b>Figura 5.36.</b> Pontos analisados no esquite de Pestjef	95
<b>Figura 5.37.</b> Espectro de XRF característico do quadrado azul	96
<b>Figura 5.38.</b> Espectro de XRF característico do fundo branco	97
<b>Figura 5.39.</b> Espectro de XRF característico do quadrado vermelho	98
<b>Figura 5.40.</b> Espectro de XRF característico da listra amarela	99
<b>Figura 5.41.</b> Espectro de XRF característico da região verde da estrela	100
<b>Figura 5.42.</b> Pontos analisados da Máscara Dourada	101
<b>Figura 5.43.</b> Espectro de XRF característico do dourado face	102
<b>Figura 5.44.</b> Espectro de XRF característico do pigmento vermelho	103
<b>Figura 5.45.</b> Espectro de XRF característico da boca	104
<b>Figura 5.46.</b> Espectro de XRF característico do olho	105
<b>Figura 5.47.</b> Espectro de XRF característico do toucado azul	106
<b>Figura 5.48.</b> Espectro de XRF característico da região branca	107
<b>Figura 5.49.</b> Pontos analisados do Fragmento do Esquite	107
<b>Figura 5.50.</b> Espectro de XRF característico da Perna do deus Thoth	109
<b>Figura 5.51.</b> Espectro de XRF característico do plano de Fundo	110
<b>Figura 5.52.</b> Espectro de XRF característico do toucado do deus thoth	111
<b>Figura 5.53.</b> Espectro de XRF característico do objeto verde	112

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 4.1.</b> Especificações do tubo de raios X.	42
<b>Tabela 4.2.</b> Especificações do detector X-123 SDD Amptek.	43
<b>Tabela 5.1.</b> Pontos analisados e respectivas cores para o esquite de Sha-Amun-em-su	60
<b>Tabela 5.2.</b> Pontos analisados e respectivas cores para o esquite de Hori (tampa).	69
<b>Tabela 5.3.</b> Pontos analisados e respectivas cores para o esquite de Hori (fundo)	78
<b>Tabela 5.4.</b> Pontos analisados e respectivas cores para o esquite de Harsiese (frontal e interno).	83
<b>Tabela 5.5.</b> Pontos analisados e respectivas cores para o esquite de Harsiese (lateral).	89
<b>Tabela 5.6.</b> Pontos analisados e respectivas cores para o esquite de Pestjef.	95
<b>Tabela 5.7.</b> Pontos analisados e respectivas cores para a máscara dourada.	101
<b>Tabela 5.8.</b> Pontos analisados e respectivas cores para o fragmento de esquite.	108
<b>Tabela A.1.</b> Pigmentos, cor característica, composição, forma mineral e período de utilização.	123

# CAPÍTULO I

## INTRODUÇÃO

### 1.1. Arqueometria

Nos últimos anos, a análise científica de obras de arte e objetos de valor arqueológico vem adquirindo crescente interesse, ocasionando uma interação entre diferentes ramos da ciência. Além de fornecer informações acerca da composição destes artefatos, das técnicas utilizadas em sua confecção e do local de manufatura - o que permite associá-los a um determinado período histórico - estas análises auxiliam, ainda, na identificação de falsificações e na avaliação de tratamentos de conservação e restauro (MIRTI *et al.*, 2005, BARONE *et al.*, 2003, MAZZOCCHIN *et al.*, 2003).

No caso de cerâmicas - o artefato arqueológico mais encontrado em escavações - a avaliação de sua procedência baseia-se na suposição de que objetos produzidos a partir de uma argila específica apresentarão uma composição química semelhante entre si, diferindo em relação a outros que sejam produzidos a partir de uma argila diferente. Deste modo, as cerâmicas relacionam-se a grupos de produção específicos, os quais, por sua vez, são correlacionados com suas respectivas origens (HEIN *et al.*, 2004). Os componentes de interesse para a análise da composição são os chamados “caracterizantes”, que são utilizados para identificar o material, além de estabelecer sua provável procedência, seja ele argila ou o corpo cerâmico de um artigo manufaturado (BARONE *et al.*, 2003).

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

geográficas muito diferentes, uma simples análise permite estabelecer as rotas comerciais (GUERRA, 1995, JOKUBONIS *et al.*, 2003).

No caso de objetos metálicos, é possível determinar a composição da liga metálica utilizada. Fato importante para objetos de ouro, por exemplo, onde o percentual deste na liga e os elementos-traço presentes fornecem informações acerca da procedência do artefato. Pode-se, igualmente, caracterizar a técnica de douradura utilizada a partir da presença de determinados elementos nos espectros (CESAREO *et al.*, 2010). Já no caso específico de moedas, podem ser identificadas falsificações antigas, como, por exemplo, moedas de cobre recobertas com folha de prata. Por outro lado, as falsificações modernas podem ser reveladas pela presença de elementos químicos estranhos à liga original ou em proporções completamente diferentes (GUERRA, 1995).

A análise da composição elementar do papel fornece informações a respeito de sua origem, tecnologia de produção e período histórico. Estas informações podem auxiliar na autenticação, restauração e conservação de documentos históricos. As diferenças na composição elementar (presença ou não e maior ou menor concentração de determinado elemento químico) possibilitam diferenciar entre papéis de épocas distintas. O mesmo se aplica à análise da composição da tinta utilizada em documentos e dos pigmentos utilizados em gravuras, ilustrações, mapas e selos (KLOCKENKÄMPER *et al.*, 2000, HAHN *et al.*, 2004, CESAREO *et al.*, 2008).

## **1.2. Análise de pigmentos**

Um dos fatores que demonstram a importância da análise dos pigmentos utilizados na composição de uma pintura, reside na possibilidade de identificar a paleta de cores característica de determinado artista, conhecer os pigmentos utilizados por ele, como esses pigmentos foram misturados para criar uma determinada tonalidade de cor e estabelecer quais pigmentos foram utilizados na camada de preparação da pintura. Outro fator é o auxílio fornecido para processos de restauro, ao possibilitar a diferenciação entre regiões originais e regiões restauradas (no decorrer de procedimentos de restauro antigos ou modernos). Além disso, conhecendo-se os pigmentos originais pode-se restaurar obras com materiais mais adequados à preservação da estética e da integridade física da pintura. No caso de processos de conservação, pode ser necessário identificar

os pigmentos antes da aplicação de produtos químicos ou quaisquer outros tratamentos, no intuito de reverter ou, ao menos, estacionar o processo de deterioração de uma pintura, tendo em vista que, dependendo de sua natureza, alguns pigmentos podem ser sensíveis às condições ambientais. Finalmente, a caracterização dos pigmentos pode auxiliar no estabelecimento de um provável período histórico para a pintura, reconstruindo sua história, processos de restauro antigos, técnicas que possam ter sido utilizadas em sua conservação e, ainda, detectando possíveis falsificações (KLOCKENKÄMPER *et al.*, 2000).

Alguns pigmentos naturais, minerais ou orgânicos são conhecidos desde a antiguidade, enquanto outros foram descobertos mais recentemente. Uma vez conhecida a cronologia de utilização da maioria dos pigmentos, pode-se associar um artefato (ou partes restauradas do mesmo) a uma determinada época. Desta forma, o conhecimento da composição permite a caracterização de um pigmento em seus constituintes majoritários e minoritários, possibilitando que sejam estabelecidas a procedência, o período histórico e, conseqüentemente, a autenticidade do artefato que o contém. Entretanto, esta identificação nem sempre é simples e livre de ambigüidade. Ocasionalmente, compostos que diferem apenas pelas frações de massa de alguns elementos constituintes podem dar origem ao mesmo pigmento (como, por exemplo, o amarelo de Nápoles). Outros, como o ultramarino, podem ser encontrados em sua forma natural ou artificial, as quais são distinguidas apenas pelas impurezas presentes. Pigmentos podem apresentar, ainda, diferentes modificações cristalográficas, como o dióxido de titânio, que pode ser encontrado sob a forma de rutilo ou anatase (KLOCKENKÄMPER *et al.*, 2000). Obviamente, se pigmentos são misturados entre si no intuito de se obter uma cor particular, a identificação torna-se mais difícil, sendo o que costuma ocorrer na maioria das pinturas, nas quais o artista comumente mistura dois ou mais pigmentos no intuito de obter uma tonalidade distinta (CALZA, 2007).

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

etc.; e, finalmente, a ausência de ferro pode excluir azul da Prússia ( $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3 \cdot 14\text{-}16\text{H}_2\text{O}$ ), por exemplo (MOIOLI *et al.*, 2000).

### 1.3. História da descoberta e utilização de alguns pigmentos

#### 1.3.1. Vermelhos

##### 1.3.1.1. Vermelho Ocre

O vermelho ocre encontra-se entre os primeiros pigmentos utilizados pelo homem e pode ser encontrado em pinturas pré-históricas, como as existentes nas cavernas de Altamira (Espanha), Lascaux e Niaux (França) e na Serra da Capivara (Piauí) – que possui a maior concentração de sítios com pinturas rupestres do mundo.

A palavra “ocre” deriva do grego *ochros* (amarelo). A cor amarela vem do óxido de ferro (III) monohidratado –  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  – comumente encontrado na natureza, misturado com argila e sílica. O vermelho ocre pode ser facilmente encontrado na sua forma natural, o mineral (hematita -  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) - *hema*, do grego sangue - pode ser produzido artificialmente através do aquecimento do ocre amarelo (goetita), de forma a retirar-se a água do composto, obtendo-se o óxido de ferro anidro. Controlando-se o grau de aquecimento, era possível obter-se uma gama de tonalidades que variavam do amarelo ao vermelho escuro, passando pelo marrom. Devido à excelente permanência da cor, à resistência a luz e à abundância de matéria-prima, os ocre permanecem, ainda hoje, como os mais baratos dentre os pigmentos utilizados por artistas (BARNETT *et al.*, 2006, HRADIL *et al.*, 2003). Nas figuras 1.1 e 1.2 podem ser observados, respectivamente, o mineral hematita e o pigmento vermelho ocre em forma de pó.



**Figura 1.1.** Mineral hematita



**Figura 1.2.** Pigmento vermelho ocre em forma de pó

### 1.3.1.2. Realgar

O realgar ( $\alpha\text{As}_4\text{S}_4$ ) é um sulfeto de arsênio altamente tóxico. Em sua forma mineral pode ser encontrado em depósitos de fontes termais, sublimação vulcânica e em alguns tipos de rochas calcárias e dolomitas. Pode ser triturado, obtendo o pigmento em forma de pó. Este pigmento, entretanto, pode esmaecer facilmente e até mesmo descolorir completamente, sofrendo degradação fotoquímica e originando o Pararealgar ( $\text{As}_4\text{S}_4$ ), que apresenta coloração amarelo/laranja. Pode ocorrer, ainda, uma reação com o oxigênio do ar originando um composto branco:  $\text{As}_2\text{O}_3$ . O realgar começou a ser utilizado no Egito a partir do Novo Império (1570–1080 a.C.), continuando em uso até o século XIX (HÜHNERFUB *et al.*, 2006). Este pigmento foi encontrado no túmulo de Menna, um alto funcionário durante os reinados dos faraós Tutmés IV e Amenhotep III (1419-1370 a.C.) (VANDENABEELE *et al.*, 2009). Nas figuras 1.3 e 1.4 podem ser observados, respectivamente, o mineral realgar e o pigmento realgar na forma de pó.



**Figura 1.3.** Forma mineral do realgar.



**Figura 1.4.** Pigmento realgar em pó.

## **1.3.2. Azuis**

### **1.3.2.1. Azul Egípcio**

Por volta de 3000 a.C., os egípcios criaram o primeiro pigmento sintético produzido pelo homem, o azul egípcio, que foi largamente utilizado durante a antiguidade, difundindo-se por toda a bacia do Mediterrâneo até o século 7 d.C. (MAZZOCCHIN *et al.*, 2004, PAGÈS-CAMAGNA *et al.*, 2003). Este pigmento é bastante estável, resistente à luz e moderadamente tóxico. Nos dias atuais, ainda se observa seu frescor nas paredes de tumbas e templos que foram preservados. O azul egípcio ( $\text{CaO} \cdot \text{CuO} \cdot 4\text{SiO}_2$ ) era obtido na sua forma natural - o mineral cuprorivaite - ou a partir da mistura de um composto de cálcio (carbonato, sulfato ou mesmo hidróxido) com óxido de cobre (ou malaquita) e areia (sílica). A mistura era aquecida produzindo um tipo de vidro colorido, o qual, por sua vez, era moído até se transformar em pó. Este último era adicionado à cola animal, de forma a facilitar sua utilização na pintura de superfícies (BARNETT *et al.*, 2006). Foi identificado azul egípcio na tumba de Amenhotep III, c.1364 a.C. (UDA, 2004). Nas figuras 1.5 e 1.6 podem ser observados, respectivamente, o mineral cuprorivaite e o pigmento azul egípcio na forma de pó.



**Figura 1.5.** Mineral cuprorivaite.



**Figura 1.6.** Pigmento azul egípcio em pó.

### 1.3.2.2. Azurita

A azurita ( $2\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ ) é um composto mineral de carbonato de cobre, um pigmento azul-esverdeado que ocorria naturalmente no Egito, na sua forma mineral, associado com a malaquita ( $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ ). Sua utilização iniciou-se a partir da IV Dinastia. Era utilizado, juntamente com a malaquita, pelas mulheres como maquiagem (para colorir as pálpebras). Na Europa, estes pigmentos foram bastante utilizados em pinturas entre os séculos XV e XVI sendo assim os pigmentos mais importantes durante a idade Média e o Renascimento. O pigmento era produzido através da trituração e lavagem do mineral ou na forma artificial (BARNETT *et al.*, 2006). Nas figuras 1.7 e 1.8 podem ser observados, respectivamente, a forma mineral da azurita (região de cor azul) associada com a malaquita (região de cor verde) e o pigmento azurita na forma de pó.



**Figura 1.7.** Forma mineral da azurita associada com malaquita.



**Figura 1.8.** Pigmento azurita em pó.

### 1.3.3. Verdes

#### 1.3.3.1. Verde Egípcio

O verde egípcio ( $(Ca,Cu)_3Si_3O_9$ ) foi desenvolvido pelos egípcios logo após o azul egípcio, por volta de 3000 a.C., apresentando os mesmos elementos químicos e uma coloração turquesa. Por um longo tempo, estes dois pigmentos foram confundidos, embora a forma natural do azul egípcio seja o mineral cuprorivaite e, a do verde egípcio, a parawollastonita (BIANCHETTI *et al.*, 2000, PAGÈS-CAMAGNA *et al.*, 2003). Este pigmento foi identificado em uma estatueta de bronze egípcia de Hórus da XII Dinastia (SMITH *et al.*, 2011). Nas figuras 1.9 e 1.10 podem ser observados, respectivamente, o pigmento verde egípcio na forma de pó e o mineral parawollastonita.



**Figura 1.9.** Pigmento verde egípcio em pó.



**Figura 1.10.** Forma mineral da parawollastonita.

#### 1.3.3.2. Malaquita

A malaquita ( $CuCO_3.Cu(OH)_2$ ) é um carbonato de cobre básico quimicamente similar à azurita. Ocorria naturalmente no Egito, na forma mineral, sendo triturada e

lavada para produzir o pigmento. Sua utilização iniciou-se a partir da IV Dinastia, sendo muito encontrada em pinturas decorativas nas tumbas de nobres e faraós. Era utilizada, assim como a azurita, para colorir as pálpebras das mulheres. A malaquita foi igualmente bastante utilizada na pintura européia, entre os séculos XV e XVI, podendo ser encontrada, ainda, em pinturas chinesas dos séculos IX-X (BARNETT *et al.*, 2006). Nas figuras 1.11 e 1.12 podem ser observados, respectivamente, o mineral malaquita e o pigmento na forma de pó.



**Figura 1.11.** Forma mineral da malaquita.



**Figura 1.12.** Pigmento malaquita em pó

### **1.3.4. Amarelos**

#### **1.3.4.1. Amarelo Ocre**

O amarelo ocre encontra-se entre os pigmentos cuja utilização remonta à Pré-história. O nome do pigmento vem do grego *ochros* (amarelo). Pode ser encontrado por todo o mundo em vários tons podendo variar do amarelo pálido ao amarelo alaranjado. É um pigmento permanente, não tóxico e bastante resistente à luz. Pode ser encontrado

em sua forma natural: o mineral goetita ( $\alpha$ -FeOOH), ou ser obtido na forma artificial, a partir da reação de sais de cobalto com o ácido acético, misturando-se, em seguida à uma solução concentrada de nitrito de potássio. Sua cor é devida ao óxido de ferro monohidratado e pode ser comumente encontrado misturado com argila e sílica (HRADIL *et al.*, 2003). Este pigmento foi identificado em paredes do palácio Malqata, de Amenhotep III, XVIII Dinastia (UDA *et al.*, 2000). Nas figuras 1.13 e 1.14 podem ser observados, respectivamente, o mineral goetita e o pigmento amarelo ocre na forma de pó.



**Figura 1.13.** Mineral goetita.



**Figura 1.14.** Pigmento amarelo ocre em pó.

#### **1.3.4.2. Auripigmento**

O auripigmento ( $As_2S_3$ ) é um sulfeto de arsênio que era utilizado para pinturas em tons de amarelo brilhante ou ouro. Os egípcios já utilizavam este pigmento por volta do século XVI a.C. Estudos recentes relatam sua utilização na tumba e no palácio de Amenhotep III, da XVIII Dinastia, (UDA *et al.*, 2000, UDA, 2004) e, ainda, num papiro do “Livro dos Mortos”, datado da XIX Dinastia (OLSSON *et al.*, 2001). Foi ainda bastante utilizado em iluminuras medievais. O nome *auripigmento* vem do latim

*auripigmentum*, em alusão ao tom amarelo dourado do mesmo. Podia ser obtido através do mineral - forma utilizada na antiguidade - ou através da fusão do arsênio, ou óxido de arsênio, com enxofre. A toxidez do composto possibilitou seu uso como inseticida na proteção de manuscritos medievais. Deixou de ser utilizado no século XIX. Nas figuras 1.15 e 1.16 podem ser observados, respectivamente, o mineral utilizado para obtenção do auripigmento e o pigmento na forma de pó.



**Figura 1.15.** Mineral utilizado para obtenção do auripigmento.



**Figura 1.16.** Pigmento auripigmento em pó.

#### **1.3.4.3. Amarelo de Nápoles**

O antimoniato de chumbo ( $Pb_3(SbO_4)_2$ ), conhecido como amarelo de Nápoles, foi encontrado em faianças egípcias da XVIII Dinastia, em El-Amarna (CLARK *et al.*, 1997). É um dos mais antigos pigmentos produzidos sinteticamente. Trata-se de um pigmento opaco, obtido em sua forma natural a partir do mineral bindeimita. Durante a Idade Média, a utilização deste pigmento parece ter se limitado ao Mediterrâneo oriental, transferindo-se, durante o século XV, para Veneza, através da migração de artistas vidreiros. Foi somente durante a segunda metade do século XVIII que sua

produção começou a se desenvolver na Alemanha, França e Países Baixos. O pigmento era manufaturado, durante a Renascença, a partir do aquecimento de uma mistura de compostos de chumbo (como óxido ou nitrato) com antimônio (óxido ou sulfeto) ou, ainda, antimoniato de potássio (BARNETT *et al.*, 2006). Nas figuras 1.17 e 1.18 podem ser observados, respectivamente, o mineral bindeimita e o pigmento amarelo de Nápoles na forma de pó.



**Figura 1.17.** Mineral bindeimita.



**Figura 1.18.** Pigmento amarelo de Nápoles em pó.

### **1.3.5. Marrons**

#### **1.3.5.1. Marrom ocre**

O marrom ocre ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) pode ser obtido através da goetita parcialmente desidratada. Assim como o amarelo e o vermelho ocre, este pigmento tem sido utilizado desde a Pré-História. É um pigmento bastante resistente à luz e ao calor (HRADIL *et al.*, 2003). Este pigmento foi encontrado em papiros do antigo Egito, do livro dos mortos da XIX dinastia, Novo Império, 1295-1186 a.C. (OLSSON *et al.*, 2001). Nas

figuras 1.19 e 1.20 podem ser observados, respectivamente, o mineral de onde pode ser obtido o marrom ocre e o pigmento na forma de pó.



**Figura 1.19.** Mineral utilizado para obtenção de marrom ocre.



**Figura 1.20.** Pigmento marrom ocre em pó.

### **1.3.6. Negros**

#### **1.3.6.1. Negros de osso e de fumo**

Os negros de carbono eram utilizados como um pigmento desde a pré-história. Podiam ser obtidos por aquecimento da madeira, ou outros materiais vegetais, até a sua calcinação. A nomenclatura varia de acordo com os métodos de produção. Os mais importantes são: o negro de vinho e o negro de lamparina ou fumo, este último produzido a partir do recolhimento da fuligem formada em lamparinas à óleo. Negro de fumo e de carvão são constituídos basicamente de carbono amorfo, enquanto os negros de marfim e de osso apresentam praticamente a mesma composição ( $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 + \text{C} + \text{MgSO}_4$ ) – a única diferença está na proporção Mg:Ca, que é de 1:8 no primeiro e de 1:18 no segundo (VAN LOON *et al.*, 2004). Este pigmento foi identificado no esquite

de Tjeseb da XXV-XXVI Dinastia (LAU *et al.*, 2008). Na figura 1.21 pode ser observado o pigmento negro de osso na forma de pó.



**Figura 1.21.** Pigmento negro de osso em pó.

### 1.3.7. Brancos

#### 1.3.7.1. Carbonato de Cálcio

O carbonato de cálcio ( $\text{CaCO}_3$ ) é encontrado na natureza sob a forma dos minerais aragonita (ortorrômbico) e calcita (romboédrico ou trigonal). Pigmentos brancos à base de cálcio vêm sendo utilizados desde o Egito antigo até os dias de hoje. Em Roma, eram bastante utilizados em pinturas murais, muitas vezes adicionados a outras cores para obter tons mais claros (CABRAL *et al.*, 2001). Nas figuras 1.22 e 1.23 podem ser observados, respectivamente, o mineral calcita e o pigmento carbonato de cálcio na forma de pó.



**Figura 1.22.** Mineral calcita.



**Figura 1.23.** Pigmento carbonato de cálcio em pó.

### 1.3.7.2. Gesso

O gesso é uma forma mineral de sulfato de cálcio hidratado ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), utilizado desde a antiguidade como pigmento branco, mas principalmente como substrato (camada de preparação de pinturas, pinturas murais, sobre a cartonagem de sarcófagos, etc.). Nas figuras 1.24 e 1.25 podem ser observados, respectivamente, o mineral e o pigmento em pó.



**Figura 1.24.** Gesso na forma mineral.



**Figura 1.25.** Gesso em pó.

## 1.4. Pigmentos e o uso da cor no Antigo Egito

No antigo Egito as cores não possuíam apenas um apelo estético, mas apresentavam igualmente um significado simbólico. Eram associadas com as divindades, simbolizando o sagrado sobre o profano. Desde os tempos pré-dinásticos, o faraó usava uma coroa branca para simbolizar o seu domínio sobre o alto Egito e uma coroa vermelha para proclamar a sua autoridade sobre o Baixo Egito. (WATTS, 1998). A potência do branco - conectado com as noções de pureza, santidade e luz - associada

com o poder do vermelho - relacionado à força, fúria e vida. O negro estava relacionado com o conceito de fertilidade, vigor e poder; enquanto o amarelo era usado como símbolo da vida, da luz e da pureza. O azul, por sua vez, simbolizava a fecundidade, renascimento e a intensidade. O verde estava relacionado ao vigor, à saúde e ao renascimento (BRANCAGLION JR., 2002).

As cores, azul e amarelo estavam relacionadas com o mundo divino. O uso da cor negra era rara e foi evitado em muitas áreas. A coloração vermelha era muito usada nas bordas dos caixões como um tipo de cerco de proteção do falecido (DAVIES, 2001).

Nas pinturas era costume indicar o gênero por cores diferentes. Deste modo, convencionou-se retratar os homens com pele marrom avermelhada e as mulheres com um tom de pele amarelo bronzeado. Núbios e povos da África Central que pagavam tributos eram representados com um tom de pele mais escuro que os egípcios, enquanto pessoas de outras nações podiam ser retratadas com pele mais clara. Tons de pele mais claros e escuros eram igualmente utilizados para representar figuras sobrepostas (WATTS, 1998).

Os pigmentos eram manufaturados a partir de várias substâncias naturais. Pigmentos vermelhos e amarelos eram facilmente obtidos dos ocres, encontrados em abundância no deserto. O branco podia ser obtido a partir de gesso; os negros a partir de fuligem ou de óxido de manganês. O azul utilizado provinha principalmente de um pigmento artificial chamado azul egípcio - obtido a partir do aquecimento de uma mistura de areia do deserto e um composto de cobre, como malaquita. Para se realizar as pinturas, estas substâncias eram trituradas a fim de se obter um pó, que era misturado com água e um ligante, como uma goma vegetal, por exemplo, a fim de tornar o pigmento aderente às superfícies (WATTS, 1998).

### **1.5. A Coleção Egípcia do Museu Nacional/UFRJ**

Em 1826, Dom Pedro I, Imperador do Brasil e José Bonifácio, seu ministro e conselheiro, compraram uma coleção de antiguidades egípcias, em um leilão, do mercador italiano Nicolau Fiengo. Ainda não se sabe ao certo a origem desta coleção. Sabe-se apenas que Fiengo a trouxe de Marselha, afirmando que seria proveniente das escavações de Giovanni Battista Belzoni - que se dedicava a negociações lucrativas de

objetos egípcios - no templo de Karnak, na necrópole tebana. O interesse no Antigo Egito continuou com o filho e sucessor do imperador, Dom Pedro II. A paixão por línguas orientais e filosofia levaram este último a empreender duas viagens para o Egito. Com a Proclamação da República, o Museu Real foi transformado em Museu Nacional (1892), localizado na Quinta da Boa Vista, onde permanece até hoje. Atualmente pertence à Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ) e a coleção egípcia encontra-se sob a curadoria do Departamento de Antropologia, seção de Arqueologia (BRANCAGLION JR., 2002).

A coleção egípcia do Museu Nacional possui mais de quinhentos objetos e cerca da metade deles estão expostos. Apresenta obras de grande valor artístico e arqueológico como os caixões dos sacerdotes Hori, Pestjef e Harsiese; e uma importante coleção de estelas, datando do Médio e Novo Império (BRANCAGLION JR., 2002).

Em 1876, Dom Pedro II, em sua segunda viagem ao Egito, recebeu como presente de Quediva Ismail Pacha, um belo esquite - pertencente à Sha-Amun-em-su - para incorporar à coleção do museu, tendo mantido o mesmo em seu gabinete como objeto de decoração. De acordo com um relato tradicional, este esquite, que era mantido em posição vertical no gabinete do imperador, próximo à uma janela, foi danificado em sua parte lateral durante uma tempestade, quando um forte vento causou a abertura acidental da janela. Posteriormente, a região danificada do esquite foi restaurada (BRANCAGLION JR., 2002).

## **1.6. Objetivos**

O objetivo principal deste trabalho é caracterizar os pigmentos originais utilizados em quatro esquifes, um fragmento de esquite e uma máscara funerária, pertencentes ao acervo da Coleção Egípcia do Museu Nacional/UFRJ, por meio de uma análise não - destrutiva utilizando a técnica de Fluorescência de Raios X por Dispersão em Energia.

## CAPÍTULO II

### REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo são apresentadas publicações que relatam aplicações da Fluorescência de Raios X e outras técnicas na análise de pigmentos utilizados em artefatos do antigo Egito.

#### **2.1. Aplicações da Fluorescência de Raios X na análise de pigmentos em artefatos do antigo Egito**

UDA et al. (2002) estudaram os pigmentos azuis utilizados em fragmentos cerâmicos em Amarna (XVIII dinastia, 1.400 a.C), empregando as técnicas de Emissão de Raios X Induzida por Partículas Carregadas (PIXE), Fluorescência de Raios X (XRF) e Difração de Raios X (XRD). Nas análises foi utilizado um sistema portátil de raios X no local da escavação operando a 40 kV e 125  $\mu$ A. Foram identificados por XRF e PIXE os seguintes elementos: Na, Al, S, Cl, Ca, Mn, Co, Ni e Zn. Os compostos  $\text{CaSO}_4$ , NaCl e  $\text{Co(M)Al}_2\text{O}_4$ , foram identificados por Difração de Raios X. Conclui-se que o azul Amarna seria uma mistura de  $\text{CaSO}_4$  e  $\text{Co(M)Al}_2\text{O}_4$ .

MARAVELAKI-KALAITZAKI et al. (2003) analisaram figuras helenísticas de Alexandria, no Egito, escavadas em uma tumba na zona arqueológica de Chania, Creta, Grécia. Utilizaram para as análises as técnicas de Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) e Fluorescência de Raios X (XRF). Concluiu-se que a cor azul é devido ao uso do pigmento artificial azul egípcio. Nas áreas de coloração negra foi empregado carvão vegetal, enquanto nas áreas de coloração laranja e marrom foi utilizado óxido de ferro, O pigmento roxo foi identificado como sendo púrpura tória e o pigmento branco como o mineral huntita.

UDA (2004) analisou pigmentos em paredes de tumbas no Egito. Utilizou as técnicas de Fluorescência de Raios X por Dispersão em Energia (EDXRF) e Difração de Raios X (XRD). Desenvolveu um sistema portátil de EDXRF e XRD, constituído por tubos de raios X modelos: VF-50J-Cu/S e VF-50J-W/S da Varian Medical Systems (operando a

35 kV e 1 mA) e um detector Si-PIN modelo XR-100CR da Amptek. Este sistema foi utilizado nas análises de pigmentos na tumba de Amenhotep III (c.1364 a.C.), no Egito e também de artefatos japoneses. Os pigmentos encontrados na tumba foram: carbonato de cálcio (giz), auripigmento, marrom ocre, azul egípcio e verde egípcio.

HÜHNERFUB et al. (2006) analisaram diversos modelos de barcos do antigo Egito, pertencentes aos acervos do Museu Egípcio (Berlim) e Britânico (Londres). Os objetos foram classificados por métodos convencionais de arqueologia e atribuídos ao Antigo Império (2686-2134 a.C.) e ao Período Intermediário (2134-1782 a.C.). As análises empregaram a técnica de Fluorescência de Raios X por Reflexão Total (TXRF), caracterizando os pigmentos utilizados nos artefatos. Foram empregados tubos de raios X com anodos de Mo e W, operando a uma voltagem de 33 kV. Os pigmentos identificados nas análises foram: carbonato de cálcio (giz), sulfato de cálcio (gesso), vermelho ocre, realgar (pararealgar), auripigmento, azurita, malaquita, azul egípcio, negros e marrom ocre.

CALZA et al. (2007) caracterizaram a composição elementar de pigmentos utilizados em pinturas decorativas nos fragmentos de cartonagem do sarcófago de uma múmia egípcia do Período Romano. Utilizaram a técnica de Microfluorescência de Raios X ( $\mu$ XRF) com radiação síncrotron, no LNLS em Campinas, empregando um detector de Si(Li) com resolução de 165 eV à 5,9 KeV. Foram identificados diversos elementos como: Si, S, Cl, K, Ca, Ti, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, As, Sr, Hg e Pb. Os pigmentos identificados foram: vermelho ocre, realgar, sulfato de cálcio (gesso); carbonato de cálcio (giz), azul egípcio, verde egípcio e negros.

SCOTT et al. (2009) analisaram alguns fragmentos de cartonagem egípcia da coleção do Museu de Petrie, alguns pertencentes ao Médio Império e Segundo Período Intermediário, cerca de 1850-1700 a.C. Utilizaram para as análises as técnicas de Difração (XRD) e Fluorescência de Raios X (XRF). Os pigmentos identificados foram: verde egípcio, malaquita, azul egípcio, sulfato de cálcio (gesso) e amarelo ocre.

VANDENABEELE et al. (2009) realizaram análises no túmulo de Menna, um alto funcionário durante os reinados dos faraós Tutmés IV e Amenhotep III (1419-1370 a.C.). Os exames técnicos realizados foram: fotografia com luz normal e rasante,

macrofotografia, fotografia de fluorescência no ultravioleta e microscopia. Em pontos selecionados foram combinadas as técnicas de Fluorescência de Raios X (XRF), Espectrometria de UV, Infravermelho Próximo (NIR), Espectroscopia por Refletância Difusa e Espectroscopia Raman. Para a realização da XRF foi utilizado um detector SDD (*silicon drift detector*). Os pigmentos encontrados nas análises deste túmulo foram: calcita, gesso, vermelho ocre, realgar, amarelo ocre, auripigmento, azul egípcio, verde egípcio e negro de carbono.

