



UNIVERSIDADE
ESTADUAL DE LONDRINA

FABIO LOPES

**MEDIDAS DA COMPOSIÇÃO ELEMENTAR E ESPESSURA
DE MULTICAMADAS DE METAIS E PIGMENTOS EM
OBJETOS DO PATRIMÔNIO CULTURAL POR
FLUORESCÊNCIA DE RAI
OS X PORTÁTIL (PXRF)**

FABIO LOPES

**MEDIDAS DA COMPOSIÇÃO ELEMENTAR E ESPESSURA
DE MULTICAMADAS DE METAIS E PIGMENTOS EM
OBJETOS DO PATRIMÔNIO CULTURAL POR
FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X PORTÁTIL (PXRF)**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Estadual de Londrina, como requisito parcial à obtenção do título de Doutor.

Orientador: Prof. Carlos Roberto Appoloni.
Colaborador: Prof. Roberto Cesareo.

Londrina
2014

**Catálogo elaborado pela Divisão de Processos Técnicos da Biblioteca Central da
Universidade Estadual de Londrina**

Dados Internacionais de Catalogação-na-Publicação (CIP)

L864m Lopes, Fabio.
Medidas da composição elementar e espessura de multicamadas de metais e pigmentos em objetos do patrimônio cultural por fluorescência de raios x portátil (pxrf) / Fabio Lopes. – Londrina, 2014.
164 f.: il.

Orientador: Carlos Roberto Appoloni.
Coorientador: Roberto Cesareo.
Tese (Doutorado em Física) – Universidade Estadual de Londrina, Centro de Ciências Exatas, Programa de Pós-Graduação em Física, 2014.
Inclui bibliografia.

1. Física nuclear – Teses. 2. Técnicas e aplicações nucleares – Teses. 3. Fluorescência de raio X – Teses. 4. Patrimônio cultural x Análise - Teses. 5. Raios X x Aplicações industriais. – Teses. 6. Pigmentos x Análise – Teses. I. Appoloni, Carlos Roberto. II. Cesareo, Roberto. III. Universidade Estadual de Londrina. Centro de Ciências Exatas. Programa de Pós-Graduação em Física. VI. Título.

CDU 539.146

FABIO LOPES

**MEDIDAS DA COMPOSIÇÃO ELEMENTAR E ESPESSURA DE
MULTICAMADAS DE METAIS E PIGMENTOS EM OBJETOS DO
PATRIMÔNIO CULTURAL POR FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X
PORTÁTIL (PXRF)**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Estadual de Londrina, como requisito parcial à obtenção do título de Doutor.

BANCA EXAMINADORA

Orientador: Prof. Carlos Roberto Appoloni
Universidade Estadual de Londrina - UEL

Prof. Roberto Cesareo
Università degli Studi di Sassari – Italia

Prof^a Marcia de Almeida Rizzutto
Universidade de São Paulo - USP

Prof. Fabio Luiz Melquiades
Universidade Estadual do Centro-Oeste -
UNICENTRO

Prof. Avacir Casanova Andrello
Universidade Estadual de Londrina - UEL

Londrina, 17 de fevereiro de 2014.

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Carlos Roberto Appoloni, pela preciosa oportunidade, orientação, e amizade.

Ao Prof. Roberto Cesareo da Università degli Studi di Sassari, Sassari, Italia (www.uniss.it) pela valorosa e inestimável coorientação e oportunidade de trabalhar nas análises de artefatos pré-colombianos.

A Karen Cristine Barbosa, coordenadora do departamento de Conservação e Restauração do MASP, por conceder-me a oportunidade de realizar medidas no museu e pelas importantes discussões no período de medidas.

Ao Museu de Arte de São Paulo Assis Chateaubriand (MASP).

À CAPES, pela concessão de oito meses de bolsa do Programa de Bolsas no Exterior, na modalidade Doutorando no Brasil com Estágio no Exterior, no Departamento de Matemática e Física da Università degli Studi di Sassari, Sassari, Italia (www.uniss.it).

A Profa. Marcia de Almeida Rizzutto pelas importantes discussões durante a elaboração da Tese e inestimável ajuda nas análises de RBS realizadas no LAMFI – Laboratório de Análise de Materiais por Feixes Iônicos, do Departamento de Física da Universidade de São Paulo – USP.

Ao Prof. Alexandre Urbano coordenador do Laboratório de Películas Superfícies e Interface (LPSI) e ao Mestrando Luiz H. C. Amorin, pelos filmes finos.

Aos amigos Madson Albertini Bruno e Ricardo Vignoto Fernandes, pela inestimável ajuda durante o doutorado.

Aos funcionários das secretarias de Graduação e Pós-Graduação em Física da UEL, pela ajuda e apoio.

À minha mãe pelo apoio incondicional em todos os momentos.

À minha esposa Adriana de Fátima Inocêncio, pela compreensão e companherismo em todos os momentos.

Aos meus filhos Leticia Inocencio Bom Lopes e Pedro Henrique Inocencio Bom Lopes por me proporcionar alegria nos momentos difíceis.

À Nossa Senhora de Aparecida.

E a todos aqueles que, de uma forma ou de outra, contribuíram para a realização desse trabalho, meu muito obrigado.

LOPES, Fabio. **Medidas da composição elementar e espessura de multicamadas de metais e pigmentos em objetos do patrimônio cultural por Fluorescência de Raios X Portátil (PXRF)**. 2014. 164 f. Tese de Doutorado em Física – Universidade Estadual de Londrina, Universidade Estadual de Maringá, Londrina, 2014.

RESUMO

Foram analisados artefatos de metais pré-colombianos pertencentes à cultura Chavín e Vícus que floresceram ao norte do Peru. As análises indicaram que as peças foram produzidas em ligas de ouro (Au), prata (Ag) e cobre (Cu) e também em tumbaga, isto é, cobre ou prata enriquecido na superfície com ouro. No total foram analisadas 17 peças pertencentes a dois Museus, Municipal de Piura, Piura e ao Museu Enrico Poli, Lima. Nas análises foram utilizado um equipamento portátil de Fluorescência de Raios X (PXRF) composto de um detector modelo X-123SDD com cristal Si-Drift, área ativa do Cristal de 7 mm² e janela de Berílio (Be) com 12,5 μm de espessura e tubo de prata. Amostras padrões de ouro, prata e cobre foram empregados para a calibração e quantificação. As espessuras de ouro foram

determinadas utilizando a Atenuação Diferencial para o cobre, $Cu \left(\frac{K\alpha}{K\beta} \right)$ e prata

$Ag \left(\frac{K\alpha}{K\beta} \right)$ e autoatenuação para o $Au \left(\frac{L\alpha}{L\beta} \right)$. Os valores de espessuras encontrados para os artefatos de metais pré-colombianos variaram de $1,4 \pm 0,4 \mu m$ a $5,0 \pm 1,2 \mu m$. Duas peças pertencentes ao Acervo do Museu de Arte de São Paulo Assis Chateaubriand (MASP) foram estudadas, uma Moldura dourada e uma tela de Victor Meireles denominada “Moema”. Foi utilizado um equipamento de Fluorescência de Raios X Portátil composto de um detector de Si-PIN com cristal de 6 mm² e espessura 500 μm possuindo janela de Berílio de 12,5 μm de espessura e tubo de prata com colimador e filtro de prata. A metodologia identificou que a coloração dourada da moldura é devido ao ouro. Utilizando a metodologia de Atenuação

Diferencial para o chumbo, $Pb \left(\frac{L\alpha}{L\beta} \right)$, foi determinado o valor médio da espessura para o douramento de $1,23 \pm 0,36 \mu m$. Moema, óleo sobre tela de 1866, retratada pelo pintor Vitor Meireles de Lima foi estuda em 73 pontos, que revelaram a utilização de 11 pigmentos, sendo eles: Branco de Chumbo, Calcita, Gesso, Vermelhão, Ocre vermelho, Terra Verde, Verde gris, Ocre amarelo, Ocre Marron e Azul da Prussia. A

Atenuação Diferencial para o chumbo, $Pb \left(\frac{L\alpha}{L\beta} \right)$, foi calculada. Os valores determinados permaneceram inalterados, com uma média de $1,83 \pm 0,12 \mu m$ para todos os pontos. Esse fato indica que o pigmento Branco de Chumbo foi intensamente usado (tornando sua espessura infinita para PXRF) e que ele foi diluído com outros pigmentos, como Ocre e Vermelhão, para produzir as tonalidades desejadas. Também foi proposto um modelo empírico para a determinação de espessuras de Filme Fino de Vanádio e foi desenvolvido um software para quantificação de ouro, prata e cobre em artefatos do patrimônio cultural.

Palavras-chave: Atenuação Diferencial. Autoatenuação. Patrimônio Cultural. PXRF. Fluorescência de Raios X. Pigmentos. Arqueometria. Multicamadas. Metalurgia pré-colombiana. Liga. Moema. Victor Meireles. Moldura.

LOPES, Fabio. **Measures of elemental composition and thickness of multilayer metal and pigments of objects in the cultural heritage using Portable X-ray Fluorescence (PXRF)**. 2014. 164 p. PhD Thesis Physics – State University of Londrina, State University of Maringá, Londrina, 2014.

ABSTRACT

It was analyzed pre-Columbian artifacts of metals belonging to the Chavín and Vicus culture that flourished in the North of Peru. The analyses indicated that the pieces were produced in an alloy of gold (Au), silver (Ag), copper (Cu) and also tumbaga, that is, copper or silver enriched in the surface by gold. In the total seventeen parts were analyzed that belong to two museums, Museu Municipal de Piura, Piura and from the Museu Enrico Poli in Lima. For the analyses it was employed a Portable X-ray Fluorescence system (PXRF) that is composed of a detector model X-123SDD with crystal Si-Drift, active area of crystal 7 mm² and Beryllium window (Be) with 12.5 μm of thick and silver tube. Standard samples of gold, silver and copper were employed for calibration and quantitative analysis. The thicknesses of gold was determined using the methodology of Differential attenuation of the silver, $Ag \left(\frac{K\alpha}{K\beta} \right)$ and copper, $Cu \left(\frac{K\alpha}{K\beta} \right)$ and the Self-attenuation for gold, $Au \left(\frac{L\alpha}{L\beta} \right)$. The thickness values found for the pre-Columbian artifacts of metals vary from $1.4 \pm 0.4 \mu\text{m}$ a $5.0 \pm 1.2 \mu\text{m}$. Two pieces belonging to The Museum of Art of São Paulo Assis Chateaubriand MASP in Brazil were research, one gilded frame and a paint of Victor Meirelles. To analyze, it was employed a Portable X-ray Fluorescence system (PXRF) that is composed of a Si-Pin detector with crystal of 6 mm², thickness of 500 μm and Beryllium window (Be) with 12.5 μm of thick and silver tube with collimator and filter of silver. The methodology allowed identify that the golden color of the frame was due to the gold. Using the methodology of differential attenuation of the lead, it was determined that the average value the thickness of the gilding was $1.23 \pm 0.36 \mu\text{m}$. Moema, oil on canvas of 1866, portrayed by the painter Vitor Meireles de Lima was studied in 73 points, which revealed the use of 11 pigments: White Lead, Calcite, Plaster, Red, Red Ochre, Green earth, Verdigris, Yellow Ochre, Brown and Blue Ochre of the Prussia. It was calculated the Differential attenuation of lead, $Pb \left(\frac{L\alpha}{L\beta} \right)$. The values determined for lead kept unchanged, with average of $1.83 \pm 0.12 \mu\text{m}$ to all points. This fact shows that the white lead pigment is intensively used (becoming its infinite thickness for PXRF) and it was diluted with other pigments, such as Ochre and Red, to create the desired hues. In addition it was suggested a theoretical model for determining of the thicknesses of Thin Film of Vanadium and finally, software was developed for quantification of gold, silver and copper artifacts of cultural heritage.

Key words: Differential attenuation. Self-attenuation. Cultural Heritage. PXRF. X-Ray Fluorescence. Pigments. Archaeometry. Multilayered. Pre-Columbian metallurgy. Alloy. Moema. Victor Meireles. Frame.

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	9
1.1	OBJETIVOS E METAS	12
2	REVISÃO DE LITERATURA	13
3	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	20
3.1	RAIOS X	20
3.2	EFEITO FOTOELÉTRICO	21
3.3	ESPALHAMENTO COMPTON	22
3.4	ESPALHAMENTO RAYLEIGH	23
3.5	ESPALHAMENTO THOMSON	24
3.6	ATENUAÇÃO DOS RAIOS X PELA MATÉRIA	25
3.6.1	Coeficiente de Atenuação Linear	25
3.6.2	Coeficiente de Atenuação de Massa	25
3.7	FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X POR DISPERSÃO EM ENERGIA	26
3.7.1	Equação Fundamental da Fluorescência de Raios X	27
3.8	RBS - ESPECTROMETRIA POR RETROESPALHAMENTO RUTHERFORD (RBS)	31
3.9	ANÁLISE QUANTITATIVA	29
3.10	MEDIDAS DE ESPESSURA	34
3.10.1	Amostra Fina	34
3.10.2	Amostra Espessa	34
3.11	AUTOATENUAÇÃO PARA OURO, PRATA E COBRE $K\alpha/K\beta$ E $L\alpha/L\beta$	36
3.11.1	Atenuação Diferencial $K\alpha/K\beta$ e $L\alpha/L\beta$	39
4	MATERIAIS E MÉTODOS	43
4.1	INSTRUMENTAÇÃO	43
4.1.1	Sistema Portátil 1 de EDXRF (PXRF)	43
4.1.2	Tubo de Raios X	43
4.1.3	Detector	44
4.1.4	Sistema Portátil 2 de EDXRF (PXRF)	45
4.1.5	Tubo de Raios X	45
4.1.6	Fonte de Alta Tensão	46
4.1.7	Detector	47

4.2	GEOMETRIAS E TEMPO DE MEDIDA	48
4.2.1	Geometria 45°	48
4.2.2	Geometria 90°	49
4.3	FILTROS, COLIMADORES E ATENUADORES	51
4.4	FOLHAS DE OURO, PRATA E COBRE	51
4.5	MUSEUS E OBJETOS DE ESTUDO.....	52
4.5.1	Museus no Peru	52
4.5.2	Museu no Brasil.....	53
4.6	AMOSTRAS	53
4.6.1	Artefatos Pré-Colombianos.....	53
4.6.2	Moldura.....	54
4.6.3	“Moema”	55
4.7	ERROS E INCERTEZAS	56
4.8	ANÁLISES DAS ESPESSURAS DAS FOLHAS DE OURO USANDO ESPECTROMETRIA POR RETROESPALHAMENTO RUTHERFORD	58
4.9	CÁLCULO DAS ESPESSURAS COM ATENUAÇÃO DIFERENCIAL $K\alpha/K\beta$ E $L\alpha/L\beta$..	59
4.9.1	Atenuação Diferencial para o Cobre.....	60
4.9.2	Atenuação Diferencial para a Prata.....	64
4.9.3	Atenuação Diferencial para o Chumbo.....	66
4.10	CÁLCULO DA ALTERAÇÃO DEVIDO A AUTOATENUAÇÃO $K\alpha/K\beta$ E $L\alpha/L\beta$	69
4.11	AVALIAÇÃO DA METODOLOGIA.....	74
4.11.1	Atenuação Diferencial do Cobre pelo Ouro	74
4.11.2	Atenuação Diferencial do Cobre pela Prata.....	76
4.11.3	Autoatenuação do Ouro.....	77
4.12	ANÁLISE POR RBS DA ESPESSURA DAS FOLHAS DE OURO USADAS PARA O ESTUDO DA MOLDURA.....	79
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	82
5.1	ANÁLISES QUANTITATIVA DE LIGAS DE OURO, PRATA E COBRE.....	83
5.1.1	Coroa.....	83
5.1.2	Colar de Peixes	87
5.1.2.1	Autoatenuação para o ouro	90
5.1.3	Máscara.....	91
5.1.3.1	Autoatenuação para o ouro	94
5.1.4	Placa	95

5.1.5	Vasilha Dourada	96
5.1.5.1	Autoatenuação para o ouro	101
5.1.5.2	Atenuação Diferencial da prata e do cobre.....	101
5.1.6	Seis Pequenas Cabeças Douradas.....	103
5.1.6.1	Autoatenuação do ouro	106
5.1.6.2	Atenuação Diferencial do cobre.....	106
5.1.7	Pequenas Cabeças	107
5.1.7.1	Autoatenuação do ouro	112
5.1.8	Lady de Frias.....	112
5.1.9	Figura Masculina	115
5.1.10	Felino de Ouro.....	119
5.1.11	Pequeno Pássaro	122
5.1.12	Broches	124
5.1.13	Máscaras Huanuco.....	126
5.1.13.1	Atenuação Diferencial da prata	128
5.1.13.2	Autoatenuação do ouro	128
5.1.14	Lâmina.....	129
5.1.15	Pinça	132
5.1.16	Homogeneidade	134
5.1.17	Moldura.....	135
5.1.18	“Moema”	139
5.1.18.1	Atenuação Diferencial para o chumbo.....	150
6	CONCLUSÃO	151
7	PERSPECTIVAS E TRABALHOS FUTUROS	154
	REFERÊNCIAS.....	155
	APÊNDICES.....	164
	Apêndice A - Filme fino de vanádio	165
	Apêndice B - <i>Software</i> para quantificação.....	167
	Apêndice C - Coeficientes de atenuação total e densidade	169

1 INTRODUÇÃO

Atualmente existem diversos trabalhos de cooperação entre ciência e arte, especialmente no campo da arqueometria, arqueologia e patrimônio cultural. Esta colaboração de diferentes campos do saber na análise de materiais e objetos desempenha um papel importante e único, provendo uma base científica para o desenvolvimento da história da arte, da arqueologia, da conservação e restauração (APPOLONI et al., 2010; APPOLONI; BLONSKI; PARREIRA, 2007; CALZA et al., 2007a, CALZA et al., 2007b, CALZA et al., 2008, CALZA et al., 2010a, CALZA et al., 2010b; IKEOKA et al., 2012; KAJIYA et al., 2014; THOMÉ et al., 2012).

O estudo de objetos ou artefatos pertencentes ao patrimônio cultural através da análise da composição química dos materiais, muitas vezes revelam informações importantes que podem indicar como determinados objetos foram produzidos (LEHMANN et al., 2005; LEONARDI, 2005).

No campo do patrimônio cultural, o avanço na tecnologia analítica tem produzido um aumento no interesse por análises científicas de artefatos preciosos e antiguidades, os quais incluem uma vasta gama de materiais, desde trabalhos de arte, cerâmicas, esculturas policromadas, ligas de metais, moedas, vidro, pigmentos, espessuras de camadas pictóricas, etc (LAHLIL et al., 2008).

O estudo desses materiais provém de diversos interesses, no entanto, o mais comum reside no estudo das ligas metálicas e da tecnologia de manufatura utilizada por artistas e/ou culturas. Estudos científicos produzidos por essas análises permitem aos pesquisadores resolver questões específicas que estão diretamente relacionadas com a geografia, o meio social e o tempo no qual os artefatos foram criados (BRUNI et al., 2008).

Também a caracterização de objetos arqueológicos ou de patrimônio cultural possibilita o conhecimento geral das técnicas de fabricação e do grau de tecnologia atingido por uma determinada cultura fornecendo, assim, ao pesquisador a compreensão do nível tecnológico que uma determinada civilização alcançou (SALOMON et al., 2008). Neste contexto, na atualidade existem diversas técnicas analíticas que tem sido sistematicamente aplicada por vários grupos de pesquisadores, como conservadores, arqueólogos, historiadores, restauradores etc (GUILHERME et al., 2008; SALOMON et al., 2008).

O uso dessas técnicas e metodologias analíticas tem ganhado cada vez

mais espaço na comunidade científica, especialmente entre os Físicos e Químicos, que cada vez mais buscam aprimorar o desenvolvimento de novos equipamentos e/ou das ferramentas analíticas (CESAREO; GIGANTE; CASTELLANO, 1999; FERRERO et al., 1999; FERRERO; ROLDÁN; NAVARRO, 1999; LEUTENEGGER et al., 2000; PESSANHA; GUILHERME; CARVALHO, 2009).

No estudo de conservação, restauração e de caracterização de objetos arqueológicos as técnicas analíticas, tais como XRF (X-Ray Fluorescence) ou sua variante PXRF (Portable X-ray Fluorescence), PIXE (Particle Induced X-ray Emission), INAA (Instrumental Neutron Activation Analysis) são especialmente adequadas por produzir informações sobre a composição elementar do objeto em estudo (AGHA-ALIGO et al., 2009; CALLIGARO; DRAN; KLEIN, 2003; FERRETTI, 2004).

Entretanto, a Fluorescência de Raios X (XRF) talvez seja a mais versátil técnica analítica. Tem sido amplamente utilizada nas últimas décadas para caracterizar uma ampla variedade de materiais nos mais diversos campos da pesquisa científica (metais, vidros, pinturas, tintas, cerâmicas, etc), abrangendo desde análises químicas, até pesquisas envolvendo estudos em processos biológicos (CARVALHO et al., 2009; CECHÁK et al., 2007; SHALEV et al., 2006).

Deste modo, XRF é uma técnica muito bem estabelecida e que possui uma boa sensibilidade analítica, possibilitando análise multielementar simultânea, não destrutiva, simples e relativamente menos custosa. Uma variante da técnica, a Fluorescência de Raios X com Equipamento Portátil (PXRF), começou a ser utilizada diretamente em museus, igrejas e escavações devido à sua portabilidade (ACETO et al., 2008; APPOLONI et al., 2010; CESAREO et al., 1996; GIANONCELLI et al., 2008).

A análise de objetos arqueológicos confeccionados com metais preciosos é uma das mais proeminentes aplicações da PXRF em arqueometria e patrimônio cultural devido ao fator não destrutivo da técnica (DESNICA et al., 2008; HOCQUET et al., 2008; LONGONI et al., 1998; UHLIR et al., 2008), em particular na análise de ligas metálicas de cobre e latão, objetos dourados ou prateados e até mesmo pinturas; podendo fornecer a composição química elementar (FIGUEIREDO et al., 2007).

Em muitos casos ouro e prata são superpostos como folhas finas sobre uma base de cobre ou outro metal, formando uma multicamada de elementos

abrangendo espessuras de poucos micrometros até dezenas de micrometros. Nestes casos, além da composição elementar do objeto, a espessura das camadas de ouro ou prata e até mesmo das camadas de pigmentos pode ser determinada. Para compreender a maneira como as ligas desses objetos foram feitas e de onde os metais utilizados vieram, é de extrema importância à determinação da composição elementar, isso porque a composição das ligas nos fornece uma indicação do tipo de material utilizado pelos fabricantes e do processo de fabricação, sendo que um dos mais importantes atributos de uma liga metálica é a sua qualidade, ou seja, a quantidade e/ou a espessura do material utilizado (CAMPANELLA et al., 2009; CASTELLANO et al., 2009).

Entretanto, frequentemente, pesquisadores se defrontam com diversos materiais (pinturas, afrescos, cerâmicas, ligas metálicas, joias) cuja confecção produziu objetos compostos por multicamadas. Materiais como esses possuem camadas suficientemente finas para que os raios X característicos das camadas mais internas cheguem até o detector. Isso significa que podemos não somente obter a composição elementar do objeto, mas também determinar a espessura das camadas com as quais eles foram fabricados. Em primeira análise é necessário classificar as amostras a serem estudadas em termos de sua espessura. Todas as ligas de aço, latão, bronze, cerâmicas, vidros e porcelanas podem ser caracterizados como amostras espessas (*Thick Samples*). Por outro lado, pinturas, manuscritos, livros, esculturas policromadas, cobertas com folhas de ouro, e prata, joias banhadas a ouro e prata, geralmente se comportam como amostras finas (*Thin samples*). Para amostras de espessuras intermediárias a atenuação dos raios X incidente e característico aumenta com a espessura das camadas, ou seja, com a profundidade. No entanto para amostras espessas (*Thick Samples*), os raios X característicos são produzidos a uma profundidade tal que não podem emergir para a superfície da amostra, ou seja, um aumento na espessura não resulta em um direto aumento na intensidade dos raios X característicos. Entretanto, objetos de arte muitas vezes podem ser considerados como amostras finas (*Thin samples*), como é o caso de máscaras douradas, esculturas policromadas, pinturas etc.

1.1 OBJETIVOS E METAS

Aplicar a metodologia de Fluorescência de Raios X Portátil para determinação da composição química elementar e espessuras de metais em ligas metálicas (como bronzes, latão, ouro e prata) e pigmentos (moldura, telas, murais) em objetos do patrimônio cultural utilizando a Atenuação Diferencial e

$$\left(\frac{K\alpha}{K\beta}\right) \left(\frac{L\alpha}{L\beta}\right)$$

Autoatenuação - , .

Desenvolver no Laboratório de Física Nuclear Aplicada da universidade Estadual de Londrina a metodologia de a Atenuação Diferencial e Autoatenuação com equipamento Portátil de XRF para subsidiar investigações in-situ de objetos do patrimônio cultural em museus, igrejas, ateliês de restaurações etc no Brasil.

2 REVISÃO DE LITERATURA

Nas últimas décadas, com o desenvolvimento de novos equipamentos portáteis em diversas técnicas, RAMAN, Ultravioleta e principalmente XRF, vários autores tem reportado a aplicação desses equipamentos para estudar uma ampla faixa de objetos culturais, tais como pinturas, vidros, cerâmicas, metais etc.