BONIZZONI et al. (2011) realizaram análises físico-químicas em um caixão de madeira egípcio (XXVI Dinastia, 664-525 a.C.) do Museu Nacional de Arqueologia de Parma (Itália), com o objetivo de investigar os pigmentos e materiais originais. Utilizaram um sistema portátil de Fluorescência de Raios X (XRF), Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR), Espectroscopia Raman, Difração de Raios X (XRD) e Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM). Na técnica de XRF foram utilizados voltagem de 25 kV e corrente de 0,3 mA no tubo de raios X e um tempo de aquisição de 100s. Foram identificados os pigmentos, azul egípcio e auripigmento. O carbonato de cálcio foi utilizado na camada preparatória da pintura. Os materiais orgânicos foram identificados como cera de abelha e goma arábica.

DARCHUK et al. (2011) analisaram a composição de pigmentos pré-históricos encontrados em rochas do Egito (área de Gilf Kebir) utilizando as técnicas de Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR), Espectroscopia Raman, Microscopia Eletrônica de Varredura associada à Espectroscopia por Dispersão em Energia (SEM-EDS) e Fluorescência de Raios X (XRF). Os pigmentos vermelhos e amarelos encontrados foram identificados como vermelho e amarelo ocre com adição de rutilo. Os principais elementos identificados foram: Al, Si, Ti e Fe, intensidades baixas de Ca e traços de Mn.

SMITH et al (2011) estudaram cientificamente as técnicas de produção, deterioração e conservação de uma estatueta de bronze egípcia de Hórus da XII Dinastia do Egito. Para as análises foi utilizada a técnica não-destrutiva de Tomografia por Nêutrons (NT). Os resultados desta técnica foram apoiados por ensaios adicionais utilizando as técnicas de Fluorescência de Raios X (XRF) e Difração de Raios X (XRD). Os resultados mostraram detalhes do processo de fabricação. Foram identificados pigmentos como:

malaquita, azul e verde egípcio, carbonato de cálcio, hematita e outros. Foram identificados os elementos: P, S, K, Ca, Ti, Cr, Mn, Fe, Cu, As, Br, Sr, Cd, Sn, Sb, I, Ba, Pb, Zr, Mo, Rb e Cl.

MAHMOUD (2012) estudaram amostras de pigmentos azuis coletados no templo ptolomaico de Hathor (Tebas), no Alto Egito. Foram utilizadas as técnicas de Microscopia Ótica, Microscopia Eletrônica de Varredura associada à Espectroscopia por Dispersão em Energia (SEM-EDS), Fluorescência de Raios X (XRF) e Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR). O equipamento utilizado nas análises por XRF possui um tubo de raios X com anodo de Mo (Oxford Instruments, Series 5011 XTF), operando a uma voltagem de 35 kV e corrente de 0,9 mA, com tempo de aquisição de 300 s para cada amostra. Os pigmentos azuis foram identificados como azul egípcio. O exame ótico das camadas sobrepostas de pintura mostrou que os pigmentos foram aplicados sobre uma camada fina constituída de gesso ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) e dolomita ( $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ ).

## **2.2. Aplicações de outras técnicas para análises de pigmentos do Antigo Egito**

UDA (1993) et al. estudaram os pigmentos encontrados em escavações da XVIII dinastia no Egito, utilizando as técnicas de Emissão de Raios X Induzida por Partículas Carregadas (PIXE) e Difração de Raios X (XRD), identificando a composição química dos pigmentos. O detector utilizado foi um semicondutor de Si(Li), a voltagem e a corrente utilizadas nas análises foram, respectivamente, 40 kV e 30 mA. Os elementos identificados foram: Mg, Al, Si, S, Cl, K, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Cu, Zn, As e Sr, em diferentes concentrações. Os pigmentos encontrados foram: carbonato de cálcio (giz), sulfato de cálcio (gesso), ocres, realgar, auripigmento e azul egípcio.

BURGIO et al. (2000) analisaram seis papiros egípcios que datam diferentes períodos, de 13 a.C a 1 d.C. As técnicas utilizadas foram Microscopia Raman, Microscopia Eletrônica de Varredura associada à Espectroscopia por Dispersão em Energia (SEM-EDS) e Microscopia de Luz Polarizada (PLM). Foram identificados os seguintes pigmentos: azul egípcio, verde egípcio, giz, azul da Prússia e azul ultramarino. A maioria dos pigmentos encontrados foram reconhecidos como modernos. Os resultados

foram comparados com os obtidos a partir da análise de um papiro egípcio autêntico pertencente ao Museu Petrie e que data do século 13 a.C. O estudo da Espectroscopia Raman revelou a presença de pararealgar, carbono, auripigmento, óxido de ferro, malaquita, verde egípcio e azul egípcio, não tendo sido encontrado nenhum pigmento moderno. Destacou-se nesse trabalho um método conveniente e eficaz pelo qual papiros antigos e modernos possam ser distinguidos.

UDA et al. (2000) estudaram os pigmentos amarelos, vermelhos e azuis das paredes do palácio Malqata, de Amenhotep III, XVIII Dinastia. Foram utilizadas as técnicas de Emissão de Raios X Induzida por Partículas Carregadas (PIXE) e Difração de Raios X (XRD). A voltagem utilizada durante as análises foi de 40 kV e a corrente de 30 mA. Foram identificados os pigmentos: amarelo ocre, auripigmento, vermelho ocre e azul egípcio.

DAVID et. al (2001) analisaram amostras de pigmentos escavados de Tell el Amarna por Flinders Petrie na década de 1890, a fim de obter informações sobre a composição química dos materiais usados por artistas da XVIII dinastia do Novo Império, no tempo do faraó Akhenaton, 1340 a.C. Utilizaram as técnicas de Espectroscopia Raman e microscopia. Foram identificados os pigmentos: amarelo e vermelho ocre, realgar e pararealgar, azurita, malaquita, verde egípcio e azul egípcio.

OLSSON et al. (2001) analisaram os pigmentos utilizados em papiros do antigo Egito, do livro dos mortos da XIX dinastia (Novo Império, 1295-1186 a.C.), utilizando a técnica de micro-PIXE. Foram identificados os seguintes elementos: Na, Mg, Al, Si, P, S, Cl, K, Ca, Fe, Cu, As e Sr, em diferentes concentrações. Os pigmentos identificados nos hieróglifos foram negro de carbono e óxido de ferro vermelho; enquanto nos desenhos foram identificados: vermelho e marrom ocre, auripigmento e azul egípcio.

WIEDEMANN et al. (2002) estudaram o busto de Nefertite e blocos Talatat. Utilizaram diversas formas de espectroscopia, como a Difração de Raios X (XRD) e a Espectroscopia Raman. Foram identificadas diversas misturas contendo os seguintes compostos: quartzo, hematita, magnetita, vários hidróxidos de ferro, gesso, barita, galena, calcário, silicato de magnésio, carbonato de cálcio, etc. Os principais pigmentos identificados foram: azul egípcio, negros e vermelho ocre.

AMBERS (2004) estudou os pigmentos de um grupo de objetos e pinturas do Antigo Império, pertencentes ao acervo do Museu Britânico. Dentre eles, um par de estátuas de um homem e uma mulher sentados (nomeados Katep e Hetepheres) da V-VI Dinastia (cerca de 2300 a. C.). Um homem de pé, confeccionado em pedra calcária, chamado Nenkheftka, da V dinastia (cerca de 2400 a.C.), foram analisados, ainda, dois fragmentos de pinturas murais (cerca de 2600 a.C). Foi empregada a técnica de Espectroscopia Raman e identificados os seguintes pigmentos: amarelo e vermelho ocre, negro de carbono, azul egípcio, gesso e outros. Foram encontradas evidências de misturas de matérias-primas a fim de produzir tonalidades diferenciadas.

EDWARDS et al. (2004) realizaram análises não-destrutivas em artefatos do antigo Egito, objetos do período greco-romano, utilizando a técnica de Espectroscopia Raman. Os pigmentos encontrados foram: hematita para o vermelho, uma mistura de hematita e calcita para o rosa, auripigmento para o amarelo, negro de carbono para o pigmento de cor negra, azul egípcio para o azul e verde egípcio para o verde. Na análise de uma máscara funerária do período greco-romano, o substrato encontrado foi uma mistura de calcita e gesso, e o pigmento utilizado foi hematita. A goetita foi identificada poucas vezes nos pigmentos utilizados para decorar os artefatos.

ORSEGA et al. (2006) estudaram dois grupos de amostras do pigmento azul egípcio originário de pinturas romanas dos séculos I e II d.C. As amostras foram analisadas por espectroscopia de EPR. Os resultados obtidos mostram que a técnica EPR pode ser muito útil para identificar as técnicas de fabricação das amostras e também para caracterização das mesmas em termos de similaridade. A tentativa de reproduzir o azul egípcio em laboratório, fazendo uso do conhecimento químico moderno foi bem sucedida, o que pode evidenciar a existência de diferentes processos para fabricação de pigmento azul egípcio durante o Império Romano.

PAGÈS-CAMAGNA et al. (2006) analisaram os pigmentos azul egípcio e verde egípcio, utilizando diversas técnicas como: Estrutura Fina de Absorção por Raios X (XAFS), Microscopia Eletrônica de Varredura e Tunelamento (SEM-EDX e TEM), Difração de Raios X (XRD), micro-Raman e espectroscopia UV-visível. O objetivo era a obtenção de informações sobre as condições dos antigos processos de fabricação egípcios, permitindo a distinção clara entre ambos os pigmentos. Foi confirmado que o azul e

verde egípcio são dois pigmentos sintéticos diferentes. As diferenças na cor entre os pigmentos são devidas à diferenças no ambiente químico - na posição do íon  $\text{Cu}^{2+}$  e no tipo de simetria espacial apresentado pelas moléculas dos compostos em questão.

GARCIA-GUINEA et al. (2008) analisaram fragmentos de gesso recolhidos das paredes do túmulo de Djehuty. Para as análises utilizaram as técnicas de Difração de Raios X (XRD) e Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM). Nas análises foram identificados: anidrito, calcita, dolomita, quartzo, feldspatos alcalinos e quantidades menores de halita e ilita.

HATTON et al. (2008) estudaram as microestruturas e composições químicas de cerca de 55 amostras de pigmentos azuis e verdes do Novo Império do Egito e início do século XV a.C. da Mesopotâmia. Foram analisados, por Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM), resíduos em pó, barcos egípcios e fragmentos de uma das áreas de fabricação em Amarna. Os pigmentos, azul e verde mostraram ser pigmentos distintos - azul egípcio e verde egípcio - produzidos de acordo com proporções diferentes de óxido de cobre e cal nas misturas.

LAU et al. (2008) realizaram análises de pigmentos verdes em artefatos egípcios, em especial foi analisado o esquite de Tjeseb (XXV-XXVI dinastia). Utilizaram ensaios não-destrutivos, com a técnica de Espectroscopia de Absorção de Raios X (XANES) associada à análise estatística multivariada por componentes principais (PCA). O tubo de raios X utilizado nas análises operou a 40 kV e 40 mA. Foram identificados os seguintes pigmentos: azul egípcio, verde egípcio, carbonato de cálcio, negro de carbono, azurita, malaquita, etc.

EL AAL et al. (2009) estudaram decorações de templos e túmulos do antigo Egito. Para as análises utilizaram técnicas como Microscopia Ótica, PIXE e micro-PIXE. Foram analisadas amostras de pinturas de vários sítios arqueológicos, coletadas no templo funerário de Ramsés III (Cidade de Habu), e nos túmulos de Tuthmosis III (Vale dos Reis) e Sennefer (Vale do Nobres). A técnica de micro-PIXE foi utilizada para o mapeamento de grãos, cujas dimensões variaram de 50 a 300  $\mu\text{m}$ . Foram identificados os pigmentos goetita, auripigmento, azul egípcio, verde egípcio e hematita.

WALTON et al. (2009) analisaram amostras de pigmentos vermelhos de sete múmias egípcias do Período Romano (de 31 a.C até o século I d.C). Realizaram análise por Espectrometria de Massa com Fonte de Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-TOF-MS) e por Espectroscopia Raman. Foi identificado em cada amostra o pigmento vermelho de chumbo ( $Pb_3O_4$ ) e um pouco de óxido de chumbo e estanho ( $Pb_2SnO_4$ ). O óxido de chumbo e estanho não ocorre naturalmente e a sua presença na amostra indica que o material foi aquecido em condições oxidantes, a temperaturas superiores a 650 °C. Concluíram que os elementos-traço sugerem que o vermelho de chumbo foi produzido a partir de litargírio associado com prata do Rio Tinto, Espanha. Este pigmento foi encontrado em múmias egípcias do Período Romano e pode ser uma evidência de comércio de pigmentos entre a Espanha e o Egito durante este período.

PAVLIDOU et al. (2011) realizaram análises com as técnicas de Microscopia Ótica (MO), Microscopia Eletrônica de Varredura associada à Espectroscopia por Dispersão em Energia (SEM-EDS), Difração de Raios X (XRD) e Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR). A aplicação de diferentes técnicas analíticas foi uma tentativa de responder a algumas perguntas sobre materiais utilizados nos banhos Ptolomaicos, recentemente descobertos em frente ao complexo do templo de Karnak, no Alto Egito. Os resultados mostraram que as camadas de gesso utilizadas baseiam-se principalmente na utilização de cal. A calcita seria o composto predominante encontrado no gesso fino "*intonaco*". O gesso "*arriccio*" consistiria principalmente de sílica (areia) e carbonatos de cálcio (calcita e vaterita). O pigmento vermelho foi identificado como o vermelho ocre e o amarelo como goetita. Uma mistura de goetita, carbonato de chumbo (hidrocerussita) e negro de osso, em diferentes proporções, foi utilizada para produzir uma tonalidade verde. O pigmento negro foi identificado como negro de osso, e o pigmento branco foi obtido através de uma mistura de calcita e aragonita. Os resultados combinados de XRD e FTIR revelaram a presença de carbonatos de cálcio em todas as amostras examinadas.

DOMÉNECH-CARBÓ et al. (2013) utilizaram a Voltametria de Micropartículas e análise estatística multivariada para estudar pigmentos azuis, dentre eles: azul egípcio, azul Han, azul Ploss e azurita. Concluíram que as amostras sintéticas eram constituídas de misturas binárias de pigmento,  $SiO_2$  ou  $CaCO_3$ , sendo esta técnica adequada para ser utilizada na conservação e restauro de objetos de valor arqueológico.

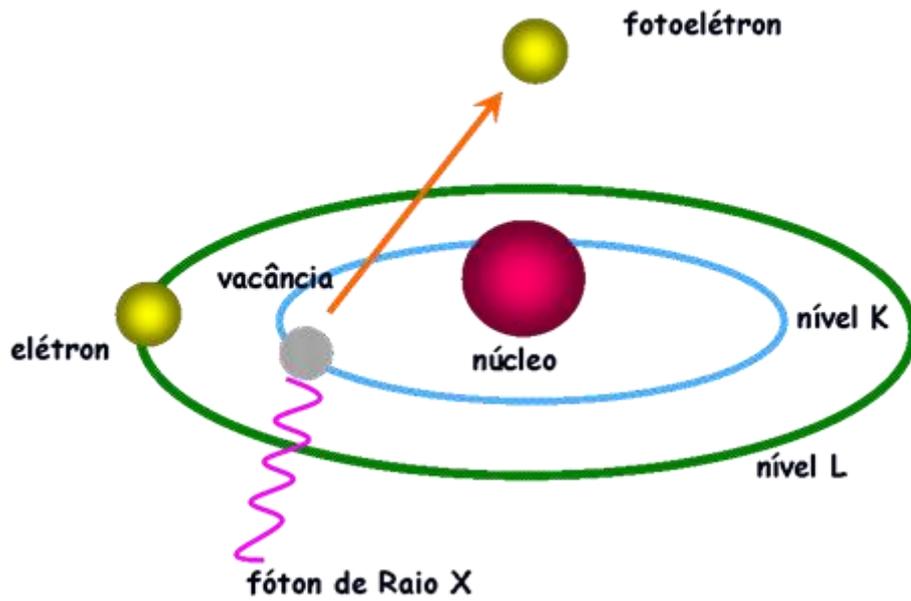
## CAPÍTULO III

### FUNDAMENTOS TEÓRICOS

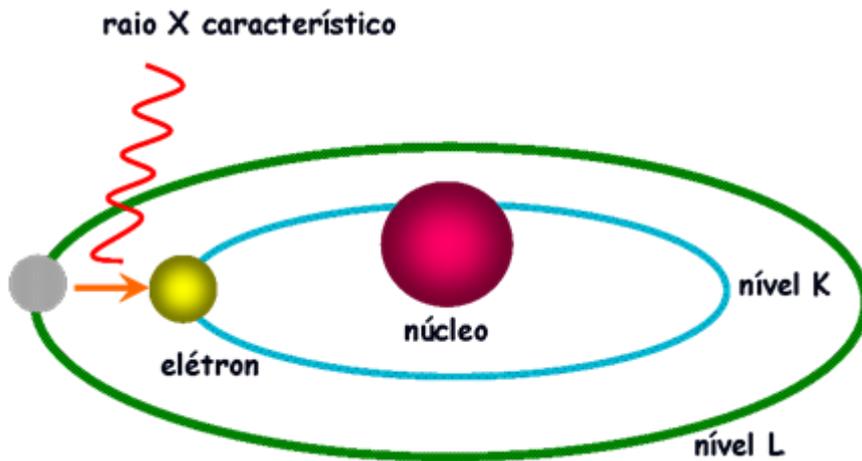
#### 3.1. A Fluorescência de Raios X

A técnica de Fluorescência de Raios X (XRF) consiste num método de emissão espectroscópica para determinações qualitativas e quantitativas de elementos presentes em uma grande variedade de amostras. A XRF ocorre através do efeito fotoelétrico, quando fótons de raios X com energia suficiente interagem com os elétrons orbitais de um átomo. Neste processo, um elétron (fotoelétron) é retirado de um orbital mais interno, criando uma vacância e gerando uma configuração eletrônica instável (figura 3.1) (CALZA, 2007). O átomo sofre, então, um rearranjo eletrônico, no qual esta vacância será preenchida por um elétron de um orbital mais externo, que realiza um salto quântico (figura 3.2) (CALZA, 2007). Esta transição envolve perda de energia, resultando na emissão de raios X característicos, os quais apresentam uma energia específica para cada elemento. A energia destes fótons de raios X emitidos corresponde à diferença de energia entre os dois estados quânticos envolvidos (CALZA, 2007).

Quando um elétron é removido do nível K, por exemplo, a vacância gerada poderá ser preenchida por um elétron do nível L, originando, por sua vez, uma vacância neste nível. Esta vacância no nível L, da mesma forma, poderá ser preenchida por um elétron do nível M, deixando uma vacância neste outro, que, por sua vez, será preenchida por um elétron do nível N. A cada nova transição a vacância será deslocada para um nível de menor energia. Atingindo a banda de valência, que corresponde ao nível energético mais baixo, a vacância será finalmente preenchida por um elétron-livre e o átomo retornará ao seu estado fundamental. A transição denominada  $K_{\alpha}$  representa a radiação X liberada após o preenchimento de uma vaga na camada K por um elétron da camada L;  $K_{\beta}$  origina-se da ocupação da camada K por um elétron da camada M, e assim sucessivamente. Desta forma, surgem as chamadas linhas de emissão: K, L, M (CALZA, 2007).



**Figura 3.1.** Representação esquemática simplificada da interação de fótons de raios X com um elétron do nível K, ejetando um fotoelétron e criando uma vacância (CALZA, 2007).



**Figura 3.2.** Representação esquemática simplificada do preenchimento da vacância, anteriormente criada, por um elétron do nível L, liberando raios X característicos (CALZA, 2007).

### 3.1.1. Linhas de emissão

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

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

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

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

As transições entre estados quânticos são representadas em termos de um diagrama de níveis de energia. Na figura 3.3 (ANJOS, 2000) podem ser observadas, de forma esquemática, as principais linhas de emissão até  $n = 4$ .

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

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

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



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

Onde:

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

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

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

### 3.1.3. A razão salto/absorção

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

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

Para o nível K, tem-se:

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

Onde:

$\tau_K$ : seção de choque para o efeito fotoelétrico;

$r_K$ : razão salto/absorção.

$r_K$  é dada por:

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

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

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

A probabilidade de que uma determinada linha seja emitida dentro de uma série é dada pela intensidade relativa desta linha em relação ao restante das outras linhas na série. Deste modo, a probabilidade de que a linha K-L<sub>2,3</sub> 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 L<sub>3</sub>-M<sub>4,5</sub> seja emitida, em relação às outras linhas L, é dada por:

$$f_{L_{3}-M_{4,5}} = \frac{I_{L_{3}-M_{4,5}}}{\sum I_{\text{todas as linhas L}}} \quad [3.10]$$

### 3.1.4. O rendimento de fluorescência

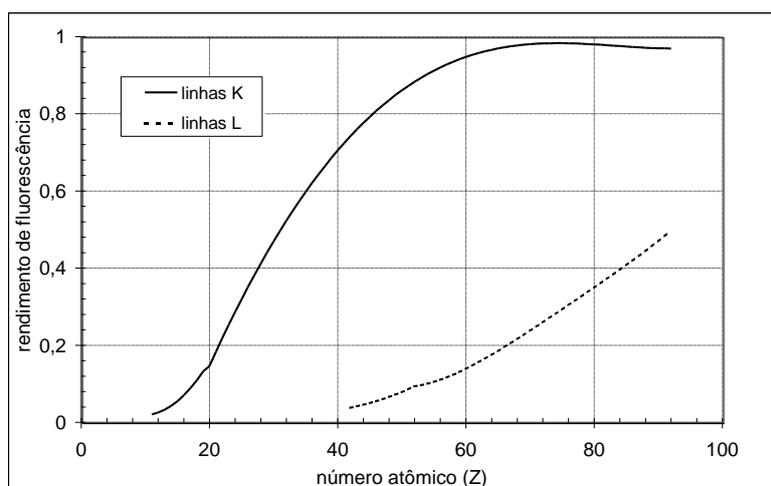
Quando um elétron é ejetado de um orbital atômico pelo processo fotoelétrico, pode ocorrer a emissão de raios X ou a ejeção de elétrons secundários (ou Auger), de forma que a produção de elétrons Auger é um processo competitivo com a emissão de raios X. Neste caso, o fóton liberado é reabsorvido dentro do átomo por um outro elétron. A fração das lacunas geradas que resultam em emissão de raios X é denominada rendimento de fluorescência, sendo dependente do número atômico do elemento e da transição envolvida (linha de emissão analisada) (CHRISTIAN *et al.*, 1994; SKOOG *et al.*, 1992).

O rendimento de fluorescência para a linha K ( $\omega_K$ ) 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 ( $\omega_L$ ). Neste caso, têm-se três valores diferentes:  $\omega_{L1}$ ,  $\omega_{L2}$  e  $\omega_{L3}$ . 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 (CHRISTIAN *et al.*, 1994, SKOOG *et al.*, 1992). Na figura 3.4 (ANJOS, 2000, 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 3.4.** Curvas de rendimento de fluorescência para as linhas K e L (HUBBEL *et al.*, 1994).

## 3.2. A interação dos raios X com a matéria

### 3.2.1. O coeficiente de absorção de massa

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

A taxa de fótons transmitidos quando um feixe de fótons, com intensidade  $I_0$  e energia  $E$ , atravessa um material puro de espessura  $x$  é dada por (CESAREO *et al.*, 1992):

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

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

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  $E$ ;

$\rho$ : densidade do material.

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

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

Onde:

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

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

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

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

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

Onde:

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

### 3.2.2. A absorção fotoelétrica

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

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

Onde:

$h\nu$ : energia do fóton;

$E_B$ : energia de ligação do elétron.

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

### 3.2.3. O espalhamento coerente

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

com elevado número atômico. A seção de choque diferencial para espalhamento coerente é dada por (CESAREO *et al.*, 1992):

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

Onde:

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

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

$q$ : momento transferido; dado por:

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

### 3.2.4. O espalhamento incoerente

O Espalhamento Incoerente ou Compton ocorre a partir da interação entre um fóton de energia  $E_0$  e um elétron livre. Neste processo o fóton é totalmente absorvido, resultando no aparecimento de um novo fóton com energia  $E_c$ , o qual é espalhado em uma direção  $\theta$ , em relação ao fóton original. O fóton transfere energia e momento para o elétron, que recua de um ângulo  $\varphi$  em relação à direção do fóton incidente. A conservação de energia durante o processo de interação estabelece que (CESAREO *et al.*, 1992):

$$E_0 = E_c + E_e \quad [3.21]$$

Onde:

$E_e$ : energia do elétron após o processo de interação.

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

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

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

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

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

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

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

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

A distribuição angular para espalhamento incoerente de fótons pode ser calculada através da fórmula de Klein-Nishina (CESAREO *et al.*, 1992). A fórmula de Klein-Nishina representa a seção de choque diferencial que descreve a probabilidade do espalhamento incoerente por ângulo sólido, de um fóton individual, por elétron livre:

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

Onde:

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

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

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

Onde:

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

### 3.3. Análise quantitativa por Fluorescência de Raios X

Para a análise quantitativa por Fluorescência de raios X assume-se que uma amostra seja homogênea, isto é, que a distribuição dos elementos  $i$  seja uniforme em todo o seu volume, apresente densidade  $\rho_M$  e uma espessura  $D$ , sendo composta por  $n$  elementos com diferentes concentrações  $W_i$  ( $i = 1, \dots, n$ ), conforme observado na figura 3.5 (ANJOS, 2000). A intensidade da radiação fluorescente (para a linha  $K-L_{2,3}$ ) emitida por um elemento  $i$ , na camada  $dx$ , quando um feixe colimado de raios X (de energia  $E_0$  e intensidade  $I_0$ ) atinge a amostra em um ângulo  $\psi_1$  (em relação à sua superfície) e o detector, em um ângulo  $\psi_2$ , é dada por (DE BOER *et al.*, 1990):

geometria      parâmetros fundamentais

$$dI_{i,K-L_{2,3}} = (I_0 \cdot \Omega_1 \cdot \Omega_2) \cdot \left[ \tau_i(E_0) \cdot \omega_{i,K-L_{2,3}} \cdot f_{i,K-L_{2,3}} \cdot \left( \frac{r_K - 1}{r_1} \right) \right] \cdot \varepsilon(E_i)$$

absorção da radiação na energia  $E_0$  absorção da radiação na energia  $E_i$

$$\left[ \text{EXP} \left( -\mu_M(E_0) \rho_M \frac{x}{\text{sen}(\Psi_1)} \right) \right] \left[ \text{EXP} \left( -\mu_M(E_i) \rho_M \frac{x}{\text{sen}(\Psi_2)} \right) \right] \cdot dx \quad [3.29]$$

Onde:

$I_0$ : intensidade da radiação incidente;

$\Omega_1$ : ângulo sólido relativo à fonte;

$\Omega_2$ : ângulo sólido relativo ao detector;

$E_0$ : energia do feixe incidente;

$E_i$ : energia do feixe emergente;

$\tau_i(E_0)$ : seção de choque para o efeito fotoelétrico;

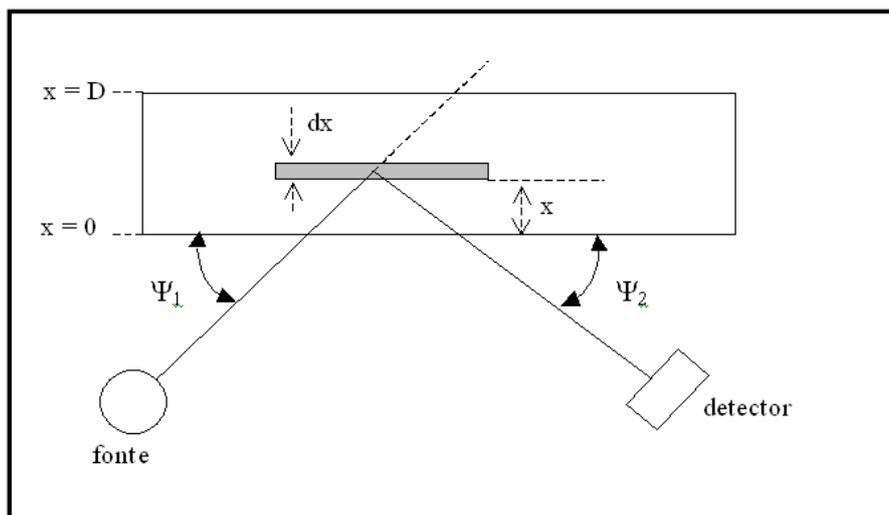
$\omega_{i,K-L2,3}$ : rendimento de fluorescência;

$f_{i,K-L2,3}$ : probabilidade de emissão da linha K-L<sub>2,3</sub>;

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

$\mu_M(E_0)$ : coeficiente de absorção de massa da amostra para a energia  $E_0$  dos fótons da radiação incidente;

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



**Figura 3.5.** A geometria utilizada na dedução das equações de Fluorescência de Raios X (ANJOS, 2000).

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

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

E ainda as constantes  $I_0$ ,  $\Omega_1$  e  $\Omega_2$  (que dependem apenas da intensidade da fonte e da geometria do sistema fonte-detector) no fator de geometria do sistema ( $G$ ):

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

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

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

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

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

Onde:

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

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

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

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

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

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

## CAPÍTULO IV

### MATERIAIS E MÉTODOS

#### 4.1. O sistema portátil de EDXRF

As amostras foram analisadas *in situ* utilizando-se um sistema portátil de EDXRF, constituído por um tubo de raios X Mini-X da Amptek, com anodo de tungstênio, operando a uma voltagem de 30 kV e uma corrente de 40  $\mu$ A, e um detector X-123 SDD também da Amptek. Foi empregado um colimador de alumínio de 2 mm para o detector, enquanto para o tubo de raios X foi utilizado o colimador original de fábrica, adquirido com o equipamento, de mesmo diâmetro. Foram analisados diversos pontos em cada artefato, nas diferentes colorações exibidas, com um tempo de contagem de 120 segundos para cada ponto. Os componentes do sistema portátil de EDXRF serão resumidamente descritos nos próximos itens.

##### 4.1.2. Tubo de raios X

O tubo de raios X utilizado foi o modelo Mini-X da Amptek. Na tabela 4.1 encontram-se as especificações do tubo. Abaixo, na figura 4.1, pode-se observar uma foto do tubo.



**Figura 4.1.** Tubo de raios Mini-X da Amptek.

**Tabela 4.1.** Especificações do tubo de raios X.

Corrente mínima	5 $\mu$ A
Corrente máxima	100 $\mu$ A
Voltagem mínima	10 kV
Voltagem máxima	40 kV
Potência	9 W
Massa	360 g
Anodo	Tungstênio (W)
Faixa de Temperatura de Operação	-10 °C a 50 °C

#### 4.1.3. Detector

O detector utilizado foi o modelo X-123 SDD (Silicon Drift Detector) da Amptek, o qual se trata de um sistema integrado compacto, contendo um detector de raios X propriamente dito e um pré-amplificador, um processador digital de pulsos (DP5) e um analisador multicanal (MCA), além de uma fonte de alimentação (PC5). Na figura 4.2. Observa-se uma foto do detector e na tabela 4.2 as especificações do mesmo.



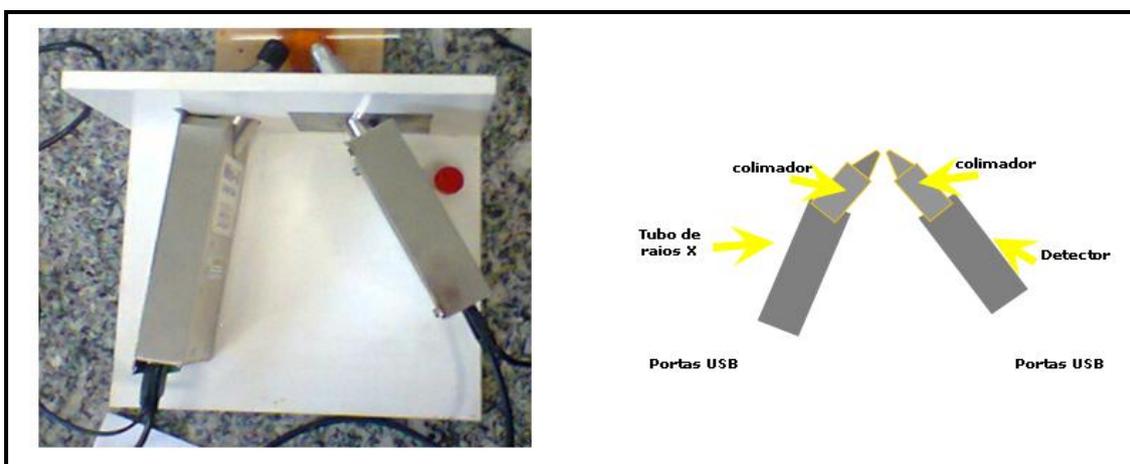
**Figura 4.2.** Detector X-123 SDD da Amptek.

**Tabela 4.2.** Especificações do detector X-123 SDD Amptek.

Massa	180 g
Resolução	140 eV
Faixa de energia ideal	1 keV a 40 keV
Temperatura de Operação	-20 °C a 50 °C
Espessura da janela de berílio	0,5 mil (12,5 µm)

#### 4.1.4. Esquema do sistema portátil de XRF

Foi projetado e construído um módulo, em material plástico, para alojar o sistema detector-tubo, (figura 4.3). O ângulo entre o detector e tubo de raios X é de 60°, no intuito de permitir que os colimadores fossem projetados para fora do módulo, a uma distância de 4 cm em relação à parte frontal.



**Figura 4.3.** Sistema portátil de Fluorescência de Raios X por Dispersão em Energia e sua representação esquemática.

#### 4.2. Amostras analisadas utilizando o sistema portátil de EDXRF

As amostras analisadas para este trabalho foram os esquifes de Sha-Amun-em-su, Hori, Harsiese e Pestjef, um fragmento de esquite e uma máscara funerária dourada.

Não houve nenhum tipo de preparação prévia das mesmas ou limpeza para a realização das análises, o sistema portátil de EDXRF foi posicionado em frente à cada região de interesse, após a abertura das vitrines que acomodam os artefatos, e, em seguida procedeu-se às análises no próprio local de exibição. Abaixo serão apresentadas algumas características dos artefatos analisados.

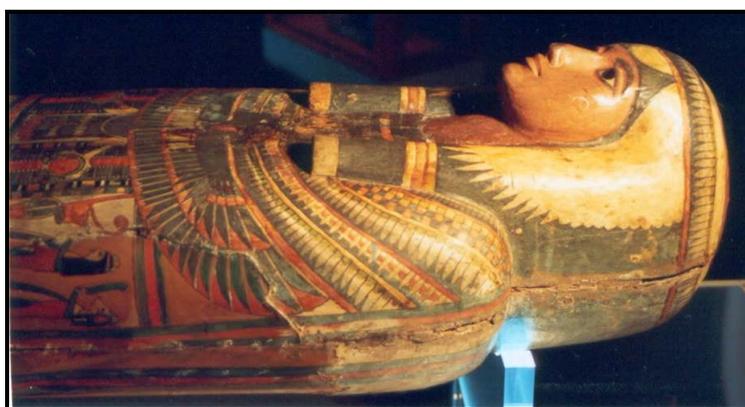
#### 4.2.1. Esquife de Sha-Amun-em-su

Em 1876, quando de sua segunda visita ao Egito, Dom Pedro II foi apresentado pelo Quediva Ismail com o esquife de Sha-Amun-em-su (figura 4.4), conhecida como “Cantora de Amon no Recinto de Karnak”, cuja múmia ainda se encontra fechada (BRANCAGLION JR., 2002).



**Figura 4.4.** Esquife de Sha-Amun-em-su.

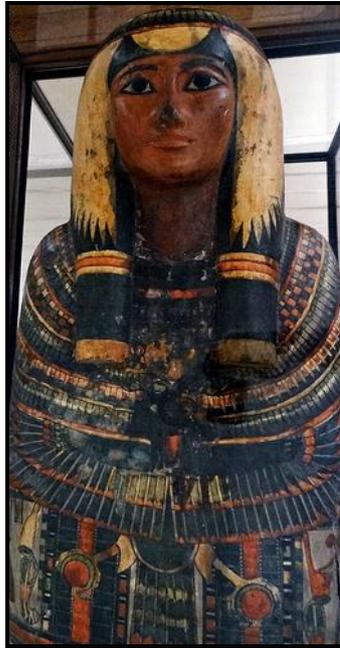
O esquife é da XXIII dinastia, cerca de 750 a.C. Possui cerca de 1,70 m de altura e foi confeccionado em madeira estucada e policromada, sendo procedente de Tebas, Egito. O estilo deste esquife, que apresenta o fundo pintado em branco e as figuras mais destacadas que os textos, é característico dos séculos IX ou VIII a.C. O imperador o guardava em posição vertical em seu gabinete de trabalho, próximo à uma janela. Certa vez, durante uma forte tempestade, a janela se abriu com o vento e acidentalmente atingiu o artefato, danificando uma parte de sua lateral. O lado esquerdo do esquife foi reparado (figura 4.5) de forma pouco habilidosa, sendo esta intervenção visível até os dias atuais. Dom Pedro II manteve o esquife em seu gabinete até a Proclamação da República, em 1889, quando este passou a integrar o acervo do Museu Nacional (BRANCAGLION JR., 2002).



**Figura 4.5.** Detalhe do esquife de Sha-Amun-em-su: restauração da lateral danificada.

O rosto feminino, que decora a parte superior do esquife, foi pintado buscando representar a cor natural. O toucado azul escuro é decorado com asas de um abutre em amarelo e fitas amarelas e vermelhas (figura 4.6). A maior parte da decoração foi executada em verde escuro, vermelho e amarelo sobre o fundo branco. Na região do peitoral, uma imagem de um pássaro com cabeça de carneiro (figura 4.7) estende as asas sobre a tampa como sinal de proteção. Duas serpentes Uraeus, uma com a coroa do Alto Egito e outra com a do Baixo Egito ladeiam as garras e a cauda do pássaro. Em frente a cada serpente são representados dois filhos de Hórus em pé. À direita do esquife, podem ser visualizados Imset, representado com cabeça humana, e Hapy, com cabeça de babuíno. À esquerda, podem ser observadas as figuras de Duamutef, representado com cabeça de Chacal, e Qebehsenuf, com cabeça de falcão. Na sequência, observa-se uma

grande faixa com textos em hieróglifo. As duas metades encontram-se separadas pelo sinal ankh, que simboliza a vida (BRANCAGLION JR., 2002).



**Figura 4.6.** Detalhe do esquife de Sha-Amun-em-su: toucado.



**Figura 4.7.** Detalhe do esquife de Sha-Amun-em-su: pássaro na altura do peito.

O exame tomográfico (figura 4.8) realizado na múmia de Sha-Amun-em-su revelou a presença de amuletos no interior do caixão, entre eles um escaravelho próximo do coração (BRANCAGLION JR., 2002).



**Figura 4.8.** Exame tomográfico realizado em Sha-Amun-em-su.

#### 4.2.2. Esquife de Hori

O Esquife de Hori (figura 4.9) é datado da primeira metade da XXI dinastia, cerca de 1100-1050 a.C. Possui 2,15m de altura e pertence ao sacerdote de Amon da cidade de Karnak, Hori, sendo procedente de Tebas, Egito. O artefato foi confeccionado em madeira de sicômoro pintada e envernizada (BRANCAGLION JR., 2002).

O toucado do sacerdote apresenta-se cuidadosamente esculpido (figura 4.10), os braços são visíveis sobre a tampa (figura 4.11), a cor amarelada do fundo com as cenas e as decorações pintadas em verde, azul, preto e vermelho, além da representação de uma deusa alada no fundo do caixão, os temas representados nas cenas (figura 4.12) e os hinos ao deus-sol são uma característica dos esquifes deste período. Na lateral do caixão é mencionada a deusa Ísis, à direita, e Néftis, à esquerda de Osíris, tipo de representação que ocorre somente em esquifes da XXI Dinastia e não posteriormente. Sobre a família de Hori sabe-se apenas de seu pai Panehsi, que possuiu os títulos “Escriba Real e Mordomo Real” e “Superintendente do Harém Real da Esposa Divina de Amon”. Hori o sucedeu nos mesmos cargos além de ter sido “Escriba Real dos Documentos da Corte” e “Sacerdote Diante de Amon”. A decoração de seu esquife indica que ele também venerava o deus crocodilo, Sobek (BRANCAGLION JR., 2002).



**Figura 4.9.** Esquife de Hori (tampa).



**Figura 4.10.** Detalhe do esquife de Hori: toucado.



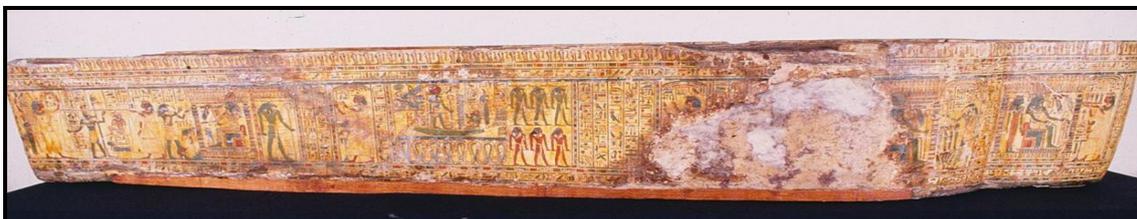
**Figura 4.11.** Detalhe do esquife de Hori: braços cruzados sobre o peito.



**Figura 4.12.** Detalhe do esquife de Hori: cenas representadas.

Na parte do fundo, lateral esquerda onde estaria o braço de Hori (Figura 4.13) e na lateral direita (Figura 4.14), encontra-se localizada a cena (figura 4.15), com cerca de 22,8 cm, enfatizando a cultuação divina, como era costume. Esta cena de cosmogonia mostra a deusa Nut, personificação da abóbada celeste, despida e arqueada sobre o deus Geb, seu esposo e personificação da Terra. Separando os dois está Shu, o deus do ar, ajudado por dois deuses com cabeça de carneiro, representando os ventos. Nas crenças

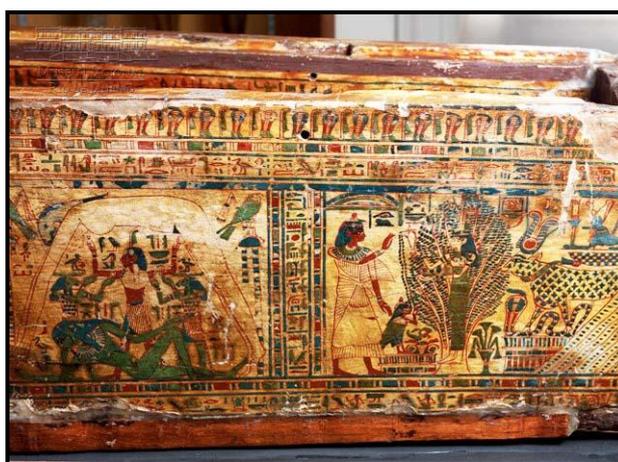
funerárias egípcias, tal cena era associada ao conceito de ressurreição: o morto se transformava em estrela no interior do corpo de Nut (BRANCAGLION JR., 2002).



**Figura 4.13.** Esquife de Hori. Detalhe da parte lateral.



**Figura 4.14.** Esquife de Hori. Detalhe da parte lateral.



**Figura 4.15.** Fragmento da lateral do esquife de Hori.

### 4.2.3. Esquife de Harsiese

O Esquife de Harsiese (figura 4.16) é datado da XXVI dinastia, cerca de 650-600 a.C. Possui 1,75 m de altura, tendo sido confeccionado em madeira policromada. Pertencente ao “Sacerdote de Amon de Karnak” Harsiese. Procedente de Tebas, Egito.



**Figura 4.16.** Esquife de Harsiese.

Neste esquife, o morto é representado sob a forma de uma múmia envolta em seu sudário, usando toucado e barba divina que o fazem se assemelhar aos deuses, auxiliando-o em seu renascimento no outro mundo. Sua decoração apresenta alguns detalhes como: a serpente ao redor do caixão (Orosboros), o pilar *djed* (Símbolo de Osíris) e o nó *tyet* (Símbolo de Ísis), a cena da Pesagem da Alma do Morto começou a ser representada somente após 650 a. C. Alguns textos neste esquife são muito parecidos com os encontrados em esquifes da mesma época, provenientes da necrópole tebana. Abaixo do colar, pode ser vista uma figura com cabeça de carneiro estendendo as asas sobre o peito de Harsiese. O disco solar traz o nome da deusa Nut, sob as pontas

das asas. De cada lado, podem ser observados hieróglifos com os dizeres: “O sacerdote divino Harsiese”. Logo abaixo, observam-se duas cenas da Pesagem da Alma do Morto. Em cada cena, o babuíno de Thoth, seguido por outras divindades, supervisiona a balança (vigiado pelo monstro Aman), enquanto Thoth apresenta Harsiese às duas divindades. No lado direito são retratados Osíris e Ísis, enquanto no esquerdo, figuram Hórus e Néftis. Abaixo das cenas de julgamento há uma representação da múmia, banhada pelos raios do Sol, deitada sobre um leito funerário, com forma de leão, e sobre este os quatro vasos canopos. A inscrição central é retirada do livro dos Mortos e denomina-se “Fórmula para permitir que a alma se reúna à seu corpo no Mundo dos Mortos”. Sobre os pés, encontram-se representados dois Olhos de Hórus voltados em direção ao rosto de Harsiese. Na parte superior do esquife é exibida uma figura de Néftis, ajoelhada sobre o sinal *nub* (“ouro”) com as asas estendidas segurando a pluma de Maat, símbolo da “verdade”. A parte interna da tampa (figura 4.17), exhibe a figura da deusa Nut com os braços abertos e erguidos entre duas inscrições. A parte posterior (figura 4.18) e a lateral (figura 4.19) do esquife encontram-se completamente ocupadas por inscrições (BRANCAGLION JR., 2002).



**Figura 4.17.** Esquife de Harsiese, parte interna.



**Figura 4.18.** Esquife de Harsiese, parte posterior.



**Figura 4.19.** Esquife de Harsiese, lateral.

#### 4.2.4. Esquife de Pestjef

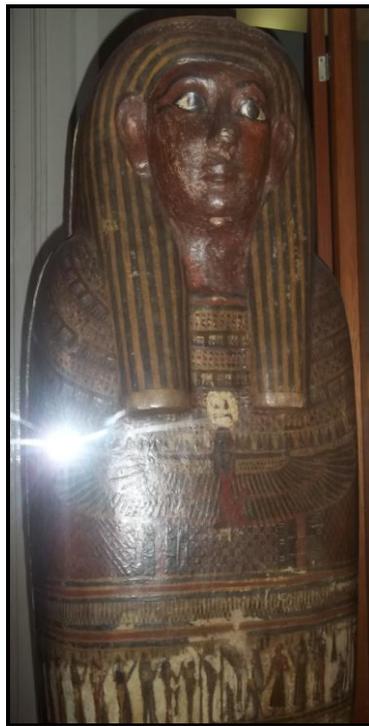
O Esquife de Pestjef (figura 4.20) datado da XXV-XXVI dinastia, cerca de 700-650 a.C., possui 1,83m de altura, sendo pertencente ao “Sacerdote de Amun de Karnak” Pestjef. Procedente de Tebas. Pestjef pertencia à uma família de sacerdotes do deus Amon, embora seus nomes indiquem uma devoção à deusa Mut, esposa de Amon. (BRANCAGLION JR., 2002).



**Figura 4.20.** Esquife de Pestjef.

Na tampa, seu rosto pintado em vermelho escuro é emoldurado por um toucado decorado com listras azuis escuras e amarelas (figura 4.21). Embaixo do colar aparece a figura da deusa Nut com as asas abertas. Abaixo da deusa Nut, podem ser observados cinco registros horizontais. No primeiro registro encontra-se retratada a cena da Pesagem da Alma do Morto (Livro dos Mortos, capítulo 125). Na extremidade esquerda do esquife, o deus Anúbis supervisiona a balança na presença do monstro Aman,

devorador dos condenados. Ao centro, Hórus conduz Pestjef, seguidos por duas divindades. No centro do segundo registro, a múmia do morto repousa sobre o leito funerário. No centro do terceiro registro pode ser observado o falcão de Sokar ladeado à direita pela deusa Selkite, à esquerda, pela deusa Neith. Em cada metade do quarto registro são retratados dois deuses sentados, à esquerda o deus Thoth, com cabeça de íbis, e à direita o deus Hórus, com cabeça de falcão. Em cada metade do quinto registro é representado o olho de Hórus (BRANCAGLION JR., 2002).

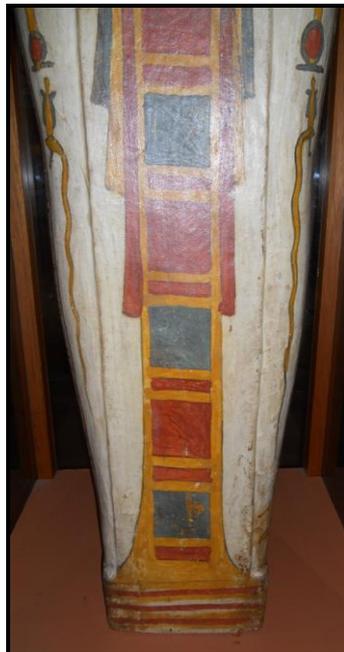


**Figura 4.21.** Detalhe do esquife de Pestjef: toucado.

Na parte superior do esquife observa-se um disco solar com duas serpentes *uraeus*. Na parte posterior pode ser observado um grande pilar *djed*, formado por painéis alternados em azul e vermelho e pequenos painéis em vermelho, todos contornados por linhas amarelas (figura 4.22). Em cada um dos lados são exibidos um Fetiche de Cusae, símbolo da deusa Háthor, e também uma serpente *uraeus* (figura 4.23). Sobre estes símbolos encontra-se uma inscrição que diz: “O Deus que está sobre sua montanha. Senhor do Mundo dos mortos” (BRANCAGLION JR., 2002).



**Figura 4.22.** Detalhe do esquife de Pestjef: pilar *djed*



**Figura 4.23.** Detalhe do esquife de Pestjef: serpentes *uraeus*

#### 4.2.5. Máscara Funerária Dourada

Máscaras douradas foram encontradas em múmias do último período da XXVI dinastia (Império Persa), aproximadamente 250 a.C., até a época greco-romana. A máscara mortuária retratada na figura 4.24 possui cerca de 28 cm, sendo datada do Período Ptolomaico, e foi confeccionada em cartonagem com douramento. Estas máscaras eram colocadas sobre a face das múmias e representavam as feições do morto de forma idealizada. Frequentemente, recebiam um aplique de folha de ouro, de modo a se assemelhar aos deuses, que, segundo os antigos egípcios, possuíam pele de ouro (BRANCAGLION JR., 2002).



**Figura 4.24.** Máscara dourada

#### 4.2.6. Fragmento de Esquife

O fragmento, mostrado na figura 4.25, apresentando o mesmo estilo do esquife de Hori, foi confeccionado em madeira, recoberta por gesso, pintada e envernizada. Estima-se que seja datado da XX-XXI Dinastia, cerca de 1100-1050 a. C., sendo procedente de Tebas Ocidental. Foi uma doação do Conselheiro F. de Netto no ano de 1873. Este fragmento mostra uma cena típica do deus Thoth empunhando um estandarte

ladeado por um texto em hieróglifo. Este tipo de representação começou a ser utilizada a partir do Novo Império. Palavras ditas por Thoth, o senhor dos hieróglifos, o escriba fiel do Colégio Divino: “Revive, a tartaruga morre, a salvo está aquele que está no sarcófago. Aquele que fica no caixão está seguro” (BRANCAGLION JR., 2002).



**Figura 4.25.** Fragmento do esquife representando o deus Thoth.

## CAPÍTULO V

### RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os possíveis pigmentos utilizados pelos artesãos egípcios na decoração dos artefatos analisados foram estabelecidos com base na presença de determinados elementos-chave nos espectros de XRF em associação com a cor apresentada pela região estudada. A presença de tungstênio (W) em todos os espectros obtidos não tem qualquer relação com as amostras analisadas e deve-se à utilização deste elemento na confecção do anodo do tubo de raios X do equipamento.

A tabela A.1, contida no apêndice A, apresenta os pigmentos relacionados ao período histórico em questão, os elementos-chave que permitem identificá-los por meio de XRF, sua composição química, cor característica, forma mineral e período de utilização.

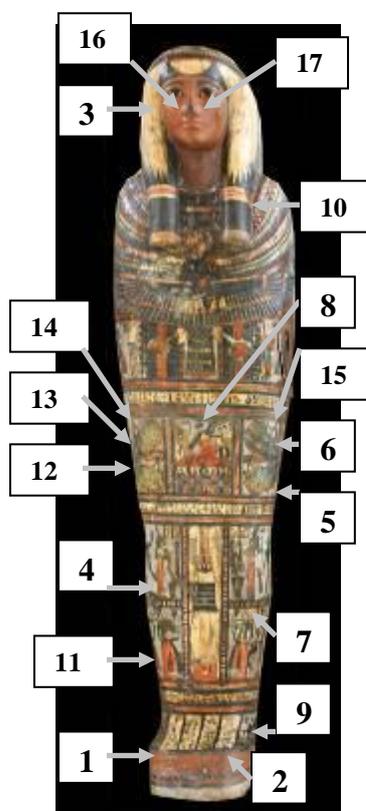
#### 5.1. Análise dos resultados para o esquite de Sha-Amun-em-su

A análise dos resultados de XRF para o esquite de Sha-Amun-em-su revelou a utilização de uma camada preparatória sob a pintura, contendo provavelmente gesso ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), tendo em vista a presença dos elementos cálcio (Ca) e enxofre (S) em todos os espectros.

Os possíveis pigmentos utilizados na decoração do esquite foram: negro de marfim/osso ( $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 + \text{C} + \text{MgSO}_4$ ); azul egípcio ( $\text{CaO} \cdot \text{CuO} \cdot 4\text{SiO}_2$ ) ou azurita ( $2\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ ); amarelo ocre ( $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ); realgar ( $\text{As}_4\text{S}_4$ ); auripigmento ( $\text{As}_2\text{S}_3$ ); verde egípcio ( $(\text{Ca}, \text{Cu})_3\text{Si}_3\text{O}_9$ ) ou malaquita ( $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ ) e vermelho ocre ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ).

A presença do elemento Argônio (Ar) é devida ao ar. A presença do estrôncio (Sr) é atribuída ao fato deste elemento ser quimicamente semelhante ao cálcio - o qual apresenta altas concentrações devido ao uso de gesso na camada de preparação da pintura - o que possibilita que ele substitua o cálcio nas redes iônicas de diversos minerais encontrados na natureza.

Os pontos analisados são mostrados na figura 5.1, que pode ser observada abaixo. Na tabela 5.1 são indicadas as cores analisadas em cada ponto.



**Figura 5.1.** Pontos analisados no esquete de Sha-Amun-em-su.

**Tabela 5.1.** Pontos analisados e respectivas cores para o esquete de Sha-Amun-em-su

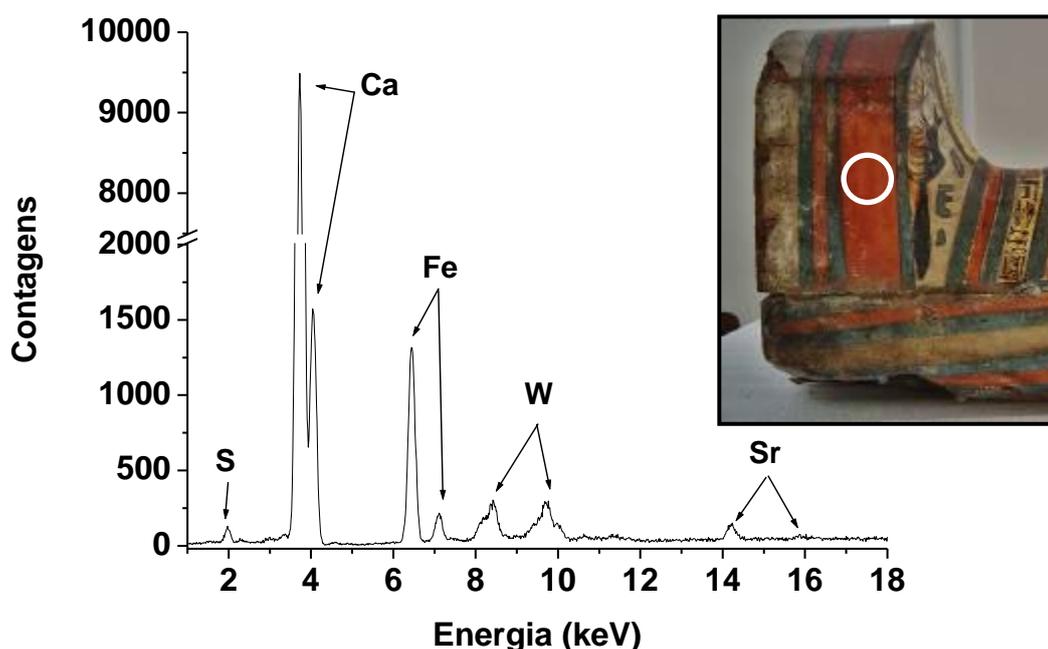
Pontos analisados	Cor da região
1, 2	Laranja
4, 5	Branco
6, 7, 8	Azul
9, 10	Negro
11, 12, 13	Verde
3, 14, 15	Amarelo
16, 17	Avermelhado

### 5.1.1. Pigmento Laranja

Na análise da faixa laranja localizada na parte inferior do esquite foram identificados os seguintes elementos: S, Ca, Fe e Sr. Os pontos analisados nesta região encontram-se numerados como 1 e 2 na figura 5.1.

A presença de cálcio, enxofre e estrôncio relaciona-se ao gesso empregado na camada de preparação, conforme citado anteriormente. A presença de ferro (Fe) indica a utilização de um pigmento ocre. Os ocre são pigmentos terrosos à base de óxido de ferro ( $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ), cuja cor pode apresentar uma grande variedade de tonalidades do amarelo ao vermelho, passando pelo marrom, de acordo com o grau de hidratação do composto. Neste caso, pode ter sido utilizada uma mistura de amarelo e vermelho a fim de se obter esta tonalidade.

Na figura 5.2, podem ser observados um espectro de XRF característico para a região analisada e uma imagem do ponto onde o mesmo foi obtido.



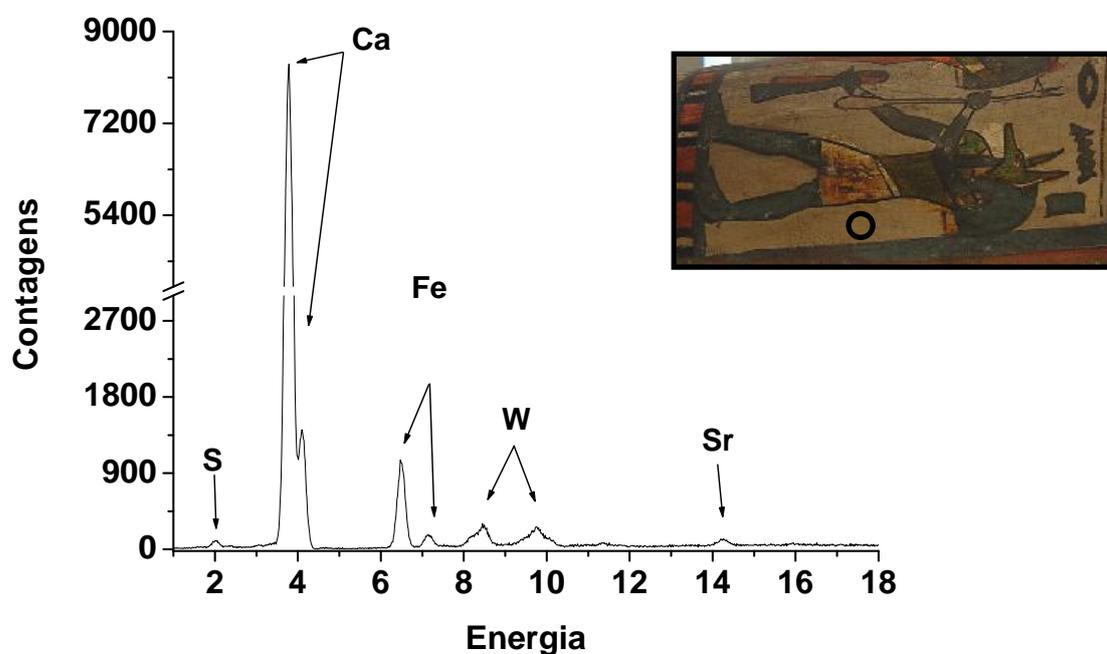
**Figura 5.2.** Espectro de XRF característico da faixa laranja na parte inferior do esquite.

### 5.1.2. Pigmento Branco

Foram analisados dois pontos do esquite que possuíam o pigmento branco, pontos 4 e 5 da figura 5.1, correspondendo ao plano de fundo de duas cenas retratadas.

Em ambos foram identificados os mesmos elementos, apresentando, porém, diferentes intensidades: S, Ca, Fe, As e Sr.

As altas intensidades de cálcio (Ca), bem como a presença de enxofre (S) - além da questão do uso de gesso na camada de preparação da pintura - podem indicar a utilização deste pigmento também para a obtenção da cor branca. Outra possibilidade seria a utilização de carbonato de cálcio ( $\text{CaCO}_3$ ). A presença de traços de ferro (Fe) pode ser devido à contaminação do instrumento utilizado para aplicar a tinta ou da adição de uma quantidade muito pequena de ocre ao pigmento branco. Na figura 5.3 pode ser observado o espectro relativo à região do plano de fundo branco e uma imagem do ponto onde o mesmo foi obtido.



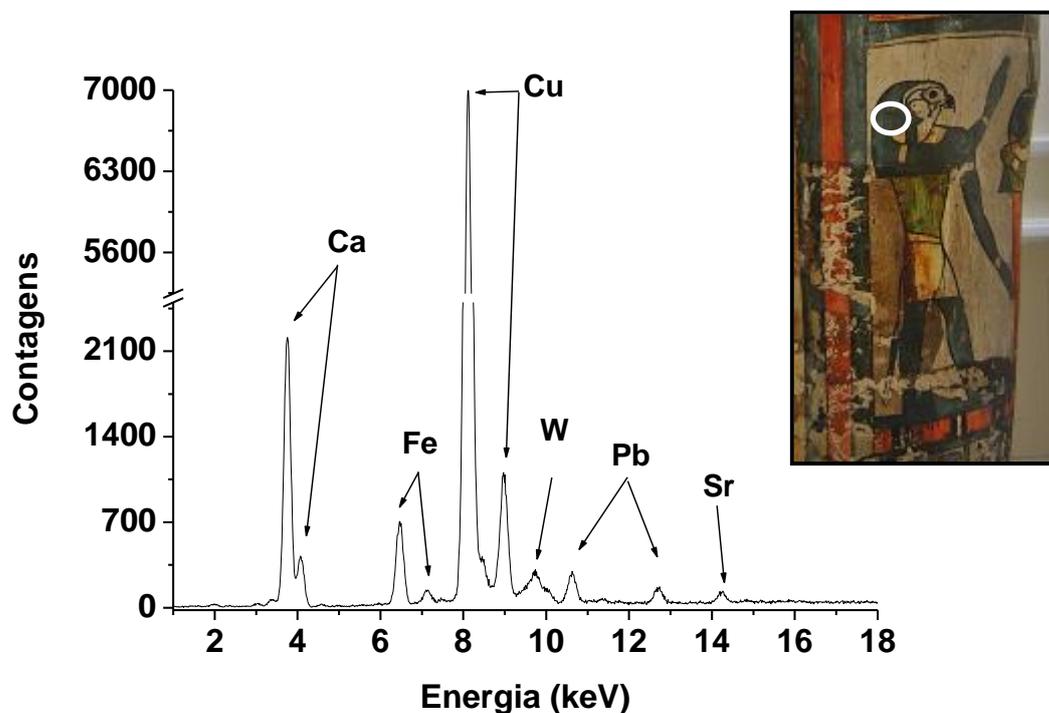
**Figura 5.3.** Espectro de XRF característico do plano de fundo branco.

### 5.1.3. Pigmento Azul

Foram analisados três pontos no esquiife que apresentavam o pigmento azul, correspondendo aos pontos 6, 7 e 8 da figura 5.1, referentes aos toucados do deus Hórus e do deus com cabeça de hipopótamo. Embora exibissem diferentes tonalidades desta cor, os espectros das regiões analisadas revelaram a presença dos mesmos elementos, em diferentes intensidades: Ca, Fe, Cu, Sr e Pb.

As altas intensidades de cobre (Cu), sugerem que os pigmentos utilizados poderiam ser azul egípcio ( $\text{CaO}\cdot\text{CuO}\cdot 4\text{SiO}_2$ ) ou azurita ( $2\text{CuCO}_3\cdot\text{Cu}(\text{OH})_2$ ). Devido à utilização de gesso na camada de preparação da pintura, já era esperada a presença de cálcio, e, portanto, a simples presença deste elemento não é suficiente para se afirmar com certeza se o pigmento empregado foi realmente o azul egípcio, que apresenta Cu e Ca como elementos-chave para identificação a partir de XRF. Esse é um exemplo das limitações desta técnica que reside no fato desta realizar uma análise elementar e, por conseguinte, mostrar apenas os elementos químicos presentes na amostra analisada e não os compostos químicos. A técnica de Difração de Raios X, por outro lado, mostra a composição química da região analisada, entretanto, exige a retirada de uma quantidade razoável de amostra para a realização da análise, o que dificulta sua utilização em casos como este, envolvendo artefatos arqueológicos de grande valor histórico-cultural.