Os resultados produzidos auxiliam conservadores, restauradores, historiadores e demais estudiosos do Patrimônio Cultural a conhecer melhor a obra do artista, a cultura e, principalmente, as técnicas utilizadas na criação dos mais diversos tipos de objetos.

Bonizzoni et al. (2007, 2008) utilizando um sistema de EDXRF, investigaram camadas estratigráficas de pinturas em madeiras e tela. Análises *in situ* foram conduzidas em uma pintura em madeira produzida por Andrea Mantegna, intitulada “Madona col Bambino e um coro di cherubini”, pertencente à Pinacoteca de Brera, Milão.

O método foi também testado em laboratório em uma pintura com camadas similares do período renascentista. Com essa metodologia, foram identificadas duas possibilidades para uma sequencia de pinturas, uma consistindo de lápis lazúli sobre Azurita adicionada ao Branco de Chumbo e outra camada de lápis lazúli sobre Azurita sobre Branco de Chumbo.

Cesareo e Brunetti (2008) utilizaram um equipamento Portátil de Fluorescência de Raios X para analisar metais pré-colombianos de ouro (Au), prata (Ag) e cobre (Cu) e a espessura de ouro em algumas peças. O equipamento foi aprimorado para a detecção e quantificação de ouro (Au), prata (Ag) e cobre (Cu).

Um modelo experimental foi utilizado, e as razões $\left(\frac{Au-L\alpha}{Cu-K\alpha}\right) e \left(Cu \frac{K\alpha}{K\beta}\right)$ foi obtido e utilizado para a determinação das espessuras de obras pertencentes ao Museu de Sicán no norte do Peru.

Geert Van et al. (2010) utilizaram um equipamento portátil de Fluorescência de Raios X composto por um tubo de Ródio (Rh) com máxima voltagem de 40 kV e corrente variando de 2 - 25 mA, acoplado a um detector de Si-PIN com ângulo de incidência e emergência de 45° como ferramenta para a determinação e comparação dos pigmentos usados pelo artista James Ensor (1860-1949) durante sua carreira.

Utilizando essa técnica foi possível distinguir três períodos do artista nos quais ele fazia uso de diferentes pigmentos para produzir suas pinturas.

Buzanichet al.(2010) desenvolveram um sistema Portátil para Fluorescência de Raios X com feixe colimado com foco de 150 μm para estudo de obras de arte no Museu Kunsthistorisches em Viena, Austria. O equipamento estava equipado com uma câmara de vácuo, com evacuação até a pressão de 1 mbar, permitindo a detecção de elementos a partir do sódio (Na). Utilizou-se de dois tubos de raios X, um de cromo (Cr) e outro de molibdênio (Mo) que operavam com tensões variando entre 4-50 kV com correntes entre 0-2,5 mA, alcançando uma potência máxima de 50 W. O sistema todo foi testado com amostras certificadas de solo e objetos de arte. Os limites de detecção foram (em ppm) Al, 452, Si, 205, K, 39, Ca, 28, Ti, 4 e Fe 6 e para o Na, 7,69 %.

O design deste equipamento mostrou-se muito versátil para análises em Museus, podendo analisar até mesmo partes côncavas, como uma xícara, e áreas muito pequenas devido ao seu sistema de colimação do feixe com uso de lentes policapilares.

Bertucci et al. (2010) propuseram um novo modelo para estudo da autoabsorção de camadas de pigmentos por Fluorescência de Raios X. Basicamente o objetivo do trabalho foi avaliar o efeito de autoabsorção que ocorre na Fluorescência de Raios X devido a camadas de pintura diferentes, ou seja, devido a diferentes Z que compõem os pigmentos. Esse novo modelo foi desenvolvido baseado na metodologia dos Parâmetros Fundamentais e levando em conta a espessura de camadas e volume do grão do pigmento (forma, espessura) e a densidade do volume do grão do pigmento (diluição).

O equipamento utilizado foi um sistema portátil de XRF de fabricação da Italiana *Assing S.p.a* modelo XRF Q 6.0. O arranjo experimental consistiu de um tubo de molibdênio (Mo), com raios X de excitação de 17,48 keV e equipado com um filtro de transmissão de zircônio (Zr). A corrente usada foi de 0,3 mA e a tensão de 30 kV. Para a detecção dos raios X, foi utilizado um detector de Si-PIN resfriado eletronicamente por efeito Peltier desenvolvido pela *Amptek* com área ativa de 8 mm^2 e espessura efetiva do cristal de 500 μm na geometria de 45°.

Uma mascara em ouro utilizada para rituais funerários pertencente ao Museu peruano de Sicán, foi estudada em 30 diferentes pontos por Cesareo et al. (2010). Para as análises, foi empregado um equipamento Portátil de Fluorescência

de Raios X composto de um tubo de raios X da marca *Oxford* com anodo de prata (Ag) com máxima corrente e tensão de 100 μ A e 30 kV respectivamente.

Os raios X característicos foram detectados com um detector de Si-PIN (Ampetk) com cristal de 300 μ m de espessura e área ativa de 7 mm², com resolução em energia de 180 eV para a energia de 6.4 keV. Ambos, tubo e detector foram colimados e filtrados. As análises indicaram que a máscara foi confeccionada em tumbaga* e que a espessura equivalente encontrada para o ouro foi de 8 μ m. Também foram encontrados pigmentos dispersos sobre a máscara compostos principalmente de mercúrio (Hg), indicando o uso de cianeto de mercúrio como pigmento.

Cesareo et al. (2009b) desenvolveram uma metodologia para análises de espessuras em ligas de cobre, ouro e prata utilizando as Atenuações Diferencial

e/ou Autoatenuação das razões $\left(\frac{K\alpha}{K\beta}\right)$, $\left(\frac{L\alpha}{L\beta}\right)$ e $\left(\frac{L\alpha}{L\gamma}\right)$. A determinação experimental das razões foi realizada com folhas de ouro, prata e cobre superpostas umas sobre as outras, depois comparadas com o modelo teórico proposto. Com essa metodologia foi possível determinar as espessuras de diferentes peças metálicas pertencentes as culturas pré-colombianas Moche e Lambaieque.

Foram determinadas espessuras de peças composta de cobre banhado a ouro, ligas de tumbaga etc. As espessuras para o ouro variaram entre 2 a 6 μ m para ligas de tumbaga. O equipamento utilizado consistiu de um tubo de raios X modelo Eclipse II, fabricado pela *Amptek-Oxford* com anodo de prata (Ag) operando a 30 kV e 100 μ A máximo. Um detector de Si-PIN foi usado para a coleta dos raios X característicos. Um filtro de alumínio (Al) de 0,1 mm foi empregado para a filtragem dos raios X na saída do tubo. O detector foi colimado com um cilindro de latão de 2,5 cm de comprimento com um orifício de 1 mm de raio.

Cesareo et al. (2006) estudaram quinze pinturas de Giorgio De Chirico (1888-1978) e caracterizaram os pigmentos empregados. As pinturas pertenciam ao último período do artista (1960-1970). Um exame e posterior comparação com onze supostamente falsas pinturas também foi realizada. A hipótese que elas eram realmente falsas foi confirmada com um equipamento portátil de Fluorescência de Raios X.

*Tumbaga: Descrição na página 52.

Comparando todos os resultados das pinturas autênticas e das 11 pinturas atribuídas a De Chirico verificou-se que existiam significantes diferenças entre os elementos encontrados. O equipamento portátil utilizado consistia de um tubo de raios X com alvo de tungstênio (W) com máxima tensão de 30 kV e corrente variando entre 10-50 μ A.

Um detector de Si-Drift com resolução de 160 eV para a energia de 5,9 keV foi empregado para a determinação dos raios X característicos. Tubo e detector foram montados a uma distância de 5-10 mm da amostra, formando um ângulo de 30° com a normal.

Um extenso trabalho de análise da evolução da metalurgia pré-colombiana do norte do Peru foi elaborado por Cesareo et al. (2011). Foram estudados mais de cem artefatos pertencentes às culturas Chavin, Moche, Vicús e Frias, e Sicán. Todas essas culturas eram interconectadas e caracterizadas por uma grande habilidade metalúrgica.

Utilizando um equipamento portátil de Fluorescência de Raios X foi possível diferenciar ouro, cobre banhado a ouro, e tumbaga (liga de ouro pobre enriquecida na superfície através da retirada do ouro). Utilizando a metodologia de Atenuação Diferencial do cobre $\left(\frac{Cu K\alpha}{K\beta}\right)$ e Autoatenuação para o ouro $\left(\frac{Au L\alpha}{L\beta}\right)$, a espessura de ouro de diversas peças foi também determinada.

Artefatos pertencentes a culturas pré-colombianas do norte do Peru foram estudadas por Cesareo et al. (2013). Três tipos de ligas - ouro, prata e cobre - foram encontradas e determinadas suas concentrações. Análises de Atenuação Diferencial $\left(\frac{Cu K\alpha}{K\beta}\right)$, $\left(\frac{Ag K\alpha}{K\beta}\right)$ e $\left(\frac{Au L\alpha}{L\beta}\right)$ e a determinação das razões para $\left(\frac{Au-L\alpha}{Cu-K\alpha}\right)$ ou $\left(\frac{Ag-K\alpha}{Cu-K\alpha}\right)$ foram utilizadas para estimar as espessuras de ouro em diversas peças. Dois tipos de detectores foram utilizados no trabalho: um Si-PIN com cristal de 250 μ m de espessura e área ativa de 7 mm², com eficiência de 87%, 24% e 8% para as energias de 10, 20 e 30 keV respectivamente.

O segundo detector utilizado foi um Si-Drift possuindo um cristal de 500 μ m de espessura e área ativa de 7 mm², com eficiência de 97%, 39% e 14% para as energias de 10, 20 e 30 keV respectivamente.

Objetos de metal pertencentes à civilização Moche, que floresceu entre 50–700 DC foram analisados por Cesareo et al. (2009a). Os objetos foram estudados

com um sistema de Fluorescência de Raios X Portátil (PXRF) composto de um pequeno detector de Si-PIN e tubo de raios X ambos da marca *Amptek*. O tubo utilizado possuía anodo de prata (Ag) com filtro de titânio (Ti) de 0,1 mm e colimador de 3,7 cm de diâmetro. Com esse arranjo experimental, um objeto situado a 2 cm teve uma área de análise de 5 mm de diâmetro.

Os raios X característicos foram colimados por um cilindro de latão com comprimento de 2 cm e orifício de 2 mm de diâmetro. Determinando as alterações

nas razões, $\left(\frac{Cu\ K\alpha}{K\beta}\right)$, $\left(\frac{Ag\ K\alpha}{K\beta}\right)$ e $\left(\frac{Au\ L\alpha}{L\beta}\right)$ e Autoatenuação $\left(\frac{K\alpha}{K\beta}\right)$, $\left(\frac{L\alpha}{L\beta}\right)$ e $\left(\frac{L\alpha}{L\gamma}\right)$ para cobre e ouro, foi possível determinar a concentração e espessuras.

Reich et al.(2012), estudaram múltiplas camadas de pinturas do acervo do Museu do Louvre usando um equipamento de Micro-Fluorescência Confocal (CXRF) compacto. Algumas das técnicas de pinturas dessa época consistiam em superpor múltiplas camadas de pigmentos (tintas) com objetivo de produzir diferentes efeitos visuais. A obra intitulada “Uomini Illustri”, pintada nos anos de 1475 e 1476, foi analisada. Diferentes espessuras para camadas de pigmentos foram determinadas, variando de 10 μ m para o pigmento vermelho a 92 μ m para o gesso.

Viguerie et al. (2009), utilizaram um sistema compacto de Fluorescência de Raios X Portátil e Difração de Raios X (XRD) para estudar a composição de um pingente do Egito. Um tubo de cobre (Cu) com corrente e tensão de 700 μ A e 40 kV foi usado acoplado a um detector Si-Drift com resolução de 150 eV para energia de 5,9 keV. Foram encontrados os seguintes elementos: Na, Mg, Al, Si, S, K, Ca, Fe, Cu Sn e Pb.

Multicamadas com espessuras da ordem de dezenas de micrômetros foram estimadas por Viguerie, Solé e Walter(2009) em uma pintura de Marco d’Oggiono, pupilo de Leonardo da Vinci, pertencente ao acervo do Museu do Louvre. O uso da

Atenuação Diferencial para o chumbo $\left(\frac{Pb\ L\alpha}{L\beta}\right)$ possibilitou a determinação de diferentes camadas pictóricas na obra. O método foi testado com camadas padrões confeccionado em laboratório.

Os erros obtidos foram da ordem de 15 % para espessuras e 10 % para concentrações. Quatro partes da obra foram estudadas e as espessuras encontradas para o Branco de Chumbo variaram de 30 a 50 μ m.

Bonizzoni et al. (2010) investigaram as potencialidades e limites da análise

de espessuras de estratigrafias utilizando PXRF. As análises foram realizadas utilizando dois sistemas portáteis modelos *Innov X Alpha 4000* composto de tubo de tântalo (Ta) com tensão de 40 kV e 7 mA e outro modelo denominado “*Assing Lithos 3000*”, com tubo de molibdênio (Mo) e tensão de 25 kV e 300 mA. Verificou-se que os resultados são afetados pela sequência, e pela espessura das camadas de tintas nas estratigrafias e, principalmente, pelo tamanho do grão do pigmento.

Ferretti, Polese e Clodoaldo (2013) utilizaram o método de Atenuação

$$\left(\frac{I_{K\alpha}}{I_{L\beta}} \right)$$

Diferencial para calcular espessuras de artefatos de prata e madeira cobertos com finas camadas de ouro. Como estudo de caso foram investigados *in situ* as quatro cruces processionais de Borbona, Sant’Elpidio, Rosciolo e Forcella, feitas de um núcleo de madeira com dourado em anexo e folhas de prata em relevo e placas de prata esmaltadas.

As análises permitiram distinguir restaurações antigas de peças originais, para caracterizar os esmaltes, e encontrar a sua composição de acordo com as datas de fabricação. No que diz respeito à cruz de Rosciolo, a hipótese é de que houve a contribuição de diferentes "mãos" em sua fabricação.

Alberghina et al. (2013), estudaram obras de arte que constituem a coleção de estátuas de Renascença Abatellis Palace, em Palermo (Sicília). Mostraram evidências de camadas de cores e fragmentos de folha de ouro que provavelmente cobriam toda a superfície de mármore.

As análises foram realizadas *in situ* com espectrometro *ArtTAX 400* com

tubo de molibidênio e filtro no tubo de raios X. As razões entre $\left(\frac{Fe-K\alpha}{Ni-K\beta} \right)$ e

$\left(\frac{Fe-K\alpha}{Pb-L\alpha} \right)$ foram determinadas, e com os resultados, foi realizada a análise de componentes principais dos dados que agrupou os diferentes materiais de pintura, discriminando através de seu conteúdo químico.

Os resultados representam um importante apoio científico, tanto para as hipóteses sobre a aparência original das obras quanto para a resolução de questões de conservação e restauração ainda em aberto.

Campos et al. (2013), utilizaram EDXRF, IR e iluminação UV para caracterizar não destrutivamente pinturas pertencentes à coleção da Pinacoteca do Estado de São Paulo produzidas pelo pintor Oscar Pereira da Silva.

Utilizando um equipamento transportável de Fluorescência de Raios X equipado com um tubo de raios X com anodo de W e detector de Si-Drift foram identificados os pigmentos usados pelo artista.

A técnica também foi utilizada para a identificação de camadas pictóricas em duas telas. As razões $\frac{Pb-M}{Pb-L}$ foram calculadas para os 46 pontos estudados na pintura e foi possível separá-los em três grupos com razões 0,0034, 0,0170 e 0,445. O primeiro grupo corresponde essencialmente aos pontos onde o chumbo está presente na camada de preparação; o segundo grupo tem o chumbo misturado a outros pigmentos e o terceiro grupo corresponde ao chumbo que está essencialmente nas camadas externas.

Nas páginas seguintes será descrito um breve histórico sobre os raios X e os principais processos pelos quais os mesmos interagem e são atenuados pela matéria.

3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

3.1 RAIOS X

Os raios X foram descobertos em 08 de novembro de 1895, quando o físico alemão Wilhelm Conrad Röntgen (1845–1923), então professor na Universidade de Wurzburg na Alemanha, realizava experimentos com tubo de raios catódicos. Röntgen observou que os raios produzidos no tubo podiam atravessar diferentes materiais.

Em 22 de dezembro de 1895 foi realizada a célebre radiografia da mão da sua esposa; Anna Bertha Ludwig, durante aproximadamente 15 minutos, manteve sua mão estática. O artigo intitulado “On a new kind of rays”, com sua descoberta e a radiografia da mão de sua esposa foi publicado no “Proceedings of the Physical-Medical Society” de Wurzburg em 18 de dezembro de 1895. Neste artigo Röntgen chamou esses raios de raios X.

No início do ano seguinte, a notícia da descoberta de um novo tipo de radiação espalhou-se pelo mundo. A prestigiosa revista inglesa “Nature” publicou o artigo em 23 de janeiro de 1896, no volume 53, páginas 274-276. Por suas descobertas Röntgen recebeu o primeiro Premio Nobel de Física em 1901 (OKUNO; YOSHIMURA, 2010).

Hoje sabemos que os raios X são ondas eletromagnéticas e apresentam propriedades típicas de ondas como: polarização, interferência e difração. Os principais processos de interação da radiação X com a matéria são o efeito fotoelétrico e os espalhamentos Compton, Rayleigh e Thomson.

Dois processos fundamentais estão envolvidos na produção dos raios X, a Radiação de freiamento também chamada de radiação *bremstrahlung* e raios X característicos. Radiação de freiamento é produzida quando elétrons sofrem uma desaceleração brusca devido à repulsão causada pelo campo coulombiano dos elétrons atômicos ou do núcleo. Os raios X característicos são produzidos na eletrosfera do átomo do material de que é composto o alvo; quando elétrons das camadas internas (K, L, M) são removidos cria-se uma vacância que é preenchida pela transição de elétrons das camadas superiores (CESAREO, 2000; EISBERG; RESNICK, 1979).

Sendo os raios X ondas eletromagnéticas, existem diversos processos de interação da radiação com a matéria. Um resumo com os principais efeitos para as energias utilizadas nesse trabalho é apresentado na Tabela 1:

Tabela 1 – Principais interações dos raios X

Processo	Dependência da seção de choque com o número atômico Z	Intervalo de energia de maior probabilidade de ocorrência	Tipo de interação dos raios X
Efeito fotoelétrico	Z^4 (baixa energia) Z^5 (alta energia)	1 – 500 keV	Absorção total da energia
Espalhamento Compton (inelástico)	Z	10 – 1000 keV	Perda parcial da energia
Espalhamento Rayleigh e Thomson (elásticos)	Z^2 (baixo ângulo) Z^3 (alto ângulo)	1 – 500 keV	Sem perda de energia (elástico)

Fonte: Adaptado de Boldo (2012).

Uma breve descrição dos processos físicos apresentados na Tabela acima será apresentada nas seções seguintes.

3.2 EFEITO FOTOELÉTRICO

Efeito fotoelétrico ocorre quando toda a energia de um fóton de raios X é absorvida pelo meio (por um elétron atômico). Uma parte da energia do fóton é perdida retirando um elétron do átomo, o restante da energia é transferida para o elétron que adquire uma energia cinética (T) dada pela equação 1 (CESAREO, 2000; KAPLAN, 1978; LEO, 1994).

$$T = h\nu - E_K \quad (1)$$

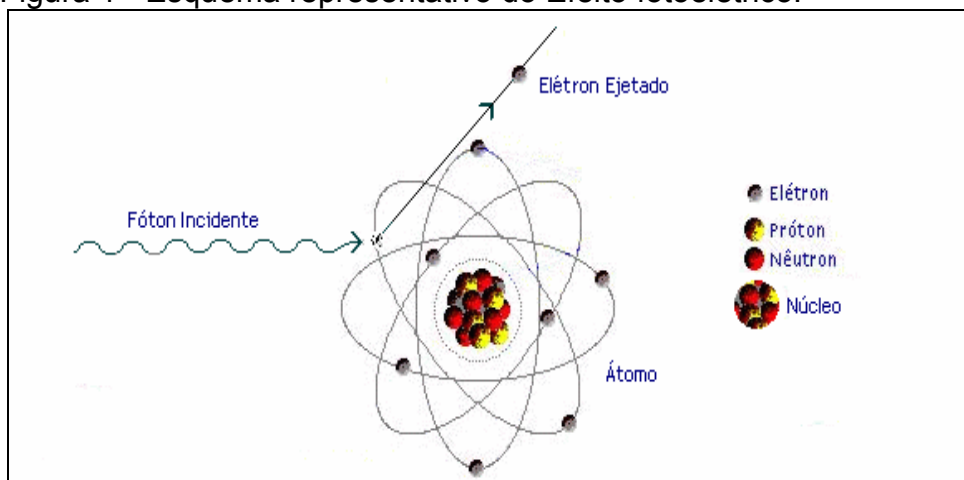
Onde:

$h\nu$ é a energia do fóton incidente;

E_K é a energia de ligação do elétron na camada K.

Neste processo o elétron é retirado de seu orbital, por exemplo, orbital K; deixando uma vacância que é ocupada por elétrons de camadas mais externas (L, M...). Essa transição eletrônica produz emissão de um fóton de energia correspondente à diferença de energia existente entre os dois orbitais. Outro fenômeno que pode ocorrer é a emissão de elétrons Auger, onde após a retirada do elétron de seu orbital a energia absorvida do fóton de raios X é então transferida a um elétron que por sua vez é ejetado, não havendo assim a emissão de raios X característicos. A Figura 1 mostra um esquema representando o efeito fotoelétrico.

Figura 1 - Esquema representativo do Efeito fotoelétrico.

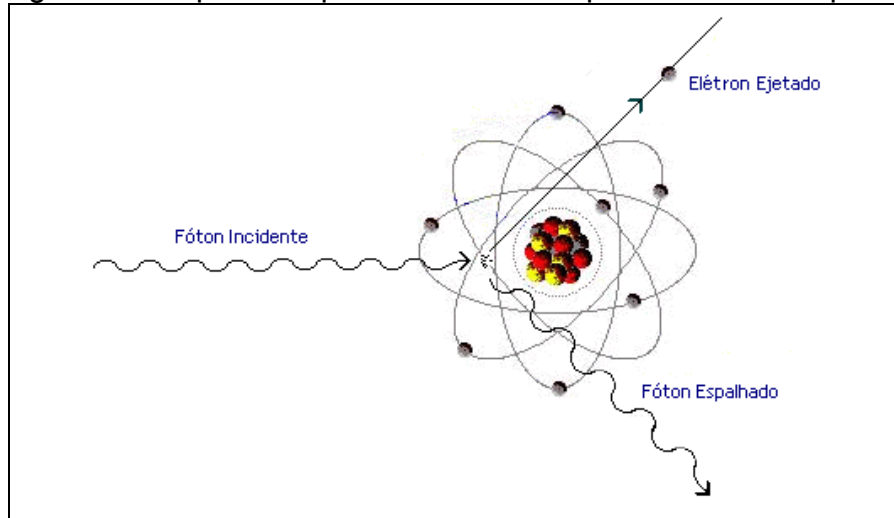


Fonte: Fernandes (2009).

3.3 ESPALHAMENTO COMPTON

No espalhamento Compton o fóton incidente choca-se inelasticamente com elétrons pouco ligados, pertencentes às últimas camadas eletrônicas. O elétron é ejetado e possui energia cinética K , e o fóton é espalhado em diferentes ângulos com energia menor que a incidente. O elétron é ejetado com energia $E = h\nu - h\nu'$ e reabsorvido por processos de ionização e excitação. A Figura 2 mostra um esquema da cinemática do processo.

Figura 2 - Esquema representativo do Espalhamento Compton



Fonte: Fernandes (2009).

A energia do fóton espalhado é dada pela equação 2 deduzida por Arthur H. Compton, que relaciona a energia do fóton incidente e espalhado: (CESAREO, 2000; LEO, 1994).

$$h\nu' = \frac{h\nu}{1 + \frac{h\nu}{m_0c^2}(1 - \cos\theta)} \quad (2)$$

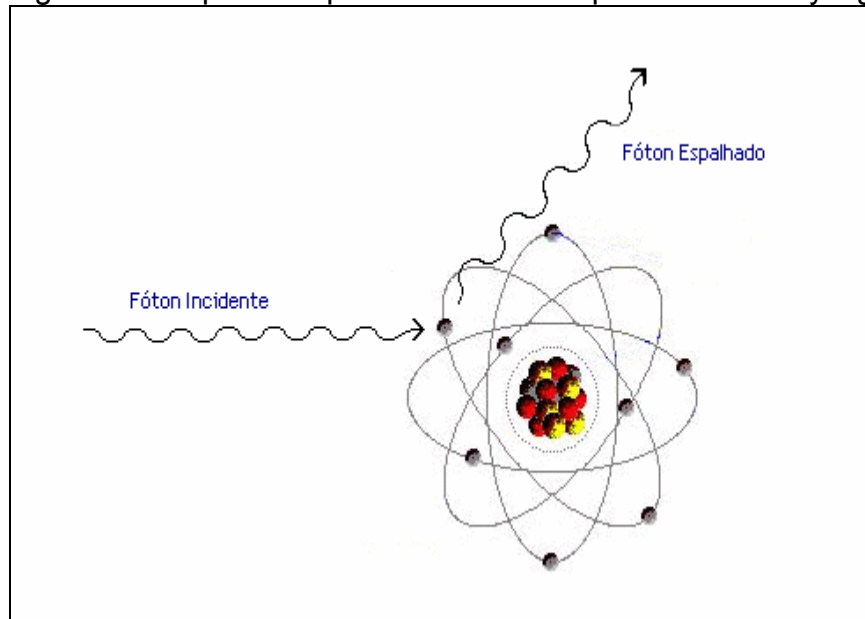
Onde:

$h\nu'$ é a energia do fóton defletido, θ é o ângulo entre a direção de incidência e a direção do espalhamento e m_0c^2 é a energia de repouso do elétron com valor igual a 511 keV.