A presença de traços de chumbo (Pb) parece ser proveniente da matéria-prima utilizada para obtenção do composto de cobre que originou o pigmento azul. A presença de ferro (Fe), embora apresente intensidades maiores, também pode estar ligada à presença de algum mineral à base deste elemento misturado com os minerais que foram triturados para a fabricação do pigmento azul. Na figura 5.4, podem ser observados o espectro de XRF característico para o toucado e uma imagem do ponto onde o mesmo foi obtido.



**Figura 5.4.** Espectro de XRF característico do toucado azul do falcão.

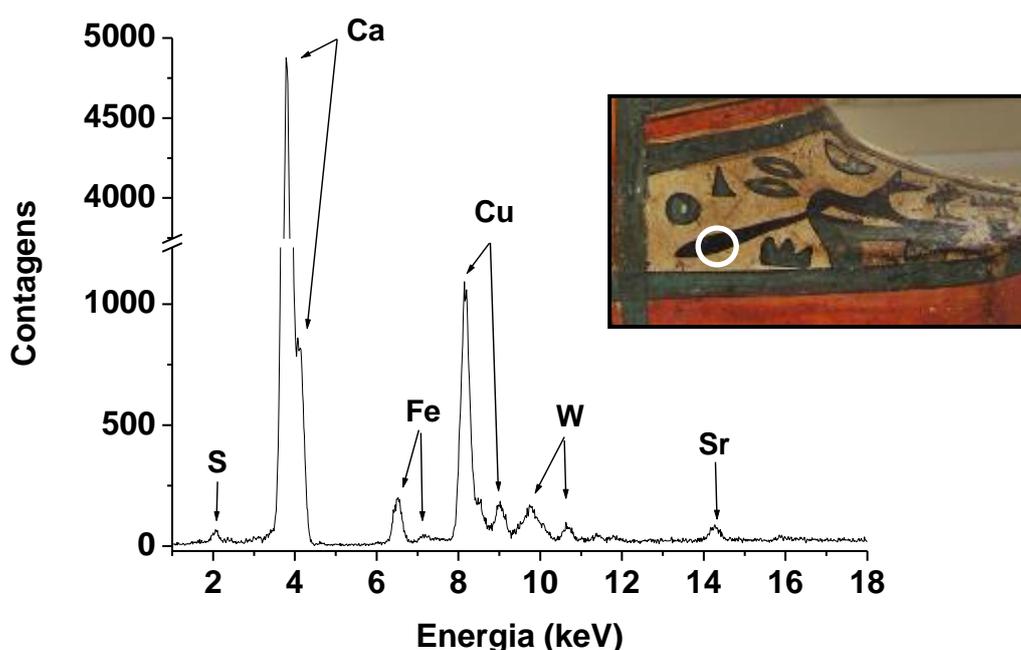
### 5.1.2. Pigmento Negro

Foram analisadas duas regiões apresentando coloração negra, indicadas pelos pontos 9 e 10 na figura 5.1, correspondendo à cauda do chacal na cena representada na parte inferior do esquife e ao toucado na parte superior. Ambos apresentaram os mesmos elementos com diferentes intensidades nos espectros: S, Ca, Fe, Cu e Sr.

A presença de altas intensidades de cálcio (Ca) - e também traços de enxofre (S) - nos espectros, além de estar relacionada com o emprego de gesso na camada de preparação da pintura, sugere a utilização do pigmento negro de marfim/osso ( $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 + \text{C} + \text{MgSO}_4$ ).

A identificação de traços de ferro (Fe) nos espectros pode estar relacionada a impurezas presentes ou à contaminação do instrumento utilizado para a pintura. Amostras de pigmento negro de osso, disponíveis comercialmente nos dias atuais, além das altas concentrações de cálcio também apresentam traços de ferro nos espectros, o que parece reforçar a primeira hipótese.

Por outro lado, o cobre (Cu), que apresenta intensidades bem maiores, sugere a mistura de um pigmento azul à base deste elemento (azurita ou azul egípcio) ao pigmento negro. Na figura 5.5 pode ser observado o espectro relativo a uma das regiões analisadas (cauda do chacal) e a imagem do ponto onde o mesmo foi obtido.



**Figura 5.5.** Espectro de XRF característico da cauda do chacal.

### 5.1.5. Pigmento Verde

Foram analisadas três regiões que apresentavam coloração verde - representadas pelos pontos 11, 12 e 13 na figura 5.1 - correspondendo à barriga do deus Anúbis, à asa e ao corpo do falcão retratado em uma cena do lado esquerdo do esquete.

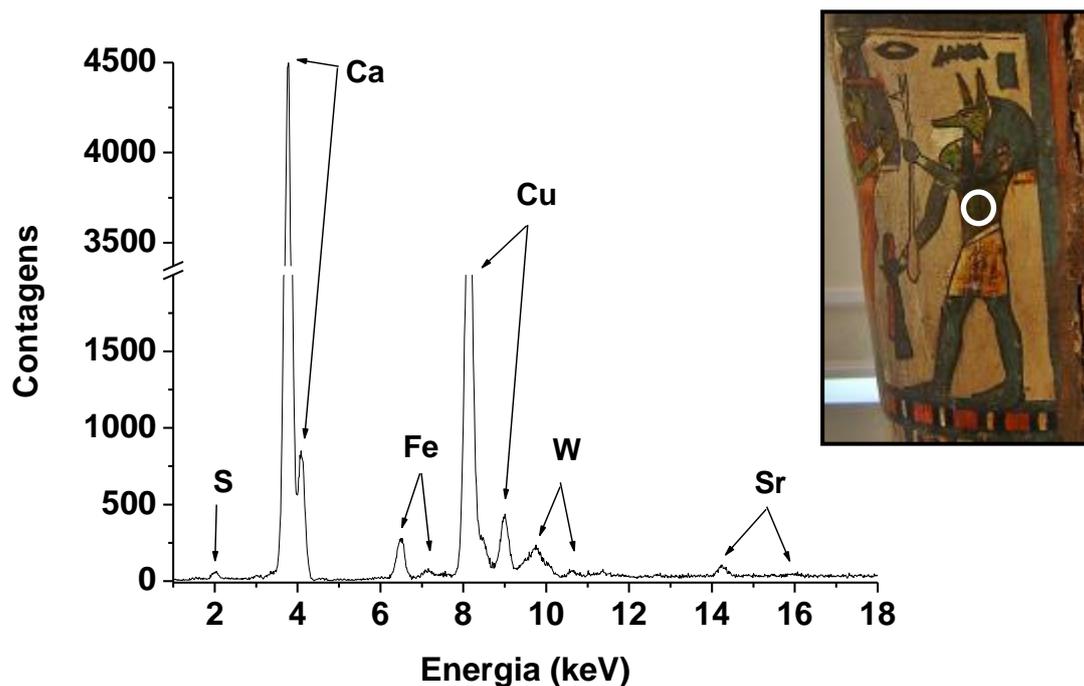
Em todos os pontos analisados foram identificados os mesmos elementos, em diferentes intensidades nos espectros: S, Ca, Fe, Cu e Sr.

As altas intensidades de cobre (Cu), sugerem que os pigmentos utilizados poderiam ser, o verde egípcio ((Ca,Cu)<sub>3</sub>Si<sub>3</sub>O<sub>9</sub>) ou malaquita (CuCO<sub>3</sub>.Cu(OH)<sub>2</sub>). Devido à utilização de gesso na camada de preparação da pintura, já era esperada a presença de cálcio (Ca), e, portanto, a simples presença deste elemento não é suficiente para se afirmar com certeza se o pigmento empregado foi realmente o verde egípcio, que, assim como no caso do azul egípcio, apresenta Cu e Ca como elementos-chave para identificação a partir de XRF. Este é mais um caso em que, devido ao fato de apresentarem os mesmos elementos-chave, dois pigmentos não podem ser diferenciados por meio da técnica de XRF.

A presença de silício (Si) poderia auxiliar na resolução deste impasse, entretanto, este elemento possui número atômico baixo, não sendo detectado pelo equipamento utilizado na análise.

A presença de ferro (Fe), em baixas intensidades, pode ser proveniente de impurezas nos minerais utilizados como matéria-prima para a obtenção dos pigmentos ou ser contaminação por um pigmento ocre.

Na figura 5.6, podem ser observados o espectro de XRF característico para o corpo de coloração verde do deus Anúbis e uma imagem do ponto onde o mesmo foi obtido.



**Figura 5.6.** Espectro de XRF característico do corpo verde do deus Anúbis.

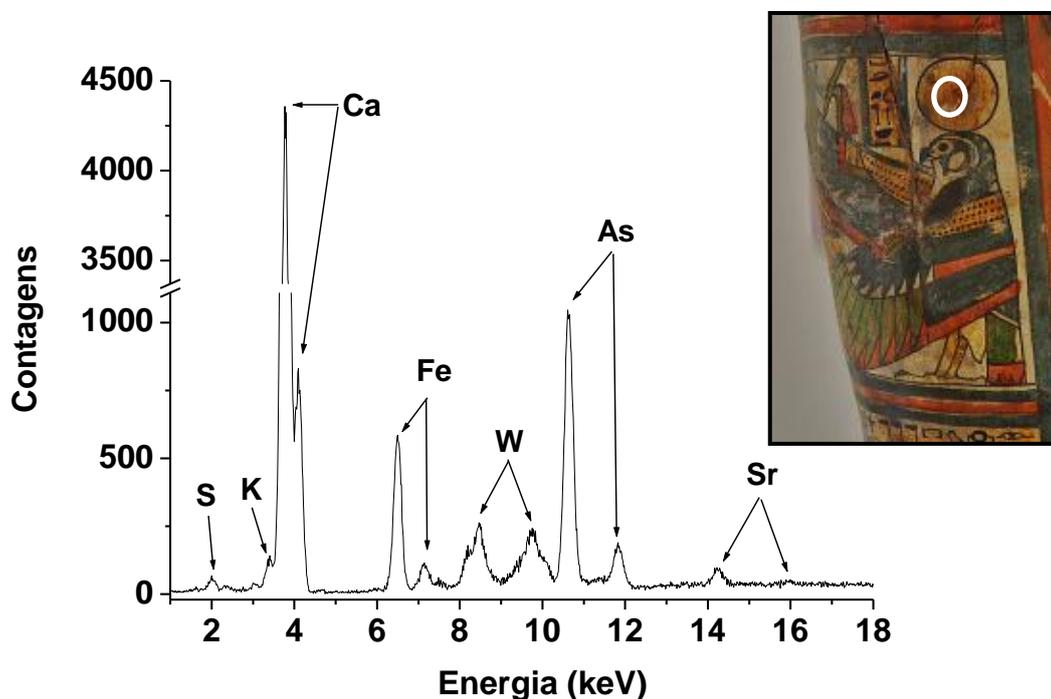
### 5.1.6. Pigmento Amarelo

Para a avaliação do pigmento amarelo foram analisados três pontos - 3, 14 e 15 na figura 5.1 - correspondendo ao toucado amarelo, ao disco solar (figura 5.7) e à uma região próxima à cabeça do falcão do lado direito. Em todos os pontos foram identificados os mesmos elementos, em diferentes intensidades: S, K, Ca, Fe, As e Sr.

Além do cálcio (Ca) - presente nos espectros devido ao gesso empregado na camada de preparação - os elementos ferro (Fe) e arsênio (As) foram os que apresentaram as intensidades mais altas (e próximas entre si). Este resultado sugere a utilização de uma mistura de amarelo ocre ( $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) e auripigmento ( $\text{As}_2\text{S}_3$ ).

A presença de traços de potássio (K) é oriunda de impurezas minerais dos pigmentos utilizados. K, Ti, Mn, Zn e outros elementos podem ser encontrados comumente como impurezas em pigmentos terrosos, uma vez que os minerais hematita e goetita, utilizados para obtenção de ocre, podem estar associados a rutilo ( $\text{TiO}_2$ ), cuprita ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ), microclina ( $\text{KAlSi}_3\text{O}_8$ ), etc. (CALZA *et al.*, 2008).

Na figura 5.7 podem ser observados o espectro de XRF característico para o disco solar amarelo e uma imagem do ponto onde o mesmo foi obtido.



**Figura 5.7.** Espectro de XRF característico do disco solar amarelo.

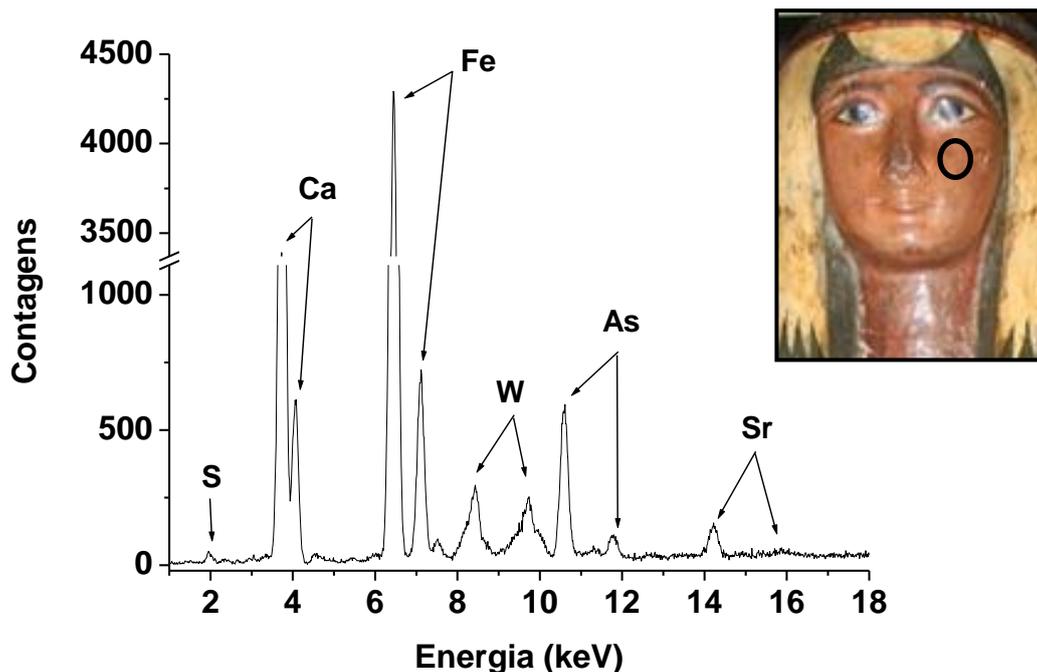
### 5.1.7. Pigmento Avermelhado (rosto do esquife)

Na caracterização da coloração avermelhada que confere o tom de pele ao rosto do esquife foram analisados dois pontos, um em cada lado do rosto. Em ambos foram identificados os mesmos elementos, com intensidades diferentes: S, Ca, Fe, As e Sr.

A presença de altas intensidades de ferro (Fe) nos espectros sugere a utilização de vermelho ocre ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), provavelmente misturado com um pigmento branco à base de cálcio para conferir o tom rosado.

Além disto, a presença de arsênio (As) sugere a adição do pigmento realgar ( $\text{As}_4\text{S}_4$ ) à esta mistura, tendo sido este resultado confirmado pela análise adicional deste ponto por Espectroscopia Raman.

Na figura 5.8, podem ser observados o espectro de XRF característico para o rosto com tom de pele avermelhado e uma imagem do ponto onde o mesmo foi obtido.



**Figura 5.8.** Espectro de XRF característico do rosto com pele avermelhado do esquife.

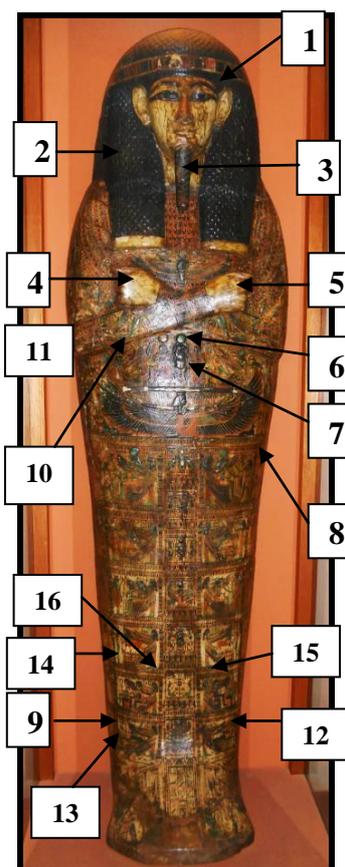
## 5.2. Análise dos resultados para o esquife de Hori (tampa)

A análise dos resultados de XRF para o esquife de Hori revelou - de forma similar ao esquife anteriormente analisado - a utilização de uma camada de preparação sob a pintura, contendo provavelmente gesso ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), responsável pela presença dos elementos cálcio (Ca) e enxofre (S) em todos os espectros.

A presença do estrôncio (Sr), conforme discutido para o caso anterior, é atribuída à substituição do cálcio por este elemento, devido à sua semelhança química, na rede cristalina do sulfato de cálcio mineral.

Os pontos analisados são mostrados na figura 5.2, que pode ser observada abaixo. Na tabela 5.2 são indicadas as cores analisadas em cada ponto.

Os possíveis pigmentos utilizados foram: negro de marfim/osso ( $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 + \text{C} + \text{MgSO}_4$ ); azul egípcio ( $\text{CaO} \cdot \text{CuO} \cdot 4\text{SiO}_2$ ) ou azurita ( $2\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ ); amarelo ocre ( $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ); realgar ( $\text{As}_4\text{S}_4$ ); auripigmento ( $\text{As}_2\text{S}_3$ ); verde egípcio ( $(\text{Ca}, \text{Cu})_3\text{Si}_3\text{O}_9$ ) ou malaquita ( $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ ) e vermelho ocre ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ).



**Figura 5.9.** Pontos analisados no esquife de Hori.

**Tabela 5.2.** Pontos analisados e respectivas cores para o esquife de Hori (tampa).

Pontos analisados	Cor da região
1, 2, 3	Negro
4, 5	Amarelo
6	Azul Turquesa
7, 8, 9	Azul
10, 11, 12	Verde
13, 14	Vermelho
15, 16	Branco

### 5.2.1. Pigmento Negro

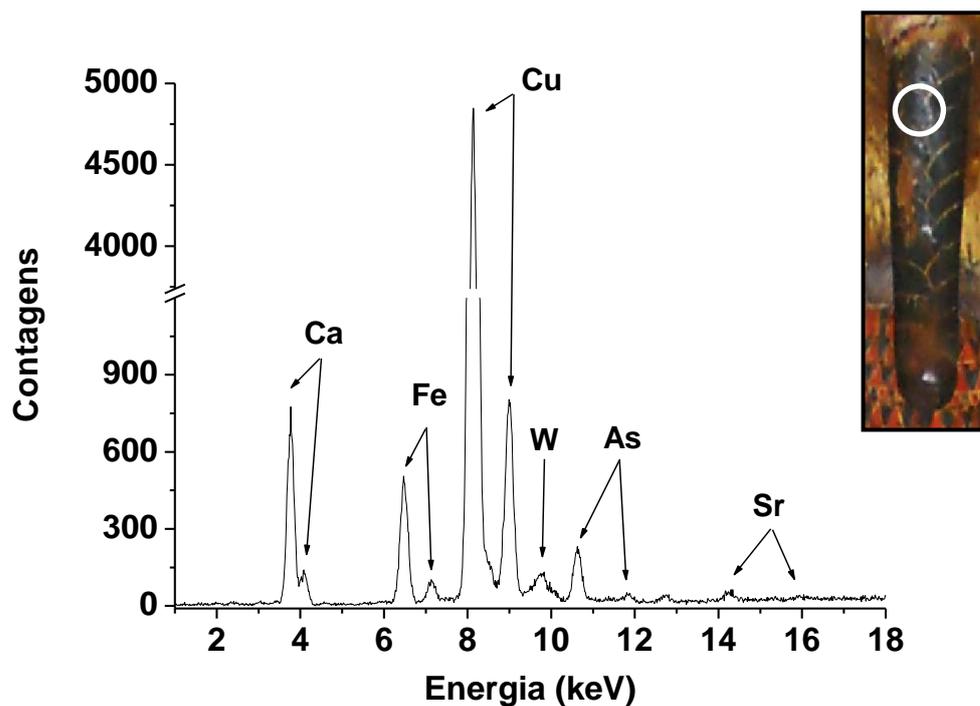
Nas regiões de coloração negra que foram analisadas - pontos 1, 2 e 3 na figura 5.9 - correspondendo à barba, ao olho e ao cabelo do esquife de Hori, foram identificados os mesmos elementos, variando apenas as intensidades destes nos espectros: S, Ca, Fe, Cu, As e Sr.

A presença de cobre (Cu) em altas intensidades não era esperada, considerando-se que este elemento indica a utilização de pigmentos azuis ou verdes. O que parece ter ocorrido é uma mistura de pigmentos azuis e negros, já que estas regiões analisadas visualmente apresentam coloração negra. Neste caso, uma possibilidade seria uma mistura de azul egípcio ( $\text{CaO.CuO.4SiO}_2$ ) ou azurita ( $2\text{CuCO}_3.\text{Cu(OH)}_2$ ) com um pigmento negro.

A presença de cálcio (Ca) nos espectros de XRF de uma região de coloração negra usualmente indica o uso de negro de marfim/osso ( $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 + \text{C} + \text{MgSO}_4$ ). Entretanto, conforme discutido anteriormente, sabe-se que foi utilizado gesso ( $\text{CaSO}_4.2\text{H}_2\text{O}$ ) na camada de preparação da pintura, o que por si só contribuiria para a presença deste elemento nos espectros. Entretanto, neste caso, as intensidades para as linhas  $\text{K}_\alpha$  e  $\text{K}_\beta$  do cálcio apresentaram-se surpreendentemente baixas em relação às do cobre (responsável pelo pigmento azul). Este comportamento pode ser explicado se for considerada a possibilidade de uma mistura do pigmento azul (azul egípcio ou azurita) com um pigmento negro à base de carbono amorfo, como o negro de lamparina (também conhecido como negro de fumo). Neste caso, o carbono (C), por ser um elemento de baixo número atômico e, conseqüentemente, apresentar um baixo rendimento de fluorescência, não pode ser detectado pelo equipamento e, portanto não apareceria nos espectros.

A presença de ferro (Fe) e arsênio (As), que apresentaram intensidades menores, pode se tratar de contaminação do instrumento utilizado para a pintura ou a barba pode ter sido pintada de amarelo, como as mãos e o rosto, e ter recebido, posteriormente, uma camada do pigmento escuro que a caracteriza.

Na figura 5.10 pode ser observado o espectro relativo à barba e uma imagem do ponto onde o mesmo foi obtido.



**Figura 5.10.** Espectro de XRF característico da região da barba.

### 5.2.2. Pigmento Amarelado (mãos do esquite)

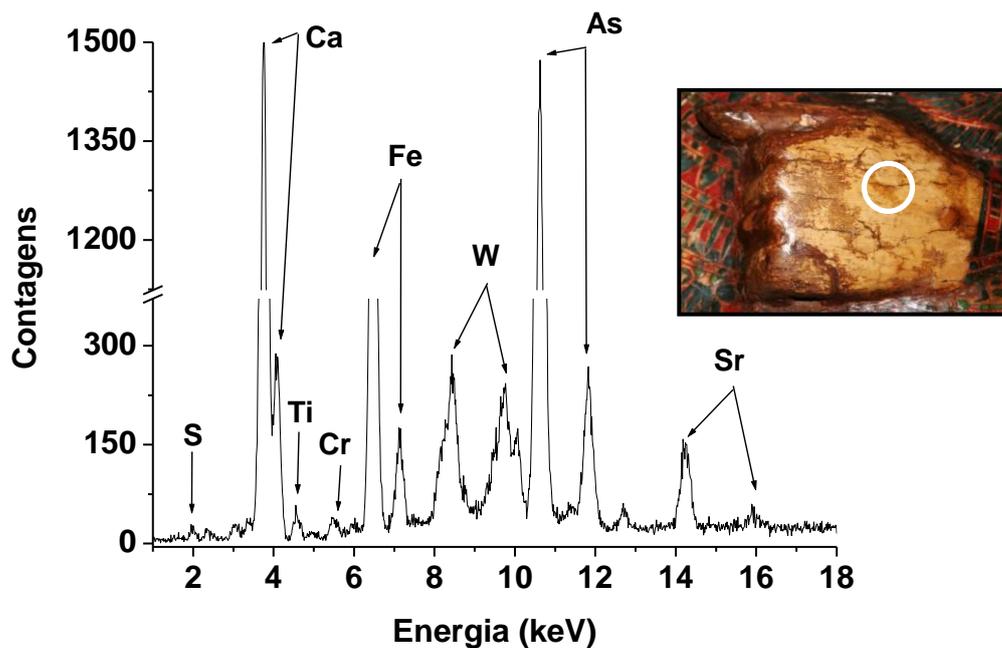
Na análise da coloração amarelada utilizada nas mãos esquerda e direita do esquite de Hori - correspondendo aos pontos 4 e 5 na figura 5.9 - foram identificados os mesmos elementos: S, Ca, Ti, Cr, Fe, As e Sr.

Os espectros de XRF se caracterizaram por apresentar altas intensidades de cálcio (Ca), arsênio (As) e ferro (Fe). O cálcio, além de estar presente no gesso usado na camada de preparação da pintura, parece ser proveniente também da utilização de um pigmento branco (carbonato de cálcio ou gesso) misturado a dois amarelos - que seriam o amarelo ocre ( $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) e o auripigmento ( $\text{As}_2\text{S}_3$ ).

A presença de cromo (Cr) e titânio (Ti) é devido à impurezas minerais da matéria-prima utilizada para a fabricação dos pigmentos. Em relação ao titânio (Ti), embora usualmente este elemento seja associado a pinturas modernas, a presença de traços do mesmo em ocres obtidos de fontes naturais tem sido reportada em análises de pinturas no antigo Egito e Roma (UDA *et al.* 2002, PATERNOSTER *et al.* 2005, CALZA *et al.* 2008). Conforme discutido anteriormente, titânio e outros elementos

podem ser encontrados comumente como impurezas em ocre, uma vez que os minerais empregados para obtenção destes pigmentos podem estar associados a outros minerais como o rutilo ( $\text{TiO}_2$ ), por exemplo (CALZA *et al.* 2008).

Na figura 5.11, pode ser observado o espectro de XRF característico para a mão esquerda e uma imagem do ponto onde o mesmo foi obtido.



**Figura 5.11.** Espectro de XRF característico da mão de Hori.

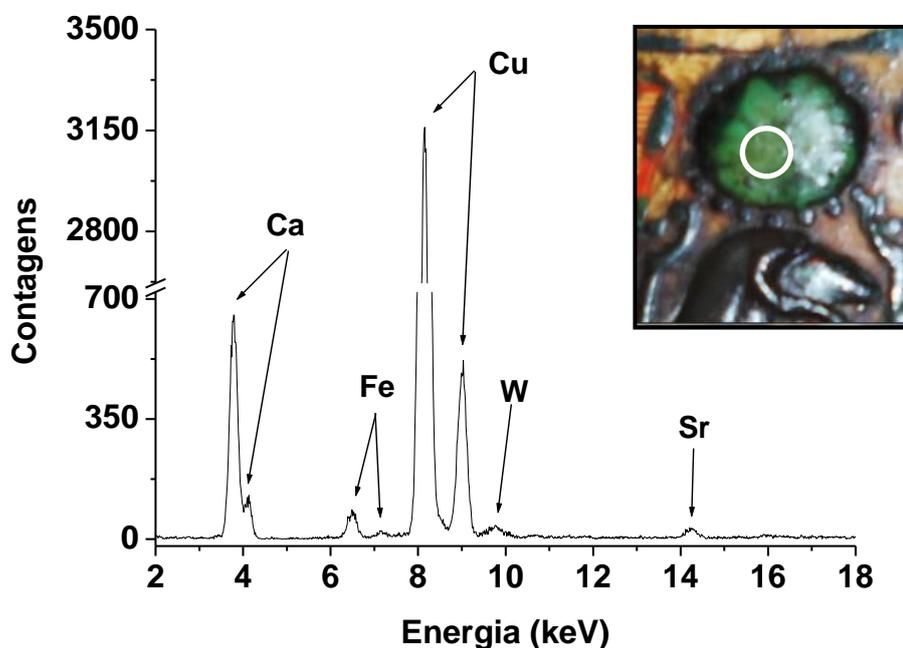
### 5.2.3. Pigmento Azul

Na análise dos pigmentos utilizados no círculo azul turquesa abaixo do pulso do esquife de Hori - que corresponde ao ponto 6 da figura 5.9 - foram encontrados os seguintes elementos: Ca, Fe, Cu e Sr.

Os elementos Ca e Sr devem-se à utilização de gesso na camada de preparação sob os pigmentos coloridos.

As altas intensidades de cobre (Cu) sugerem a utilização de azul egípcio ( $\text{CaO.CuO.4SiO}_2$ ) ou azurita ( $2\text{CuCO}_3.\text{Cu(OH)}_2$ ). O espectro de XRF desta região apresentou, ainda, traços de ferro (Fe), oriundo de impurezas minerais da matéria-prima utilizada para produzir o pigmento azul.

Na figura 5.12, podem ser observados o espectro de XRF característico para o círculo azul e uma imagem do ponto onde o mesmo foi obtido.



**Figura 5.12.** Espectro de XRF característico do círculo azul turquesa.

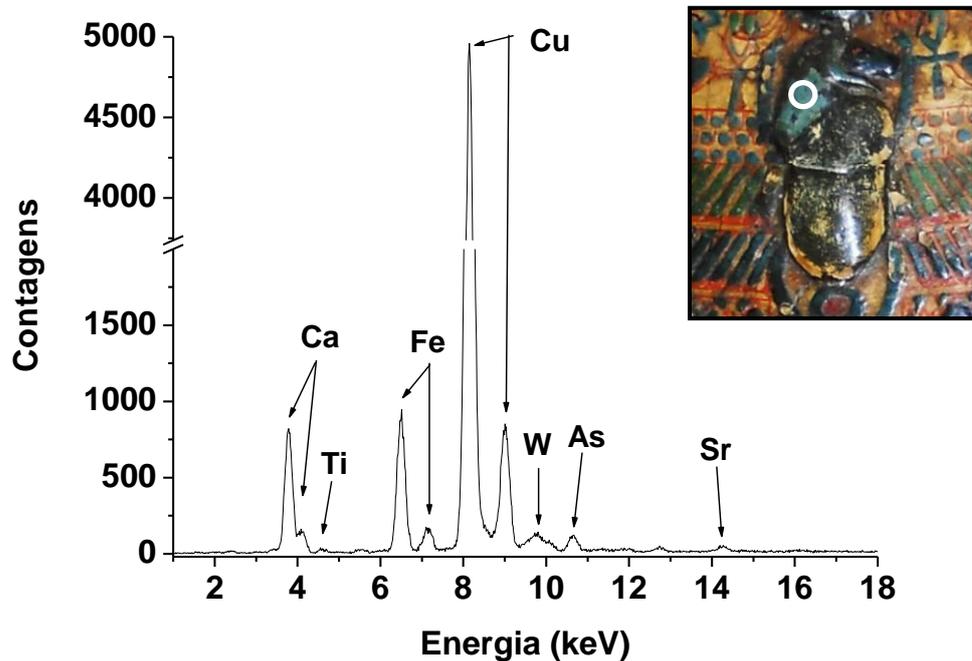
#### 5.2.4. Pigmento Azul

Na análise dos pigmentos azuis utilizados no escaravelho com cabeça de carneiro, no deus Anúbis e na perna do deus - respectivamente, pontos 7, 8 e 9 na figura 5.9 - foram identificados os elementos: Ca, Ti, Fe, Cu, As e Sr.

Assim como na coloração azul analisada no item anterior, as altas intensidades de cobre (Cu) indicam a possibilidade de uso dos pigmentos, azul egípcio ( $\text{CaO}\cdot\text{CuO}\cdot 4\text{SiO}_2$ ) ou azurita ( $2\text{CuCO}_3\cdot\text{Cu}(\text{OH})_2$ ).

Neste caso, as intensidades apresentadas pelo ferro (Fe) nos espectros foram um pouco maiores do que no caso anterior. Ti e As encontravam-se presentes como elementos-traço, devido a impurezas minerais.

Na figura 5.13, podem ser observados o espectro de XRF característico para o carneiro e uma imagem do ponto onde o mesmo foi obtido.



**Figura 5.13.** Espectro de XRF característico do escaravelho com cabeça de carneiro.

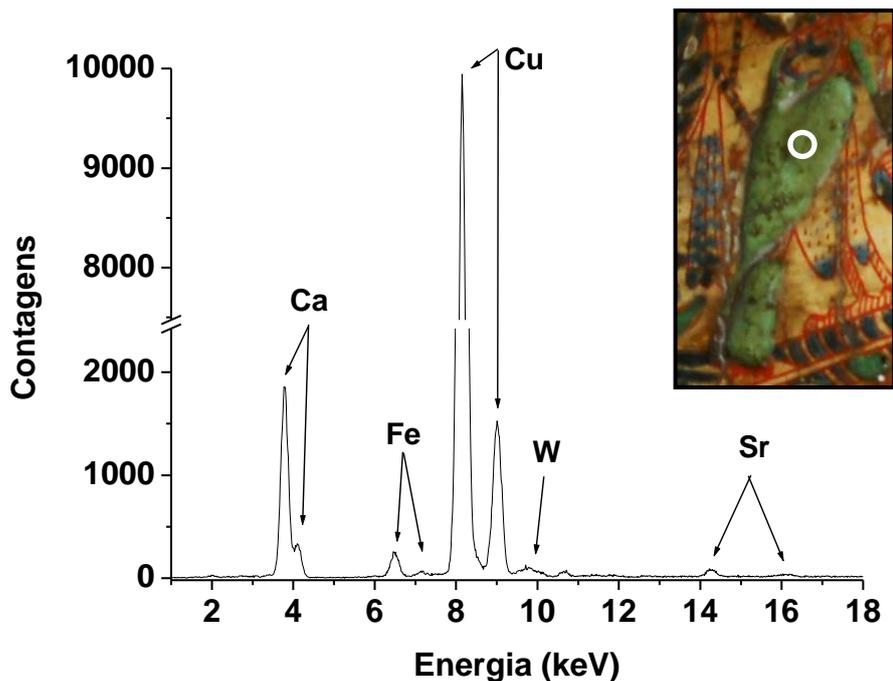
### 5.2.5. Pigmento Verde

Na análise do pássaro verde e outras regiões apresentando esta cor respectivamente, pontos 10, 11 e 12 na figura 5.9 - foram identificados os mesmos elementos: Ca, Fe, Cu e Sr.

As altas intensidades de cobre (Cu) sugerem o emprego de verde egípcio ((Ca,Cu)<sub>3</sub>Si<sub>3</sub>O<sub>9</sub>) ou malaquita (CuCO<sub>3</sub>.Cu(OH)<sub>2</sub>).

A presença de Ca e Sr deve-se à utilização de gesso sob a pintura. O elemento ferro (Fe) provavelmente deve sua presença nos espectros à impurezas minerais na matéria-prima utilizada para produção do pigmento.

Na figura 5.14, podem ser observados o espectro de XRF característico para o pássaro verde e uma imagem do ponto onde o mesmo foi obtido.



**Figura 5.14.** Espectro de XRF característico do pássaro.

### 5.2.6. Pigmento Vermelho

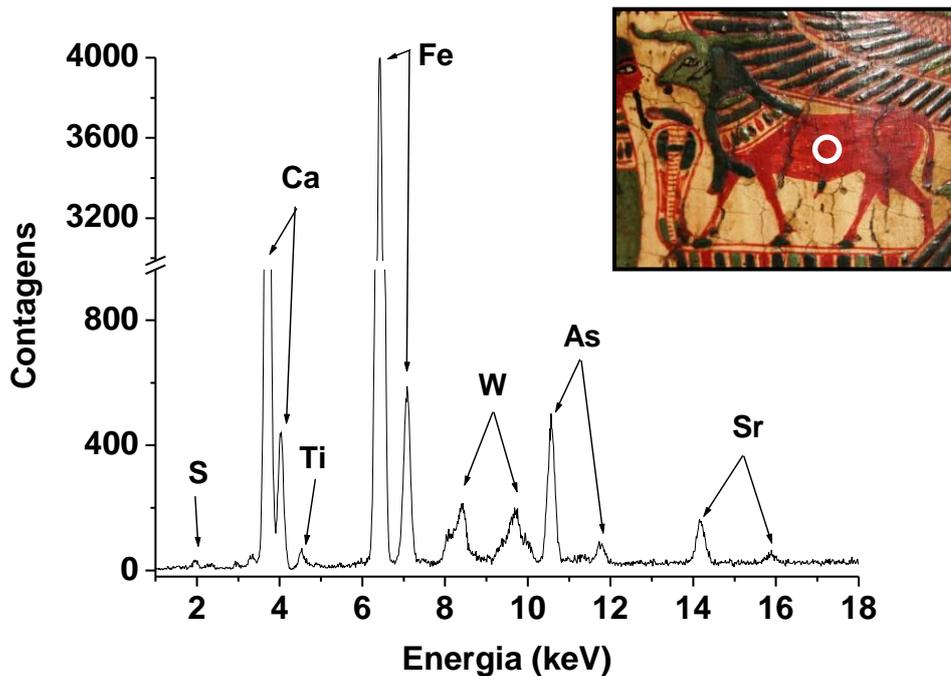
Na análise dos pigmentos utilizados em uma região de coloração vermelha localizada em uma cena do lado esquerdo do esquife e no corpo do carneiro retratado neste mesmo lado, abaixo da asa da deusa - respectivamente pontos 13 e 14 na figura 5.9 - foram identificados os elementos: S, Ca, Fe, Ti, As e Sr.

As intensidades relativamente altas de cálcio (Ca) devem-se à utilização de gesso ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) na camada de preparação sob a pintura, assim como a presença de S e Sr.

As altas intensidades de ferro (Fe) e as intensidades mais baixas de arsênio (As) sugerem a utilização de uma mistura de vermelho ocre ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) com um pouco de realgar ( $\text{As}_4\text{S}_4$ ).

O elemento titânio (Ti), por sua vez, seria proveniente de impurezas oriundas de minerais associados às matérias-primas utilizadas.

Na figura 5.15, podem ser observados o espectro de XRF característico para o carneiro vermelho e uma imagem do ponto onde o mesmo foi obtido.



**Figura 5.1.5.** Espectro de XRF característico do carneiro.

### 5.2.7. Pigmento Branco

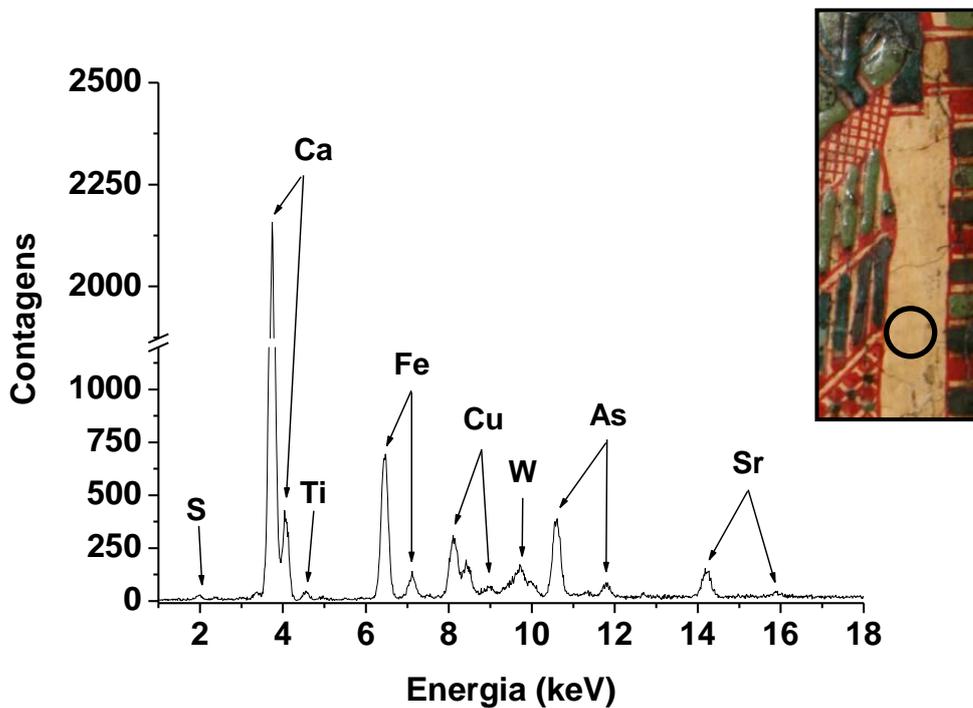
Na análise de regiões de coloração branca - correspondentes aos pontos 15 e 16 na figura 5.9 - foram identificados os seguintes elementos: S, Ca, Ti, Fe, Cu, As e Sr.

As altas intensidades de cálcio (Ca) - além da contribuição da camada preparatória de gesso sob a pintura - indicam a utilização de um pigmento branco como carbonato de cálcio ( $\text{CaCO}_3$ ) ou o próprio gesso ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ).

A presença de Cu, Fe e As pode ser contaminação das áreas adjacentes da pintura que compreendem pigmentos azul (azurita ou azul egípcio), verde (malaquita ou verde egípcio) e vermelho (vermelho ocre e realgar).

Titânio (Ti) encontra-se presente como elemento-traço devido à impurezas minerais nas matérias-primas empregadas.

Na figura 5.16 pode ser observado o espectro relativo à uma região branca e uma imagem do ponto onde o mesmo foi obtido.



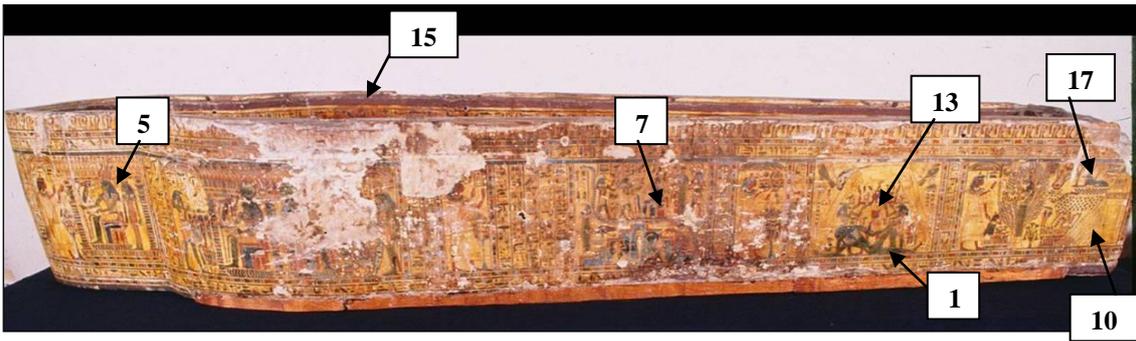
**Figura 5.16.** Espectro de XRF característico de região branca.

### 5.3. Análise dos resultados esquite de Hori (fundo)

A análise dos resultados de XRF para o esquite de Hori revelou - como nos outros casos analisados - a utilização de uma camada de preparação sob a pintura, contendo gesso ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), responsável pela presença dos elementos Ca, S e Sr em todos os espectros.

Os pontos analisados são mostrados nas figuras 5.17, 5.18 e 5.19 que podem ser observadas abaixo. Na tabela 5.3 são indicadas as cores analisadas em cada ponto.

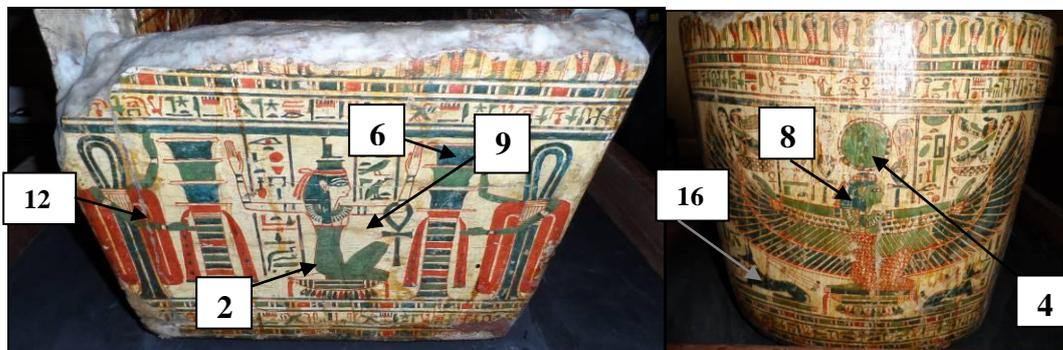
Os possíveis pigmentos utilizados na decoração deste artefato foram: negro de marfim/osso ( $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 + \text{C} + \text{MgSO}_4$ ); azul egípcio ( $\text{CaO} \cdot \text{CuO} \cdot 4\text{SiO}_2$ ) ou azurita ( $2\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ ); amarelo ocre ( $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ); realgar ( $\text{As}_4\text{S}_4$ ); auripigmento ( $\text{As}_2\text{S}_3$ ); verde egípcio ( $(\text{Ca}, \text{Cu})_3\text{Si}_3\text{O}_9$ ) ou malaquita ( $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ ) e vermelho ocre ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ).



**Figura 5.17.** Pontos analisados no esquife de Hori, lateral direita.



**Figura 5.18.** Pontos analisados no esquife de Hori, lateral esquerda.



**Figura 5.19.** Pontos analisados no esquife de Hori, parte inferior e superior.

**Tabela 5.3.** Pontos analisados e respectivas cores para o esquife de Hori (fundo)

Pontos analisados	Cor da região
1, 2, 3, 4	Verde
5, 6, 7, 8, 16, 17	Azul

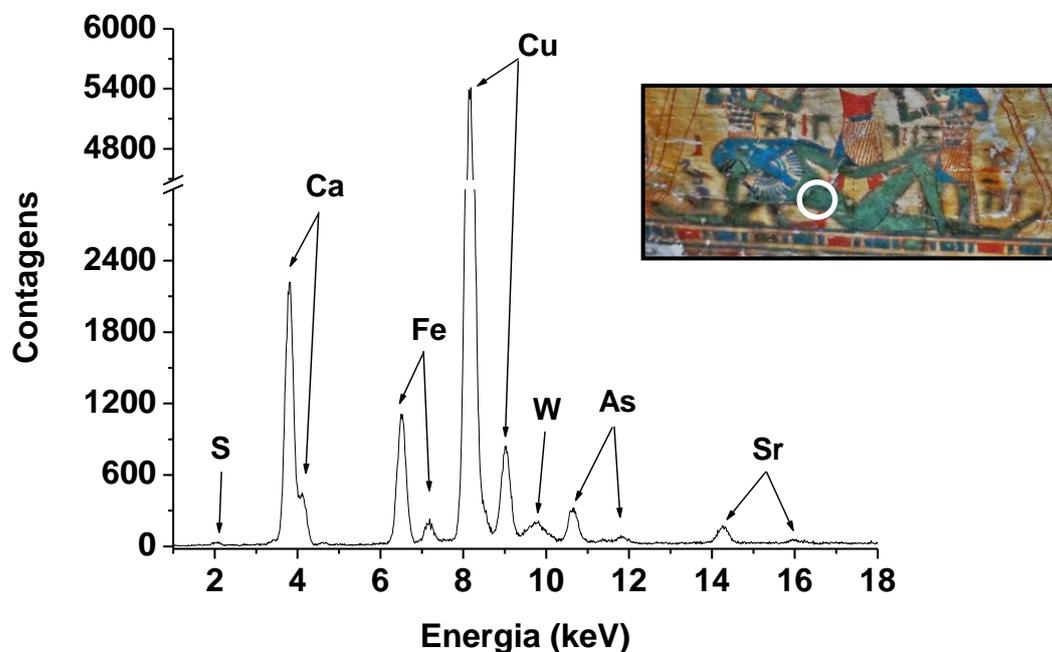
10, 11	Branco
12, 13, 14, 15	Vermelho

### 5.3.1. Pigmento Verde

Na análise das regiões verdes - correspondentes aos pontos 1 (na figura 5.17), 3 (na figura 5.18), 2 e 4 (na figura 5.19) - foram identificados os seguintes elementos: S, Ca, Fe, Cu, As e Sr.

As altas intensidades de cobre (Cu) sugerem o uso de verde egípcio ( $(Ca,Cu)_3Si_3O_9$ ) ou malaquita ( $CuCO_3.Cu(OH)_2$ ). Ca, S e Sr são provenientes da camada de preparação da pintura, contendo gesso ( $CaSO_4.2H_2O$ ). Os elementos ferro (Fe) e arsênio (As) parecem ser das regiões vermelhas adjacentes (onde foi utilizada uma mistura de vermelho ocre e realgar).

Na figura 5.20, podem ser observados o espectro de XRF característico para o corpo verde e a imagem do ponto onde o mesmo foi obtido.



**Figura 5.20.** Espectro de XRF característico do corpo do deus.

### 5.3.2. Pigmento Azul

Na análise das regiões de coloração azul, apresentando diferentes tonalidades - correspondendo aos pontos 5, 7 e 17 (na figura 5.17); 6, 8 e 16 (na figura 5.19) - foram identificados os mesmos elementos, com variações apenas em suas respectivas intensidades: Ca, Fe, Cu, As e Sr.

As altas intensidades de cobre (Cu) indicam o uso de azul egípcio ( $\text{CaO}\cdot\text{CuO}\cdot 4\text{SiO}_2$ ) ou azurita ( $2\text{CuCO}_3\cdot\text{Cu}(\text{OH})_2$ ). Os elementos Ca e Sr são provenientes da camada de preparação contendo gesso. Por outro lado, os elementos ferro (Fe) e arsênio (As) parecem ser das regiões vermelhas adjacentes (onde foi utilizada uma mistura de vermelho ocre e realgar).

Na figura 5.21 pode ser observado o espectro relativo à região azul do toucado azul do deus e a imagem do ponto onde o mesmo foi obtido.

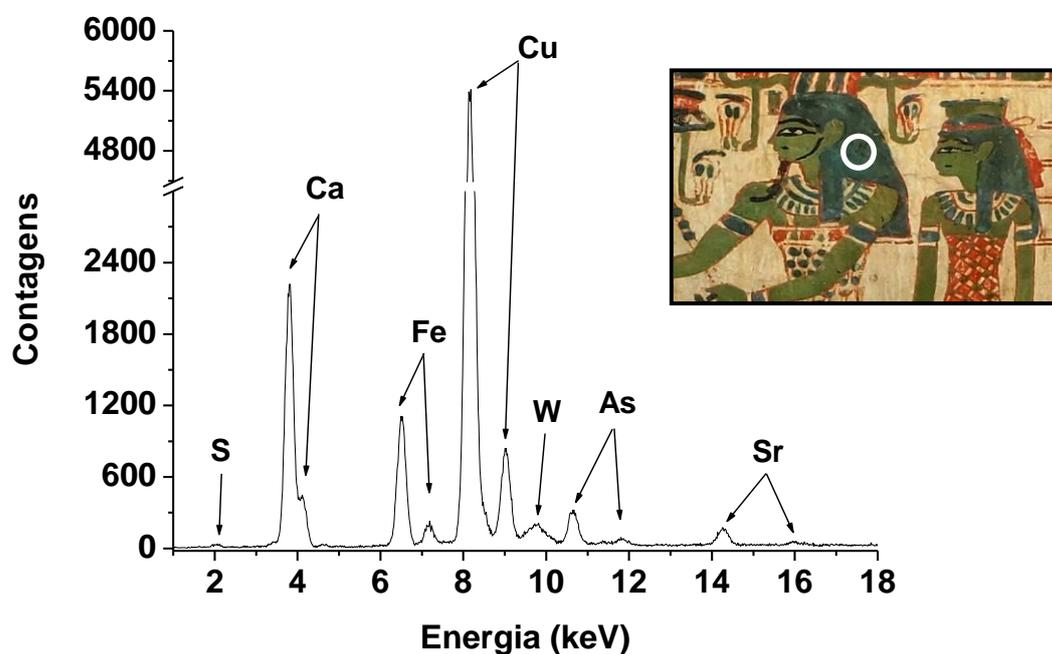


Figura 5.21. Espectro de XRF característico do toucado do deus.

### 5.3.3. Pigmento Branco

Nas regiões apresentando coloração branca - correspondentes aos pontos 9 (na figura 5.19), 10 (na figura 5.17) e 11 (na figura 5.18) - foram identificados os seguintes elementos S, Ca, Ti, Fe, As e Sr.

As altas intensidades de cálcio (Ca), além serem uma contribuição do uso de gesso na camada de preparação (bem como a presença de S e Sr), podem indicar ainda a utilização de carbonato de cálcio ( $\text{CaCO}_3$ ) ou o próprio gesso ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) como pigmento nessas regiões.

O elemento Ti encontra-se presente como impureza mineral, enquanto a presença de ferro (Fe) e arsênio (As) deve-se às regiões vermelhas adjacentes (onde foi utilizada uma mistura de vermelho ocre e realgar).

Na figura 5.22 pode ser observado o espectro relativo ao pigmento branco próximo à deusa Nut e a imagem do ponto onde o mesmo foi obtido.

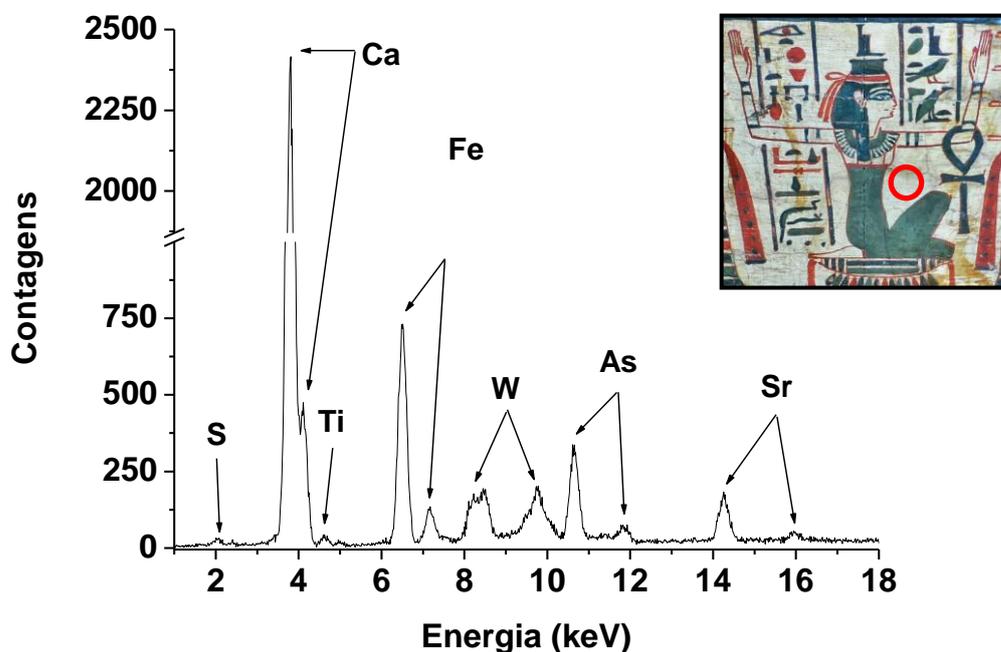


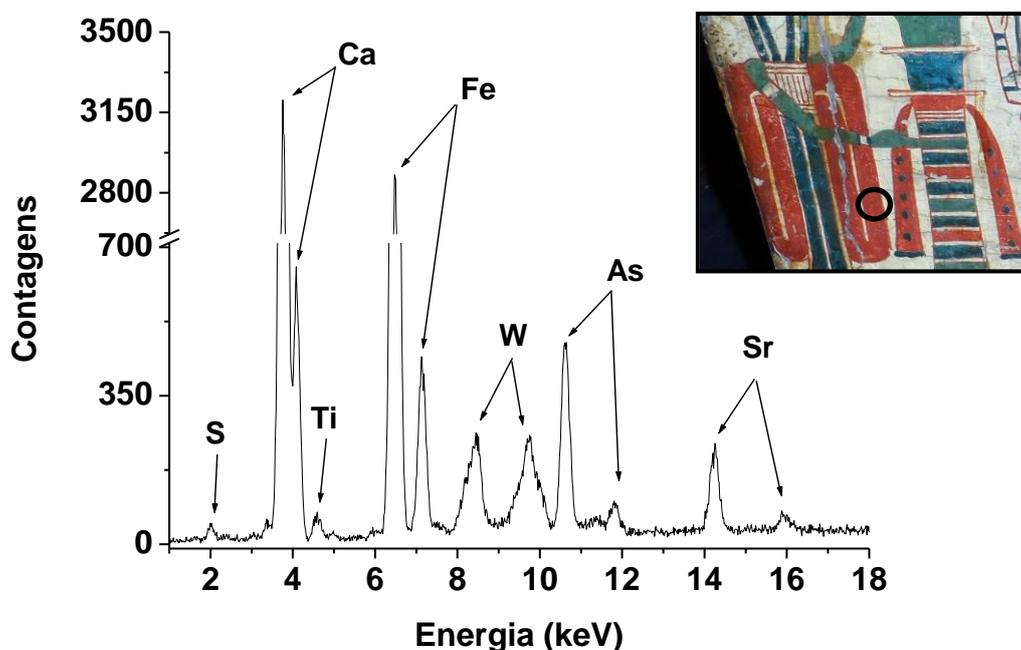
Figura 5.22. Espectro de XRF característico da região branca.

### 5.3.4. Pigmento Vermelho

Na análise das áreas em vermelho - correspondentes aos pontos 12 (na figura 5.19), 13 (na figura 5.17), 14 (na figura 5.18) e 15 (na figura 5.17) - foram identificados os seguintes elementos: S, Ca, Ti, Fe, As e Sr.

As altas intensidades de ferro (Fe) e intensidades menores de arsênio (As) sugerem a utilização de uma mistura de pigmentos vermelho ocre ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) com um pouco de realgar ( $\text{As}_4\text{S}_4$ ). A presença do elemento Ti deve-se a impurezas minerais comumente encontradas em pigmentos terrosos.

Na figura 5.23 pode ser observado o espectro de XRF característico para a faixa vermelha do esquife a e a imagem do ponto onde o mesmo foi obtido.



**Figura 5.23.** Espectro de XRF característico da faixa vermelha.

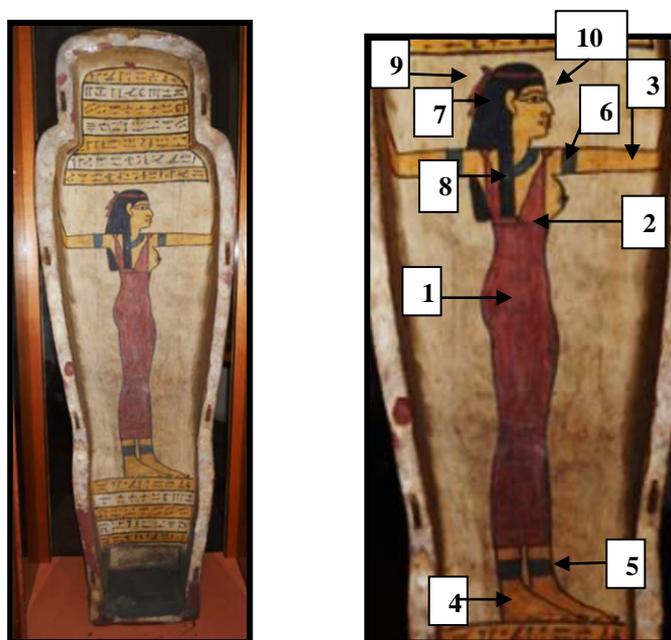
### 5.4. Análise dos resultados para o esquife de Harsiese (frontal e interno)

A análise dos resultados de XRF para o esquife de Harsiese revelou - de forma similar aos esquifes anteriormente analisados - o emprego de uma camada de

preparação sob os pigmentos, contendo provavelmente gesso ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), responsável pela presença dos elementos cálcio e enxofre em todos os espectros. A presença do estrôncio (Sr), conforme discutido anteriormente, é atribuída à substituição do cálcio por este elemento, que ocorre naturalmente, na rede cristalina do sulfato de cálcio mineral.

Os pontos analisados são mostrados na figura 5.24, que pode ser observada abaixo. Na tabela 5.4 são indicadas as cores analisadas em cada ponto.

Os possíveis pigmentos utilizados neste caso seriam: negro de marfim/osso ( $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 + \text{C} + \text{MgSO}_4$ ); azul egípcio ( $\text{CaO} \cdot \text{CuO} \cdot 4\text{SiO}_2$ ) ou azurita ( $2\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ ), carbonato de cálcio ( $\text{CaCO}_3$ ) ou gesso ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ); amarelo ocre ( $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) e vermelho ocre ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ).



**Figura 5.24.** Pontos analisados no esquife de Harsiese.

**Tabela 5.4.** Pontos analisados e respectivas cores para o esquife de Harsiese (frontal e interno).

Pontos analisados	Cor da região
1, 2	Vermelho
3, 4	Amarelo
5, 6	Azul

7, 8	Negro
9, 10	Branco

#### 5.4.1. Pigmento Vermelho

Na análise do traje vermelho da deusa - correspondendo aos pontos 1 e 2 na figura 5.24 - foram identificados os seguintes elementos: S, Ca, Fe e Sr.

A presença de ferro (Fe) indica o uso de vermelho ocre ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ). A presença de Ca, S e Sr deve-se ao emprego de gesso ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) na camada de preparação da pintura.

Na figura 5.25 pode ser observado o espectro de XRF característico para o traje vermelho da deusa e a imagem do ponto onde o mesmo foi obtido.

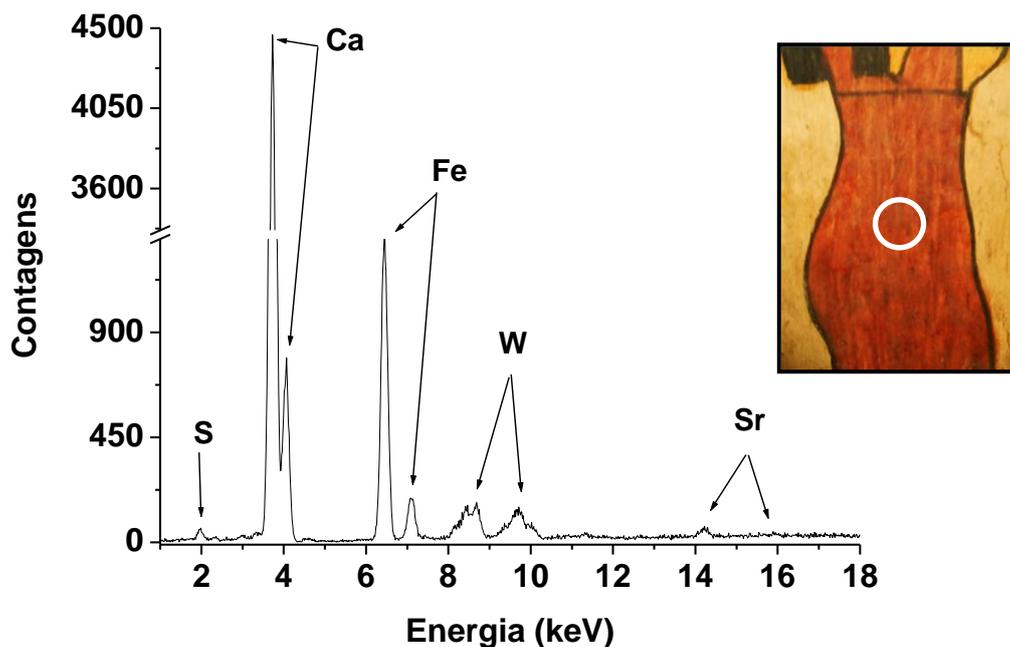


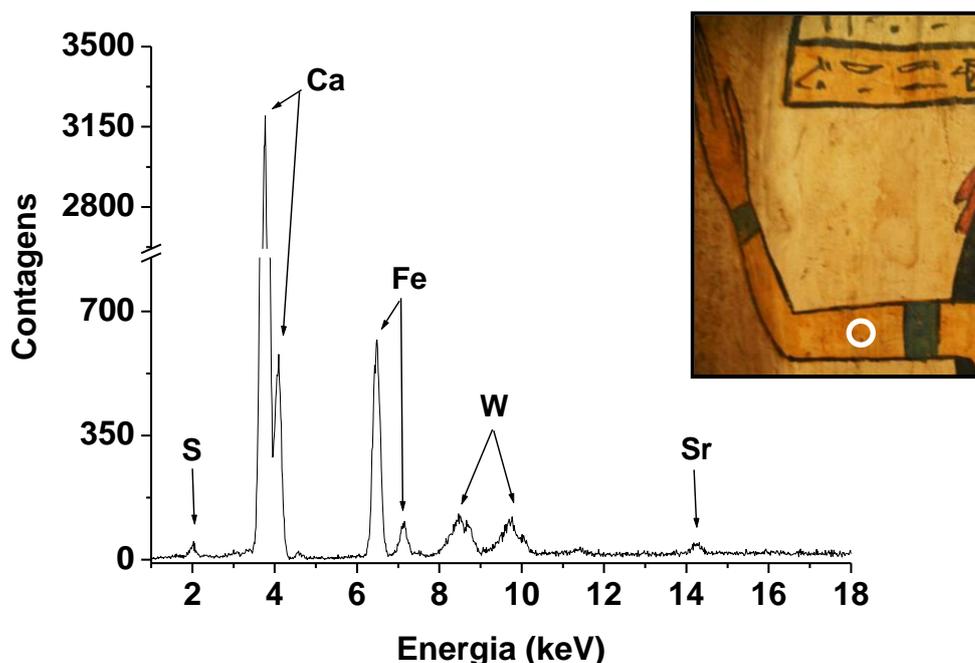
Figura 5.25. Espectro de XRF característico do traje vermelho.