3.4 ESPALHAMENTO RAYLEIGH

Espalhamento Rayleigh ou espalhamento inelástico é o espalhamento dos fótons ao interagir com o campo dos elétrons ligados do átomo. Neste processo o fóton incidente não perde energia na interação, somente sofre um desvio de sua trajetória inicial e o átomo não é ionizado ou excitado. Deste modo, a energia do fóton é conservada. Este processo ocorre principalmente para baixas energias e para elementos de Z alto (CESAREO, 2000; LEO, 1994). Uma ilustração do processo é apresentada na Figura 3.

Figura 3 - Esquema representativo do Espalhamento Rayleigh

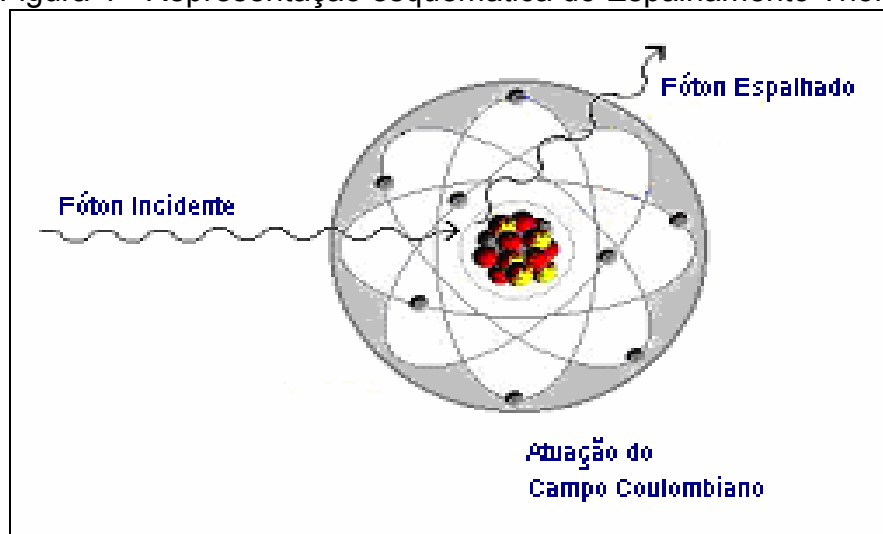


Fonte: Fernandes (2009).

3.5 ESPALHAMENTO THOMSON

Este fenômeno ocorre quando um fóton interage elasticamente com o campo coulombiano do núcleo do átomo, irradiando uma onda de mesma fase e frequência da radiação incidente. Neste processo a energia do fóton incidente é conservada (BURCHAM, 1974; KAPLAN, 1978). Uma ilustração do processo é apresentada na Figura 4.

Figura 4 - Representação esquemática do Espalhamento Thomson



Fonte: Fernandes (2009).

3.6 ATENUAÇÃO DOS RAIOS X PELA MATÉRIA

3.6.1 Coeficiente de Atenuação Linear

Quando um feixe monoenergético de raios X com energia E_0 e densidade de fluxo I_0 (Fótons/unidade tempo e área) passa através de um absorvedor homogêneo de espessura x (cm), a intensidade I do feixe emergente é dada pela Lei de atenuação exponencial da radiação e expressa pela equação 3:

$$I = I_0 e^{-\mu'x} \quad (3)$$

Onde:

μ' é o Coeficiente de Atenuação Linear (cm^{-1}) para o material e seu valor depende da energia da radiação incidente, da massa específica do material atenuador e de sua composição química;

x representa a espessura do material em centímetros;

I_0 intensidade do feixe incidente na amostra;

I intensidade do feixe emergente da amostra

3.6.2 Coeficiente de Atenuação de Massa

O uso do Coeficiente de Atenuação Linear μ' (cm^{-1}) torna-se limitado devido a sua relação com a massa específica do material absorvedor. Assim, podemos definir o Coeficiente de Atenuação de Massa μ_m como apresentado na equação 4:

$$\mu_m = \frac{\mu'}{\rho} \quad (4)$$

Onde:

μ' é o Coeficiente de Atenuação Linear (cm^{-1}) para o material;

ρ representa a densidade do material em (g/cm^3);

A principal vantagem do uso do Coeficiente de Atenuação de Massa é a independência deste da densidade do material, sendo proporcional à seção de choque total de interação dos fótons por átomo.

O coeficiente de atenuação de massa μ_m , da equação (4), também pode ser

decomposto em suas contribuições para cada processo de interação. Logo o Coeficiente de Atenuação de Massa é dado pela equação 5.

$$\mu_m = \mu_F + \mu_C + \mu_R \quad (5)$$

Onde μ_F , μ_C e μ_R correspondem aos efeitos Fotoelétricos, Compton e Rayleigh respectivamente.

Os Coeficientes Parciais (Rayleigh, Compton e Fotoelétrico) e de Atenuação de Massa total para os elementos cobre, prata, ouro e chumbo para um valor estimado de Energia incidente de 25 keV utilizado neste trabalho foram obtidos com o programa *XCOM: Photon Cross Sections Database, NIST* (BERGER et al., 2010; ELAM; RAVEL; SIEBER, 2002; HUBBELL; SELTZER, 1995) e são apresentados na Tabela 2. Os coeficientes de Atenuação Total usados são apresentados no Apêndice C.

Tabela 2 - Coeficientes de atenuação de massa para cobre, prata, ouro e chumbo para energia incidente média de 25 keV. Valores obtidos com o programa *XCOM*

Elemento	Espalhamentos (cm ² /g)			
	Rayleigh	Compton	Fotoelétrico	Atenuação Total
Cobre (Cu)	4,431 x 10 ⁻⁰¹	1,178 x 10 ⁻⁰¹	17,64	18,321
Prata (Ag)	8,513 x 10 ⁻⁰¹	1,000 x 10 ⁻⁰¹	9,106	10,057
Ouro (Au)	16,85 x 10 ⁻⁰¹	0,783 x 10 ⁻⁰¹	42,34	44,103
Chumbo (Pb)	17,57 x 10 ⁻⁰¹	0,764 x 10 ⁻⁰¹	46,65	48,48

Fonte: Do autor.

Como mostra a Tabela 2, o principal efeito de interação da radiação com a matéria para energia incidente média de 25 keV para os elementos cobre, prata, ouro e chumbo observados nesse trabalho é o Efeito Fotoelétrico.

3.7 FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X POR DISPERSÃO EM ENERGIA

A análise multielementar instrumental por fluorescência de raios X é baseada na medida da intensidade dos raios X característicos (número de raios X detectados por unidade de tempo) emitidos pelos elementos químicos componentes da amostra, quando devidamente excitada (NASCIMENTO FILHO, 1999).

As técnicas de espectrometria de raios X podem ser classificadas segundo os seus modos de excitação em quatro principais categorias: (1) excitação por tubos de raios X; (2) excitação por partículas - PIXE (*Particle Induced X-ray Emission*, ou seja, emissão de raios X induzida por partículas), sendo normalmente utilizados prótons acelerados); e elétrons (SEM, *Scanning Electron Microscopy*, ou seja, microscópio de varredura eletrônica); (3) excitação por fontes radioativas e (4) excitação por luz síncrotron.

Quando um elemento de uma amostra é devidamente excitado, ejeta elétrons dos níveis mais internos, ocasionado assim uma “vacância”. Outro elétron de camadas superiores realiza um salto para preencher essa vaga. Esta transição eletrônica constitui uma perda de energia para o elétron, e esta energia é emitida na forma de um fóton de raios X, de energia característica e bem definida para cada elemento. Assim, de modo resumido, a análise por fluorescência de raios X por dispersão em energia consiste em cinco etapas: (1) excitação dos elementos que constituem a amostra, (2) emissão dos raios X característicos, (3) dispersão dos raios X característicos emitidos pela amostra, (4) detecção e medida da intensidade dos raios X característicos e (5) conversão das intensidades em concentração de elementos (NASCIMENTO FILHO, 1999).

3.7.1 Equação Fundamental da Fluorescência de Raios X

Para a excitação monoenergética, como as obtidas em tubos de raios X e fontes radioativas, há uma relação simples entre a intensidade de uma linha característica ($K\alpha$ ou $L\alpha$) e a concentração de um elemento na amostra.

Assumindo que a amostra seja homogênea e fina, com espessura uniforme, a equação 6 que descreve a intensidade da linha $K\alpha$ de um elemento de interesse pode ser escrita como: (NASCIMENTO FILHO, 1999; LOPES, 2003).

$$I = G \cdot \epsilon \cdot K \cdot \rho \cdot \frac{1 - e^{-\chi \cdot \rho_0 \cdot D}}{\chi \cdot \rho_0} \quad (6)$$

Onde:

I = intensidade do feixe de raio X detectado (cps);

ρ_0 = densidade da matriz ($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$);

ρ = “densidade” ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$) do elemento de interesse na matriz;

K = constante dos parâmetros fundamentais;

χ = coeficiente de absorção de massa total ($\text{cm}^2\cdot\text{g}^{-1}$);

G = fator de geometria;

D = espessura total da amostra (cm);

ε = eficiência do detector (fração).

A razão ρ/ρ_0 representa a “densidade” do elemento de interesse (grama do elemento/ cm^3 da amostra) em relação à densidade da matriz (grama da amostra/ cm^3 da amostra), e, portanto, é a própria concentração C do elemento de interesse na amostra (grama do elemento/grama da amostra), ou seja, a concentração fracional do elemento em base de massa. Sendo assim, pode-se escrever:

$$I = G.\varepsilon.K.C.\frac{1 - e^{-\chi.\rho_0.D}}{\chi} \quad (7)$$

A constante dos parâmetros fundamentais K corresponde a:

$$K = \tau.w.\left(1 - \frac{1}{j}\right).f \quad (8)$$

Onde:

τ = coeficiente de absorção de massa para efeito fotoelétrico do elemento de interesse ($\text{cm}^2\cdot\text{g}^{-1}$) na energia de excitação;

w = rendimento de fluorescência da camada K ;

j = razão de salto (*jump ratio*) $K \rightarrow L$;

f = fração de fótons K emitidos como raios $K\alpha$ característicos.

Tomando-se:

$$S = G.\varepsilon.K \quad (9)$$

onde S representa a sensibilidade do espectrômetro de raios X para o elemento de interesse, a equação 7 pode ser reescrita como:

$$I = S.C.\frac{1 - e^{-\chi.\rho_0.D}}{\chi} \quad (10)$$

Em alguns casos, ao invés de se referir à concentração C do elemento em base de massa (grama do elemento/grama de amostra), prefere-se referir à densidade superficial c do elemento na amostra (grama do elemento na amostra.cm⁻²), ou seja:

$$c = \frac{C}{\rho_o \cdot D} \quad (11)$$

e, portanto, pode-se reescrever a equação 7 na forma:

$$I = S.c. \frac{1 - e^{-\chi \cdot \rho_o \cdot D}}{\chi \cdot \rho_o \cdot D} \quad (12)$$

A razão apresentada na equação 13 é denominada de fator de absorção A para o elemento de interesse:

$$A = \frac{1 - e^{-\chi \cdot \rho_o \cdot D}}{\chi \cdot \rho_o \cdot D} \quad (13)$$

Deve ser ressaltado que para amostras consideradas finas, o termo $\chi \cdot \rho_o \cdot D$ tende a zero, ou seja $\chi \cdot \rho_o \cdot D \rightarrow 0$, e o termo $e^{-\chi \cdot \rho_o \cdot D} \rightarrow 1 - \chi \cdot \rho_o \cdot D$. Nesta condição o fator de absorção tem valor unitário, ou seja, $A=1$.

Desse modo, a equação 12 pode ser reescrita na forma:

$$I = S.c.A \quad (14)$$

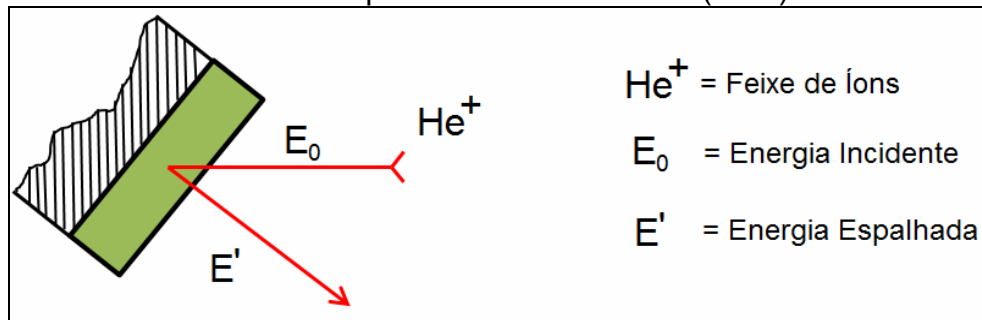
onde o fator de absorção A vale 1 para amostras finas.

3.8 RBS - ESPECTROMETRIA POR RETROESPALHAMENTO RUTHERFORD(RBS)

Um feixe de partículas monoenergéticas, geralmente compostas de íons H^+ , He^+ ou He^{++} com energias de alguns MeV, ao colidirem com átomos da amostra que se deseja analisar são retroespalhadas (*Backscattering*) e detectadas. Ou seja, quando esses íons interagem com os átomos do meio, sua energia é transferida para os átomos do material e a taxa de redução da energia da partícula espalhada depende da razão das massas da partícula incidente e do átomo do meio. Assim, a

distância onde ocorreu a colisão desde a superfície pode ser determinada pela perda de energia da partícula em seu percurso, na entrada e na saída, no interior da amostra. Isso ocorre devido à proporcionalidade existente entre a perda de energia pela partícula e a distância percorrida por ela no interior da amostra. Deste modo, podemos associar a energia da partícula espalhada ao local (profundidade) onde ocorreu a colisão. Um diagrama esquemático representando as colisões entre átomos para a Espectrometria por Retroespalhamento Rutherford (RBS) (SAETTONE et al. 2003; LABORATÓRIO DE MATERIAIS E FEIXES IÔNICOS, 2013) é apresentado na Figura 5.

Figura 5 - Representação esquemática da Espectrometria por Retroespalhamento Rutherford (RBS)



Fonte: Adaptado de Laboratório de Materiais e Feixes Iônicos (2013).

3.9 ANÁLISE QUANTITATIVA

Para determinar a concentração dos elementos presentes nas amostras foram empregadas ligas padrões de ouro, prata e cobre contendo concentrações conhecidas desses elementos e determinadas as curvas de calibração.

A relação entre a razão da intensidade e a razão da concentração pode se determinada pela análise de ligas padrões nas quais as razões entre as concentrações são conhecidas. Assim a concentração elementar em uma liga desconhecida pode ser calculada por meio da proporção:

$$C_{xt} = C_{yt} \times \frac{I_{xt}}{I_{yt}} \quad (15)$$

Onde:

C_{xi} e C_{yi} representam a concentração dos elementos na liga padrão;

I_{xi} e I_{yi} são as intensidades dos elementos presentes nas ligas.

Deste modo, curvas de calibração utilizando as razões dos elementos presentes (Cu e Ag) com o mais intenso elemento da liga, no caso ouro; foram determinados. O erro estimado para as concentrações nos padrões foi assumido em torno de 5% (CESAREO et al., 2011).

Assumindo que a soma das concentrações dos elementos vale 1 e correspondendo as razões $\left(\frac{Cu-K\alpha}{Au-L\alpha}\right)$ igual a X e $\left(\frac{Ag-K\alpha}{Au-L\alpha}\right)$ igual a Y a concentração de Au (%) pode ser determinada através das equações 16 e 17:

$$Au (\%) + Cu (\%) + Ag (\%) = 100 \quad (16)$$

$$Au (\%) = \left(\frac{100}{1 + X + Y} \right) \quad (17)$$

De forma similar, podemos determinar a concentração em percentual para cobre (Cu) e prata (Ag).

Importante observar que as ligas usadas para a calibração precisam ser similares em composição ao objeto que se pretende estudar. Por isso, ao utilizar-se dessa metodologia, muitas vezes se faz necessária uma grande quantidade de ligas padrões (POTTS; WEST, 2008).

Na Tabela 3 são apresentados os valores em percentuais das ligas padrões utilizados para a determinação da concentração de ouro (Au), prata (Ag) e cobre (Cu) nos objetos arqueológicos. Para os demais elementos uma estimativa foi realizada com base nos parâmetros fundamentais.

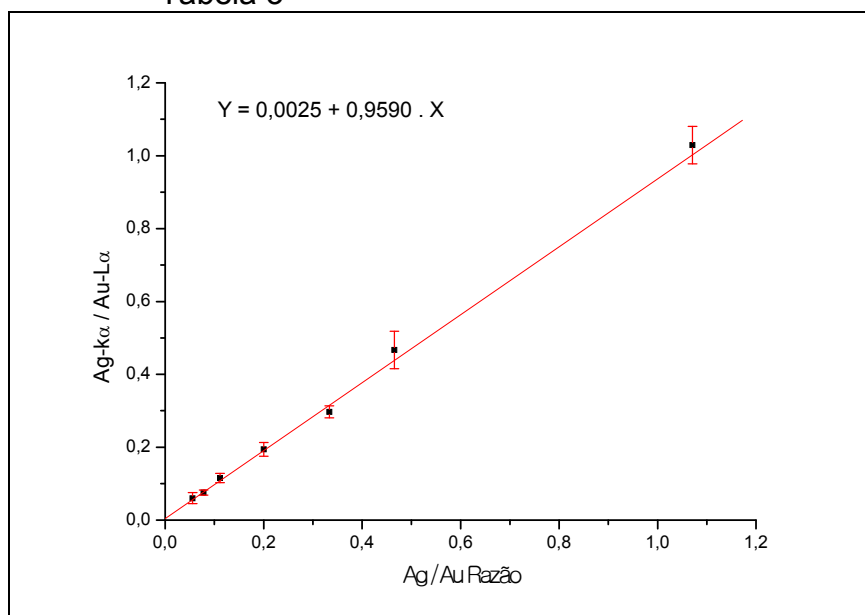
Tabela 3 - Valores em percentual de ouro, prata e cobre nas ligas padrões utilizadas para a determinação da curva de calibração e quantificação. Foi estimado um erro de 5%.

Ligas	ouro (%)	prata (%)	cobre (%)
1	100	0	0
2	90	5	5
3	0	90	10
4	75	25	0
5	90	7	3
6	90	10	0
7	90	0	10
8	75	0	25
9	37,7	40,7	21,6
10	58	27	15
11	75	15	10
12	65	35	0

Fonte: Cesareo et al.(2011).

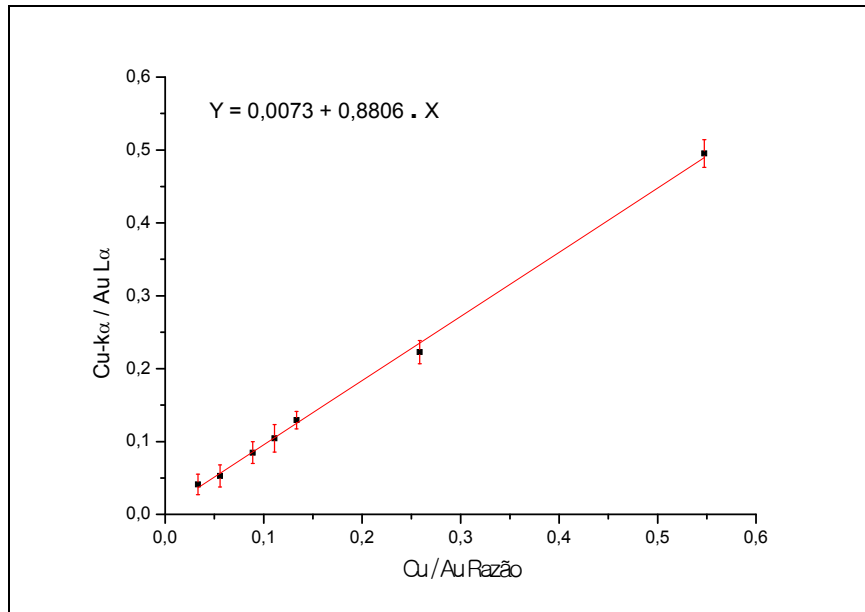
Utilizando os valores encontrados para as razões $\frac{(Cu-K\alpha)}{(Au-L\alpha)}$ e $\frac{(Ag-K\alpha)}{(Au-L\alpha)}$ foram determinadas as Curvas de Calibração. As Figuras 6 e 7 mostram as curvas obtidas a partir desses padrões.

Figura 6 - Curva de calibração para a prata e o ouro apresentados na Tabela 3



Fonte: Do autor.

Figura 7 - Curva de calibração para o cobre e o ouro apresentados na Tabela 3



Fonte: Do autor.

Para verificar a qualidade do ajuste dos modelos utilizados nas duas curvas de calibração, foi utilizada Análise de Variância ou ANOVA (BARROS NETO; SCARMINIO; BRUNS, 1995). Os resultados são apresentados na Tabela 4.

Tabela 4 - Análise de variância do ajuste dos modelos apresentados nas figuras 5 e 6

Modelo	Fonte de variação	Soma quadrática	Graus de liberdade	Média quadrática	R ²
Y = 0,0025 + 0,9590 . X	Regressão	0,70939	1	0,70939	0,9983
	Resíduos	0,00102	6	0,00204	
	Total	0,71041	7		
Y = 0,0073 + 0,8806 . X	Regressão	477,2745	1	477,2745	0,9975
	Resíduos	1,00225	6	0,20045	
	Total	478,2772	7		

Fonte: Do autor.

Os resultados apresentados na Tabela 4 para os modelos utilizados indicaram que mais de 99% da variação em torno da média é explicada pelas regressões evidenciando a qualidade dos ajustes utilizados.

3.10 MEDIDAS DE ESPESSURA

3.10.1 Amostra Fina

São consideradas amostras finas aquelas cuja intensidade dos raios X característicos do elemento estudado depende linearmente de sua concentração. Para esse caso, os efeitos de matriz podem ser desprezados. Conseqüentemente, observa-se uma relação linear entre a intensidade da radiação e a massa por unidade de área do elemento. Assim, podemos usar a equação 18 (JENKINS; GOULD; GEDCKE, 1995; POTTS; WEST, 2008; VAN GRIEKEN; MARKOWICZ, 2002).

$$m_{\text{fina}} \leq \frac{0,1}{\mu(E_0) \csc \theta_1 + \mu(E_1) \csc \theta_2} \quad (18)$$

Onde:

- m é a massa por unidade de área do analito em gramas;
- $\mu(E_0)$ representa o coeficiente de atenuação de massa do elemento para a Energia de incidência;
- $\mu(E_1)$ representa o coeficiente de atenuação de massa do elemento para a Energia dos raios X característico;
- θ_1 e θ_2 são os ângulos de incidência e emergência.

Considerando uma amostra constituída de 100% de ouro com densidade de 19,3 g/cm³, energia E_1 de 9,71 keV (Au-L α) e energia E_0 de 25 keV, a massa considerada fina é $m \leq 5,52 \times 10^{-4}$ g/cm² ou 0,29 μ m.