#### 5.4.2. Pigmento Amarelo

Na análise das regiões apresentando coloração amarela, como o braço e o pé da deusa - correspondendo, respectivamente, aos pontos 3 e 4 na figura 5.24 - foram identificados os seguintes elementos: S, Ca, Fe e Sr.

A presença do ferro (Fe) indica a utilização de amarelo ocre ( $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ). Os elementos Ca, S e Sr relacionam-se ao gesso ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) da camada de preparação da pintura.

Na figura 5.26, podem ser observados o espectro de XRF característico para o braço da deusa e a imagem do ponto onde o mesmo foi obtido.



**Figura 5.26.** Espectro de XRF característico do braço da deusa.

### 5.4.3. Pigmento Azul

Na região da tornozeleira esquerda e no bracelete da deusa - respectivamente, pontos 5 e 6 na figura 5.24 - foram identificados os mesmos elementos: S, Ca, Ti, Fe, Cu, Pb e Sr.

As altas intensidades de cobre (Cu) sugerem a utilização de azul egípcio ( $\text{CaO} \cdot \text{CuO} \cdot 4\text{SiO}_2$ ) ou azurita ( $2\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ ).

A presença dos elementos Ca, S e Sr deve-se ao uso de gesso na camada de preparação da pintura. Os traços de Ti e Pb são provenientes de impurezas minerais.

A presença de ferro (Fe) com intensidades razoáveis pode estar relacionada ao amarelo ocre empregado nas adjacências, inclusive este pigmento pode ter sido pintado por baixo do azul, uma vez que o corpo da deusa é amarelo.

Na figura 5.27 pode ser observado o espectro relativo à tornozeleira e a imagem do ponto onde o mesmo foi obtido.

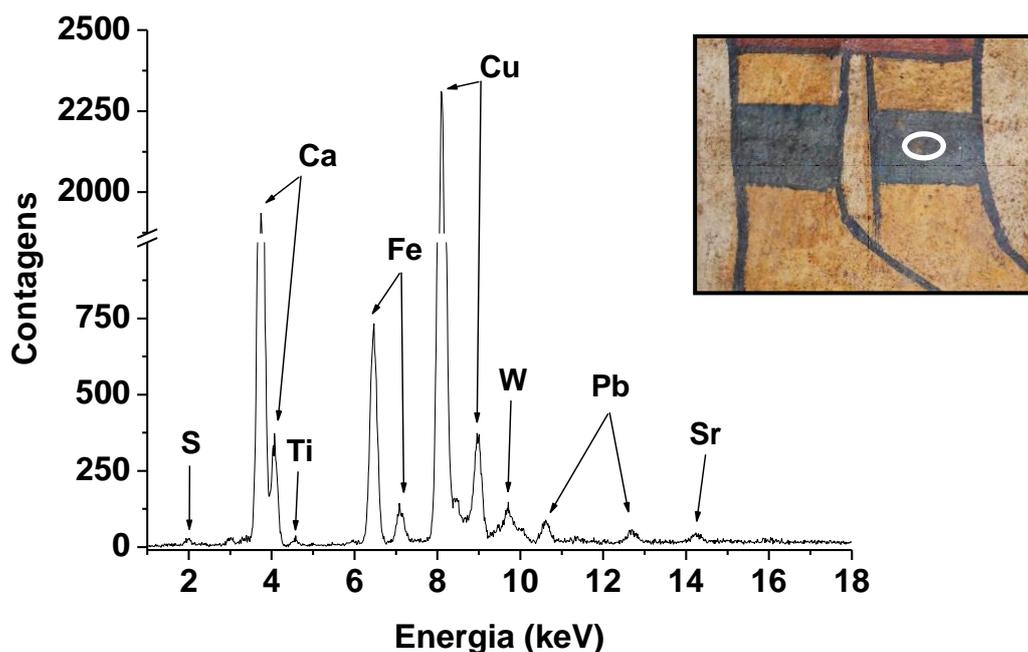


Figura 5.27. Espectro de XRF característico da tornozeleira azul.

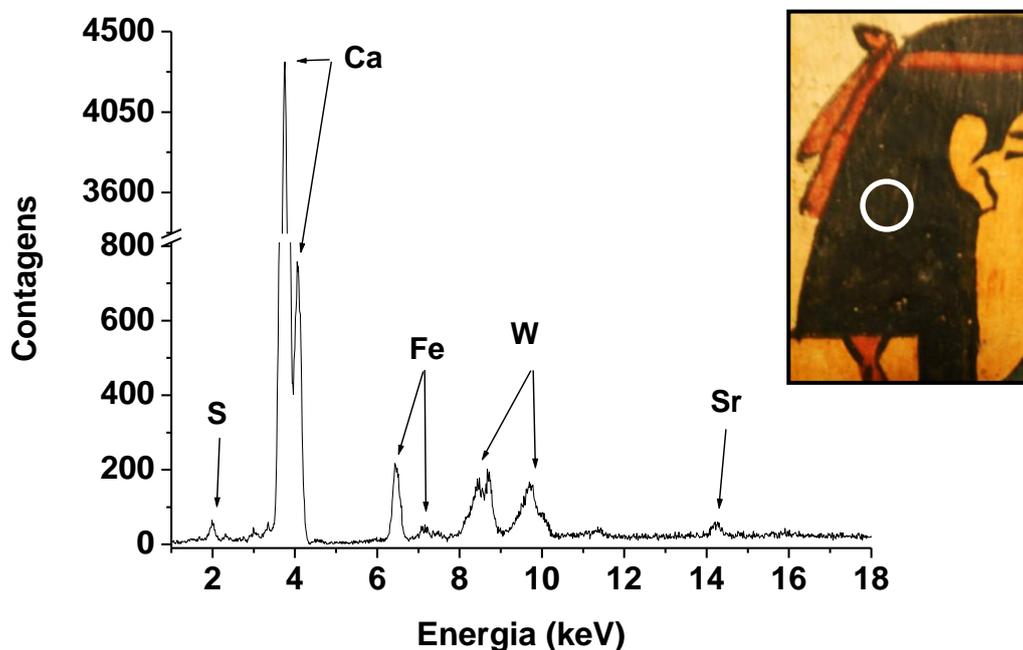
#### 5.4.4. Pigmento Negro

Na região do cabelo negro da deusa- correspondendo aos pontos 7 e 8 na figura 5.24 - foram identificados os elementos: S, Ca, Fe e Sr.

A presença de cálcio (Ca) em intensidades bastante altas sugere a utilização de negro de marfim/osso ( $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 + \text{C} + \text{MgSO}_4$ ). Além disso, já seriam a presença de cálcio (bem como traços de S e Sr), em intensidades menores, devido ao uso de gesso na camada de preparação.

O ferro (Fe) pode ser uma impureza ou contaminação de áreas adjacentes onde foi utilizado pigmento ocre.

Na figura 5.28 pode ser observado o espectro relativo ao cabelo negro e a imagem do ponto onde o mesmo foi obtido.



**Figura 5.28.** Espectro de XRF característico do cabelo negro.

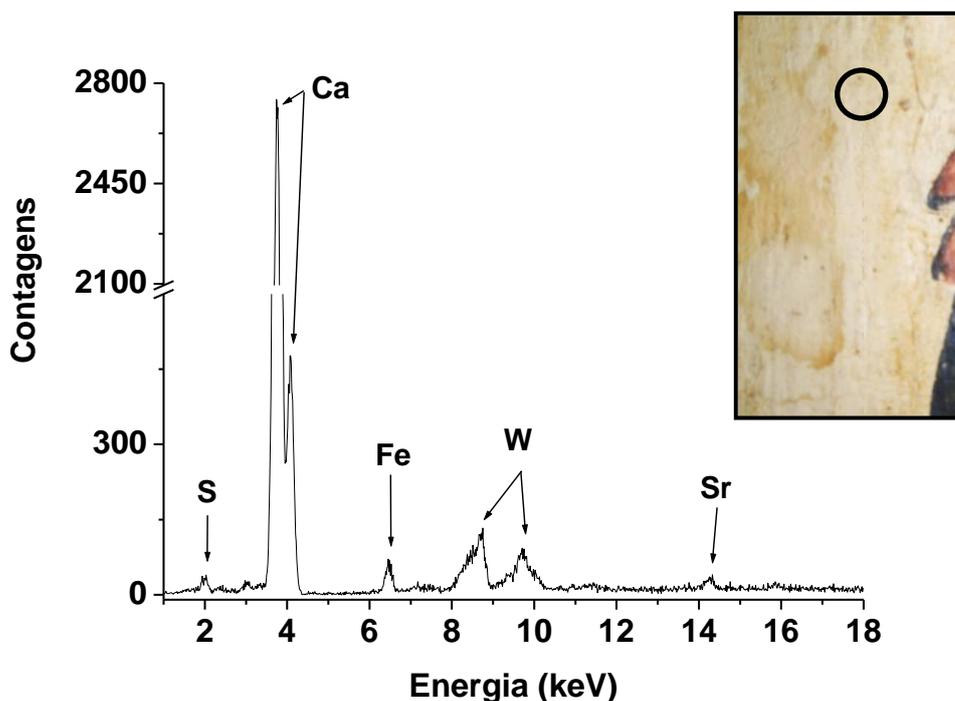
#### 5.4.5. Pigmento Branco

Nas regiões apresentando coloração branca - correspondentes aos pontos 9 e 10 na figura 5.24 - foram identificados os seguintes elementos: S, Ca, Fe e Sr.

Este resultado sugere a utilização de pigmentos brancos carbonato de cálcio ( $\text{CaCO}_3$ ) ou gesso ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ).

A presença do elemento ferro (Fe) deve-se a impurezas minerais ou à contaminação por áreas adjacentes onde foi utilizado pigmento ocre.

Na figura 5.29 pode ser observado o espectro relativo ao fundo branco e a imagem do ponto onde o mesmo foi obtido.



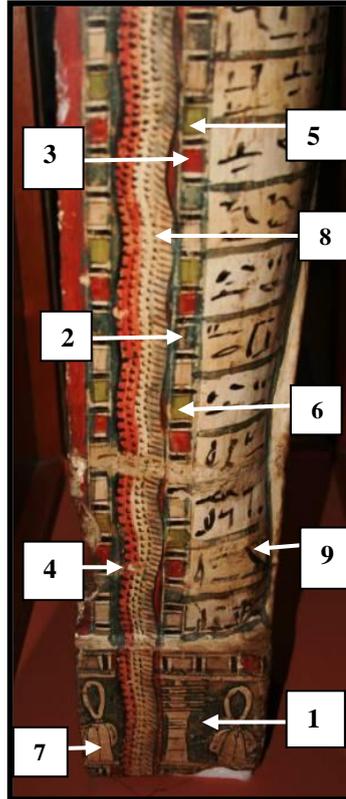
**Figura 5.29.** Espectro de XRF característico do plano de fundo branco.

### 5.5. Análise dos resultados para o esquite de Harsiese (lateral)

A análise dos resultados de XRF para a lateral do esquite de Harsiese revelou - de forma similar ao esquite anteriormente analisado - a utilização de uma camada de preparação sob a pintura, contendo provavelmente gesso ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), responsável pela presença dos elementos cálcio (Ca), enxofre (S) e estrôncio (Sr) em todos os espectros.

Os pontos analisados são mostrados na figura 5.30, que pode ser observada abaixo. Na tabela 5.5 são indicadas as cores analisadas em cada ponto.

Os possíveis pigmentos utilizados na decoração deste artefato foram: negro de marfim/osso ( $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 + \text{C} + \text{MgSO}_4$ ); azul egípcio ( $\text{CaO} \cdot \text{CuO} \cdot 4\text{SiO}_2$ ) ou azurita ( $2\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ ); verde egípcio ( $(\text{Ca}, \text{Cu})_3\text{Si}_3\text{O}_9$ ) ou malaquita ( $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ ) e vermelho ocre ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ).



**Figura 5.30.** Pontos analisados no esquite de Harsiese (lateral).

**Tabela 5.5.** Pontos analisados e respectivas cores para o esquite de Harsiese (lateral).

Pontos analisados	Cor da região
1, 2	Azul
3, 4	Vermelho
5, 6	Verde
7, 8	Branco
9	Negro

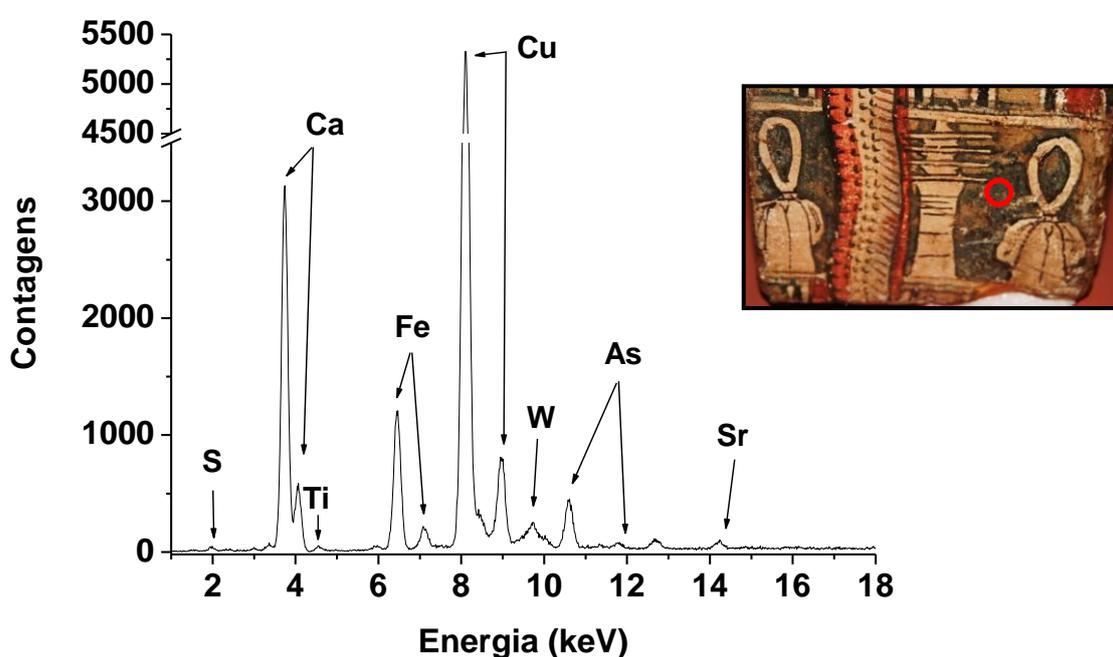
### 5.5.1. Pigmento Azul

Nas regiões apresentando coloração azul - correspondendo aos pontos 1 e 2 na figura 5.30 - foram encontrados os elementos: S, Ca,Ti, Fe, Cu,As e Sr.

A presença de altas intensidades de cobre (Cu) nos espectros sugere o uso dos pigmentos azul egípcio ( $\text{CaO}\cdot\text{CuO}\cdot 4\text{SiO}_2$ ) ou azurita ( $2\text{CuCO}_3\cdot\text{Cu}(\text{OH})_2$ ).

O elemento-traço Ti é oriundo de impurezas minerais presentes nas matérias-primas usadas para obtenção dos pigmentos. Por outro lado, a presença de ferro (Fe) e arsênio (As) pode ter sido causada por contaminação de regiões adjacentes onde foram utilizados os pigmentos ocre e realgar.

Na figura 5.31 pode ser observado o espectro relativo à uma área em azul e a imagem do ponto onde o mesmo foi obtido.



**Figura 5.31.** Espectro de XRF característico da parte azul.

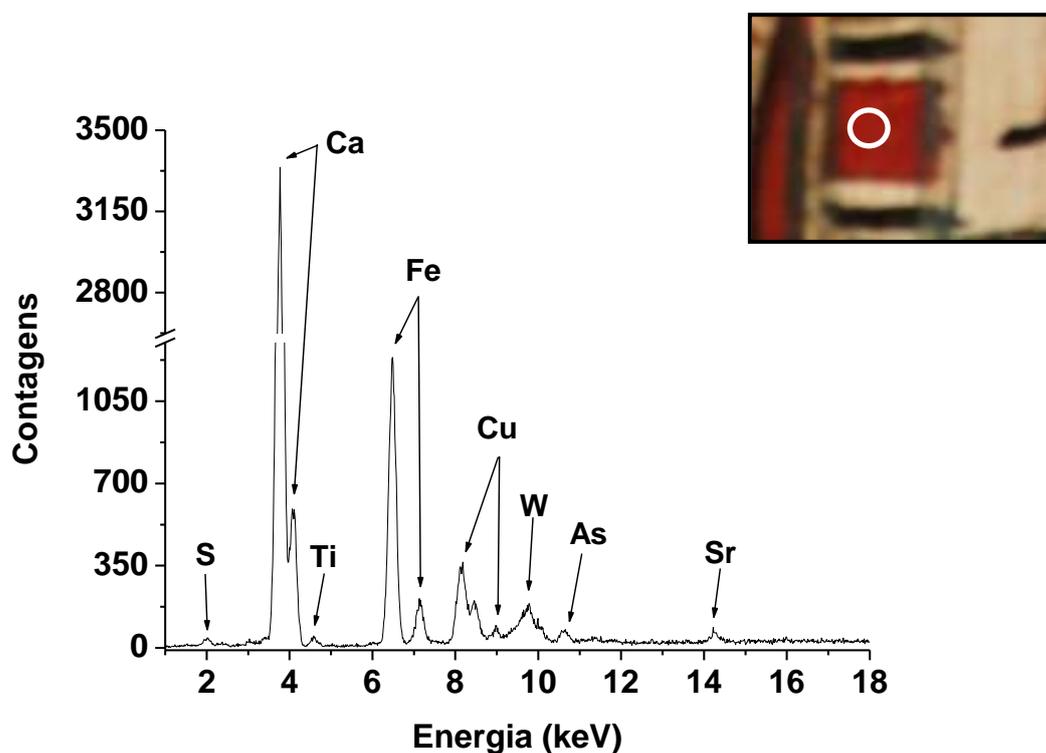
### 5.5.2. Pigmento Vermelho

Na análise das áreas em vermelho - correspondendo aos pontos 3 e 4 na figura 5.30 - foram identificados os mesmos elementos: S, Ca, Ti, Fe, Cu, As e Sr.

A presença de ferro (Fe) sugere a utilização do pigmento vermelho ocre ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ).

O elemento Ti, em nível de traços, é proveniente de impurezas minerais. A presença de cobre (Cu) deve-se à contaminação de regiões adjacentes onde foi utilizado pigmento azul (azul egípcio ou azurita).

Na figura 5.32 pode ser observado o espectro de XRF característico para o quadrado vermelho e a imagem do ponto onde o mesmo foi obtido.



**Figura 5.32.** Espectro de XRF característico do quadrado vermelho.

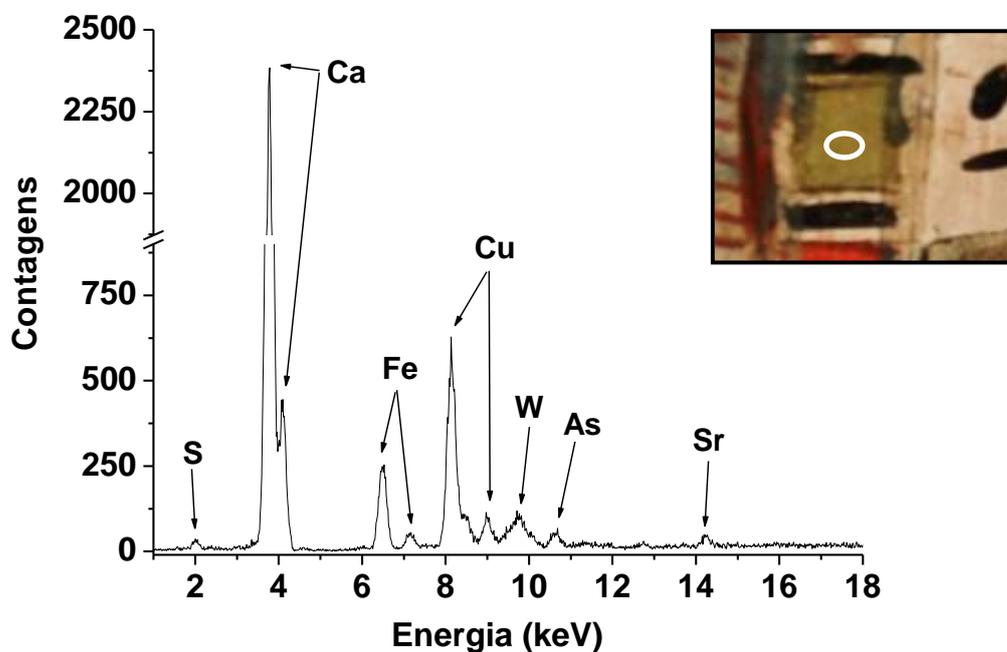
### 5.5.3. Pigmento Verde

Na análise das regiões em verde - correspondendo aos pontos 5 e 6 na figura 5.30 - foram identificados os seguintes elementos: S, Ca, Fe, Cu, As e Sr.

A presença de cobre (Cu) sugere o uso de verde egípcio ( $(Ca,Cu)_3Si_3O_9$ ) ou malaquita ( $CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2$ ).

A presença de ferro (Fe) e arsênio (As) pode ser explicada pela contaminação oriunda de áreas adjacentes onde tenha sido empregada uma mistura de vermelho ocre ( $Fe_2O_3$ ) com realgar ( $As_4S_4$ ).

Na figura 5.33, podem ser observados o espectro de XRF característico para o quadrado verde e a imagem do ponto onde o mesmo foi obtido.



**Figura 5.33.** Espectro de XRF característico do quadrado verde.

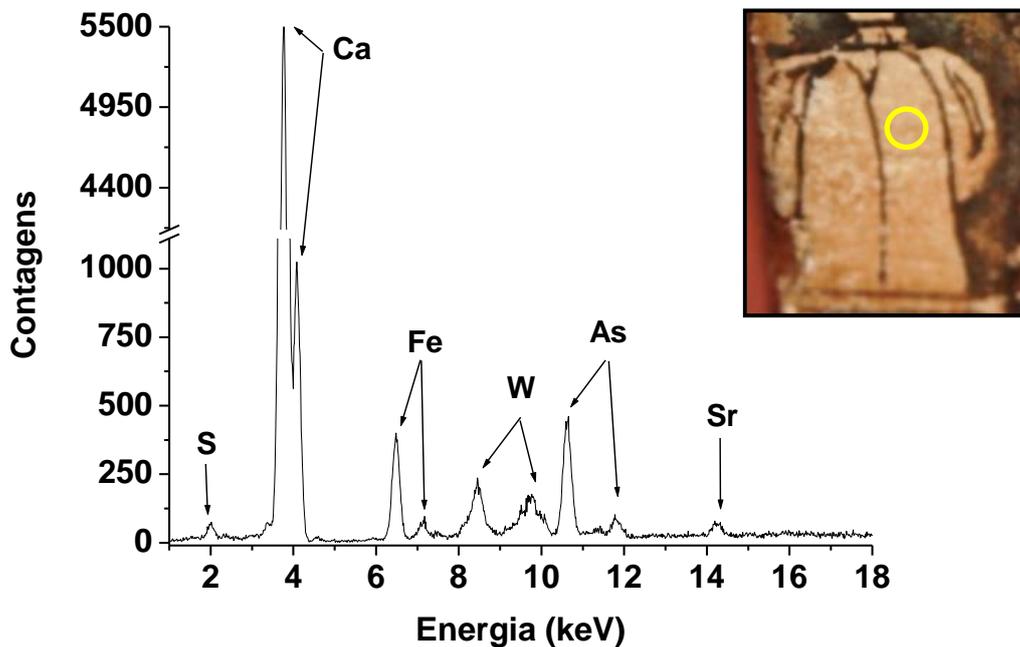
#### 5.5.4. Pigmento Branco

Nas regiões de cor branca no esquiife - correspondendo aos pontos 7 e 8 na figura 5.30) - foram identificados os elementos: S, Ca, Fe, As e Sr.

As altas intensidades de cálcio (Ca) sugerem a utilização dos pigmentos brancos carbonato de cálcio ( $\text{CaCO}_3$ ) ou gesso ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ).

A presença de ferro (Fe) e arsênio (As) poderia ter sido causada por contaminação de regiões adjacentes onde foram utilizados os pigmentos ocre e realgar.

Na figura 5.34 pode ser observado o espectro relativo ao fundo branco e a imagem do ponto onde o mesmo foi obtido.



**Figura 5.34.** Espectro de XRF característico do branco.

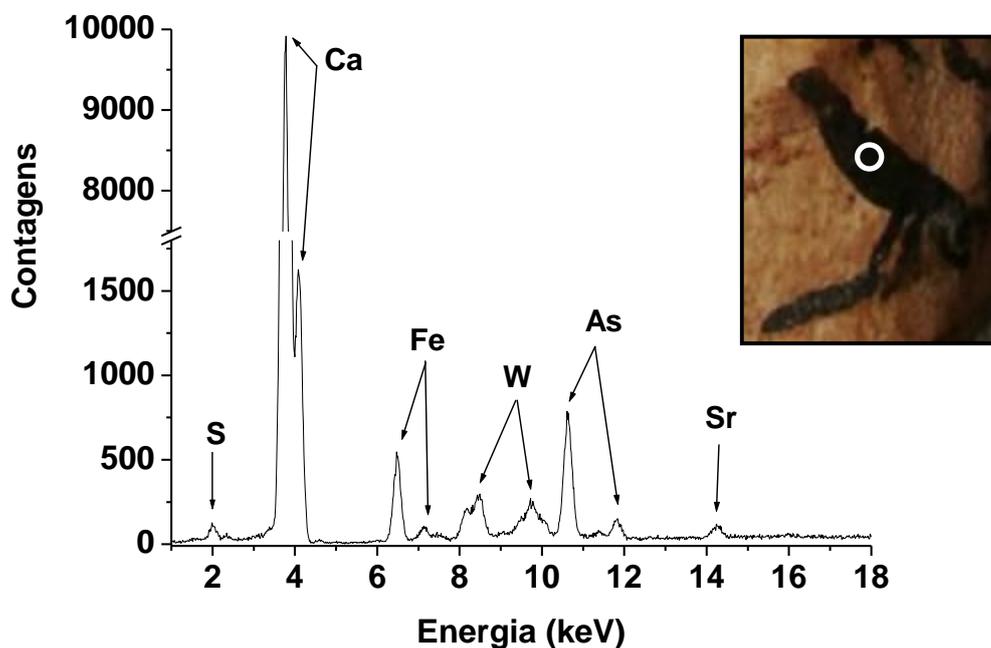
### 5.5.5. Pigmento Negro

A análise do pássaro negro - correspondente ao ponto 9 na figura 5.30 - revelou os seguintes elementos: S, Ca, Fe; As e Sr.

As altas intensidades de cálcio (Ca) sugerem a utilização de negro de marfim/osso ( $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 + \text{C} + \text{MgSO}_4$ ).

A presença de ferro (Fe) e arsênio (As) pode ter sido causada por contaminação de regiões adjacentes onde foram utilizados os pigmentos ocre e realgar.

Na figura 5.35 pode ser observado o espectro relativo ao pássaro negro e a imagem do ponto onde o mesmo foi obtido.



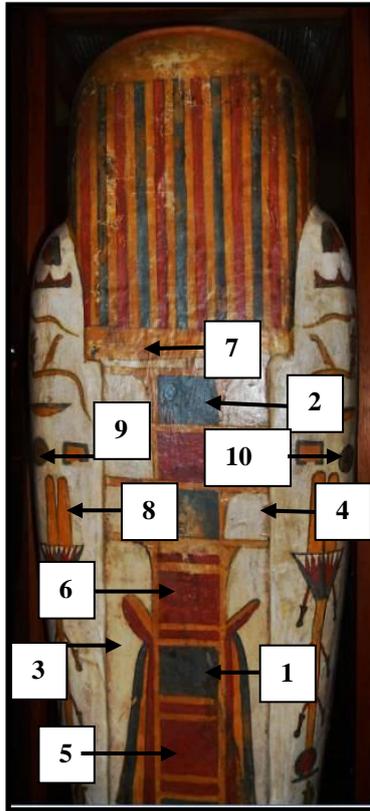
**Figura 5.35.** Espectro de XRF característico do pássaro negro.

### 5.6. Análise dos resultados para o esquite de Pestjef

A análise dos resultados de XRF para o esquite de Pestjef revelou - assim como nos demais - a utilização de uma camada de preparação sob a pintura, contendo provavelmente gesso ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), responsável pela presença dos elementos Ca, S e Sr em todos os espectros.

Os pontos analisados são mostrados na figura 5.36, que pode ser observada abaixo. Na tabela 5.6 são indicadas as cores analisadas em cada ponto.

Os possíveis pigmentos utilizados na decoração deste artefato foram: azul egípcio ( $\text{CaO} \cdot \text{CuO} \cdot 4\text{SiO}_2$ ) ou azurita ( $2\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ ); verde egípcio ( $(\text{Ca}, \text{Cu})_3\text{Si}_3\text{O}_9$ ) ou malaquita ( $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ ); amarelo ocre ( $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) e vermelho ocre ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ).



**Figura 5.36.** Pontos analisados no esquife de Pestjef.

**Tabela 5.6.** Pontos analisados e respectivas cores para o esquife de Pestjef.

<b>Pontos analisados</b>	<b>Cor da região</b>
1, 2	Azul
3, 4	Branco
5, 6	Vermelho
7, 8	Amarelo
9, 10	Verde

### 5.6.1. Pigmento azul

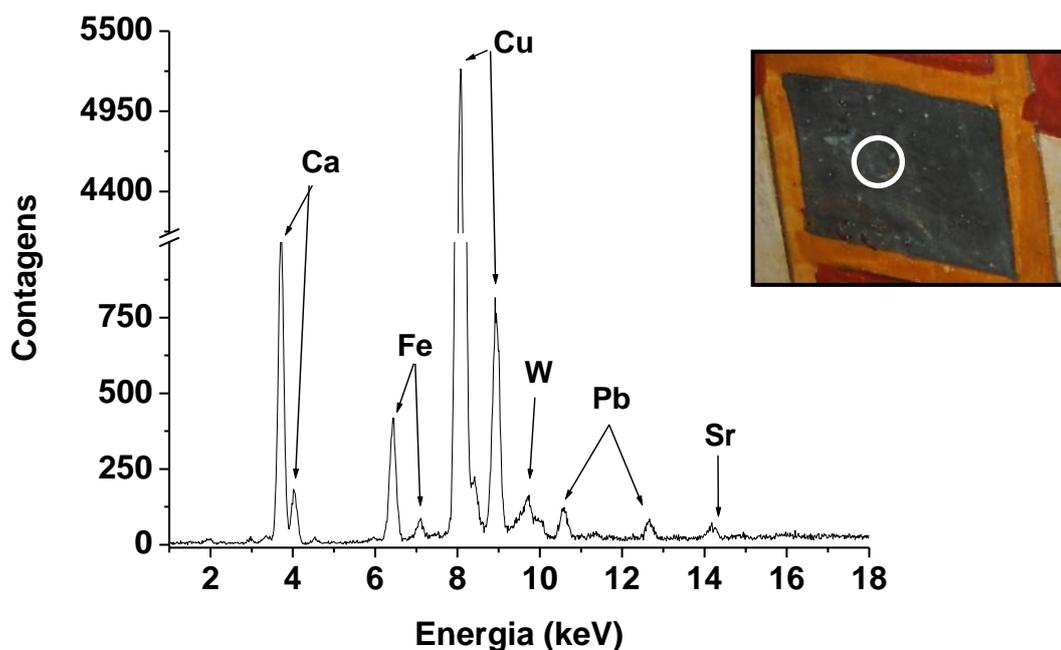
Nas áreas apresentando cor azul - correspondentes aos pontos 1 e 2 na figura 5.36 - foram identificados os elementos: Ca, Fe, Cu, Pb e Sr.

As altas intensidades de cobre (Cu) sugerem o emprego de azul egípcio ( $\text{CaO}\cdot\text{CuO}\cdot 4\text{SiO}_2$ ) ou azurita ( $2\text{CuCO}_3\cdot\text{Cu}(\text{OH})_2$ ).