3.10.2 Amostra Espessa

O termo amostra espessa é usado para amostras cuja massa por unidade

de área é maior que a espessura de saturação, ou seja, quando o aumento da espessura não produz um aumento na intensidade dos raios X característicos do elemento estudado. Para este caso, utiliza-se a equação 19 (JENKINS; GOULD; GEDCKE, 1995; POTTS; WEST, 2008; VAN GRIEKEN; MARKOWICZ, 2002).

$$m_{\text{espessa}} \cong \frac{4,61}{\mu(E_0) \csc \theta_1 + \mu(E_1) \csc \theta_2} \quad (19)$$

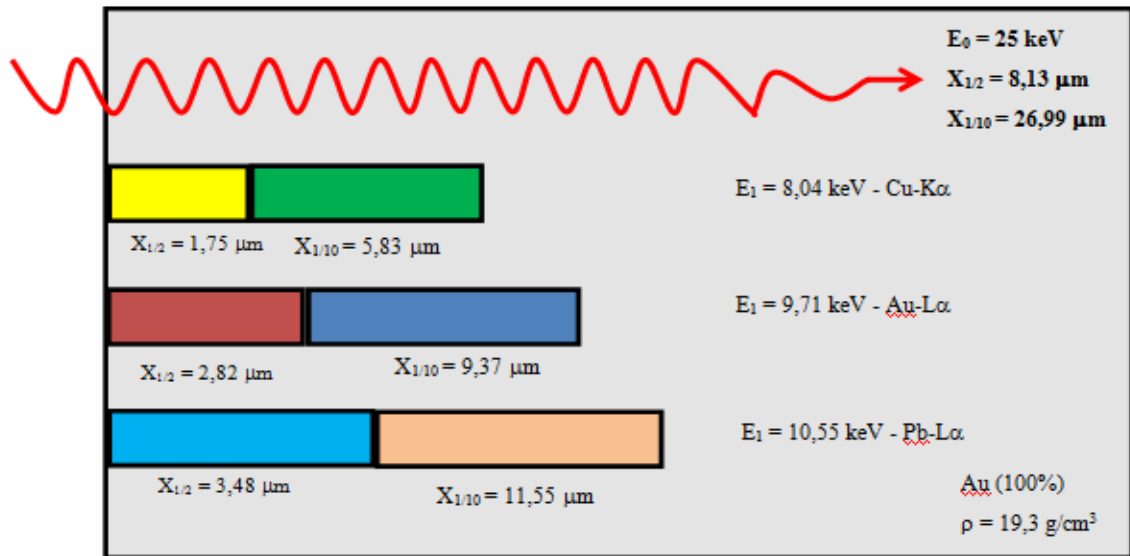
Onde:

- m é a massa por unidade de área do analito em gramas;
- $\mu(E_0)$ representa o coeficiente de atenuação de massa do elemento para a Energia de incidência;
- $\mu(E_1)$ representa o coeficiente de atenuação de massa do elemento para a Energia dos raios X característico;
- θ_1 e θ_2 são os ângulos de incidência e emergência.

A massa espessa para uma amostra constituída de 100% de ouro com densidade de $19,3 \text{ g/cm}^3$, energia E_1 de 9,71 keV (Au-L α) e energia E_0 de 25 keV é $m \cong 2,5 \times 10^{-2} \text{ g/cm}^2$ ou 13,17 μm .

Como exemplo, é ilustrada na Figura 8 a profundidade de penetração dos raios X de energia 25 keV (energia média utilizada nesse trabalho) e as profundidades de onde provêm 50% ($X_{1/2}$) e 90% ($X_{1/10}$) da radiação fluorescente para as energias dos raios X K α do cobre, L α do ouro e do chumbo na matéria para uma amostra constituída de 100% ouro.

Figura 8 - Profundidade envolvendo 50% e 90% da radiação para as energias de 25 keV, 8,04 keV, 9,71 keV e 10,55 keV para uma matriz de ouro.



Fonte: Do autor.

Como pode ser visto na Figura 8, para uma energia incidente de 25 keV, 90% da radiação é atenuada na profundidade de aproximadamente 27 μm . Também é possível observar as profundidades de $X_{1/2}$ e $X_{1/10}$ as quais correspondem às espessuras envolvendo 50% ($X_{1/2}$) e 90% ($X_{1/10}$) da radiação fluorescente para os elementos cobre, ouro e chumbo. Como se pode observar, energias diferentes produzem informações de profundidades distintas na matéria.

3.11 AUTOATENUAÇÃO PARA OURO, PRATA E COBRE $\left(\frac{K\alpha}{K\beta}\right)$ E $\left(\frac{L\alpha}{L\beta}\right)$

Diversos artigos e livros na literatura têm apresentado os resultados dos cálculos para as razões $\left(\frac{K\alpha}{K\beta}\right)$ e $\left(\frac{L\alpha}{L\beta}\right)$ que são determinados experimentalmente ou tabulados (CESAREO, 2000; CESAREO; BRUNETTI, 2008; ELAM; RAVEL; SIEBER, 2002; ERTUGRAL, 2007; VAN GRIEKEN; MARKOWICZ, 2002).

Contudo deve-se observar que os valores medidos ou calculados são válidos para amostras infinitamente finas, ou seja, quando as interações secundárias são pequenas o suficiente para serem consideradas desprezíveis.

Para os elementos ouro (Au-L α), prata (Ag-K α), cobre (Cu-K α) e chumbo

(Pb-L α), as espessuras em que as interações podem ser desconsideradas estão abaixo de 0,29, 0,5, 1 e 0,2 μ m respectivamente.

Assim, como exemplo, para o ouro $\left(\frac{K\alpha}{L\beta}\right)$, cobre e prata $\left(\frac{K\alpha}{K\beta}\right)$ as razões calculadas são aproximadamente são 0,96, 6,9 e 5,1 (CESAREO et al., 2011; CESAREO et al., 2013).

Para elementos (amostras) de qualquer outra espessura, os efeitos de Autoatenuação precisam ser considerados, deste modo é necessário levar em conta a Autoatenuação dos raios X para as diferentes energias K α e K β e/ou L α e L β .

Também se faz necessário determinar a eficiência do detector, além de encontrar um correto sistema de filtração e colimação para o sistema utilizado.

Assim, a equação que descreve a Autoatenuação $\left(\frac{K\alpha}{K\beta}\right)$ e $\left(\frac{L\alpha}{L\beta}\right)$ para o elemento de interesse pode ser escrita como (CESAREO et al., 2011; CESAREO et al., 2013):

$$\frac{K\alpha}{K\beta} = \left(\frac{K\alpha}{K\beta}\right)_0 \left(\frac{E K\alpha}{E K\beta}\right) \left(\frac{\mu_0 + \mu_2}{\mu_1 + \mu_2}\right) \left(\frac{1 - e^{-(\mu_0 + \mu_2)d}}{1 - e^{-(\mu_0 + \mu_2)d}}\right) \quad (20)$$

$$\frac{L\alpha}{L\beta} = \left(\frac{L\alpha}{L\beta}\right)_0 \left(\frac{E L\alpha}{E L\beta}\right) \left(\frac{\mu_0 + \mu_2}{\mu_1 + \mu_2}\right) \left(\frac{1 - e^{-(\mu_0 + \mu_2)d}}{1 - e^{-(\mu_0 + \mu_2)d}}\right) \quad (21)$$

Onde:

- $\left(\frac{K\alpha}{K\beta}\right)_0$ e $\left(\frac{L\alpha}{L\beta}\right)_0$ representam as razões para amostras infinitamente finas, determinadas experimentalmente e/ou tabuladas;
- $\left(\frac{E K\alpha}{E K\beta}\right)$ e $\left(\frac{E L\alpha}{E L\beta}\right)$ são as eficiências do detector para as Energias;
- μ_0 é o coeficiente de atenuação linear em cm^{-1} do elemento estudado para a Energia Incidente (E_0) ou a “média” da Energia Incidente em (keV);

- μ_1 e μ_2 são os coeficientes de atenuação linear em cm^{-1} dos elementos estudados para energia K_α e L_α ;
- d é a espessura em centímetro do material que esta na superfície.

Para amostras consideradas espessas, as equações 20 e 21 podem ser escritas como:

$$\frac{K\alpha}{K\beta} = \left(\frac{K\alpha}{K\beta}\right)_0 \left(\frac{E K\alpha}{E K\beta}\right) \left(\frac{\mu_0 + \mu_2}{\mu_1 + \mu_2}\right) \quad (22)$$

$$\frac{L\alpha}{L\beta} = \left(\frac{L\alpha}{L\beta}\right)_0 \left(\frac{E L\alpha}{E L\beta}\right) \left(\frac{\mu_0 + \mu_2}{\mu_1 + \mu_2}\right) \quad (23)$$

Para amostras consideradas finas, as equações 20 e 21 podem ser escritas como:

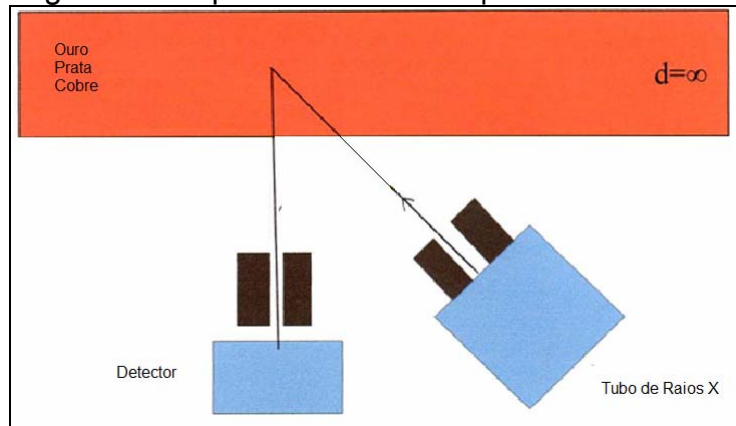
$$\frac{K\alpha}{K\beta} = \left(\frac{K\alpha}{K\beta}\right)_0 \left(\frac{E K\alpha}{E K\beta}\right) \quad (24)$$

$$\frac{L\alpha}{L\beta} = \left(\frac{L\alpha}{L\beta}\right)_0 \left(\frac{E L\alpha}{E L\beta}\right) \quad (25)$$

Entretanto deve ser observado que o valor da energia de incidência não é simples de determinar quando se está usando tubo de raios X, ou seja, esse valor de energia depende do sistema de filtragem do tubo, dos colimadores usados, e da geometria etc. Também é importante conhecer a eficiência do detector para as energias em questão e verificar se a amostra não é composta somente por um elemento, mas sim por vários, como uma liga, por exemplo, então os coeficientes de atenuação devem ser calculados de acordo com a composição da liga.

Um esquema ilustrativo representando a Autoatenuação é mostrado na Figura 9, onde, os raios X produzidos em uma placa de espessura infinita “d” de ouro, prata e cobre são Autoatenuados pela mesma antes de atingir o detector.

Figura 9 - Esquema ilustrativo representando a Autoatenuação.



Fonte: Do autor.

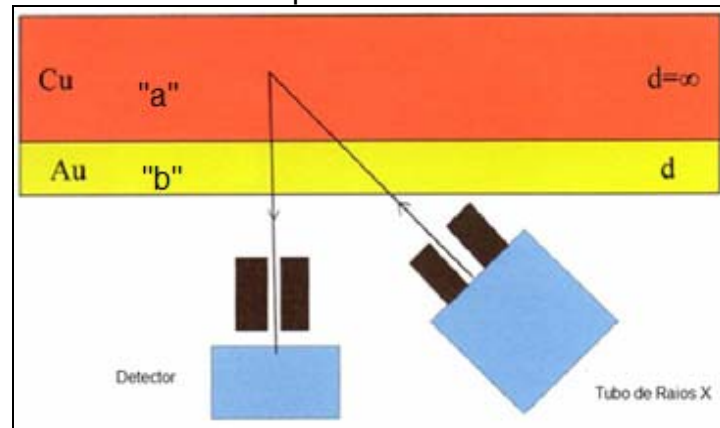
3.11.1 Atenuação Diferencial $\left(\frac{K\alpha}{K\beta}\right)$ e $\left(\frac{L\alpha}{L\beta}\right)$

Quando camadas finas de elementos (folhas) são superpostas, tais como camadas de pigmentos em uma pintura, finas folhas de ouro, prata, zinco, pigmentos decorativos sobre cerâmicas, etc., as espessuras dessas camadas podem ser determinadas calculando as diferentes atenuações para as linhas K e L. Um esquema ilustrativo é mostrado na Figura 10. Assim, por exemplo, para o caso de uma base de um elemento “a” como o cobre coberto com uma fina camada de outro

elemento “b” como, por exemplo, o ouro (Figura 10), a razão $\left(\frac{K\alpha}{K\beta}\right)$ do elemento “a” presente na camada mais interna depende da espessura e da composição do

elemento “b”. O mesmo segue-se para as razões entre as linhas $\left(\frac{L\alpha}{L\beta}\right)$ (VAN GRIEKEN; MARKOWICZ, 2002; YU et al., 2001). Estas relações provêm à base para as análises de camadas pictóricas em telas, artefatos dourados, prateados, e outros que contenham mais de um elemento. É também uma excelente metodologia para a determinação de espessuras de filmes finos (RAJ; PADHI; POLASI, 1999).

Figura 10 - Esquema ilustrativo representando a atenuação do cobre pelo ouro



Fonte: Do autor.

Deste modo quando raios X da camada K ou L de um elemento atravessam uma camada de outro elemento, a razão entre as linhas é alterada de forma diferente, devido à diferença de energia entre as linhas K_α, K_β e L_α, L_β. Essa atenuação é chamada de Atenuação Diferencial e dada pelas equações 26 e 27 que neste trabalho será indicada pela letra R, logo,

$$R = \left(\frac{K\alpha}{K\beta} \right)_{\infty} e^{-(\mu_1 - \mu_2)\rho d} \quad (26)$$

$$R = \left(\frac{L\alpha}{L\beta} \right)_{\infty} e^{-(\mu_1 - \mu_2)\rho d} \quad (27)$$

Onde:

- $\left(\frac{K\alpha}{K\beta} \right)_{\infty}$ e $\left(\frac{L\alpha}{L\beta} \right)_{\infty}$ são as razões para o metal mais interno, de espessura infinita;
- μ_1 é o coeficiente de atenuação linear em cm^{-1} do material que está sobre a superfície para a radiação de energia K_α do elemento mais interno;

- μ_2 é o coeficiente de atenuação linear em cm^{-1} do material que está sobre a superfície para a radiação de energia K_α do elemento mais interno;
- ρ é a densidade em g/cm^3 do material;
- d é a espessura em centímetros do material que está na superfície.

As razões $\left(\frac{K\alpha}{K\beta}\right)_{\text{oc}}$ e $\left(\frac{L\alpha}{L\beta}\right)_{\text{oc}}$ representam a razão do material devido à Autoatenuação e são determinadas experimentalmente e tabuladas (FERRERO et al., 1999; TROJEK; CECHAK; MUSÍLEK, 2010). Por exemplo, para os elementos cobre e prata a razão $\left(\frac{K\alpha}{K\beta}\right)_{\text{oc}}$ vale 5,1 e 6,9 respectivamente; já para o elemento ouro a razão $\left(\frac{L\alpha}{L\beta}\right)_{\text{oc}}$ é aproximadamente 1 (CESAREO et al., 2004; BLONSKI, 2007).

Neste capítulo serão descritos os seguintes itens:

- Os dois sistemas de Fluorescência de Raios X Portátil (PXRF) que foram utilizados neste trabalho;
- Geometria, filtros e colimadores utilizados para ambos os sistemas;
- Folhas de ouro, prata e cobre utilizadas para determinação das espessuras;
- Local de medidas no Peru e no Brasil e os objetos dos estudos.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 INSTRUMENTAÇÃO

4.1.1 Sistema Portátil 1 de EDXRF (PXRF)

As análises realizadas no Peru, no Museu Enrico Poli e também no Museu Municipal de Piura foram feitas com o sistema (PXRF) pertencente à *Università degli Studi di Sassari*. (UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI SASSARI, 2013). Uma breve descrição desse sistema é apresentada a seguir.

4.1.2 Tubo de Raios X

O tubo de raios X, modelo Mini-X fabricado pela Amptek Inc., (AMPTEK INC, 2013), composto de um minitubo de raios X com alvo de prata (Ag) e fonte de alta tensão com corrente e tensão elétrica, ambas controladas por software via *USB*. A Tabela 5 apresenta suas especificações e a Figura 11 mostra sua fotografia.

Tabela 5 - Especificações técnicas do tubo de raios X modelo Mini-X

Especificações	Características
Espessura do alvo	0,75 μ m
Voltagem	10 – 50 kV
Corrente	5 – 200 μ A
Fluxo aproximado	10^6 cps/mm ² a 30 cm (50 kV - 1 μ A)
Potência	4 W Máx.
Material da janela	Berílio (Be)
Espessura da janela	127 μ m
Ângulo de saída	120°
Anodo	Ag
Peso	360 g
Resfriamento	Ar
Temperatura de operação	-10 °C a +50 °C
Controle	Software

Fonte:Do autor.

Figura 11 - Mini tubo modelo Mini-X, utilizado nas medidas realizadas no Peru



Fonte: Amptek Inc (2013).

4.1.3 Detector

Para ambos os Museus no Peru as análises foram realizadas com o detector modelo X-123SDD resfriado termoeletricamente e acoplado a um pré-amplificador fabricado pela *Amptek*. (AMPTEK INC, 2013).

Na Tabela 6 são apresentadas técnicas suas especificações e a Figura 12 mostra sua imagem.

Tabela 6 - Especificações técnicas do detector de Raios X modelo X-123SDD

Especificações	Características
Tipo do detector	Si-Drift
Área do cristal de Si	7 mm ²
Espessura do cristal de Si	450 μm
Material da janela	Berílio (Be)
Espessura da janela	12,5 μm
Resolução em energia	125 eV para energia de 5,9 keV
Temperatura de operação	-20 °C to +50 °C
Controle	<i>Amptek - ADMCA Software</i>
Peso	180 g

Fonte: Do autor.

Figura 12 - Detector modelo X-123SDD, utilizado nas medidas realizadas no Peru



Fonte: Amptek Inc (2013).

4.1.4 Sistema Portátil 2 de EDXRF (PXRF)

As análises no Museu de Arte de São Paulo Assis Chateaubriand no Brasil foram realizadas com o Sistema Portátil 2 de Fluorescência de Raios X (PXRF) pertencente ao Laboratório de Física Nuclear Aplicada da Universidade Estadual de Londrina. (UNIVERSIDADE ESTADUAL DE LONDRINA, 2013). Sua descrição é apresentada abaixo.

4.1.5 Tubo de Raios X

O modelo utilizado foi o minitubo MAGNUM MUHV50 fabricado pela *Moxtec* (MOXTEC INC, 2013), o qual é composto do um minitubo de raios X com alvo de prata (Ag), com corrente elétrica e tensão elétrica, ambas controladas por uma fonte de alta tensão. Na Tabela 7 são apresentadas suas especificações.

Tabela 7 - Especificações técnicas do tubo de raios X modelo MAGNUM

Especificações	Características
Espessura do alvo	0,25 mm
Voltagem	0 – 40 kV
Corrente	05 – 100 μ A
Potência	4 W Máx.
Foco	Aproximadamente 5 mm
Ângulo de saída	Ajustável
Anodo	Ag
Peso	Aproximadamente 450 g
Resfriamento	Ar
Temperatura de operação	-25 °C a +85 °C
Controle	FTC 200 – Fonte de Alta tensão

Fonte: Do autor.

Uma imagem ilustrativa do tubo de raios X modelo MAGNUM com sua eletrônica é mostrada na Figura 13.

Figura 13 - Tubo de raios X modelo MAGNUM utilizado no Museu de Arte de São Paulo



Fonte: Moxtec Inc (2013).

4.1.6 Fonte de Alta Tensão

A fonte de alta tensão utilizada foi o modelo FTC 200, também da *Moxtec Inc.* (MOXTEC INC, 2013), que pode ser observada na Figura 14. A máxima tensão de saída e corrente são 40 kV e 100 μ A, respectivamente. Seu peso é de 450 gramas.

Figura 14 - Fonte de Alta tensão e corrente usada no Museu de Arte de São Paulo



Fonte: Moxtec Inc. (2013).

4.1.7 Detector

O detector de raios X utilizado nas medidas análises no Brasil no Museu de Arte de São Paulo Assis Chateaubriand foi o modelo XR-100CR da *Amptek Inc.* (AMPTEK INC, 2013) resfriado termoelectricamente. Na Tabela 8 são apresentadas suas especificações.

Tabela 8 - Especificações técnicas do detector de raios X modelo XR-100CR

Especificações	Características
Tipo do detector	Si-PIN (fotodiodo)
Área do cristal de Si	6 mm ²
Espessura do cristal de Si	500 μm
Material da janela	Berílio (Be)
Espessura da janela	12,5 μm
Resolução em energia	145 eV para energia de 5,9 keV
Temperatura de operação	-20 °C a +50 °C
Controle	<i>PMCA Software</i>
Peso	139 g

Fonte: Do autor.

Uma foto ilustrativa do detector XR-100CR e de seu módulo amplificador são mostradas na Figura 15.

Figura 15 - Detector XR-100CR e Amplificador, utilizados nas medidas realizadas no Brasil



Fonte: Amptek Inc (2013).

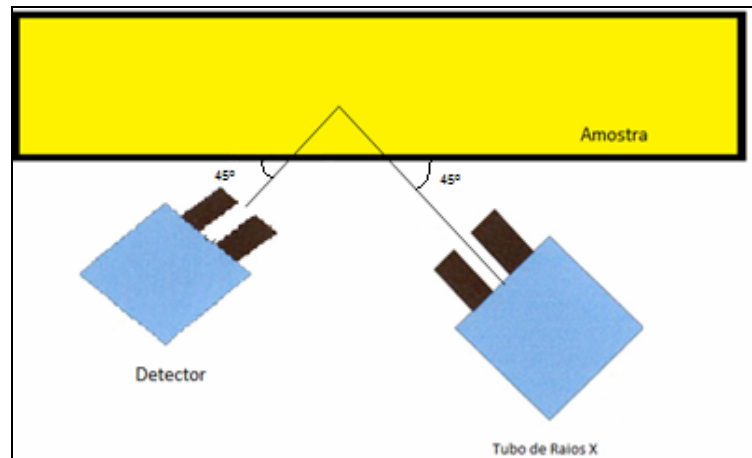
4.2 GEOMETRIAS E TEMPO DE MEDIDA

As medidas realizadas nesse trabalho foram executadas com duas geometrias distintas. Para ambas o tempo de medida também foi diferente devido às diferentes morfologias e geometrias dos artefatos analisados.

4.2.1 Geometria 45°

Utilizada nas medidas realizadas no Brasil com o Sistema Portátil 2 (PXRF) de Fluorescência de Raios X pertencente ao Laboratório de Física Nuclear Aplicada da Universidade Estadual de Londrina. Nessa geometria o ângulo de incidência dos raios X do tubo e de emissão dos raios X característicos é de 45°. O tempo de medida para todas as análises foi de 300 segundos, (APPOLONI; LOPES; BRUNO, 2013). Uma ilustração é apresentada na Figura 16 e uma foto é mostrada na Figura 17.

Figura 16 - Ilustração com geometria utilizada nas medidas realizadas no Brasil



Fonte: Do autor.

Figura 17 - Detector e Tubo de raios X utilizados nas medidas realizadas no MASP, Brasil

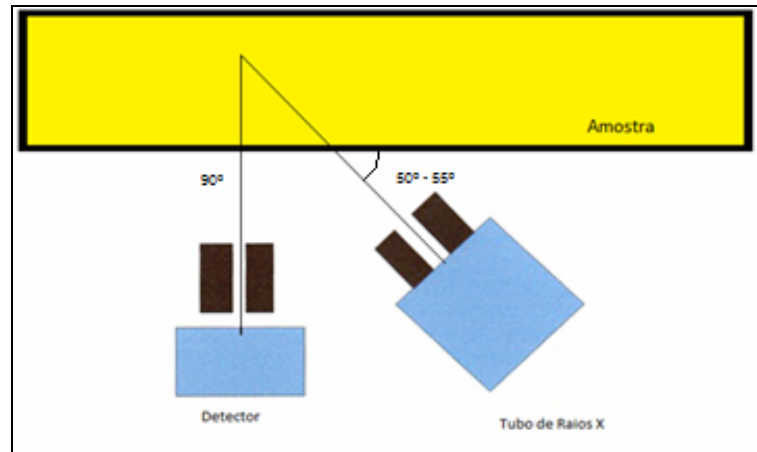


Fonte: Ana Villa (foto do acervo do MASP).

4.2.2 Geometria 90°

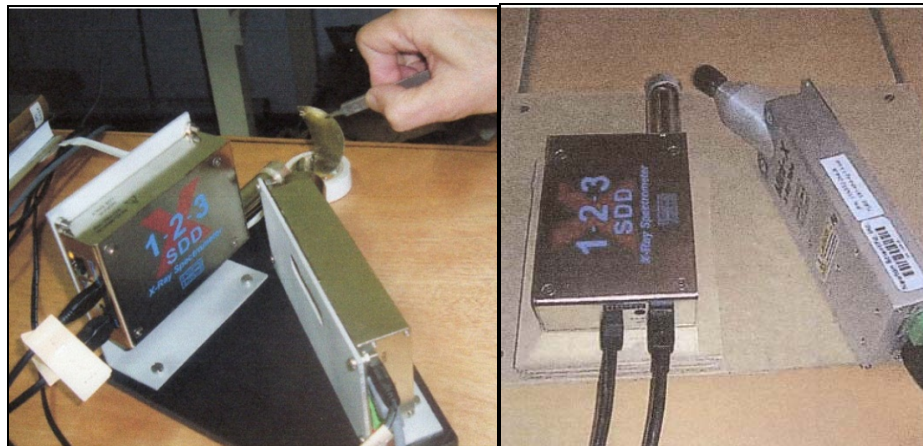
Utilizada nas medidas realizadas no Peru com o Sistema Portátil 2 (PXRF) de Fluorescência de Raios X pertencente à Università Degli Studi di Sassari. O tempo de medida para os artefatos estudados variou entre 50 e 200 segundos, de acordo com formato e morfologia da peça estudada (CESAREO et al., 2011; CESAREO et al., 2013). Uma ilustração dessa geometria é apresentada na Figura 18. Na Figura 19 são mostradas duas fotos do sistema utilizado.

Figura 18 - Ilustração da geometria utilizada nas medidas realizadas no Peru



Fonte: Do autor.

Figura 19 - Detector e tubo de raios X utilizado nas medidas realizadas no Peru



Fonte: Cesareo et al. (2011) e Cesareo et al.(2013).

Embora diferentes ângulos para excitação e emissão dos raios X tenham sido utilizados nas medidas, isso nada modificou os resultados obtidos. A geometria 45°- 45° foi utilizada devido à facilidade da montagem experimental, já que todo o sistema de posicionamento, alinhamento e demais acessórios são fixos.

Para as medidas no Peru, o tubo foi montado com a geometria 55° devido ao ângulo de saída ser fixo. Já o detector foi posicionado a 90° com a superfície do objeto, proporcionando assim um ângulo sólido mais adequado para as medidas. As distâncias entre objetos analisados e detector e tubo variaram entre 1,5 cm a 3 cm para os dois sistemas portáteis utilizados.

4.3 FILTROS, COLIMADORES E ATENUADORES

Com o objetivo de reduzir a intensidade dos raios X do tubo e o fluxo de fótons que chegam ao detector, foram utilizados, para cada um dos sistemas de Fluorescência de Raios X, diferentes filtros colimadores e/ou atenuadores.

1. Sistema Portátil 1 de EDXRF (PXRF)

- ◆ Atenuador de plástico (protetor de plástico no detector);
- ◆ Filtro de titânio (Ti) de aproximadamente 0,5 mm de espessura no tubo (CESAREO et al., 2011; CESAREO et al., 2013).

2. Sistema Portátil 2 de EDXRF (PXRF)

- ◆ Filtro de prata (Ag) de 100 μ m de espessura no tubo;
- ◆ Colimador de prata (Ag) de 0,5 mm de diâmetro no detector (APPOLONI; LOPES; BRUNO, 2013).

4.4 FOLHAS DE OURO, PRATA E COBRE

Para o cálculo da Atenuação Diferencial e da Autoatenuação - $\left(\frac{\mu}{\rho}\right)$ e $\left(\frac{\mu}{\rho}\right)$ descritos na Fundamentação teórica - para o Sistema Portátil 1, utilizado nas medidas realizadas no Peru, finas folhas de ouro e prata disponíveis comercialmente com espessuras conhecidas e indicadas pelo fabricante foram usadas. Entretanto uma avaliação da espessura das folhas foi realizada através de gravimetria e os valores encontrados foram: $0,125 \pm 0,004 \mu$ m para as folhas de ouro e $0,284 \pm 0,012 \mu$ m para a folha de prata (GIUSTO MANETTI BATTILORO, 2013).

Para o Sistema Portátil 2, utilizado nas medidas realizadas no Brasil, o

cálculo da Atenuação Diferencial $\left(\frac{I_a}{I_0}\right)$ foi realizado também com finas folhas de ouro disponíveis comercialmente, entretanto sua espessura foi determinada experimentalmente por Espectrometria por Retroespalhamento Rutherford (RBS) usando um feixe de 2,4 MeV de He^+ (SAETTONE et al., 2003). As análises foram realizadas no Laboratório de Materiais e Feixes Iônicos do Instituto de Física da Universidade de São Paulo (LABORATÓRIO DE MATERIAIS E FEIXES IÔNICOS, 2013). Folhas de ouro com 2 cm^2 foram montadas sobre uma superfície de Mylar e analisadas em uma câmara com 43 cm de diâmetro interno e 15 cm de altura. O detector de partículas foi posicionado em um ângulo de 170° dentro da câmara. No cálculo e simulação dos espectros foi utilizado o *software RUMP - RBS analysis and plotting* (RUMP, 2013). Fotos ilustrativas das folhas são apresentadas na Figura 20.

Figura 20 - Folhas de ouro, prata e cobre



Fonte: Do autor.

4.5 MUSEUS E OBJETOS DE ESTUDO

As medidas foram realizadas em três diferentes museus, dois deles situados no Peru e um no Brasil. Nos museus peruanos artefatos pré-colombianos pertencentes a cultura Chavín e Frías foram estudados, e no Brasil, foi analisada a espessura de ouro de uma moldura dourada e estudada uma tela do artista Vítor Meireles de Lima.

4.5.1 Museus no Peru

As análises referentes a todas as peças do Peru foram possíveis através da

inestimável colaboração científica com o Prof. Dr. Roberto Cesareo, do Departamento de Matemática e Física da Università degli Studi di Sassari, Sassari, Italia (www.uniss.it), com o qual trabalhei durante 8 meses com bolsa CAPES do Programa de Bolsas no Exterior, na modalidade Doutorando no Brasil com Estágio no Exterior.

No Peru foram selecionados dois museus, o Museu Enrico Poli em Lima cuja coleção é privada e pertencente a Enrico Poli. Este museu está situado em Lima e possui uma das mais belas coleções individuais de peças pré-inca e Inca e o Museu Municipal de Piura (PIURA, 2013) que está localizado na cidade de Piura, ao norte do Peru, e administrado pela Prefeitura local. Nestes museus foram estudados artefatos pertencentes à cultura Chavín e Vicus.

4.5.2 Museu no Brasil

Dois peças distintas do Museu de Arte de São Paulo Assis Chateaubriand, MASP, (MUSEU DE ARTE DE SÃO PAULO ASSIS CHATEAUBRIAND, 2013) foram escolhidas para serem estudadas: uma moldura com possíveis folhas de ouro recobertas e uma pintura em óleo sobre tela do artista Vitor Meireles de Lima. Essa tela denominada de “Moema” é um clássico do Romantismo brasileiro e uma das mais importantes obras do artista e estava em processo de restauração sob a coordenação de Karen Cristine Barbosa, coordenadora do departamento de Conservação e Restauração do museu.

4.6 AMOSTRAS

4.6.1 Artefatos Pré-Colombianos

Diversos artefatos pré-colombianos foram estudados pertencentes a duas culturas, Chavín e Vicús.

A civilização Chavín desenvolveu-se no altiplano andino ao norte de Lima, Peru, entre os períodos 1000 AC a 200 AC. Dentre os diversos locais aonde floresceu essa cultura um sítio arqueológico se destaca como o mais bem estudado de toda a cultura Chavín. A esse sítio foi dado o nome de “Chavín de Huántar” (ONUKI, Y., INOKUCHI, K; 2011; TELLO, J.C., 1943; BURGER, R. L., 1992 e 2008) e

está localizado ao norte, próximo à cidade de Cajamarca. Atualmente este sítio arqueológico pertence ao patrimônio mundial da UNESCO e arqueólogos acreditam que foi construído por volta do ano 900 AC.

Durante o período de existência da civilização Chavín seus artesãos desenvolveram uma grande habilidade e técnica para produção de ligas e peças douradas. Acredita-se que a técnica básica usada pelos artesãos e ourives para produzir suas peças era trabalhar folhas de metal até atingir espessuras desejadas ou realizá-las em tumbaga, que consiste basicamente em ligas produzidas em ouro (Au), prata (Ag) e cobre (Cu) enriquecido na superfície com ouro.

Quando objetos produzidos em tumbaga são aquecidos o cobre ou prata na liga se oxida e tende a sair deixando a superfície com um tom escuro. Esses óxidos produzidos na superfície são removidos com soluções ácidas obtidas através de plantas.

Após o processo de remoção da camada de óxido uma fina camada de ouro permanece na superfície que decresce continuamente com a profundidade. Ao final a peça é então polida ficando com o aspecto final desejado. (SAETTONE et al., 2003; MUSEO DEL ORO, 2008; CESAREO et al., 2011; CESAREO et al., 2013;).

A cultura Vicus desenvolveu-se entre 200 AC- 400 DC e ocupou o território ao norte do Peru no atual estado de Piura principalmente na base dos Andes chegando até a zona desértica. O centro da cultura Vicus foi identificado como Cerro Vicús, que dista 50 km a oeste da cidade de Piura.

Os objetos metálicos produzidos pelos Vicús foram caracterizados principalmente por serem largos, como plumas, coroas. Esses artesãos dominavam as técnicas de douramento e também produziam peças em finas folhas de metais.

4.6.2 Moldura

A moldura selecionada faz parte da obra intitulada Mulher Enxugando o Braço Esquerdo (Após o Banho) realizada em 1884, de autoria do pintor Degas, Hilaire-Germain Edgar de Gas com dimensões de 58 x 64 cm. Durante o ano de 2012, estava em processo de restauração no departamento de Conservação e Restauração do museu MASP, sob a supervisão da restauradora Karen Cristine Barbosa.

4.6.3 “Moema”

“Moema”, óleo sobre tela de 1866, retratada pelo pintor Vitor Meireles de Lima. Nascido em Florianópolis, Santa Catarina, 1832 e falecido no Rio de Janeiro, 1903, foi um dos mais importantes pintores do romantismo brasileiro (BARBOSA, 2013). Uma foto da obra é mostrada na Figura 21. A obra também estava em processo de restauro, sob a supervisão da restauradora Karen Cristine Barbosa no departamento de Conservação e Restauração do museu MASP.

Figura 21 - Moema. Vitor Meireles de Lima. Óleo sobre tela, 129 X 190 cm, 1866



Fonte: Acervo do Museu de Arte de São Paulo Assis Chateaubriand (2013).

A tela retrata de forma sensual o corpo de uma jovem de origem indígena, com seios descobertos e tanga confeccionada em penas. Seu corpo repousa serenamente sobre rochas e a areia de uma praia e no horizonte, é possível ver o céu e uma parte da mata.

Ambas as peças do MASP foram escolhidas por possuírem camadas de metal (folhas de ouro para a moldura e pigmentos compostos de metais para a tela) sobre uma suposta camada de preparação composta de Branco de Chumbo.

Deste modo, poderia ser utilizado o mesmo modelo usado para os artefatos da cultura Chavín, que apresentam um metal na base de preparação considerado de espessura infinita e, sobre ele, temos outro metal com espessura a ser determinada.

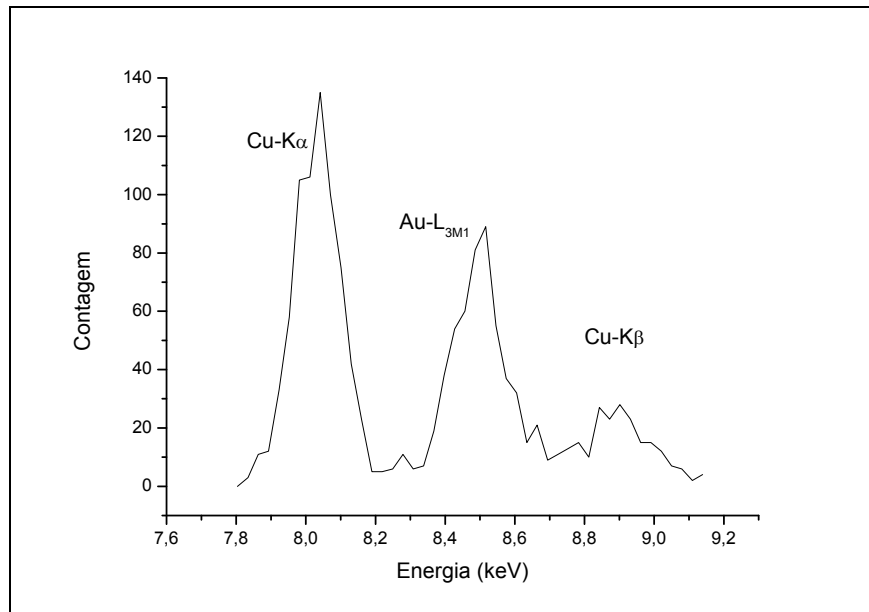
Um especial agradecimento à Professora Dra Regina Cély Rodrigues Barroso, do Instituto de Física da Universidade Estadual do Rio de Janeiro, pelo empréstimo do detector de Si-PIN para as medidas de PXRF, em função do detector do LFNA estar avariado e ter sido enviado para conserto naquele período.

4.7 ERROS E INCERTEZAS

Ambos os métodos descritos nas secções 3.11 3.12 podem ser utilizados para diferenciar e determinar a espessura de cobre banhado a ouro; cobre banhado a prata, bem como podem ser utilizados para a correta diferenciação entre uma liga e tumbaga em cobre ou tumbaga em prata. Entretanto, uma correta avaliação dessas espessuras pode ser afetada por diversos erros e incertezas, tais como:

- Adequada estatística no pico que se quer determinar (Au, Ag ou Cu). Isso implica um tempo de medida adequado para que as contagens sejam grandes o suficiente;
- Uma avaliação correta do *Background* abaixo desses picos, principalmente com respeito ao Cu-K α e Au-L α ;
- Boa resolução em energia para uma melhor distinção entre dois elementos com energias muito próximas. Dois elementos de difícil separação são: Cu-K α (E = 8,9 keV) e Au-L α (E = 8,49 keV). Como exemplo um espectro é ilustrado na Figura 22, onde é possível visualizar a baixa estatística para o Cu-K α , tornando imprecisa a determinação da área líquida. Também é possível verificar que uma alta intensidade do Au-L α isso interferirá na correta obtenção da área líquida para o Cu-K α .
- Outra possível fonte de erro é uso incorreto de softwares como AXIL e outros para obter da área líquida.

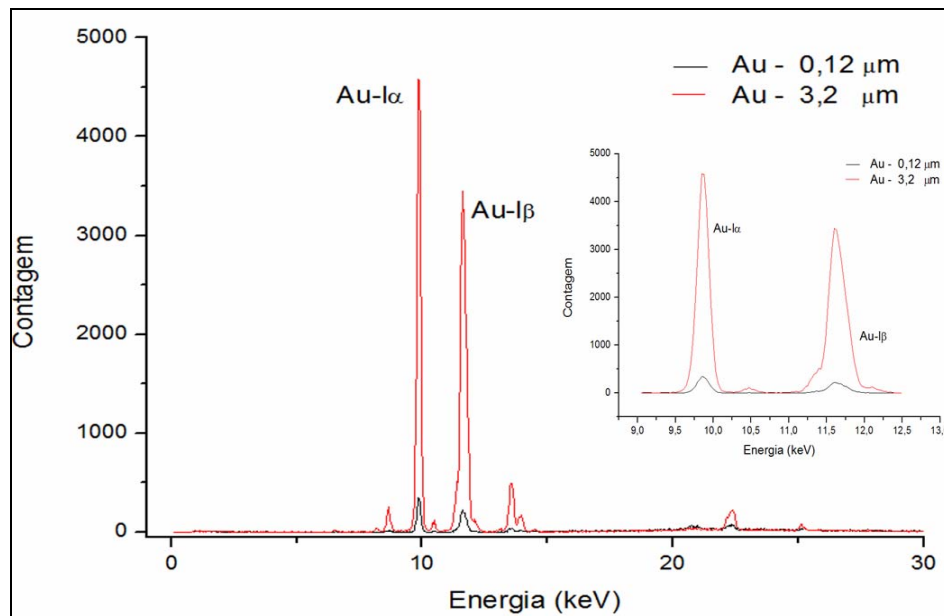
Figura 22 - Espectro ilustrando a dificuldade experimental de se obter uma correta área líquida para Cu-K α e Au-L α .



Fonte: Do autor.

- Realizar as medidas sempre nas mesmas condições experimentais. Como por exemplo, distância entre detector amostra, ângulos, filtros, etc.
- Rugosidades e/ou pequenas bolhas no objeto analisado tornando a superfície não suficientemente plana e produzindo interações secundárias dos raios X característicos que afetam a correta determinação das áreas líquidas.
- Devido à presença de múltiplos picos compondo a linha Au-L α , a correta determinação de seu valor pode ser de difícil avaliação para amostras muito finas quando se usa o método da Autoatenuação. Como exemplo um espectro é ilustrado na Figura 23.
- Ao usarmos a energia média de incidência de 25 keV também estamos introduzindo um erro.

Figura 23 - Espectro ilustrando a dificuldade experimental de se obter uma correta área líquida para Au-L α



Fonte: Do autor.

Observa-se no gráfico da figura 23 que, para a amostra de espessura pequena como 0,12 μm , a obtenção da área líquida sob o pico do Au-L α é de complicada determinação, quando comparada com a de espessura de 3,2 μm . Como o fotopico do Au-L α é composto por diversas energias; baixa estatística no pico para a amostra de 0,12 μm torna difícil uma precisa determinação de sua área.

Nas seções seguintes será feita uma descrição das análises de folhas de ouro, prata e cobre com espessuras conhecidas. Dois padrões de cobre banhado a ouro foram utilizados para verificar se a metodologia proposta utilizando a Atenuação Diferencial e Autoatenuação estavam de acordo com o modelo proposto.

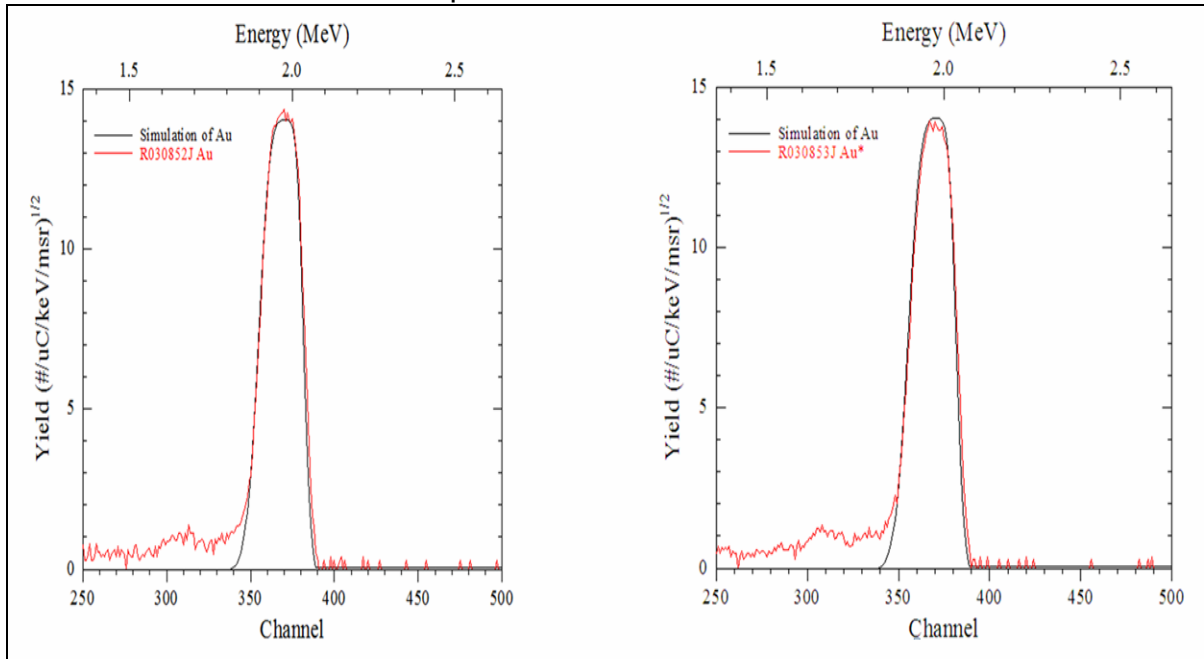
4.8 ANÁLISES DAS ESPESSURAS DAS FOLHAS DE OURO USANDO ESPECTROMETRIA POR RETROESPALHAMENTO RUTHERFORD

Para as medidas realizadas no Brasil com o Sistema Portátil 2, a determinação da espessura das folhas de ouro usadas para avaliar a Atenuação

Diferencial do chumbo $\left(\frac{I_{\alpha}}{I_{\beta}}\right)$ pelas folhas de ouro, como descrito anteriormente, foi previamente determinada por RBS. Foram realizadas duas medidas em duas folhas distintas retiradas aleatoriamente de dois blocos de folhas. Os espectros de RBS

obtidos com as medidas em duas folhas de ouro são apresentados na Figura 24.

Figura 24 - Espectros RBS para as duas folhas de ouro. Em vermelho, o Mylar e Folha de ouro. Em preto, a simulação da medida de espessura usando o software RUMP para a Folha de ouro



Fonte: Do autor.

Os resultados das duas folhas analisadas utilizando RBS foram: $0,090 \pm 0,006 \text{ } \mu\text{m}$ e $0,098 \pm 0,006 \text{ } \mu\text{m}$, com um valor médio de $0,094 \pm 0,006 \text{ } \mu\text{m}$. Deste modo, foi usado o valor médio para a espessura no modelo de Atenuação

$$Pb \left(\frac{L\alpha}{L\beta} \right)$$

Diferencial do chumbo .

$$\left(\frac{K\alpha}{K\beta} \right) \left(\frac{L\alpha}{L\beta} \right)$$

4.9 CÁLCULO DAS ESPESSURAS COM ATENUAÇÃO DIFERENCIAL E

Para verificar a consistência do modelo teórico apresentado nas equações 18 e 19 e, sobretudo, para simular situações experimentais encontradas nas medidas realizadas, - as quais poderiam ser produzidas em tumbaga em ouro e/ou prata e, possivelmente, cobre banhado a ouro ou cobre banhado a prata, ou, ainda no caso da moldura, uma fina camada de ouro sobre uma base espessa de branco de chumbo - o cálculo da Atenuação Diferencial foi realizado utilizando folhas ouro e prata comerciais com espessuras determinadas por gravimetria e RBS.

4.9.1 Atenuação Diferencial para o Cobre

Na determinação da razão $R = \frac{Cu}{\left(\frac{R\alpha}{R\beta}\right)}$ - foram usadas folhas de ouro e prata com espessuras determinadas por gravimetria. Os valores encontrados para as espessuras foram: $0,125 \pm 0,004 \mu\text{m}$ para o ouro e $0,284 \pm 0,012 \mu\text{m}$ para a prata.

Estas folhas foram superpostas sobre uma placa de cobre espesso (alguns milímetros) para a determinação da razão R nas equações 26 e 27. Essa superposição foi realizada com uma folha sobre as outras até se obter a espessura desejada e assim sucessivamente, até uma espessura aproximada de $10 \mu\text{m}$.

Três medidas para cada conjunto de folhas foram realizadas, tanto para a determinação da espessura por gravimetria como para a determinação da Razão e, por conseguinte, da espessura.

Deste modo, as equações para a Atenuação Diferencial para o cobre tornaram-se: (CESAREO et al., 2011; CESAREO et al., 2013).

$$R = 5,48_{\infty} e^{-(363 \mu\text{m})} \quad (28)$$

$$R = 5,48_{\infty} e^{-(377 \mu\text{m})} \quad (29)$$

As equações 28 e 29 são referentes a cobre recoberto por folhas de ouro e cobre recoberto por folhas de prata, respectivamente.

Os resultados obtidos para a espessura de ouro utilizando a equação 28 e a comparação com a espessura determinada por gravimetria, ambos com um desvio padrão, estão na Tabela 9.

Tabela 9 - Comparação das espessuras determinadas por gravimetria e PXRF usando a Atenuação Diferencial do cobre pelo ouro dado pela equação

28. Valores de espessuras determinados para três medidas com um desvio padrão

Folhas de ouro	Gravimetria	Razão medida	PXRF
	Espessura ouro (μm)	cobre $\left(\frac{K\alpha}{K\beta}\right)$	Espessura ouro (μm)
1	0,125 \pm 0,004*	5,38 \pm 0,05	0,18 \pm 0,08
2	0,250 \pm 0,006	5,36 \pm 0,03	0,24 \pm 0,07
4	0,500 \pm 0,008	5,21 \pm 0,04	0,55 \pm 0,08
6	0,750 \pm 0,010	5,08 \pm 0,06	0,83 \pm 0,12
8	1,000 \pm 0,011	4,95 \pm 0,03	1,12 \pm 0,06
16	2,000 \pm 0,016	4,54 \pm 0,03	2,11 \pm 0,08
32	4,000 \pm 0,023	3,81 \pm 0,03	4,04 \pm 0,03
48	6,000 \pm 0,028	3,20 \pm 0,02	6,01 \pm 0,05
64	8,000 \pm 0,032	2,76 \pm 0,06	7,68 \pm 0,23
80	10,000 \pm 0,036	2,32 \pm 0,14	9,61 \pm 0,60

*Desvio padrão

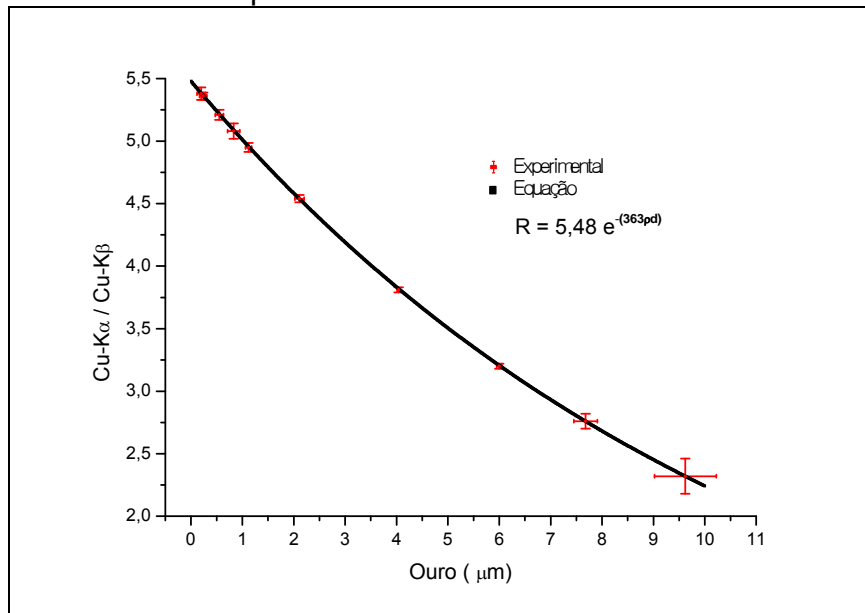
Fonte: Do autor.