Os elementos Ca e Sr devem sua presença nos espectros ao uso de gesso ( $\text{CaSO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) na camada de preparação da pintura.

A presença de traços de Pb - conforme observado em outros pigmentos azuis analisados - parece ser procedente de impurezas minerais. O ferro (Fe), por outro lado, parece estar relacionado à contaminação de áreas adjacentes onde foi utilizado amarelo ocre ou vermelho ocre.

Na figura 5.37 pode ser observado o espectro relativo à uma região de azul e a imagem do ponto onde o mesmo foi obtido.



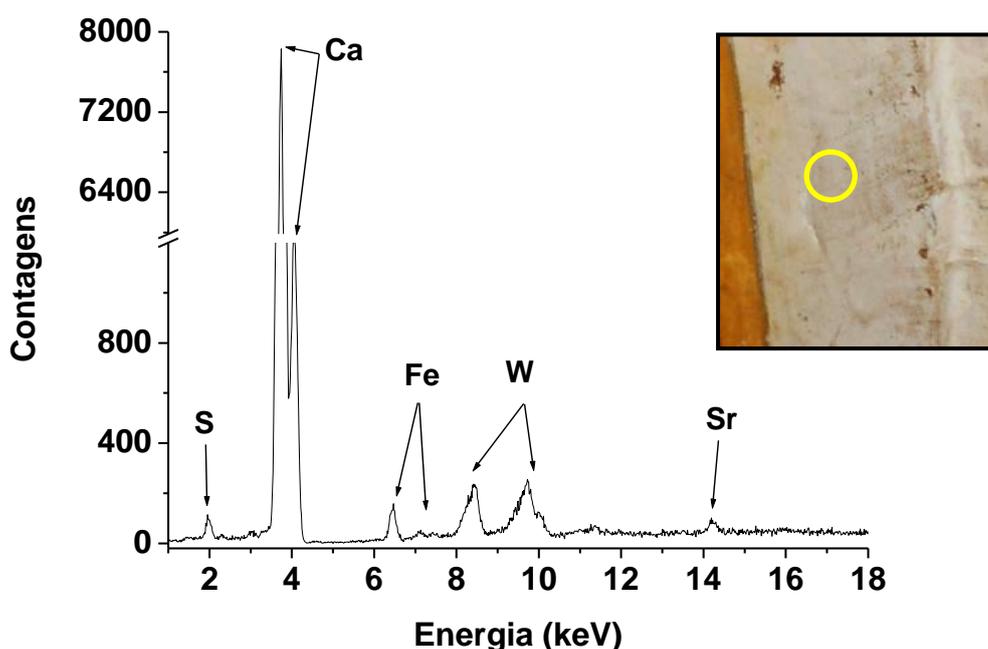
**Figura 5.37.** Espectro de XRF característico do quadrado azul.

### 5.6.2. Pigmento Branco

Nas regiões de coloração branca - correspondendo aos pontos 3 e 4 na figura 5.36 - foram identificados os mesmos elementos: S, Ca, Fe e Sr.

As altas intensidades de cálcio (Ca) sugerem o uso de pigmentos brancos como carbonato de cálcio ( $\text{CaCO}_3$ ) ou gesso ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ). A presença de traços de ferro (Fe) parece estar relacionada a impurezas minerais presentes na matéria-prima usada para obtenção dos pigmentos.

Na figura 5.38 pode ser observado o espectro relativo ao fundo branco e a imagem do ponto onde o mesmo foi obtido.



**Figura 5.38.** Espectro de XRF característico do fundo branco.

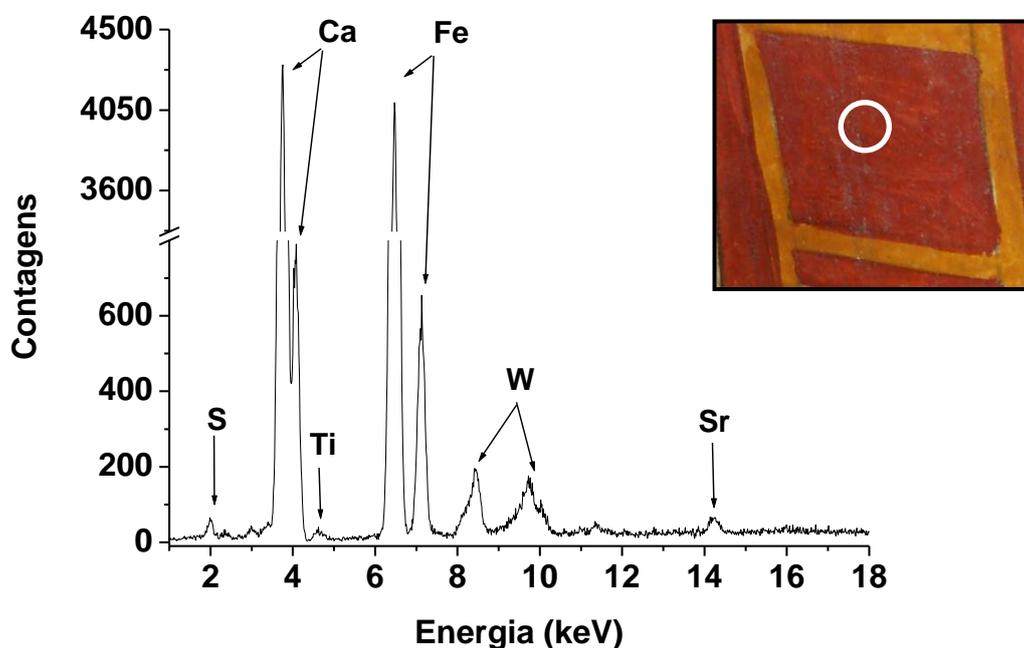
### 5.6.3. Pigmento Vermelho

Na análise das regiões apresentando coloração vermelha - correspondendo aos pontos 5 e 6 na figura 5.36 - foram revelados os seguintes elementos: S, Ca, Ti, Fe e Sr.

As altas intensidades de ferro (Fe) indicam a utilização do pigmento vermelho ocre ( $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ).

A presença do elemento-traço Ti deve-se a impurezas minerais que ocorrem naturalmente em pigmentos terrosos do antigo Egito, como o vermelho ocre.

Na figura 5.39 pode ser observados o espectro de XRF característico para o quadrado vermelho e a imagem do ponto onde o mesmo foi obtido.



**Figura 5.39.** Espectro de XRF característico do quadrado vermelho.

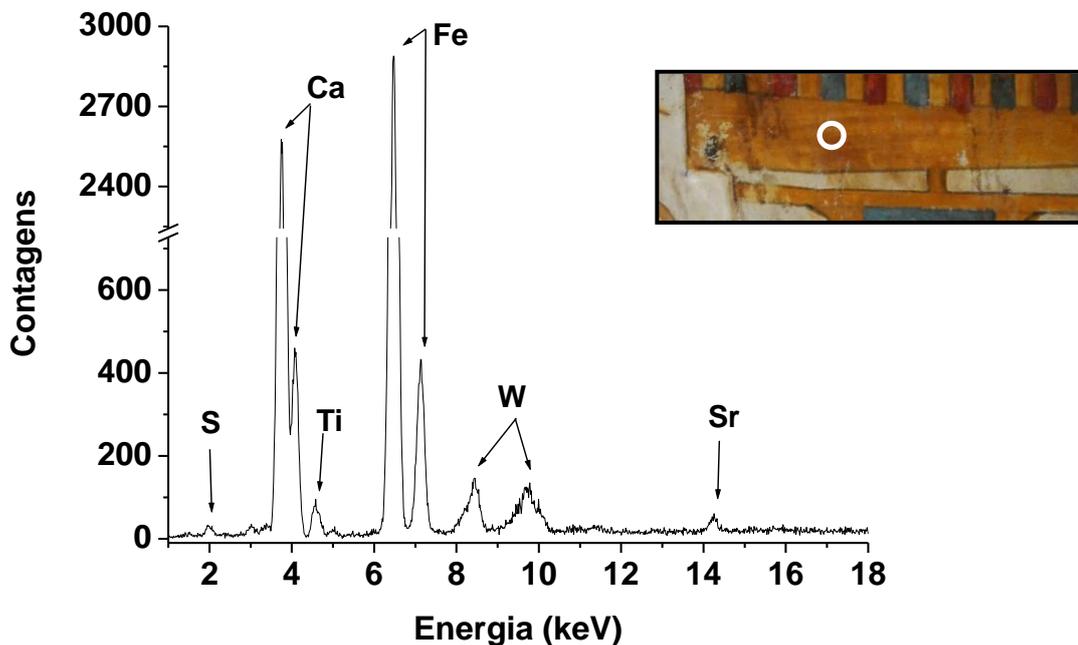
#### 5.6.4. Pigmento amarelo

Na análise das áreas em amarelo - correspondendo aos pontos 7 e 8 na figura 5.36 - foram identificados os elementos: S, Ca, Ti, Fe e Sr.

As altas intensidades de ferro (Fe) indicam a utilização de amarelo ocre ( $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ).

A presença do elemento-traço Ti deve-se a impurezas minerais que ocorrem naturalmente em pigmentos terrosos como os ocres.

Na figura 5.40, podem ser observados o espectro de XRF característico para a listra e a imagem do ponto onde o mesmo foi obtido.



**Figura 5.40.** Espectro de XRF característico da listra amarela.

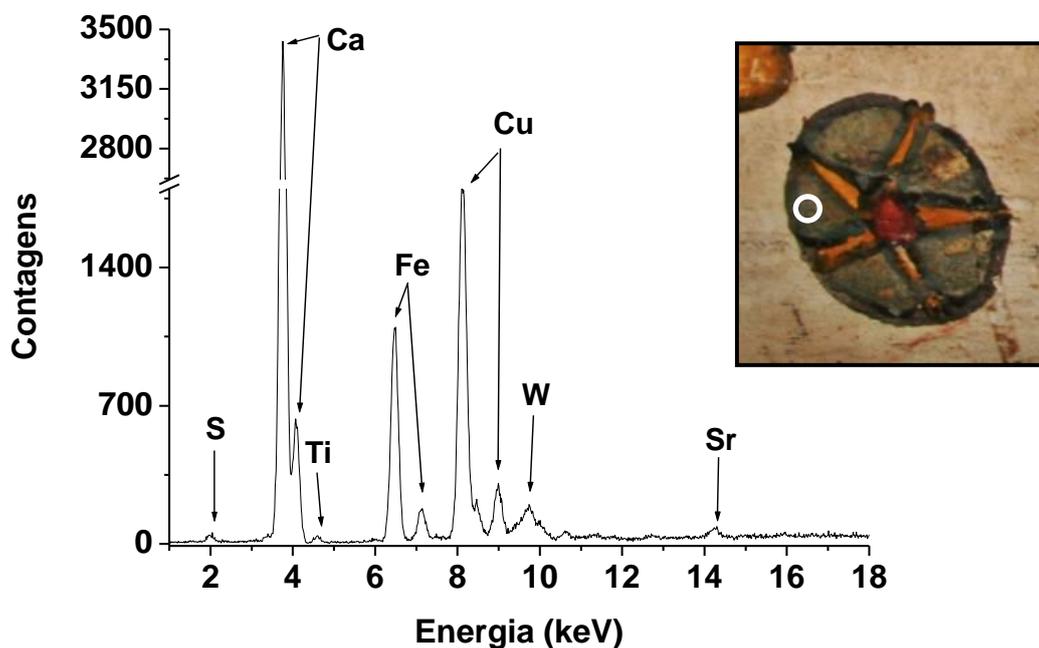
### 5.6.5. Pigmento Verde

Na análise do pigmento verde - correspondente aos pontos 9 e 10 na figura 5.36 - foram identificados os seguintes elementos: S, Ca, Ti, Fe, Cu e Sr.

As altas intensidades de cobre (Cu) sugerem o uso de verde egípcio ((Ca,Cu)<sub>3</sub>Si<sub>3</sub>O<sub>9</sub>) ou malaquita (CuCO<sub>3</sub>.Cu(OH)<sub>2</sub>).

A presença do elemento Ti, em nível de traço, deve-se a minerais associados às matérias-primas usadas para se obter o pigmento. Por outro lado, o ferro (Fe), presente em intensidades mais altas, pode estar presente devido à contaminação de áreas adjacentes amarelas (que contenham óxido de ferro amarelo) ou vermelhas (que contenham óxido de ferro vermelho).

Na figura 5.41, podem ser observados o espectro de XRF característico para a estrela esquerda e a imagem do ponto onde o mesmo foi obtido.

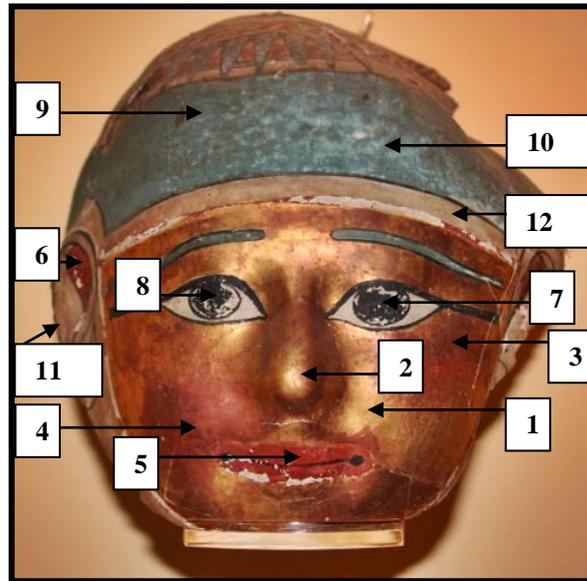


**Figura 5.41.** Espectro de XRF característico da região verde da estrela.

### 5.7. Análise dos resultados para a máscara funerária dourada

A análise dos resultados de XRF para esta máscara funerária dourada do Período Ptolomaico, revelou a utilização de uma camada preparatória sob a pintura, contendo gesso ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), o que ocasionou a presença de S, Ca e Sr em todos os espectros. A presença de ouro (Au) foi bem demonstrada, comprovando a aplicação de folha de ouro sobre a superfície da máscara. Este metal precioso apresentou um alto grau de pureza, comprovado pelas baixas intensidades de cobre (Cu) - usualmente encontrado em peças de ouro - nos espectros.

A figura 5.42, abaixo, mostra os pontos analisados por XRF na máscara. Na tabela 5.7 são indicadas as cores analisadas em cada ponto.



**Figura 5.42.** Pontos analisados na máscara dourada.

**Tabela 5.7.** Pontos analisados e respectivas cores para a máscara dourada.

Pontos analisados	Cor da região
1, 2	Dourado
3, 4, 5, 6	Vermelho
7, 8	Negro
9, 10	Azul
11, 12, 15, 16	Branco

### 5.7.1. Região dourada

Na análise dos pigmentos utilizados na região dourada da máscara na face e no nariz - correspondentes, respectivamente aos pontos 1 e 2 na figura 5.42 - foram identificados os elementos: S, Ca, Mn, Fe, Cu, Au e Sr.

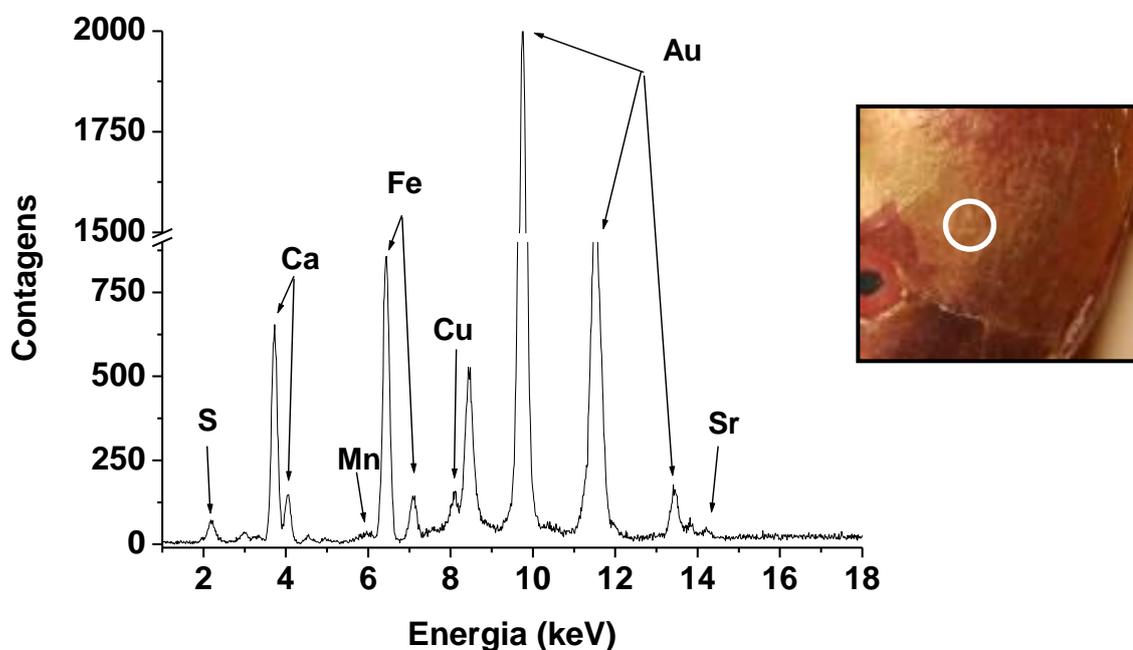
As altas intensidades de ouro (Au) mostram claramente a utilização de folhas deste metal sobre a face da máscara. A presença de traços de cobre (Cu) está relacionada com o ouro empregado.

A presença de ferro (Fe) em intensidades razoáveis demonstra o uso de vermelho ocre ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) como o pigmento vermelho claramente visível sobre a face da máscara.

No caso do cálcio (Ca), sua presença - associada a S e Sr - deve-se ao emprego de gesso ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) na camada de preparação sob o ouro e os pigmentos.

O elemento Ti encontra-se presente em nível de traços, sendo oriundo de impurezas minerais das matérias-primas utilizadas, principalmente de pigmentos terrosos naturais como o vermelho ocre.

Na figura 5.43, podem ser observados o espectro de XRF característico para a face e a imagem do ponto onde o mesmo foi obtido.



**Figura 5.43.** Espectro de XRF característico do dourado da face.

### 5.7.2. Pigmento vermelho

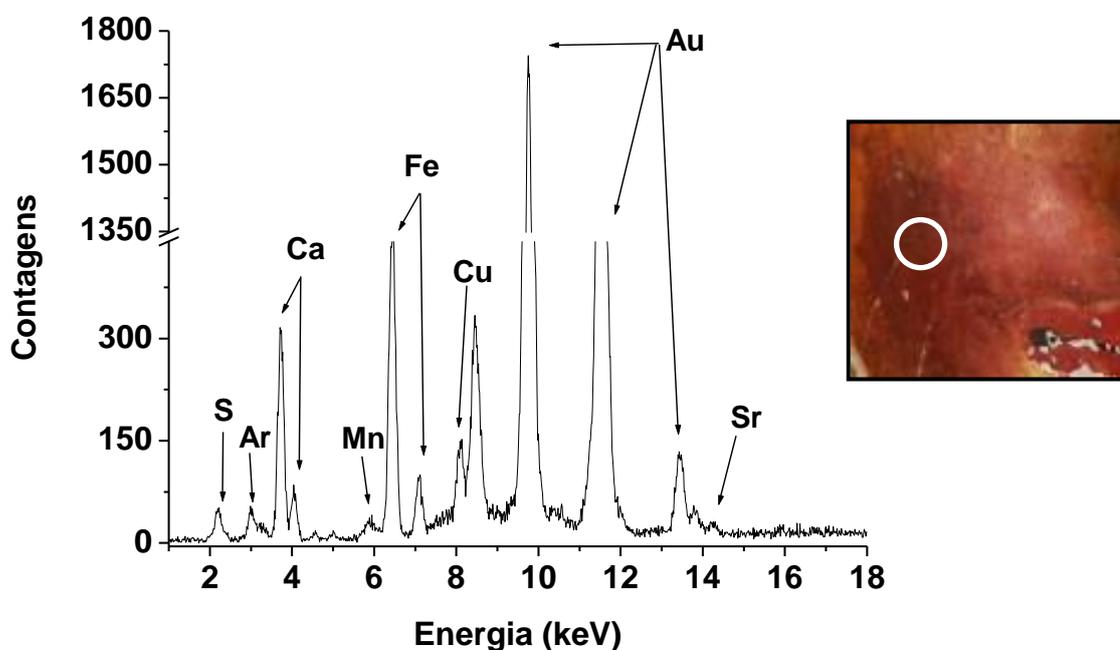
Na análise da região avermelhada da face, tanto do lado esquerdo quanto do direito - respectivamente, pontos 3 e 4 na figura 5.42 - foram identificados os elementos: S, Ca, Mn, Fe, Cu, Au e Sr.

As altas intensidades de Au devem-se à aplicação de folha de ouro na face da máscara, enquanto a presença de ferro (Fe) indica a utilização de vermelho ocre ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ).

Os traços de cobre (Cu) apresentam relação com o uso de ouro, enquanto os traços de Ti relacionam-se com impurezas minerais presentes principalmente em pigmentos terrosos como o ocre.

A presença de Ca, S e Sr deve-se ao gesso empregado na camada de preparação da máscara, sob o ouro e a pintura.

Na figura 5.44, poder ser observado o espectro de XRF característico para o avermelhado e a imagem do ponto onde o mesmo foi obtido.



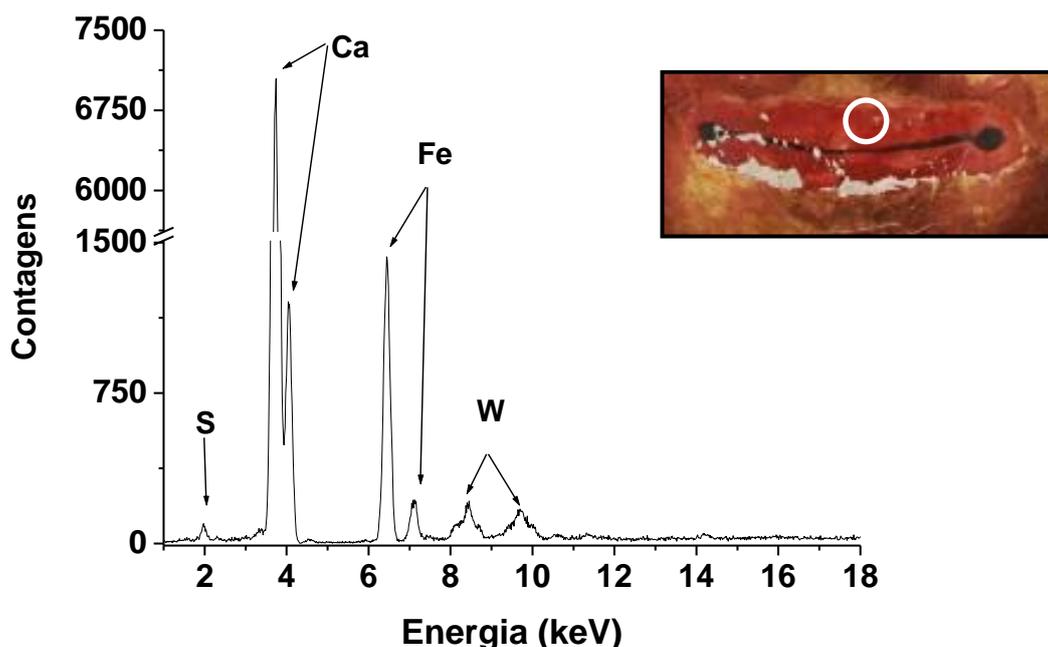
**Figura 5.44.** Espectro de XRF característico do pigmento vermelho.

### 5.7.3. Pigmento Vermelho

Na análise do pigmento vermelho utilizado na boca da máscara - correspondente ao ponto 5 na figura 5.42 - foram identificados os elementos: S, Ca e Fe.

A presença de ferro (Fe) indica o uso de vermelho ocre ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ). O emprego de gesso ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) na camada preparatória reflete-se na presença de Ca e S no espectro desta região.

Na figura 5.45 pode ser observado o espectro de XRF característico para a boca vermelha e a imagem do ponto onde o mesmo foi obtido.



**Figura 5.45.** Espectro de XRF característico da boca.

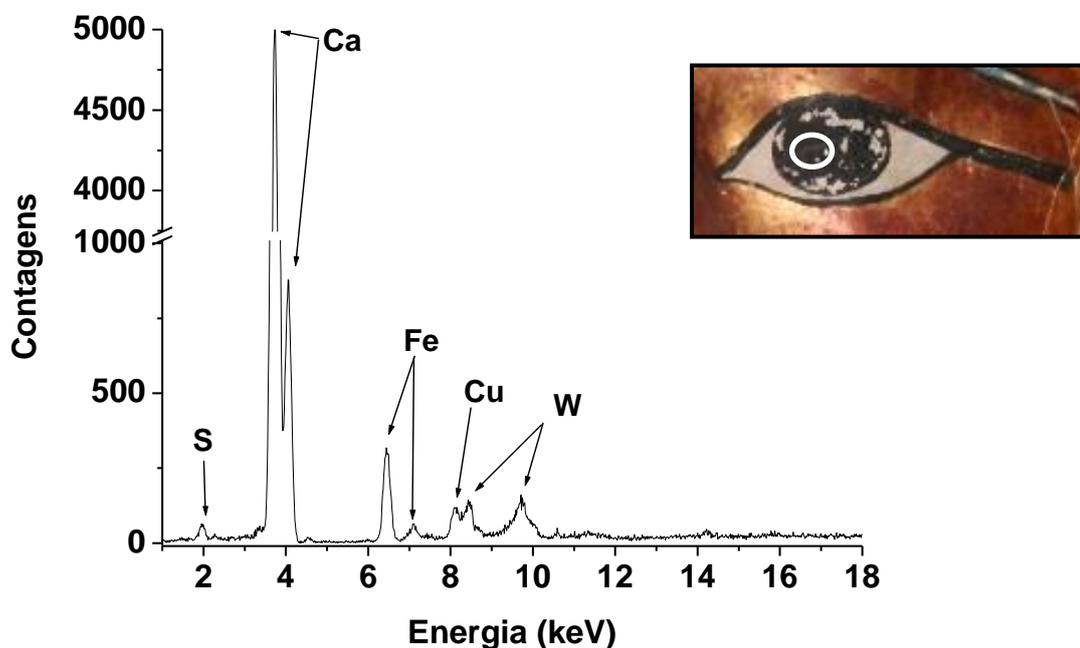
#### 5.7.4. Pigmento Negro

Na análise do pigmento negro utilizado nos olhos da máscara - correspondendo aos pontos 7 e 8 na figura 5.42 - foram identificados os seguintes elementos S, Ca, Fe e Cu.

As altas intensidades de cálcio (Ca) sugerem o uso de negro de marfim/osso ( $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 + \text{C} + \text{MgSO}_4$ ), além da presença deste elemento na camada de preparação de gesso ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ).

A presença de traços de cobre (Cu) possivelmente trata-se de impureza proveniente das matérias-primas utilizadas. A presença de ferro (Fe) pode estar relacionada com o pigmento vermelho ocre aplicado na face da máscara.

Na figura 5.46 pode ser observado o espectro relativo ao olho e imagem do ponto onde o mesmo foi obtido.



**Figura 5.46.** Espectro de XRF característico do olho.

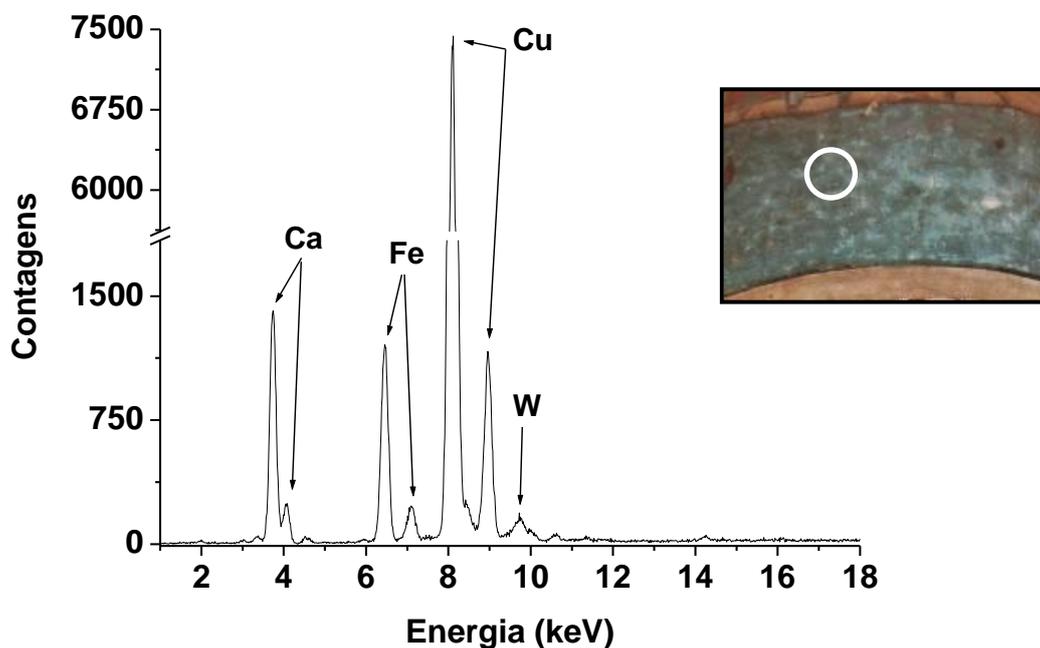
### 5.7.5. Pigmento Azul

Na análise do toucado azul da máscara - correspondente aos pontos 9 e 10 na figura 5.42 - foram identificados os seguintes elementos: Ca, Fe e Cu.

As altas intensidades de cobre (Cu) sugerem a utilização de azul egípcio ( $\text{CaO}\cdot\text{CuO}\cdot 4\text{SiO}_2$ ) ou azurita ( $2\text{CuCO}_3\cdot\text{Cu}(\text{OH})_2$ ).

Apresença de Ca e S deve-se ao gesso da camada de preparação. A presença de ferro (Fe) provavelmente relaciona-se com o uso de vermelho ocre na face da máscara.

Na figura 5.47 pode ser observado o espectro relativo ao toucado azul e a imagem do ponto onde o mesmo foi obtido.



**Figura 5.47.** Espectro de XRF característico do toucado azul.

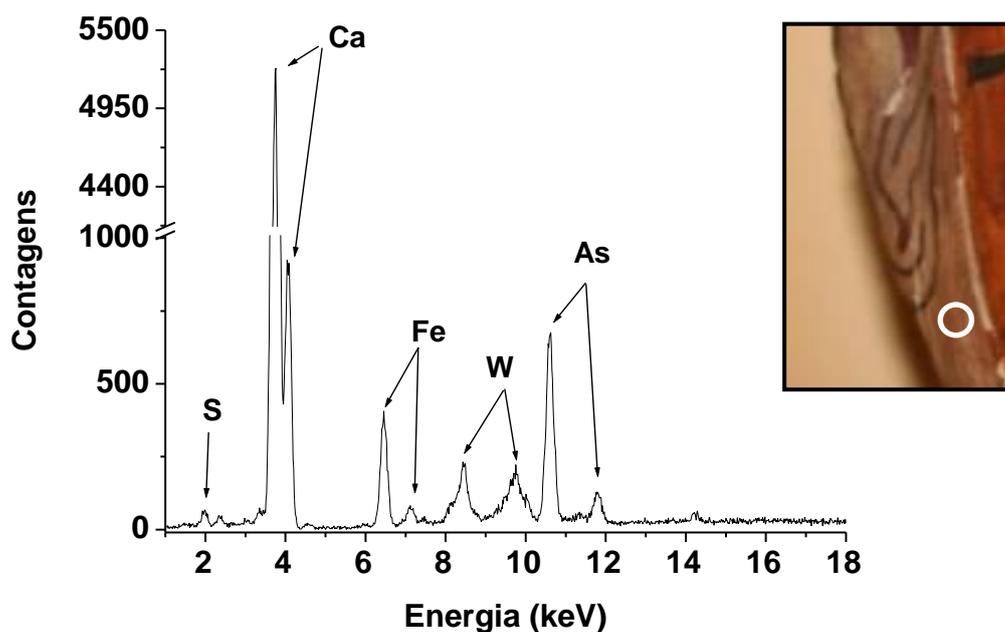
### 5.7.6. Pigmento Branco

Nas regiões de coloração branca - correspondentes aos pontos 11 e 12 na figura 5.42 - foram identificados os elementos: S, Ca, Fe, As e Sr.

As altas intensidades de cálcio (Ca) indicam a utilização de gesso ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) - também presente na camada de preparação - ou, ainda carbonato de cálcio ( $\text{CaCO}_3$ ).

A presença de ferro (Fe) parece ser proveniente do vermelho ocre ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) utilizado por toda a máscara. Já o arsênio (As), pode ser oriundo do uso de realgar ( $\text{As}_4\text{S}_4$ ) ou auripigmento ( $\text{As}_2\text{S}_3$ ).