As espessuras determinadas por meio do o modelo teórico dado pela equação 26 foram boas se comparadas com as espessuras medidas por gravimetria. Entretanto, pode-se observar que para espessuras abaixo de 0,25 μm – equivalente a espessura de duas folhas de ouro – o erro na determinação da espessura utilizando a Atenuação Diferencial (R) do cobre é aproximadamente 50%, inviabilizando assim a correta determinação da espessura abaixo desse valor.

Contudo, para os demais valores de espessuras, os valores determinados apresentaram desvios suficientemente pequenos, em total consistência com o modelo teórico utilizado.

O gráfico apresentando os valores experimentais para três medidas e seus respectivos desvios padrão, juntamente com a curva para o modelo teórico para a Atenuação Diferencial (R) para os raios X do cobre atenuado pelo ouro, é apresentado na Figura 25.

Figura 25 - Atenuação Diferencial (R) dos raios X do cobre *versus* espessura de ouro



Fonte: Do autor.

No gráfico apresentado na Figura 25 fica evidente que, com o aumento da quantidade das folhas de ouro e, por conseguinte, da espessura, os erros tendem a aumentar, devido ao aparecimento de bolhas de ar e também rugosidades ao superpor muitas folhas de ouro sobre a base de cobre.

Os resultados obtidos para a espessura de prata utilizando a equação 29 e a comparação com a espessura determinada por gravimetria, ambos com um desvio padrão e três medidas, estão na Tabela 10.

Tabela 10 - Comparação das espessuras determinadas por Gravimetria e PXRF usando a Atenuação Diferencial do cobre pela prata usando a equação 29. Valores de espessuras determinados para três medidas com um desvio padrão

Folhas de prata	Gravimetria	Razão medida	PXRF
	Espessura prata (μm)	cobre $\left(\frac{K_{\text{Cu}}}{K_{\text{Ag}}}\right)$	Espessura prata (μm)
1	0,284 \pm 0,012*	5,30 \pm 0,09	0,62 \pm 0,32
3	0,852 \pm 0,021	5,20 \pm 0,03	0,96 \pm 0,05
6	1,704 \pm 0,029	5,21 \pm 0,04	2,55 \pm 0,15
8	2,272 \pm 0,034	4,64 \pm 0,03	3,01 \pm 0,08
12	3,408 \pm 0,042	4,44 \pm 0,07	3,84 \pm 0,25
18	5,112 \pm 0,051	4,09 \pm 0,05	5,04 \pm 0,22
20	5,680 \pm 0,054	3,65 \pm 0,10	6,34 \pm 0,23
26	7,384 \pm 0,060	3,41 \pm 0,09	8,32 \pm 0,21
30	8,520 \pm 0,066	3,13 \pm 0,06	10,06 \pm 0,15

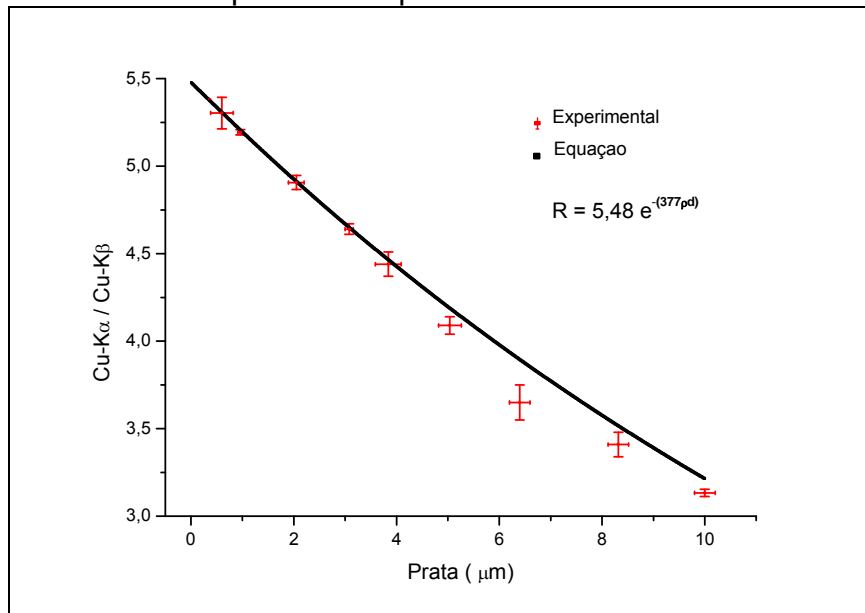
*Desvio padrão

Fonte: Do autor.

Os valores determinados para as espessuras das folhas de prata utilizando a Atenuação Diferencial dos raios X do cobre dado pelo modelo teórico da equação 26 foram sistematicamente maiores que as espessuras determinadas por gravimetria. Esses erros na determinação das espessuras derivam principalmente da dificuldade da montagem experimental das folhas de prata umas sobre as outras. Contudo é importante observar que, embora as medidas das razões e, portanto, as determinações das espessuras não estejam rigorosamente sobre a curva, como pode ser visto na Figura 30 esse fato não inviabiliza a determinação das espessuras, isto porque podemos observar claramente a tendência exponencial dos valores experimentais, concordando (dentro dos desvios) com o modelo teórico utilizado.

O gráfico apresentando os valores experimentais para três medidas e seus respectivos desvios padrão, juntamente com a curva para o modelo teórico para a Atenuação Diferencial (R) para os raios X do cobre atenuado pela prata, é apresentado na Figura 26.

Figura 26 - Atenuação Diferencial (R) dos raios X do cobre *versus* espessura de prata



Fonte: Do autor.

4.9.2 Atenuação Diferencial para a Prata

Folhas de ouro foram superpostas sobre uma placa de prata de alguns milímetros de espessura para a determinação de R. Primeiramente uma folha, depois outra -somando duas- e assim sucessivamente, até uma espessura aproximada de 10 μm . Três medidas para cada conjunto de folhas foram realizadas. Deste modo, a equação 26 para a Atenuação Diferencial da prata tornou-se (CESAREO et al., 2011; CESAREO et al., 2013):

$$R = 6,32_{\infty} e^{-(103,6 \mu d)} \quad (30)$$

A equação 30 corresponde à prata coberta por ouro.

Os resultados obtidos para a espessura de ouro utilizando a equação 30 e a comparação com a espessura determinada por gravimetria, ambos apresentados com um desvio padrão estão na Tabela 11. Para a determinação da espessura usando a Atenuação Diferencial foram realizadas três medidas.

Tabela 11 - Comparação das espessuras determinadas por gravimetria e PXRF usando a Atenuação Diferencial da prata pelo ouro usando a equação 30. Valores de espessuras determinados para três medidas com um desvio padrão

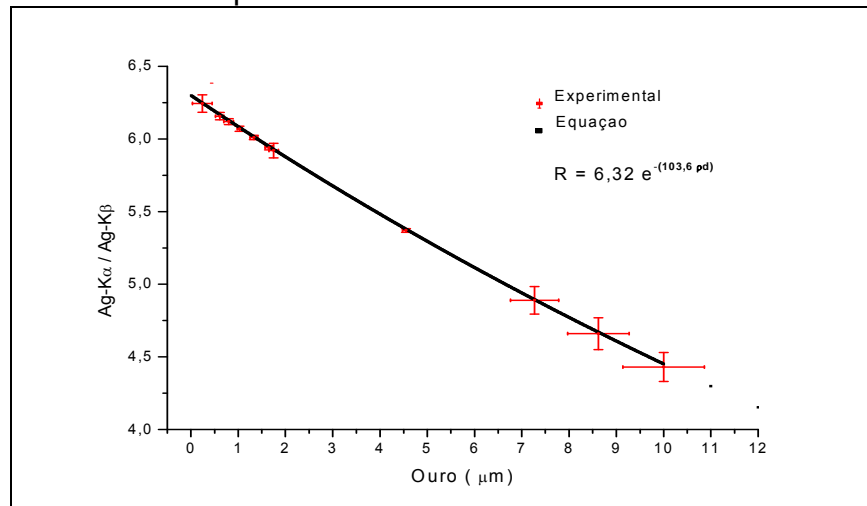
Folhas de ouro	Gravimetria	Razão medida	PXRF
	Espessura ouro (μm)	prata $\left(\frac{K\alpha}{K\beta}\right)$	Espessura ouro (μm)
1	0,125 ± 0,004*	6,24 ± 0,06	0,24 ± 0,21
3	0,375 ± 0,007	6,15 ± 0,02	0,61 ± 0,09
5	0,625 ± 0,009	6,12 ± 0,02	0,80 ± 0,10
7	0,875 ± 0,011	6,07 ± 0,02	0,98 ± 0,05
11	1,375 ± 0,013	6,01 ± 0,02	1,33 ± 0,08
13	1,625 ± 0,014	5,94 ± 0,05	1,65 ± 0,08
15	1,875 ± 0,015	5,92 ± 0,05	1,75 ± 0,10
32	4,000 ± 0,023	5,37 ± 0,02	4,82 ± 0,07
48	6,000 ± 0,028	4,89 ± 0,09	7,12 ± 0,51
64	8,000 ± 0,032	4,66 ± 0,11	8,62 ± 0,65
80	10,000 ± 0,036	4,43 ± 0,11	10,01 ± 0,86

*Desvio padrão

Fonte: Do autor.

O gráfico apresentando o valor experimental e seus respectivos desvios padrão juntamente com a curva descrita pelo modelo teórico para a Atenuação Diferencial (R) dos raios X da prata atenuada pelo ouro é apresentado na Figura 27.

Figura 27 - Atenuação Diferencial (R) dos raios X da prata versus espessura de ouro



Fonte: Do autor.

Analisando os resultados da Figura 27, observa-se que os erros obtidos na determinação das razões abaixo de 4 μm foram entre 5–20 %. Entretanto para espessuras superiores a esse valor os erros determinados foram superiores a 20%.

Novamente, esse fato se deve principalmente à dificuldade de montagem experimental das folhas de ouro umas sobre as outras, quando as espessuras tornam-se superiores a 4 μm , formando bolhas de ar e rugosidades.

4.9.3 Atenuação Diferencial para o Chumbo

Na determinação da razão $Pb \left(\frac{I_a}{I_0} \right)$ foram usadas folhas de ouro com espessura de $0,094 \pm 0,006 \mu\text{m}$, determinadas experimentalmente por Retroespalhamento Rutherford (RBS). Deste modo a equação 27 para a Atenuação Diferencial para o chumbo tornou-se:

$$R = 1,93_{\infty} e^{(27,58 \rho d)} \quad (31)$$

Os resultados obtidos para a espessura de ouro utilizando a equação 31 e a comparação com a espessura determinada por Retroespalhamento Rutherford são apresentados com um desvio padrão estão na Tabela 12. Para a determinação da espessura usando a Atenuação Diferencial foram realizadas três medidas.

Tabela 12 - Comparação das espessuras determinadas por RBS com a Atenuação Diferencial do chumbo pelo ouro usando a equação 31. Valores de espessuras determinados para três medidas, com um desvio padrão

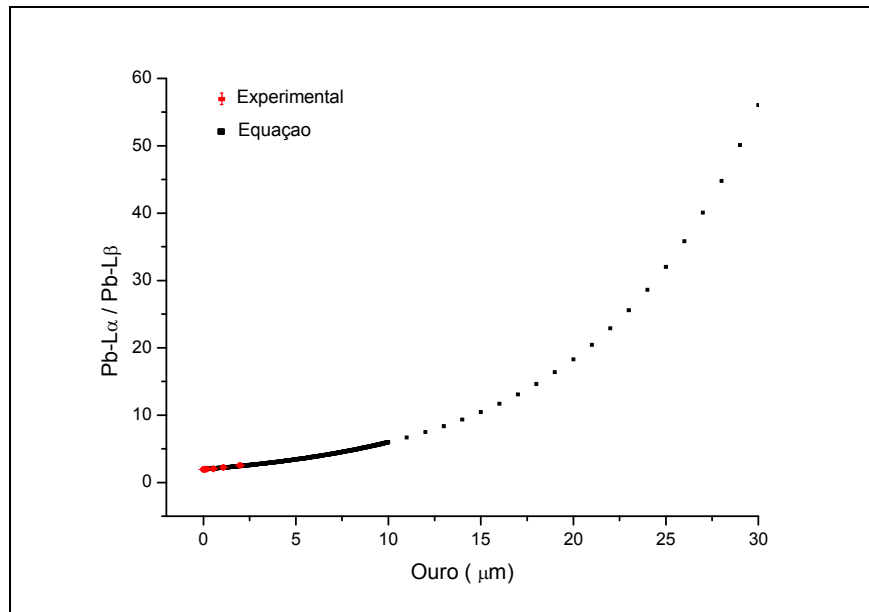
Folhas de ouro	RBS Espessura ouro (μm)	Razão medida ouro $\left(\frac{I_a}{I_0} \right)$	PXRF Espessura ouro (μm)
1	$0,094 \pm 0,006^*$	$1,94 \pm 0,02$	$0,09 \pm 0,04$
2	$0,188 \pm 0,008$	$1,97 \pm 0,04$	$0,20 \pm 0,06$
6	$0,564 \pm 0,020$	$2,05 \pm 0,02$	$0,54 \pm 0,04$
12	$1,128 \pm 0,025$	$2,22 \pm 0,06$	$1,26 \pm 0,09$
24	$2,256 \pm 0,030$	$2,51 \pm 0,08$	$2,38 \pm 0,26$

*Desvio padrão

Fonte: Do autor.

Os gráficos apresentando os valores experimentais para as medidas e seus respectivos desvios padrão, juntamente com a curva para o modelo teórico para a Atenuação Diferencial (R) dos raios X do chumbo atenuado pelo ouro, são apresentados nas Figuras 28 e 29.

Figura 28 - Atenuação Diferencial (R) para o chumbo *versus* espessura de ouro



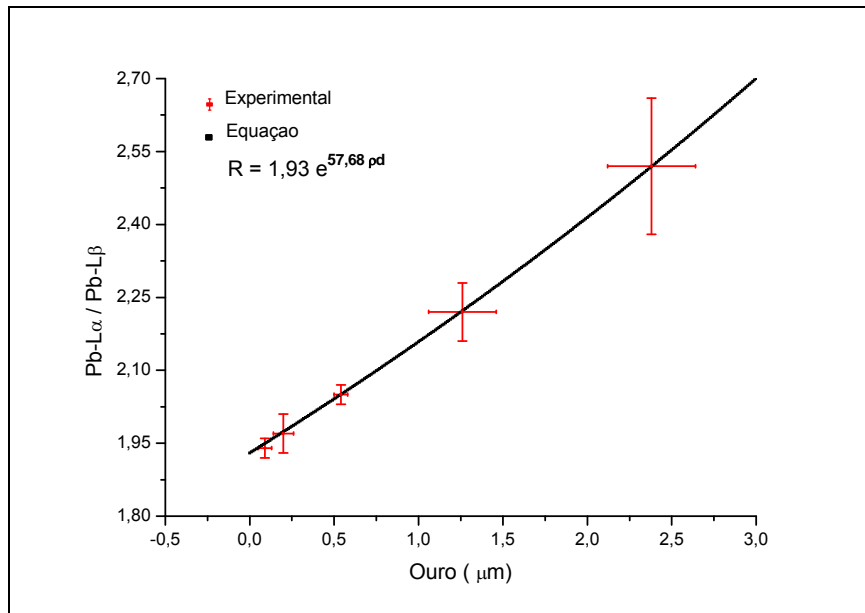
Fonte: Do autor.

Na Figura 28 é apresentado o gráfico da Atenuação Diferencial (R) para os raios X do chumbo *versus* espessura de ouro até a espessura de 30 μm utilizando o modelo teórico da equação 27. Os pontos em vermelho são experimentais e foram

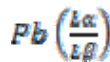
obtidos medindo a razão $Pb \left(\frac{L\alpha}{L\beta} \right)$ após atravessarem uma espessura conhecida de folhas de ouro.

Na Figura 29 é mostrado um *zoom* da Figura 28, ou seja, o gráfico da Atenuação Diferencial (R) dos raios X do chumbo *versus* espessura de ouro até a espessura de 3 μm utilizando a equação 31 e apresentados na tabela 12. Os valores são apresentados com um desvio padrão.

Figura 29 - Atenuação Diferencial (R) para o chumbo *versus* espessura de ouro



Fonte: Do autor.



Para a determinação da razão $Pb \left(\frac{L\alpha}{L\beta} \right)$ atenuada pelo ouro, foram utilizadas folhas de ouro com espessuras conhecidas e superpostas somente até aproximadamente a espessura de 2 μm , como mostrado na Tabela 12, isso porque, uma revisão da literatura indicou que objetos arqueológicos são produzidos com finas camadas de ouro, raramente superiores a esse valor.

Os dados apresentados nas Figuras 28 e 29 mostram que os resultados encontrados concordam muito bem com o modelo proposto. Também é importante salientar que os valores experimentais encontrados estão rigorosamente sobre a curva do modelo teórico proposto na equação 27.

O resultado observado no gráfico mostra que os dados experimentais concordam bem com o modelo teórico, embora para as espessuras acima de 1 μm as incertezas experimentais se tornam grandes. Novamente, isso é devido à impossibilidade de montagem das folhas de ouro corretamente umas sobre as outras sobre uma base de chumbo, formando, assim, bolhas de ar e rugosidades que contribuem fortemente para o aumento das incertezas.

4.10 CÁLCULO DA ALTERAÇÃO DEVIDO A AUTOATENUAÇÃO $\left(\frac{K\alpha}{K\beta}\right)$ E $\left(\frac{L\alpha}{L\beta}\right)$

Quando as interações secundárias dos raios X na amostra não são desprezíveis, ou seja, quando as amostras não são infinitamente finas, a Autoatenuação deve ser considerada. Para isso, o modelo teórico proposto para a Autoatenuação dos raios X para as diferentes energias $K\alpha$ e $K\beta$ e/ou $L\alpha$ e $L\beta$ nas equações 20 e 21 foi experimentalmente avaliado, sobretudo para simular situações experimentais encontradas nas medidas realizadas no Peru e no Brasil.

Para as análises das peças nos museus do Peru, que consistiam basicamente de ouro, prata e cobre (medidas com o sistema Portátil 1 de EDXRF),

as alterações observadas devido à Autoatenuação para as razões $\left(\frac{K\alpha}{K\beta}\right)$ e/ou $\left(\frac{L\alpha}{L\beta}\right)$ foram determinadas com folhas de ouro, prata e cobre comerciais com espessuras de $0,125 \pm 0,004$ μm, $0,284 \pm 0,012$ μm e $0,45$ μm respectivamente simulando amostras finas. Para as amostras espessas, foram utilizadas placas desses mesmos elementos com espessuras milimétricas e/ou folhas finas superpostas, que podem ser consideradas espessas.

As razões $\left(\frac{K\alpha}{K\beta}\right)$ e/ou $\left(\frac{L\alpha}{L\beta}\right)$ para os elementos de interesse foram obtidas experimentalmente considerando uma energia de incidência média nos cálculos de aproximadamente $E_{\text{inc}} \cong 25$ keV e valores de eficiência estimados pelo fabricante do detector (AMPTK, Inc, 2013). Para essas amostras, as equações 20 e 21 foram reescritas como (CESAREO et al., 2011; CESAREO et al., 2013):

$$\frac{L\alpha}{L\beta} = 0,75 \left(\frac{1 - e^{-(3306,1 d)}}{1 - e^{-(2441,4 d)}} \right) \dots \text{para o ouro} \quad (32)$$

$$\frac{K\alpha}{K\beta} = 5,48 \left(\frac{1 - e^{-(624,6 d)}}{1 - e^{-(511,9 d)}} \right) \dots \text{para o cobre} \quad (33)$$

$$\frac{K\alpha}{K\beta} = 6,32 \left(\frac{1 - e^{-(252,7 d)}}{1 - e^{-(207,9 d)}} \right) \dots \text{para a prata} \quad (34)$$

Na Tabela 13 são apresentados os valores de espessuras para o ouro determinados por gravimetria, juntamente com os valores determinados

experimentalmente para as Razões $\left(\frac{I\alpha}{I\beta}\right)$ e a espessura determinada utilizando a equação 32. As denominações “Fino e Espessas”, na Tabela 13 são referentes a uma folha e 120 folhas de ouro respectivamente.

Tabela 13 - Medidas de espessuras com a Autoatenuação do ouro. Todos os valores de espessuras determinados foram para cinco medidas e estão apresentados com um desvio padrão

	Gravimetria	Razão medida	PXRF
ouro	Espessura ouro (□m)	ouro $\left(\frac{I\alpha}{I\beta}\right)$	Espessura ouro (□m)
Fino	0,125 ± 0,004*	0,99 ± 0,01	0,1 ± 0,9*
Espesso	15,000 ± 0,080	0,75 ± 0,01	15,0 ± 1,0

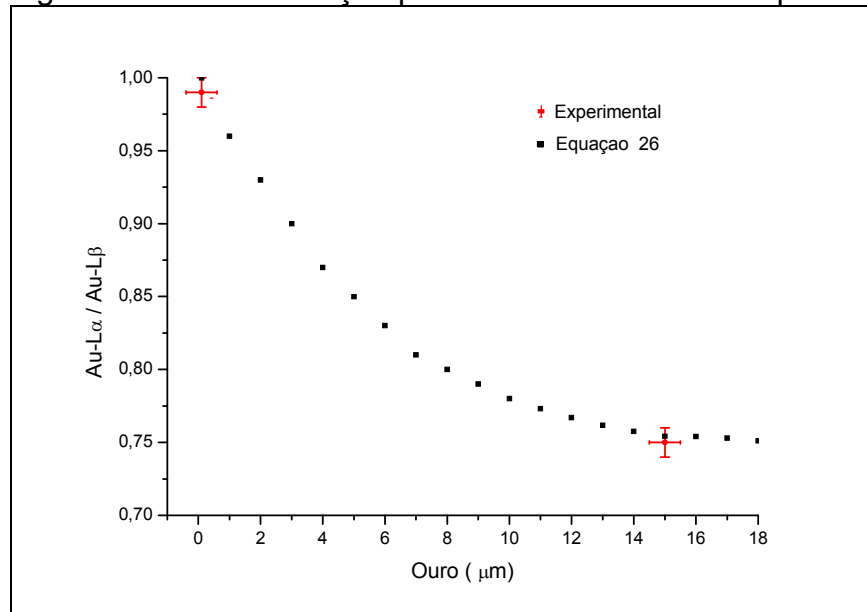
*O desvio é em função do comportamento da curva da figura 30, mostrando que para espessuras muito pequenas não é possível obter um valor confiável.

Fonte: Do autor.

O gráfico mostrando os valores experimentais para cinco medidas e seus respectivos desvios padrão com a curva para o modelo teórico para a

Autoatenuação do ouro $\left(\frac{I\alpha}{I\beta}\right)$ dados pela equação 32 é apresentado na Figura 30.

Figura 30 - Autoatenuação para o ouro $\left(\frac{K\alpha}{L\beta}\right)$ versus espessura de ouro



Fonte: Do autor.

Na Tabela 14 são apresentados os valores de espessuras para o cobre determinados por gravimetria, juntamente com os valores determinados experimentalmente para as Razões $\left(\frac{K\alpha}{L\beta}\right)$ e a espessura determinada utilizando a equação 33. As denominações “Fino e Espessas” na Tabela 14 são referentes a uma folha e uma placa de cobre respectivamente.

Tabela 14 - Medidas de espessuras com a Autoatenuação do cobre. Todos os valores de espessuras determinados foram para cinco medidas e estão apresentados com um desvio padrão

cobre	Gravimetria	Razão medida	PXRF
	Espessura cobre (μm)	cobre $\left(\frac{K\alpha}{L\beta}\right)$	Espessura cobre (μm)
Fino	0,45 ± 0,07*	6,61 ± 0,07	2,0 ± 1,8
Espesso	100 ± 2	5,48 ± 0,02	100 ± 3

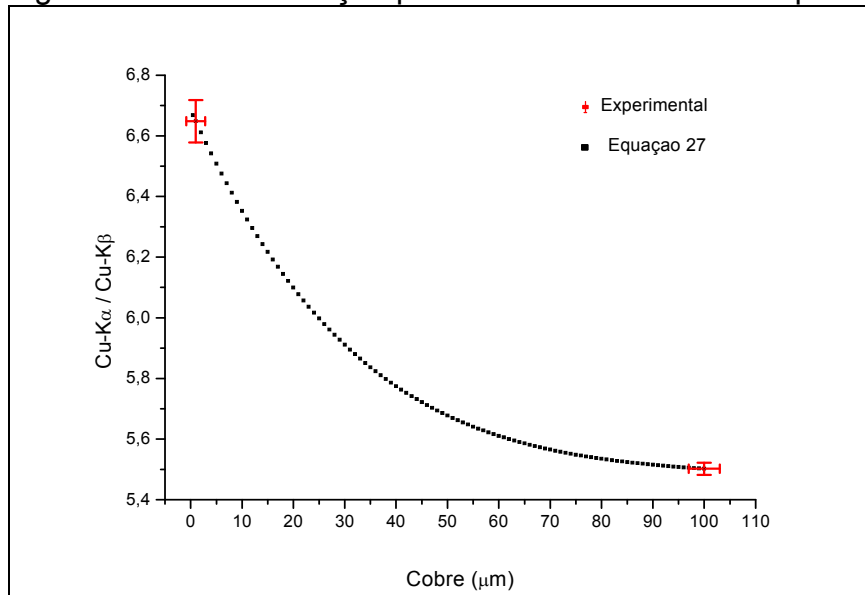
*O desvio é muito em função do comportamento da curva da figura 31, mostrando que para espessuras muito pequenas não é possível obter um valor confiável.

Fonte: Do autor.

O gráfico mostrando os valores experimentais para cinco medidas e seus respectivos desvios padrão com a curva para o modelo teórico para a

Autoatenuação do cobre $\left(\frac{K\alpha}{K\beta}\right)$ dados pela equação 33 são apresentados na Figura 31.

Figura 31 - Autoatenuação para o cobre $\left(\frac{K\alpha}{K\beta}\right)$ versus espessura de cobre



Fonte: Do autor.

Na Tabela 15 são apresentados os valores de espessuras para a prata determinados por gravimetria, juntamente com os valores determinados experimentalmente para as Razões $\left(\frac{K\alpha}{K\beta}\right)$ e a espessura determinada utilizando a equação 34. As denominações “Fino e Espessas” na Tabela 15 são referentes a uma folha e uma placa de prata respectivamente.

Tabela 15 - Medidas de espessuras com a Autoatenuação da prata. Todos os valores de espessuras determinados foram para cinco medidas e estão apresentados com um desvio padrão

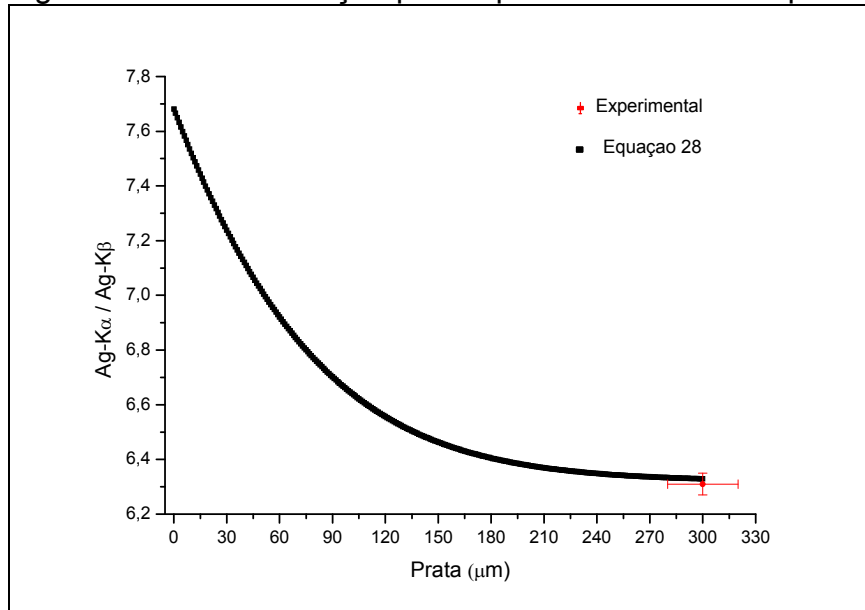
prata	Gravimetria	Razão medida	PXRF
	Espessura prata (μm)	prata $\left(\frac{K\alpha}{K\beta}\right)$	Espessura prata (μm)
Fino	0,284 \pm 0,006*	ND	ND
Espesso	300 \pm 5	6,32 \pm 0,07	300 \pm 30

*Desvio padrão ND = Não determinada.

Fonte: Do autor.

O gráfico com os valores experimentais para cinco medidas e seus respectivos desvios padrão com a curva para o modelo teórico para a Autoatenuação da prata $\left(\frac{K\alpha}{K\beta}\right)$ dados pela equação 34 é apresentado na Figura 32.

Figura 32 - Autoatenuação para a prata $\left(\frac{K\alpha}{K\beta}\right)$ versus espessura de prata



Fonte: Do autor.

Os resultados mostrados nos gráficos para Autoatenuação de ouro, prata e cobre apresentaram um bom acordo entre o modelo teórico e os valores experimentais. Contudo, para valores de espessuras muito finas abaixo de $0,5 \mu\text{m}$, os resultados encontrados apresentaram variações da ordem de 300% a 400% dificultando a correta determinação da espessura próxima a esse valor. Somente para a prata não foi possível determinar uma espessura para uma folha de prata ($0,284 \pm 0,006$) utilizando o modelo teórico. Possivelmente esse fato se deve a imprecisão na determinação nos valores da eficiência para as energias da prata.

Os valores de Autoatenuação para amostras que podem ser consideradas infinitamente espessas apresentaram incertezas menores. Os valores para as razões tornam-se constantes a partir de $15 \mu\text{m}$, $100 \mu\text{m}$ e $300 \mu\text{m}$ para ouro, cobre e prata respectivamente, como descrito pelas equações 22 e 23.

4.11 AVALIAÇÃO DA METODOLOGIA

Neste capítulo será apresentada a avaliação da metodologia de Autoatenuação representada pela equação 20 e Atenuação Diferencial dada pela equação 26.

Também será descrito como foi realizada a avaliação da espessura das folhas de ouro por Espectrometria por Retroespalhamento Rutherford que foram utilizadas nas análises realizadas na moldura.

4.11.1 Atenuação Diferencial do Cobre pelo Ouro

Quatro amostras com espessuras conhecidas foram utilizadas para a validação. Duas eram folhas de ouro com espessuras conhecidas e determinadas previamente (amostras 3 e 4) e as outras duas foram confeccionadas pelo Politécnico de Torino por eletrodeposição de ouro sobre uma superfície plana de cobre com espessura infinita (amostras 1 e 2). Para as análises as folhas de ouro foram montadas sobre uma superfície de cobre (substrato) com espessura infinita. Na Tabela 16 são apresentados os valores para os padrões e os valores para as quatro amostras utilizadas.

Tabela 16 - Avaliação da metodologia de medidas de espessuras do ouro com a Atenuação Diferencial do cobre. Todos os valores de espessuras determinados foram para cinco medidas e estão apresentados com um desvio padrão

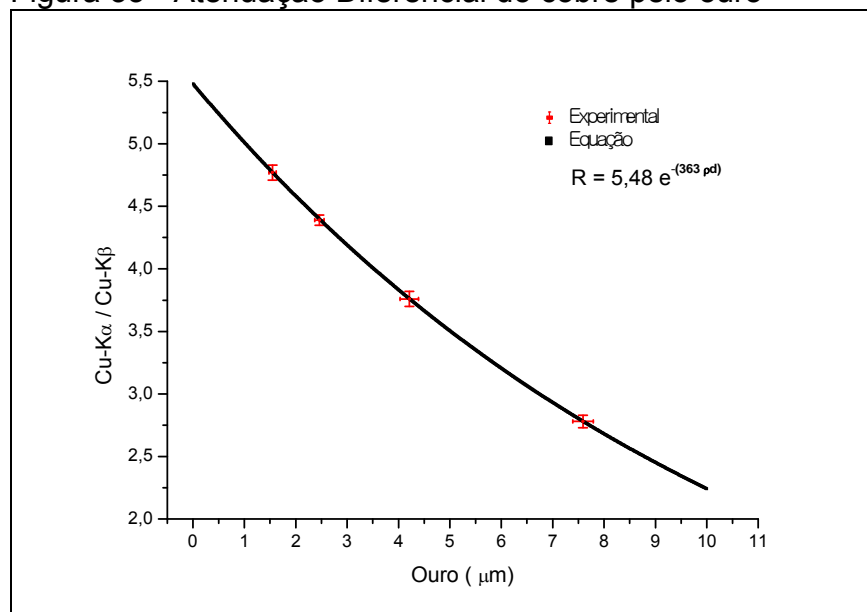
ouro	Espessura ouro (μm) Gravimetria	Razão medida $\left(\frac{K\alpha}{K\beta}\right)$ cobre	PXRF Espessura ouro (μm)
Amostra 1	1,50	$3,76 \pm 0,06^*$	$1,55 \pm 0,06$
Amostra 2	2,5	$2,78 \pm 0,05$	$2,46 \pm 0,09$
Amostra 3	4	$4,77 \pm 0,06$	$4,21 \pm 0,06$
Amostra 4	8	$4,39 \pm 0,03$	$7,59 \pm 0,02$

*Desvio padrão

Fonte: Do autor.

Analisando os resultados, verifica-se que existe uma boa concordância entre os valores determinados para as espessuras de ouro utilizando a Atenuação Diferencial do cobre e os valores para os padrões. Verificou-se também que a variação percentual encontrada para as espessuras foram pequenas, sendo portanto excelentes. Os valores variaram entre 1,6 % para espessura de 2,5 μm a 5,25 % para espessura de 4 μm , mínimo e máximo respectivamente. O gráfico reportando os valores experimentais para cinco repetições de cada espessura e seus respectivos desvios, juntamente com a curva para a Atenuação Diferencial do cobre pelo ouro é apresentado na Figura 33.

Figura 33 - Atenuação Diferencial do cobre pelo ouro



Fonte: Do autor.

Na Figura 33, os pontos em vermelho correspondem aos valores determinados experimentalmente apresentados na Tabela 8. Em preto estão os pontos dados pela equação 26.

4.11.2 Atenuação Diferencial do Cobre pela Prata

Quatro amostras padrões foram produzidas utilizando-se folhas de prata com espessuras determinadas por gravimetria. As folhas foram recortadas em áreas variando entre 2 cm² e 3 cm². Deste modo elas foram colocadas sobre uma superfície de cobre com espessura infinita até obterem-se espessuras conhecidas e então a razão para a Atenuação Diferencial da prata foi determinada. Na Tabela 17 são apresentados os valores nominais para as amostras e os valores determinados experimentais.

Tabela 17 - Avaliação da metodologia de medidas de espessuras da prata com a Atenuação Diferencial do cobre. Todos os valores de espessuras determinados foram para cinco medidas e estão apresentados com um desvio padrão

prata	Espessura prata (□m) Gravimetria	Razão medida cobre $\left(\frac{K\alpha}{K\beta}\right)$	PXRF Espessura prata (□m)
Amostra 1	0,284 ± 0,012*	5,45 ± 0,05	0,28 ± 0,16
Amostra 2	2,550 ± 0,034	4,61 ± 0,04	3,21 ± 0,10
Amostra 3	5,112 ± 0,051	3,98 ± 0,04	5,84 ± 0,23
Amostra 4	9,656 ± 0,071	3,10 ± 0,02	10,50 ± 0,30

*Desvio padrão

Fonte: Do autor.

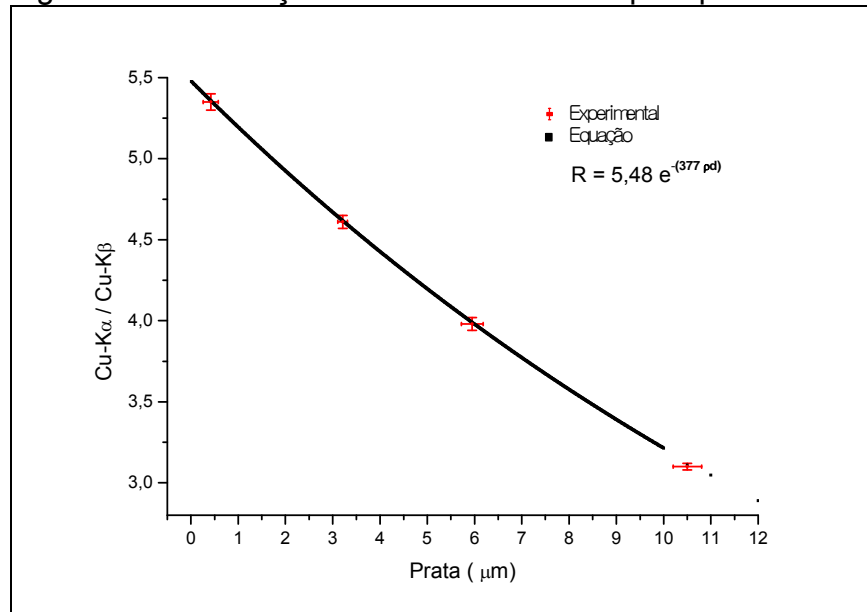
Os resultados apresentados na Tabela 17 não mostraram uma concordância tão boa quando comparados com a Atenuação Diferencial do cobre pelo ouro. Os valores variaram entre 3,4% para espessura de 10,0 □m a 20,4% para espessura de 2,5 □m, mínimo e máximo respectivamente. Uma possível explicação para esse fato se deve ao procedimento de preparação dos padrões.

As folhas de prata foram recortadas e montadas sobre uma superfície plana (substrato) de cobre. Esse procedimento não é fácil de realizar, porque as folhas de prata possuem uma espessura muito fina, dificultando a colocação de umas sobre as outras até atingir a espessura desejada, pois são criadas bolhas microscópicas de ar

entre elas.

O gráfico reportando os valores experimentais para cinco medidas e seus respectivos desvios padrão, juntamente com a curva utilizando para a Atenuação Diferencial do cobre pela prata é apresentado na Figura 34.

Figura 34 - Atenuação Diferencial do cobre pela prata



Fonte: Do autor.

Na Figura 34, os pontos em vermelho correspondem aos valores determinados experimentalmente apresentados na Tabela 9. Em preto estão os pontos dados pela equação 26.

4.11.3 Autoatenuação do Ouro

Quatro amostras padrões foram utilizadas. Duas amostras foram confeccionadas utilizando as folhas de ouro com espessuras determinadas por gravimetria e as outras duas eram placas de ouro. As folhas de ouro foram recortadas em áreas variando entre 2 cm² e 3 cm² e montadas até atingir a

espessura desejada. Em seguida a Autoatenuação - $Au \left(\frac{I_{\alpha}}{I_{\beta}} \right)$ - para o ouro foi medida em cinco pontos distintos. Os outros dois padrões (Placa 4 e 8) utilizados possuíam espessuras de 4 e 8 μm respectivamente. Na Tabela 18 são reportados os valores para as quatro amostras, juntamente com os valores determinados, utilizando a metodologia da Autoatenuação do ouro.

Tabela 18 - Avaliação da metodologia de medidas de espessuras do ouro pela Autoatenuação do ouro. Todos os valores de espessuras determinados foram para cinco medidas e estão apresentados com um desvio padrão

ouro	Espessura ouro (μm) Gravimetria	Razão medida ouro $\left(\frac{L\alpha}{L\beta}\right)$	PXRF Espessura ouro (μm)
Folha 1	$0,125 \pm 0,014^*$	$0,99 \pm 0,01$	$0,10 \pm 0,60$
Placa 4	4^{**}	$0,87 \pm 0,01$	$4,00 \pm 0,20$
Placa 8	8^{**}	$0,80 \pm 0,01$	$8,00 \pm 0,80$
Folha 15	$15,000 \pm 0,080$	$0,75 \pm 0,01$	$15,00 \pm 0,90$

Fonte: Do autor.

*Desvio padrão

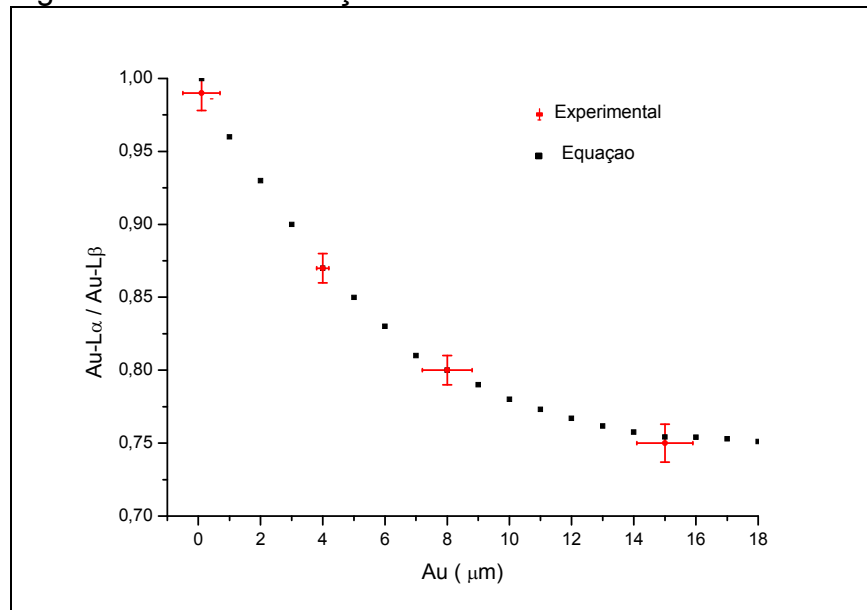
** Desvio não informado.

O gráfico reportando os valores experimentais para cinco medidas e seus respectivos desvios juntamente com as medidas para a Autoatenuação do ouro-

$\text{Au} \left(\frac{L\alpha}{L\beta}\right)$

é apresentado na Figura 35.

Figura 35 - Autoatenuação do ouro



Fonte: Do autor.

Como pode ser observado na Tabela 10, os valores medidos apresentaram resultados em excelente acordo com o modelo proposto pela equação de Autoatenuação do ouro. Entretanto, observa-se que as incertezas obtidas para algumas medidas de espessuras foram grandes. Essas flutuações se devem principalmente à metodologia utilizada para a preparação desses padrões. Para o padrão folha 1 foi utilizada somente uma folha de ouro, e sua espessura é muito fina

para ser manuseada tornando-se difícil a correta montagem experimental, pois a folha não permanece totalmente plana sobre a superfície desejada, produzindo assim rugosidades que, por sua vez, produzem variações nas razões medidas. De fato, observou-se que os erros encontrados para as razões correspondentes a espessuras inferiores a 0,5 μm são grandes, inviabilizando uma medida com exatidão.

Para o padrão Folha 15 com espessura de 15 μm observou-se o mesmo fato, ou seja, as flutuações obtidas para as razões (erros) se devem principalmente à metodologia utilizada para a preparação desses padrões. Para produzir essa espessura foram utilizadas 56 folhas de ouro com espessuras de 0,125 μm superpostas a Placa 3 de espessura 8 μm , totalizando assim 15 μm .

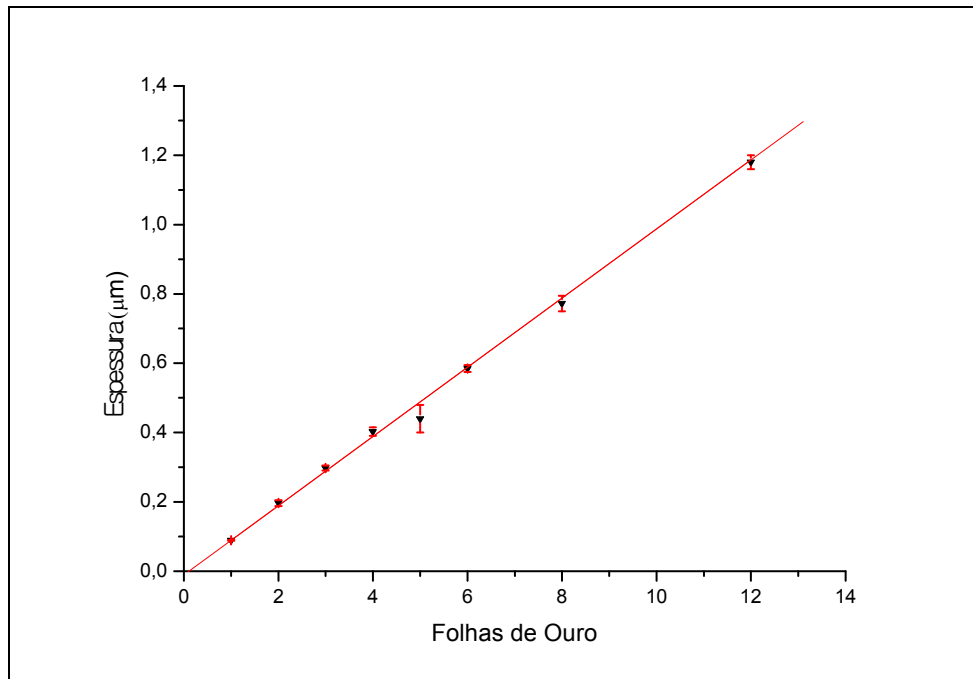
4.12 ANÁLISE POR RBS DA ESPESSURA DAS FOLHAS DE OURO USADAS PARA O ESTUDO DA MOLDURA

Para avaliar a espessura das folhas de ouro utilizadas nas análises realizadas no Brasil e também a Atenuação Diferencial do chumbo $P_b\left(\frac{L\alpha}{Lg}\right)$ pelas folhas de ouro, foram realizadas medidas de Espectrometria por Retroespalhamento Rutherford em um conjunto de folhas de ouro. O objetivo foi verificar se folhas de diferentes blocos (lotes) apresentavam espessuras diferentes e principalmente avaliar se, após a superposição, das mesmas elas apresentariam desvios em suas espessuras, tornando-se mais espessas devido à formação de bolhas ou diminuindo sua espessura devido à compactação.

O experimento consistiu em recortar pequenas folhas de ouro em retângulos com área de 2 cm^2 e montá-las sobre a base de cobre de alguns milímetros de espessura, portanto uma base espessa. Os retângulos, compostos por 1, 2, 3, 4, 6, 8 e 12 folhas de ouro respectivamente, foram superpostos e analisados por RBS.

Todas as folhas foram retiradas aleatoriamente de três blocos pertencentes a lotes diferentes que continham 10 folhas cada. O gráfico reportando os valores experimentais para duas medidas com seus respectivos desvios é apresentado na Figura 36.

Figura 36 - Espessura das folhas de ouro medidas usando RBS *versus* número de folhas



Fonte: Do autor.

Como pode ser visto na Figura 36, os valores medidos para as folhas de ouro sobre uma superfície de cobre apresentaram uma excelente concordância com os resultados das análises para uma folha, quando medidas sobre uma superfície de Mylar. Estas apresentaram um valor médio de $0,094 \pm 0,006$ μm .

Analisando os resultados, concluímos que a superposição de folhas produz um aumento sistemático nas espessuras medidas, ou seja, para a primeira folha o resultado estava de acordo com a média anteriormente medida, entretanto com a superposição das folhas, observou-se um aumento de espessura de aproximadamente 5%. Esse resultado provavelmente é devido a rugosidades e também à formação de microbolhas de ar entre as folhas de ouro.

Contudo, dentro dos desvios experimentais previstos para a Fluorescência de Raios X Portátil, avaliamos que podemos utilizar a espessura média $0,094 \pm$

$0,006$ μm para a Atenuação Diferencial do chumbo $Pb \left(\frac{E_{\alpha}}{E_{\beta}} \right)$ nas medidas realizadas no Brasil com o Sistema Portátil 2.

Nas seções seguintes serão apresentados os resultados e a discussão para os seguintes objetos estudados:

- Artefatos pertencentes às Culturas Chavín e Vicús que compõem o acervo do Museu Enrico Poli, Lima, e do Museu Municipal de Piura, Piura, ambos no Peru.
- Quadro “Moema”, de Victor Meireles, pertencente ao *Museu de Arte de São Paulo Assis Chateaubriand* (MASP).
- Moldura dourada, pertencente ao acervo do *Museu de Arte de São Paulo Assis Chateaubriand* (MASP).

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Com o objetivo de determinar a composição elementar, ou seja, determinar a concentração dos elementos que caracterizam a liga utilizada para confecção dos artefatos arqueológicos e também para aplicação da metodologia de Atenuação Diferencial e Autoatenuação para medidas de espessura com equipamento portátil de Fluorescência de Raios X, diversos objetos foram selecionados. Uma síntese das obras medidas é apresentada nas Tabelas 19, 20 e 21.

Tabela 19 - Síntese dos objetos do patrimônio cultural estudados

MUSEU ENRICO POLI, LIMA, PERU		
QUANTIDADE	DESCRIÇÃO DA PEÇA	CULTURA
1	Coroa	Chavín
1	Colar de peixes	Chavín
1	Mascara dourada	Chavín
1	Placa	Chavín
1	Vasilha dourada	Chavín
6	Pequenas cabeças	Chavín
1	Pequena cabeça dourada	Chavín
1	Pequena cabeça prateada	Chavín
1	Lâmina	Chavín
1	Pinça	Chavín

Fonte: Do autor.

Tabela 20 - Síntese dos objetos do patrimônio cultural estudados

MUSEU MUNICIPAL DE PIURA, PIURA, PERU		
QUANTIDADE	DESCRIÇÃO DA PEÇA	CULTURA
1	Lady de Frias	Vícus
1	Figura masculina	Vícus
1	Felino de ouro	Vícus
1	Colibri	Vícus
2	Broches	Desconhecida
1	Mascara huanuco	Desconhecida

Fonte: Do autor.