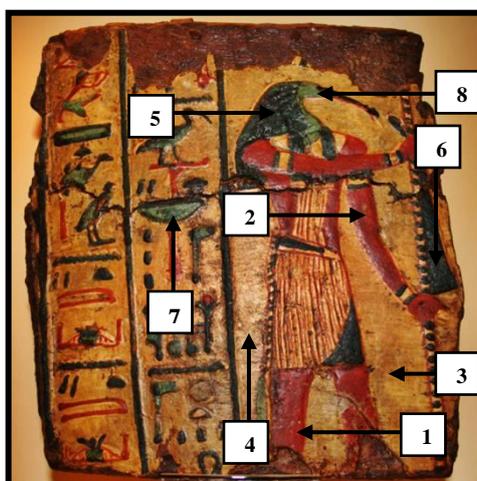
Na figura 5.48 pode ser observado o espectro relativo à região branco da lateral da máscara e a imagem do ponto onde o mesmo foi obtido.



**Figura 5.48.** Espectro de XRF característico da região branca.

### 5.8. Análise dos resultados para o fragmento de esquiife

A análise dos resultados de XRF para o fragmento de esquiife mostrado na figura 5.49 revelou a utilização de uma camada de preparação sob a pintura contendo gesso ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) - o que foi responsável pela presença de cálcio (Ca) e enxofre (S) em todos os espectros, além do estrôncio (Sr), que pode substituir quimicamente o cálcio em minerais. Na tabela 5.8 são indicadas as cores analisadas em cada ponto.



**Figura 5.49.** Pontos analisados no fragmento de esquiife.

**Tabela 5.8.** Pontos analisados e respectivas cores para o fragmento de esquite.

<b>Pontos analisados</b>	<b>Cor da região</b>
1, 2	Vermelho
3, 4	Amarelo
5, 6	Azul
7, 8	Verde

### **5.8.1. Pigmento Vermelho**

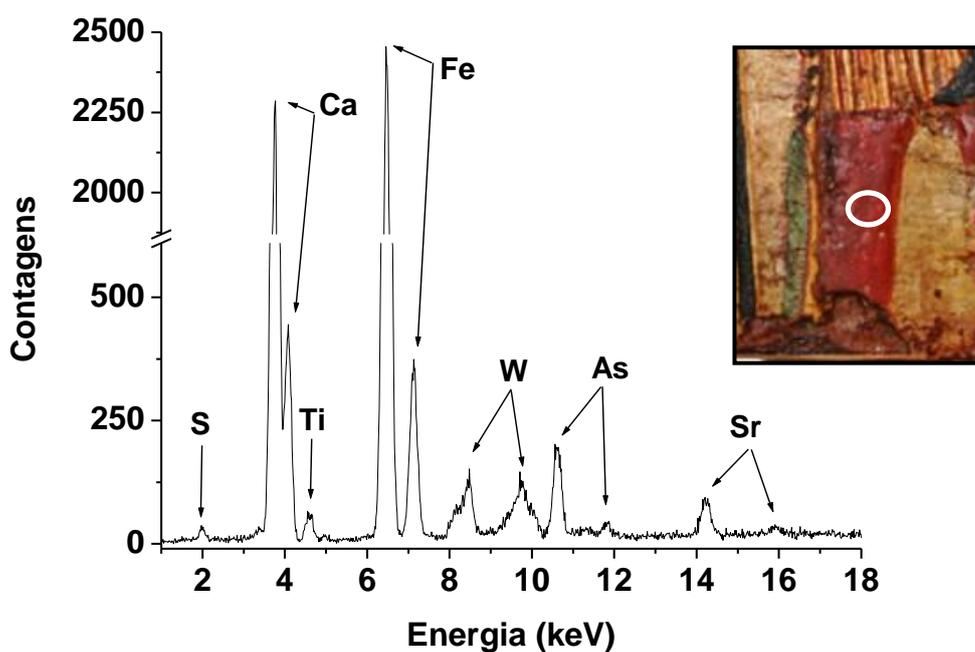
Na análise do pigmento utilizado na perna direita e no braço esquerdo do deus Thoth - correspondendo respectivamente aos pontos 1 e 2 na figura 5.49 - foram identificados os seguintes elementos: S, Ca, Ti, Mn, Fe, As e Sr.

As altas intensidades de ferro (Fe) indicam a utilização de vermelho ocre ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ). A presença de arsênio pode ser devido ao plano de fundo amarelo (que contém auripigmento) como também devido a uma mistura com uma pequena quantidade do pigmento realgar ( $\text{As}_4\text{S}_4$ ).

No caso do cálcio (Ca), as altas intensidades deste elemento parecem ser provenientes não só da utilização de gesso na camada preparatória como também do emprego de um pigmento branco misturado ao vermelho.

A presença do elemento-traço Ti deve-se a impurezas minerais comuns em ocres naturais do antigo Egito.

Na figura 5.50 pode ser observado o espectro de XRF característico da perna do deus Thoth e a imagem do ponto onde o mesmo foi obtido.



**Figura 5.50.** Espectro de XRF característico da perna do deus Thoth.

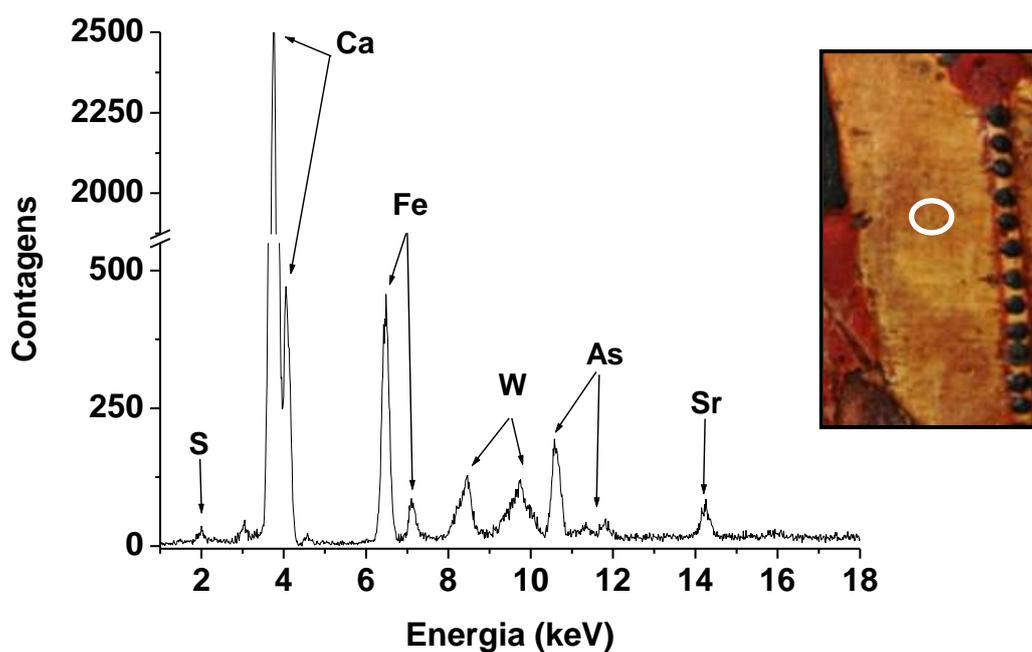
### 5.8.2. Pigmento Amarelo

Na análise dos pigmentos utilizados no plano de fundo amarelado - correspondendo aos pontos 3 e 4 na figura 5.49 - foram identificados os elementos: S, Ca, Fe, As e Sr.

As altas intensidades de cálcio (Ca) devem-se ao uso de gesso ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) na camada de preparação sob a pintura e, provavelmente, também ao uso de um pigmento branco misturado ao amarelo a fim de se obter uma tonalidade mais clara.

A presença de ferro (Fe) e arsênio (As) indica a utilização de uma mistura de amarelo ocre ( $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) com auripigmento ( $\text{As}_2\text{S}_3$ ).

Na figura 5.51, podem ser observados o espectro de XRF característico para o fundo amarelado e a imagem do ponto onde o mesmo foi obtido.



**Figura 5.51.** Espectro de XRF característico do plano de fundo.

### 5.8.3. Pigmento Azul

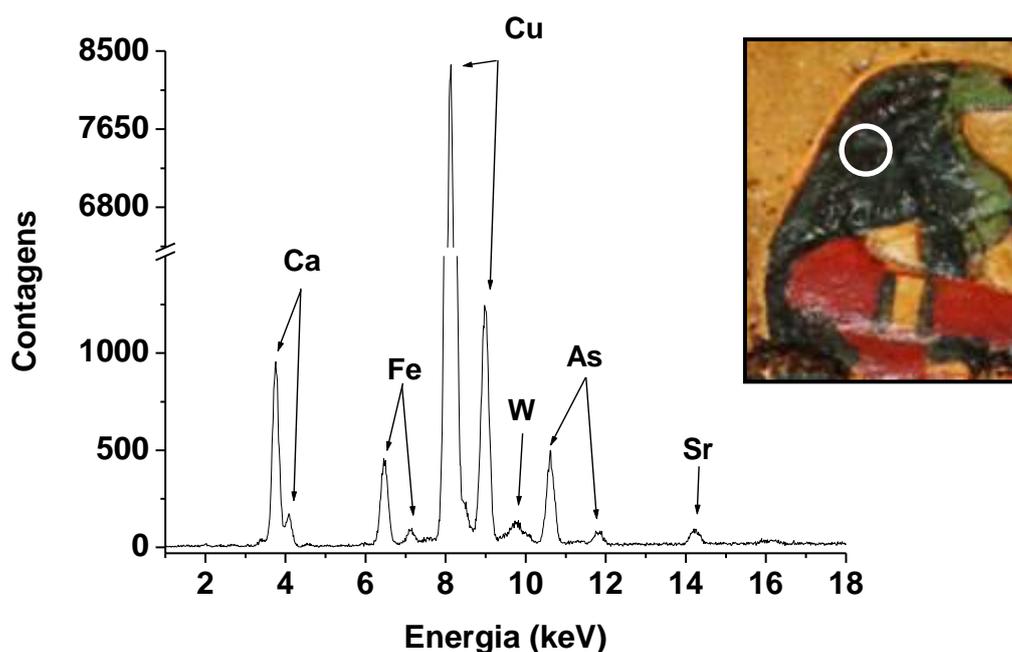
Na região azul do toucado do deus Thoth e no objeto sustentado por ele - correspondentes, respectivamente, aos pontos 5 e 6 na figura 5.49 - foram identificados os elementos: Ca, Fe, Cu, As e Sr.

A presença de altas intensidades de cobre (Cu) sugere a utilização de azul egípcio ( $\text{CaO} \cdot \text{CuO} \cdot 4\text{SiO}_2$ ) ou azurita ( $2\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ ).

Os elementos Ca e Sr relacionam-se com a camada de preparação de gesso ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) sob a pintura.

Ferro (Fe) e arsênio (As), por sua vez, são provenientes do plano de fundo da cena que apresenta uma cor amarelada.

Na figura 5.52 pode ser observado o espectro relativo a touca azul e a imagem do ponto onde o mesmo foi obtido.



**Figura 5.52.** Espectro de XRF característico do toucado do deus Thoth.

#### 5.8.4. Pigmento Verde

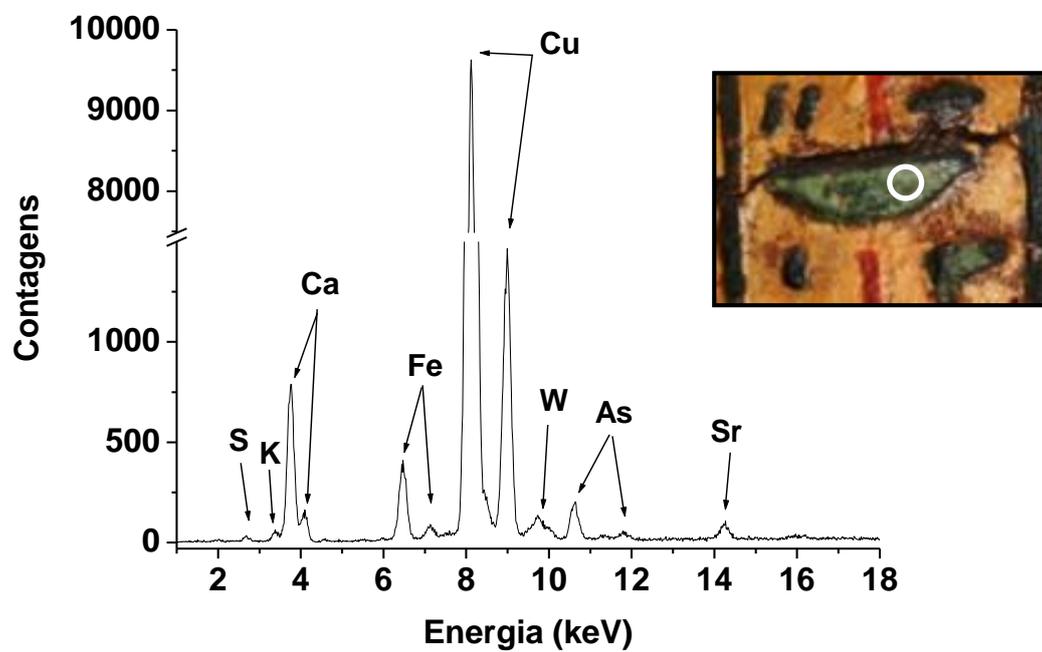
Foram analisadas duas regiões apresentando coloração verde: a forma geométrica - cujo espectro de XRF pode ser observado abaixo, na figura 5.53 - que corresponde ao ponto 7 na figura 5.49; e o rosto do deus Thoth, que corresponde ao ponto 8 na figura 5.49. Em ambos os pontos foram encontrados os mesmos elementos: S, K, Ca, Fe, Cu, As e Sr.

As altas intensidades de cobre (Cu) indicam a utilização dos pigmentos verde egípcio ( $(Ca,Cu)_3Si_3O_9$ ) ou malaquita ( $CuCO_3.Cu(OH)_2$ ).

Ca, S e Sr relacionam-se ao emprego de gesso ( $CaSO_4.2H_2O$ ) na camada de preparação sob os pigmentos coloridos.

Potássio (K) encontra-se presente como elemento-traço, devido a impurezas oriundas de minerais associados à matéria-prima utilizada para a obtenção dos pigmentos. O fato de o arsênio (As) e o ferro (Fe) estarem presentes, em intensidades maiores, no fundo amarelado do fragmento de esquete, parece ter contribuído para sua presença nos espectros desta região.

Na figura 5.53, podem ser observados o espectro de XRF característico para o objeto verde e a imagem do ponto onde o mesmo foi obtido.



**Figura 5.53.** Espectro de XRF característico do objeto verde.

## CAPÍTULO VI

### CONCLUSÕES

Este trabalho utilizou um sistema portátil de EDXRF para analisar os pigmentos utilizados em artefatos do antigo Egito, pertencentes ao acervo do Museu Nacional do Rio de Janeiro. Estas análises visaram caracterizar a paleta de pigmentos utilizados pelos artesãos do antigo Egito de forma a auxiliar restauradores e conservadores na recuperação e conservação destas obras, assim como fornecer material de estudo e pesquisa para estudantes das áreas de História, Arqueologia, História da Arte, etc., e para aqueles que desenvolvem projetos na área de Arqueometria.

Foram analisados os esquifes de Sha-Amum-em-su, Hori, Harsiese e Pestjef; um fragmento de esquife e uma máscara funerária dourada. Para cada um destes artefatos foram identificados os possíveis pigmentos e misturas de pigmentos utilizados em sua decoração. Entre os resultados obtidos podem ser citados: vermelho e amarelo ocre, realgar, auripigmento, azul egípcio, verde egípcio, malaquita, negro de osso/marfim, etc. Todos estes pigmentos encontram-se de acordo com aqueles descritos na literatura para este período histórico e civilização.

A utilização de um sistema portátil foi de fundamental importância para o desenvolvimento deste trabalho, tendo em vista que alguns dos artefatos estudados apresentam grandes dimensões e não poderiam, portanto, ser transportados de seus locais de exibição até um laboratório para a realização das análises. Além disto, a integridade destes objetos de caráter único e grande valor histórico-cultural foi preservada, ao se optar por uma análise não-destrutiva, sem a necessidade de retirada de amostras.

Espera-se que os resultados aqui relatados possam contribuir com informações relevantes para o estudo da arte, manufatura e utilização de pigmentos no Egito antigo, auxiliando estudantes e pesquisadores das áreas de Ciências Humanas e Arqueometria. Além disso, o conhecimento dos materiais utilizados nestes artefatos pode auxiliar ainda na escolha dos procedimentos e materiais mais adequados para sua conservação e restauração.

A realização deste trabalho e a divulgação dos resultados - a partir da publicação de artigos em periódicos e apresentações em congressos nacionais e internacionais -

pretende estimular o interesse de outros estudantes e pesquisadores a fim de desenvolver projetos de pesquisa nesta área, contribuindo de forma significativa para o entendimento de uma cultura e um povo que foram fundamentais para a formação da civilização que conhecemos nos dias atuais.

Uma proposta para a continuação deste trabalho seria a utilização de outras técnicas de análise que possam complementar os resultados obtidos com o emprego da técnica de Fluorescência de Raios X como Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier e Espectroscopia Raman, Microscopia Eletrônica de Varredura, etc. O emprego destas técnicas poderia dirimir algumas dúvidas com relação a determinados pigmentos, já que a XRF é uma técnica elementar - que, portanto, não fornece a composição química dos pontos analisados, mas apenas os elementos químicos - e em casos de compostos diferentes contendo os mesmos elementos-chave a identificação precisa fica bastante dificultada.

Outra idéia seria o estudo de diversas misturas contendo dois ou mais pigmentos, da distribuição destes em camadas sobrepostas de pintura e sua relação com as intensidades das linhas  $K_{\alpha}$  e  $K_{\beta}$  para os elementos-chave que os identificam por XRF. Isso permitiria mapear que elementos se encontram nas diferentes camadas de pintura e, conseqüentemente, identificar com precisão alguns pigmentos que, muitas vezes, são alvo de dúvidas durante uma análise convencional.

Um exemplo deste tipo de problema é o caso dos pigmentos verdes e azuis: azul e verde egípcio, malaquita e azurita. Tanto verde como azul egípcio são identificados pela presença de cálcio e cobre nos espectros de XRF; enquanto malaquita e azurita pela presença de cobre. Além disso, o uso de gesso na camada de preparação das pinturas contribui com altas intensidades de cálcio em todos os espectros. Sendo assim, fica difícil diferenciar entre esses pigmentos baseando-se somente nos elementos presentes nos espectros.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AMBERS, J. "Raman analysis of pigments from the Egyptian Old Kingdom", *Journal of Raman Spectroscopy*, v. 35, pp. 768–773, 2004.

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

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

BARONE, G., CRUPI, V., GALLI, S. et al. "Spectroscopic investigation of Greek ceramic artifacts", *Journal of Molecular Structure*, v. 651-653, pp. 449-458, 2003.

BIANCHETTI, P., TALARICO, F., VIGLIANO, M.G. et al. "Production and characterization of Egyptian blue and Egyptian green frit", *Journal of Cultural Heritage*, v. 1, pp 179–188, 2000.

BONIZZONI, L., BRUNI, S., GUGLIELMI, V., MILAZZO, M., NERI, O. "Field and laboratory multi-technique analysis of pigments and organic painting media from an Egyptian coffin (26th dynasty)", *Archaeometry*, v. 53, pp. 1212–1230, 2011.

BRANCAGLION JR., A. "From Egypt To Brazil: An Egyptian Collection In Rio de Janeiro". In: ELDAMATI, Mahmoud & TRAD, Mai (eds.). *Egyptian Museum Collections Around the World. Studies for the Centennial of the Egyptian Museum, Cairo. Cairo: Supreme Council of Antiquities*, pp. 155-162, 2002.

BURGIO, L., CLARK, R.J.H. "Comparative pigment analysis of six modern Egyptian papyri and an authentic one of the 13th century BC by Raman microscopy and other techniques", *Journal of Raman Spectroscopy*, v. 31, pp. 395–401, 2000.

CABRAL, J.M.P. "História breve dos pigmentos: 3 – Das Artes Grega e Romana", *Química: Boletim da Sociedade Portuguesa de Química*, v. 82, pp. 57-64, 2001.

CALZA, C.F., Desenvolvimento de sistema portátil de fluorescência de raios X com aplicações em arqueometria. Tese de D.Sc. , COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2007.

CALZA, C., ANJOS, M.J., BUENO, M.IM.S. et al. “XRF applications in archaeometry: analysis of Marajoara pubic covers and pigments from sarcophagus cartonnage of an Egyptian mummy”, *X-Ray Spectrometry*, v. 36, n. 5, pp. 348-354, (2007a).

CALZA, C., ANJOS, M.J., MENDONÇA DE SOUZA, S.M.F., BRANCAGLION JR., A, LOPES R.T. “X-ray microfluorescence analysis of pigments in decorative paintings from the sarcophagus cartonnage of an Egyptian mummy”, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, v. 263, pp. 249–252, 2007.

CALZA C. “Fluorescência de raios X aplicada à análise de bens culturais”, *Boletim Eletrônico da ABRACOR*, n. 1, pp. 20-26, 2010.

CESAREO, R., HANSON, A.L., GIGANTE, G.E. et al. “Interaction of keV Photons with Matter and New Applications”, *Physics Reports*, v. 213, n. 3, pp. 117-178, 1992.

CESAREO, R., BRUNETTI, A. "X-ray fluorescence analysis of 19th century stamps", *X-Ray Spectrometry*, v. 37, pp. 260–264, 2008.

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, 2010.

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, 2010.

CHRISTIAN, G.D., Analytical Chemistry. 5 ed. New York, John Wiley & Sons, 1994.

CLARK, R.J.H., GIBBS, P.J. "Non-Destructive In Situ Study of Ancient Egyptian Faience by Raman Microscopy", *Journal of Raman Spectroscopy*, v. 28, n. 2-3, pp. 99-103, 1997.

DARCHUK, L., ROTONDO, G.G., SWAENEN, M. et al. "Composition of prehistoric rock-painting pigments from Egypt (Gilf Kebir area)", *Spectrochimica Acta Part A* v.83, pp. 34–38, 2011.

DAVID, A.R., EDWARDS, H.G.M., FARWELL, D.W., FARIA, D.L.A. "Raman Spectroscopic Analysis of Ancient Egyptian Pigments", *Archaeometry*, v. 43, pp. 461–473, 2001.

DAVIES, W.V. "Color and Painting in Ancient Egypt", London: The British Museum Press, 2001.

DE BOER, D.K.G. "Calculation on X-Ray Fluorescence Intensities from Bulk and Multilayer Samples", *X-Ray Spectrometry*, v. 19, pp. 145-154, 1990.

DOMÉNECH-CARBÓ, A., DOMÉNECH-CARBÓ, M.T., LÓPEZ-LÓPEZ, F. et al. "Electrochemical Characterization of Egyptian Blue Pigment in Wall Paintings Using the Voltammetry of Microparticles Methodology", *Electroanalysis*, v. 25, pp. 2621–2630, 2013.

EDWARDS, H.G.M., VILLAR, S.E.J., DAVID, A.R., FARIA, D.L.A. "Nondestructive analysis of ancient Egyptian funerary relics by Raman spectroscopic techniques", *Analytica Chimica Acta*, v. 503, pp. 223–233, 2004.

EL AAL, S.A.A., KORMAN, A., STONERT, A., MUNNIK, F., TUROS, A. "Ion beam analysis of ancient Egyptian wall paintings", *Vacuum*, v. 83, S4–S8, 2009.

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

GARCIA-GUINEA, J., SANCHEZ-MORAL, S., CORRECHER, V. et al. "Phosphor plasters of CaSO<sub>4</sub>:Dy on the courtyard wall of Djehuty's tomb (Luxor, Egypt)", *Radiation Measurements*, v. 43, pp. 849–853, 2008.

GUERRA, M.F. "Elemental analysis of coins and glasses", *Applied Radiation and Isotopes*, v. 46, n. 6-7, pp. 583-588, 1995.

HAHN, O., OLTROGGE, D., BEVERS, H. "Coloured prints of the 16th century: nondestructive analysis on coloured engravings from Albrecht Dürer and contemporary artists", *Archaeometry*, v. 46, pp. 273–282, 2004.

HATTON, G.D., SHORTLAND, A.J., TITE, M.S. "The production technology of Egyptian blue and green frits from second millennium BC Egypt and Mesopotamia", *Journal of Archaeological Science*, v. 35, pp. 1591-1604, 2008.

HEIN, A., DAY, P.M., ONTIVEROS, M.A.C. et al. "Red clays from Central and Eastern Crete: geochemical and mineralogical properties in view of provenance studies on ancient ceramics", *Applied Clay Science*, v. 24, pp. 245-255, 2004.

HRADIL, D., GRYGAR, T., HRADILOVA, J., et al. "Clay and iron oxide pigments in the history of painting", *Applied Clay Science*, v. 22, pp. 223-236, 2003.

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*, v. 23, n. 2, pp. 339-364, 1994.

HÜHNERFUB, K., VON BOHLEN, A., KURTH, D. "Characterization of pigments and colors used in ancient Egyptian boat models", *Spectrochimica Acta part B*, v. 61, pp. 1224-1228, 2006.

JOKUBONIS, C., WOBRAUSCHEK, P., ZAMINI, S. et al. "Results of quantitative analysis of Celtic glass artifacts by energy dispersive X-ray fluorescence spectrometry", *Spectrochimica Acta Part B*, v. 58, pp. 627-633, 2003.

KLOCKENKÄMPER, R., VON BOHLEN, A., MOENS, L. “Analysis of pigments and ink on oil paintings and historical manuscripts using Total Reflection X-Ray Fluorescencespectrometry”, *X-Ray Spectrometry*, v. 29, pp. 119-129, 2000.

LAU, D., KAPPEN, P., STROHSCHNIEDER, M., BRACK, N., PIGRAM, P.J. “Characterization of green copper phase pigments in Egyptian artifacts with X-ray absorption spectroscopy and principal components analysis”, *Spectrochimica Acta Part B*, v.63, pp. 1283–1289, 2008.

MAHMOUD, H.H.M., ALI, M. F., PAVLIDOU, E., KANTIRANIS, N., EL-BADRY, A. “Characterization of plasters from Ptolemaic baths: new excavations near the Karnak temple complex, upper Egypt”, *Archaeometry*, v.53, n.4, pp. 693–706, 2011.

MAHMOUD, H.H.M. "Microanalysis of blue pigments from the Ptolemaic temple of Hathor (Thebes), Upper Egypt: a case study", *Surface and Interface Analysis*, v.44, pp. 1271–1278, 2012.

MARAVELAKI-KALAITZAKI, P., KALLITHRAKAS-KONTOS, N. “Pigment and terracotta analyses of Hellenistic figurines in Crete”, *Analytica Chimica Acta*, v. 497, pp. 209–225, 2003.

MAZZOCCHIN, G.A., AGNOLI, F., MAZZOCCHIN, S. et al. “Analysis of pigments from Roman wall paintings found in Vicenza”, *Talanta*, v. 61, pp.565-572, 2003.

MAZZOCCHIN, G.A., RUDELLO, D., BRAGATO et al. “A short note on Egyptian blue”, *Journal of Cultural Heritage*, v. 5, n. 1, pp. 129-133, 2004.

MIRTI, P., APPOLONIA, L., CASOLI, A. et al. “Spectrochemical and structural studies on a Roman sample of Egyptian blue”, *Spectrochimica Acta*, v. 51, n.3, pp. 437-446, 1995.

MOIOLI, P., SECCARONI, C. “Analysis of art objects using a portable X-Ray Fluorescence spectrometer”, *X-Ray Spectrometry*, v. 29, pp. 48-52, 2000.

OLSSON, A.M.B., CALLIGARO, T., COLONART, S. et al. "Micro-PIXE analysis of an ancient Egyptian papyrus: Identification of pigments used for the "Book of Dead", *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, v.181, pp. 707-714, (2001).

ORSEGA, E.F., AGNOLI, F., MAZZOCCHIN, G.A., "An EPR study on ancient and newly synthesized Egyptian blue", *Talanta*, v. 68, pp. 831–835, 2006.

PAGÈS-CAMAGNA, S., COLINART, S. "The Egyptian green pigment: its manufacturing process and links to Egyptian blue", *Archaeometry*, v. 45, n. 4, pp. 637–658, 2003.

PAGÈS-CAMAGNA, S., REICHE I., BROUDER C. et al. "New insights into the colour origin of archaeological Egyptian blue and green by XAFS at the Cu K-edge", *X-Ray Spectrometry*, v. 35, pp. 141–145, 2006.

PATERNOSTER, G., RINZIVILLO, R., NUNZIATA, F. et al. "Study on the technique of the Roman age mural paintings by micro-XRF with Polycapillary Conic Collimator and micro-Raman analyses", *Journal of Cultural Heritage*, v.6, pp.21-28, 2005.

RAGAI, J. "Colour: its significance and production in Ancient Egypt", *Endeavour*, v. 10, pp. 74-79, 1986.

SCOTT, D.A., WARMLANDER, S., MAZUREK J., QUIRKE S. "Examination of some pigments, grounds and media from Egyptian cartonnage fragments in the Petrie Museum, University College London", *Journal of Archaeological Science*, v.36, pp. 923–932, 2009.

SKOOG, D.A.; LEARY, J.J. *Principles of Instrumental Analysis*. 4 ed. Fort Worth, Saunders College Publishing, 1992.

SMITH, A., BOTHA, H., DEBEER, F.C., FERG, E. "The examination, analysis and conservation of a bronze Egyptian Horus statuette", *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A*, v. 651, pp. 221–228, 2011.

UDA, M., TSUNOKAMI, T., MURAI, R. et al. "Quantitative analysis of ancient Egyptian pigments by external PIXE", *Nuclear instruments and methods in physics research*, v.75, pp. 476-479, 1993.

UDA, M., SASSA, S., YOSHIMURA, S. et al. "Yellow, red and blue pigments from ancient Egyptian palace painted walls", *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, v. 161–163, pp. 758-761, 2000.

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

UDA, M. "In situ characterization of ancient plaster and pigments on tomb walls in Egypt using energy dispersive X-ray diffraction and fluorescence", *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, v. 226, pp. 75-82, 2004.

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

VAN LOON, A., BOON, J.J. "Characterization of the deterioration of bone black in the 17th century Oranjezaal paintings using electron-microscopic and micro-spectroscopic imaging techniques", *Spectrochimica Acta Part B*, v. 59, pp.1601–1609, 2004.

WALTON, M.S., TRENTELMAN, K. "Romano-Egyptian red lead pigment: a subsidiary commodity of Spanish silver mining and refinement", *Archaeometry*, v. 51, pp. 845–860, 2009.

WATTS, E.W. "The art of Ancient Egypt: a resource for educators", *Metropolitan Museum of Art*, pp. 46-57, 1998.

WIEDEMANN, H.G., ARPAGAUS, E., MULLER, D. et al. "Pigments of the bust of Nefertete compared with those of the Karnak Talatats", *Thermochimica Acta*, v. 382, pp. 239-247, 2002.

## APÊNDICE A

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

Elementos	Pigmentos	Composição	Coloração	Período de utilização
Cu	Azurita	$2\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$	Azul	Antiguidade/séc. XIX
Ca, Cu	Azul egípcio	$\text{CaO} \cdot \text{CuO} \cdot 4\text{SiO}_2$	Azul	3000 a.C./séc. VII
Cu	Malaquita	$\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$	Verde	Antiguidade/séc. XIX
Ca, Cu	Verde egípcio	$(\text{Ca}, \text{Cu})_3\text{Si}_3\text{O}_9$	Verde	3000 a.C./séc. VII
S, As	Realgar	$\text{As}_3\text{S}_4$	Vermelho	1500 a.C./séc. XIX
Fe	Vermelho ocre	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	Vermelho	Pré-História/ainda em uso
Pb	Amarelo de Nápoles	$(\text{Pb}_3(\text{SbO}_4)_2)$	Amarelo	1500 a. C./ainda em uso
S, As	Auripigmento	$\text{As}_2\text{S}_3$	Amarelo	séc. XVI a.C./séc. XIX
Fe	Amarelo ocre	$\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Amarelo	Pré-História/ainda em uso
Fe	Marrom ocre	$\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Marrom	Pré-História/ainda em uso
Ca, S	Gesso	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Branco	Antiguidade/ainda em uso
Ca	Carbonato de cálcio	$\text{CaCO}_3$	Branco	Antiguidade/ainda em uso
Ca	Negro de marfim/osso	$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 + \text{C} + \text{MgSO}_4$	Negro	Pré-História/ainda em uso
C	Negro de carvão	C	Negro	Pré-História/ainda em uso