Tabela 21 - Síntese dos objetos do patrimônio cultural estudados

MUSEU DE ARTE DE SÃO PAULO ASSIS CHATEAUBRIAND (MASP)
SÃO PAULO, BRASIL

QUANTIDADE	DESCRIÇÃO DA PEÇA	ARTISTA
1	Moldura dourada	Desconhecido
1	Quadro "Moema"	Vitor Meireles

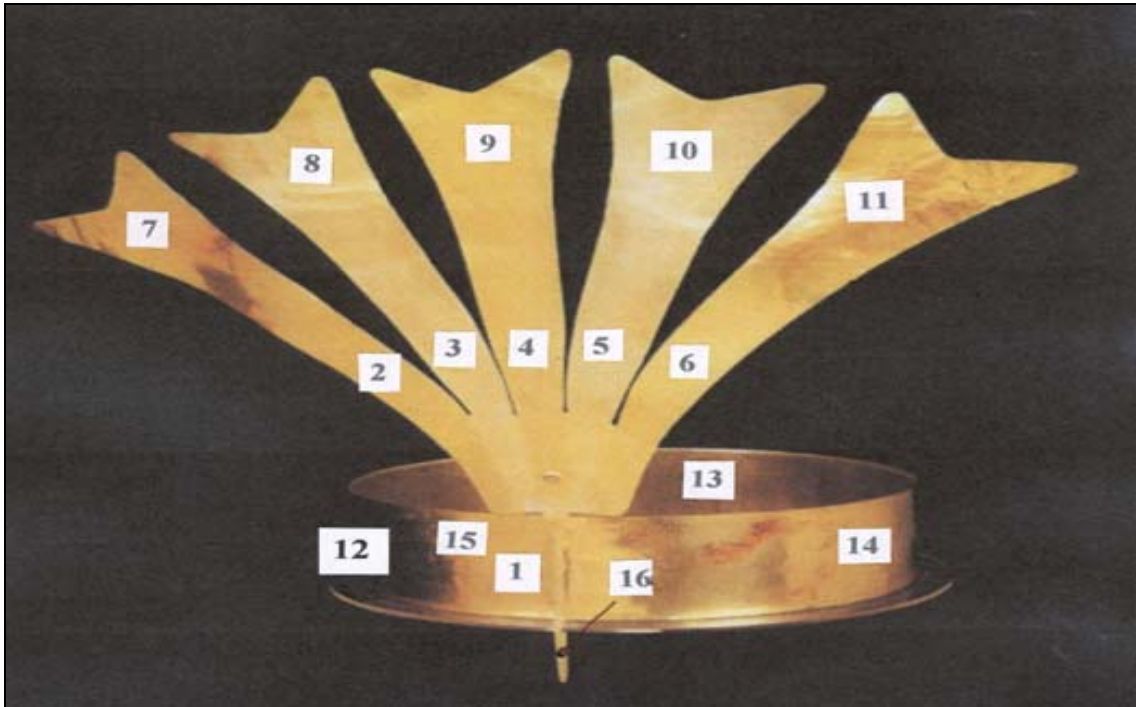
Fonte: Do autor.

5.1 ANÁLISES QUANTITATIVA DE LIGAS DE OURO, PRATA E COBRE

5.1.1 Coroa

Foi analisada uma Coroa pertencente ao acervo do Museu Enrico Poli em Lima com cinco plumas, três delas simbolizando a natureza masculina e outras duas simbolizando a natureza feminina (CESAREO et al., 2011). Na Figura 37 é mostrada a Coroa e os pontos analisados.

Figura 37 - Coroa pertencente à cultura Chavín. Acervo do Museu Enrico Poli, Lima



Fonte: Cesareo et al. (2011).

A diferenciação da Natureza feminina e masculina sugerida por Enrico Poli é corroborada pelos resultados aqui apresentados e com as análises por PXRf descritas no artigo de CESAREO et al., 2011, em que foi possível determinar as diferentes concentrações para ouro e prata nas plumas masculinas e femininas. Os resultados em percentual com as médias e desvio padrão para todos os pontos analisados são sumarizados na Tabela 22.

Tabela 22 - Resultados para as Análises da liga de ouro, prata e cobre para a Coroa pertencente ao Museu Enrico Poli, Lima

Coroa	ouro (%)	prata (%)	cobre (%)
Plumas masculinas			
Ponto 2	85,2 ± 1,3*	11,82 ± 0,12	3,02 ± 0,21
Ponto 4	79,2 ± 1,2	17,53 ± 0,17	3,28 ± 0,24
Ponto 6	85,8 ± 1,6	11,06 ± 0,10	3,10 ± 0,25
Ponto 7	85,0 ± 1,5	12,03 ± 0,11	2,97 ± 0,20
Ponto 9	85,1 ± 1,4	11,83 ± 0,11	3,07 ± 0,22
Ponto 11	85,5 ± 1,5	11,33 ± 0,13	3,21 ± 0,25
Plumas			
	ouro (%)	prata (%)	cobre (%)

femininas				
	Ponto 3	60,8 ± 0,9	35,9 ± 0,5	3,21 ± 0,16
	Ponto 5	60,3 ± 0,8	37,0 ± 0,4	2,76 ± 0,18
	Ponto 8	57,4 ± 0,6	39,9 ± 0,6	2,67 ± 0,20
	Ponto 10	59,2 ± 0,8	38,6 ± 0,7	2,25 ± 0,17
Base				
		ouro (%)	prata (%)	cobre (%)
	Ponto 1	80,8 ± 1,2	18,4 ± 0,3	0,84 ± 0,06
	Ponto 12	79,4 ± 1,3	19,3 ± 0,2	1,30 ± 0,11
	Ponto 13	80,2 ± 1,4	18,8 ± 0,4	0,96 ± 0,10
	Ponto 14	79,3 ± 1,1	19,6 ± 0,3	1,04 ± 0,16
	Ponto 15	79,9 ± 1,2	19,0 ± 0,2	1,04 ± 0,15
	Ponto 16	80,5 ± 1,2	14,9 ± 0,2	4,58 ± 0,68

*Desvio padrão

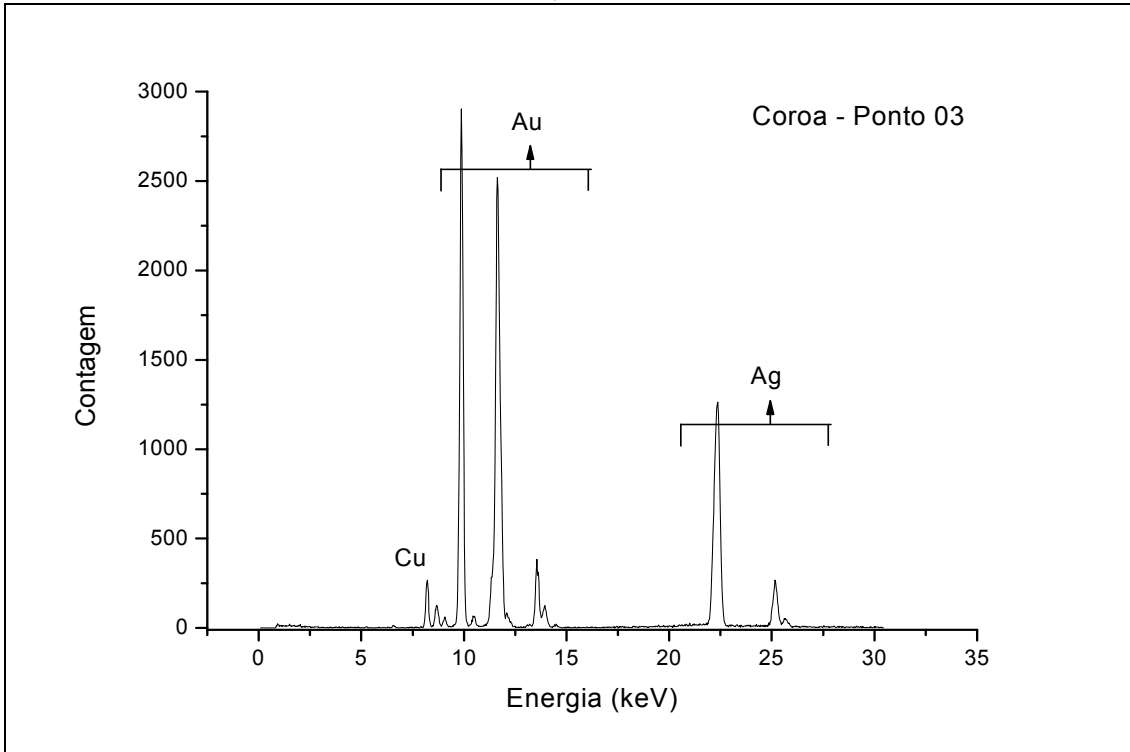
Fonte: Do autor.

Os resultados apresentados na Tabela 22 indicam que a Coroa foi confeccionada com duas ligas distintas e quimicamente homogêneas, sendo uma para as plumas femininas e outra para as plumas masculinas, com concentrações de ouro e prata diferindo em aproximadamente 20%. Entretanto a composição do cobre nas duas plumas é aproximadamente a mesma.

Na base da coroa os valores encontrados para ouro, prata e cobre diferem ligeiramente das plumas, com valores aproximando-se das plumas masculinas. Uma possível explicação é que a base foi confeccionada separadamente e depois as plumas foram montadas (soldadas).

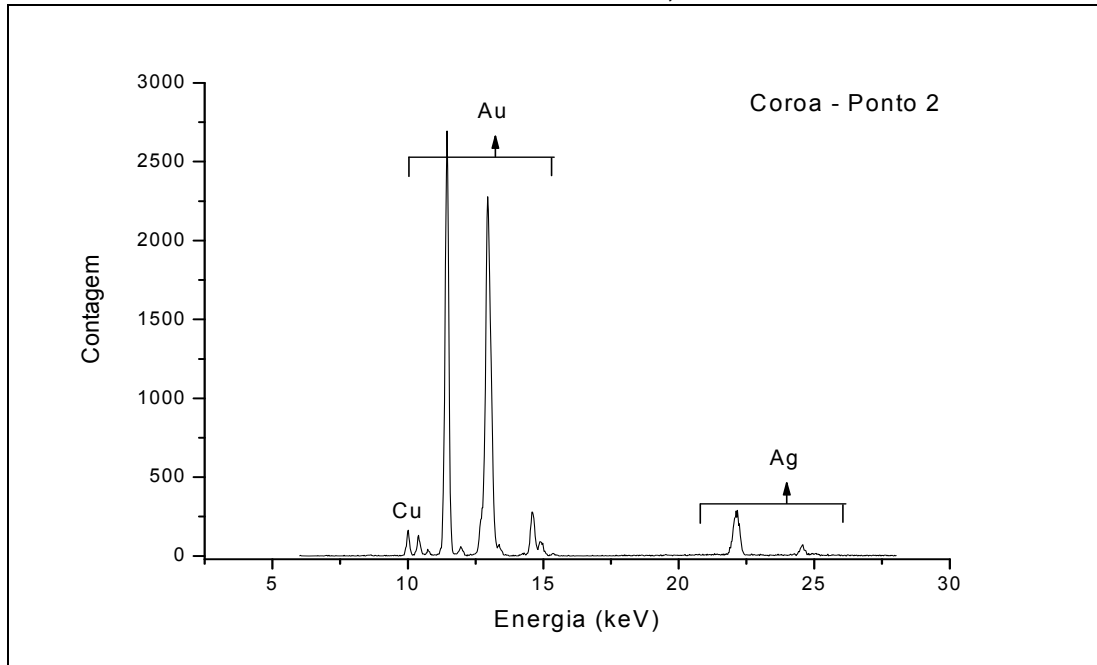
Nas Figuras 38 e 39 são apresentados dois espectros medidos para a coroa pertencente à cultura Chavín; Museu Enrico Poli, Lima.

Figura 38 - Espectro da coroa representando a pluma feminina pertencente à cultura Chavín. Museu Enrico Poli, Lima



Fonte: Do autor.

Figura 39 - Espectro da coroa representando a pluma masculina pertencente à Cultura Chavín. Museu Enrico Poli, Lima

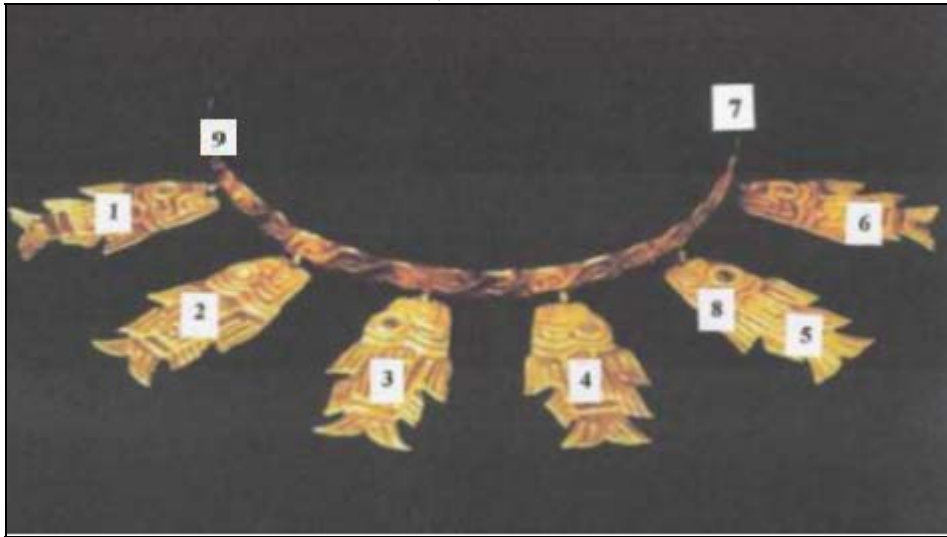


Fonte: Do autor.

5.1.2 Colar de Peixes

Um colar com seis pingentes representando figuras de peixe pertencente ao Museu Enrico Poli em Lima, foi analisado em nove pontos, como mostra a Figura 40 (CESAREO et al., 2011). A Tabela 23 sumariza os resultados obtidos para a concentração dos elementos presente nas peças.

Figura 40 - Colar de peixes com seis pingentes. Cultura Chavín. Acervo do Museu Enrico Poli, Lima



Fonte: Cesareo et al. (2013).

Tabela 23 - Resultados para as Análises da liga de ouro, prata, cobre e mercúrio para o Colar de peixes. Cultura Chavín, Museu Enrico Poli, Lima

Objeto Analisado	ouro (%)	prata (%)	cobre (%)	mercúrio (%)
Ponto 1	86,7 ± 0,6*	13,3 ± 0,4	0,04 ± 0,03	-
Ponto 2	84,9 ± 1,0	14,7 ± 0,6	0,37 ± 0,07	-
Ponto 3	81,0 ± 0,4	14,1 ± 0,4	0,27 ± 0,04	4,6 ± 0,2
Ponto 4	85,3 ± 0,5	14,4 ± 0,4	0,29 ± 0,06	-
Ponto 5	85,1 ± 0,5	14,7 ± 0,3	0,21 ± 0,04	-
Ponto 6	83,6 ± 0,8	13,6 ± 0,3	0,12 ± 0,03	2,7 ± 0,2
Ponto 7	81,7 ± 0,8	16,1 ± 0,8	0,07 ± 0,04	2,1 ± 0,2
Ponto 8	83,5 ± 0,6	16,3 ± 0,6	0,26 ± 0,03	-
Ponto 9	81,3 ± 0,7	13,6 ± 0,5	0,32 ± 0,03	4,7 ± 0,2

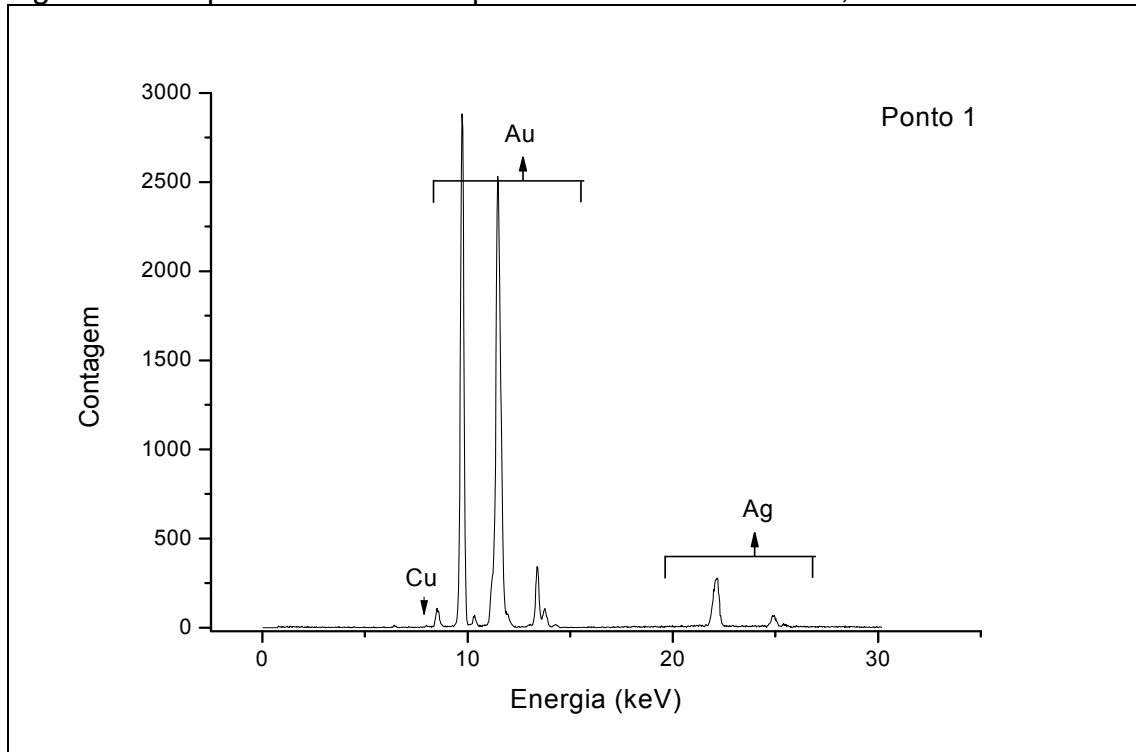
*Desvio padrão

Fonte: Do autor.

Os resultados apresentados na Tabela 23 mostraram que todos os pingentes com formato de peixe são compostos de uma liga bem homogênea de ouro e prata com concentrações variando entre 81,0% a 86,7% para o ouro e 13,3% a 16,3% para a prata. Apenas traços de cobre foram encontrados nessas peças. A presença do mercúrio (Hg) em pequenas concentrações, encontrada apenas em quatro dessas peças, indica o uso desse elemento com finalidade de proporcionar um aspecto avermelhado à peça (CESAREO et al., 2013).

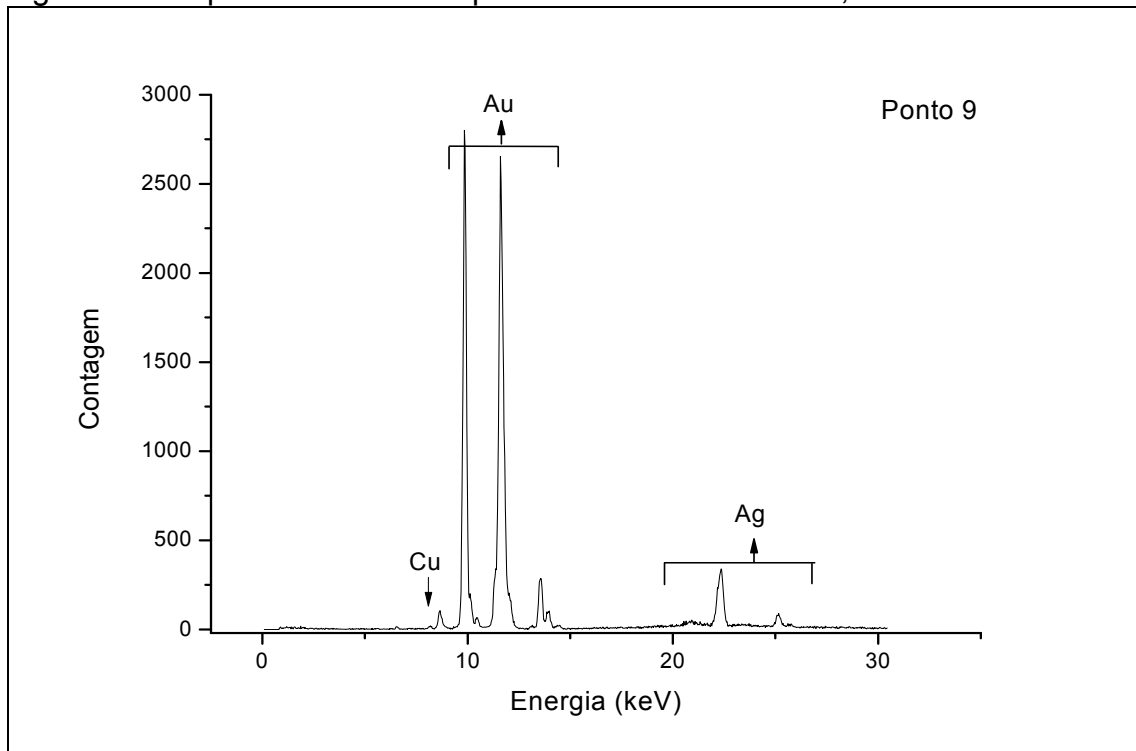
Nas Figuras 41 a 42 são apresentados dois espectros, onde se pode ver a homogeneidade dos picos, com diferentes intensidades.

Figura 41 - Espectro do colar de peixes. Museu Enrico Poli, Lima



Fonte: Do autor.

Figura 42 - Espectro do colar de peixes. Museu Enrico Poli, Lima



Fonte: Do autor.

A concentração encontrada para todos os pontos analisados apresentou valores altos e bem homogêneos - acima de 80% para o ouro. Devido à alta concentração de ouro e a baixa variância encontrada para em todos os pingentes, verificou-se que todos os pingentes do colar de peixes foram produzidos com uma mesma liga de Au-Ag.

Foi conduzida, uma análise da Autoatenuação para o ouro ($\frac{Au}{Ag}$) com o objetivo de verificar se a peça foi produzida em tumbaga em prata ou prata banhada a ouro.

5.1.2.1 Autoatenuação para o ouro

Nos nove pontos analisados para pingentes do colar de peixes, a razão ($\frac{Au}{Ag}$) encontrada para a Autoatenuação do ouro apresentou valores extremamente inferiores a 1, com uma média de 0,77, como mostrado na Tabela 24. Com esses resultados encontrados para os nove pontos e utilizando o modelo descrito anteriormente, foi calculada a espessura equivalente para o ouro.

O resultado obtido indicou que a espessura equivalente média do ouro para essa peça foi de $12,5 \pm 3,5 \mu\text{m}$, aproximando-se da espessura infinita na Fluorescência de Raios X, que é de $15 \mu\text{m}$.

Tabela 24 - Autoatenuação do ouro para o colar de peixes

Colar de peixes	Razão medida	PXRF
	ouro ($\frac{Au}{Ag}$)	Espessura ouro (μm)
Ponto 1	$0,76 \pm 0,01^*$	$12,4 \pm 2,1$
Ponto 2	$0,78 \pm 0,01$	$9,8 \pm 2,4$
Ponto 3	$0,80 \pm 0,01$	$8,1 \pm 2,0$
Ponto 4	$0,75 \pm 0,01$	$15,5 \pm 2,0$
Ponto 5	$0,72 \pm 0,01$	$17,3 \pm 2,3$
Ponto 6	$0,75 \pm 0,01$	$15,5 \pm 2,0$
Ponto 7	$0,79 \pm 0,01$	$8,8 \pm 2,1$
Ponto 8	$0,78 \pm 0,01$	$9,8 \pm 2,4$
Ponto 9	$0,75 \pm 0,01$	$15,5 \pm 2,0$

*Desvio padrão

Fonte: Do autor.

Desses resultados, pode-se concluir pelo ouro encontrado em que todos os

pingentes do colar de peixes foram realmente produzidos com uma liga de Au-Ag, pois, os resultados encontrados para todos os pontos indicados na Tabela 24 apresentaram valores condizente com o modelo de Autoatenuação para o ouro; além do fato de que a liga possui uma alta concentração de ouro.

5.1.3 Máscara

Uma máscara pertencente ao acervo do Museu Enrico Poli em Lima foi analisada (CESAREO et al., 2011). Na Figura 43 é mostrada uma foto da peça, além do arranjo experimental com o tubo de raios X e o detector.

Figura 43 - Máscara dourada pertencente à cultura Chavín. Imagem do acervo do Museu Enrico Poli, Lima



Fonte: Cesareo et al. (2011).

Sete pontos foram analisados, sendo quatro na parte frontal e três na parte posterior. Os resultados em percentual juntamente com os desvios padrão para as medidas estão sumarizados na Tabela 25.

Tabela 25 - Resultados para as Análises da liga de ouro, prata e cobre da Máscara. Cultura Chavín, Museu Enrico Poli, Lima

Máscara		ouro (%)	prata (%)	cobre (%)
Parte frontal	Ponto 1	78,0 ± 0,3*	19,6 ± 0,2	2,12 ± 0,08
	Ponto 2	66,4 ± 0,3	24,3 ± 0,2	8,48 ± 0,42
	Ponto 3	74,1 ± 0,4	24,1 ± 0,2	1,60 ± 0,12
	Ponto 4	78,1 ± 0,3	20,2 ± 0,3	7,52 ± 0,30
	Ponto 5	66,4 ± 0,4	25,2 ± 0,2	7,66 ± 0,45
Parte posterior				
	Ponto 6	57,6 ± 0,5	40,65 ± 0,4	1,60 ± 0,16
	Ponto 7	51,0 ± 0,4	47,55 ± 0,3	1,41 ± 0,11

*Desvio padrão

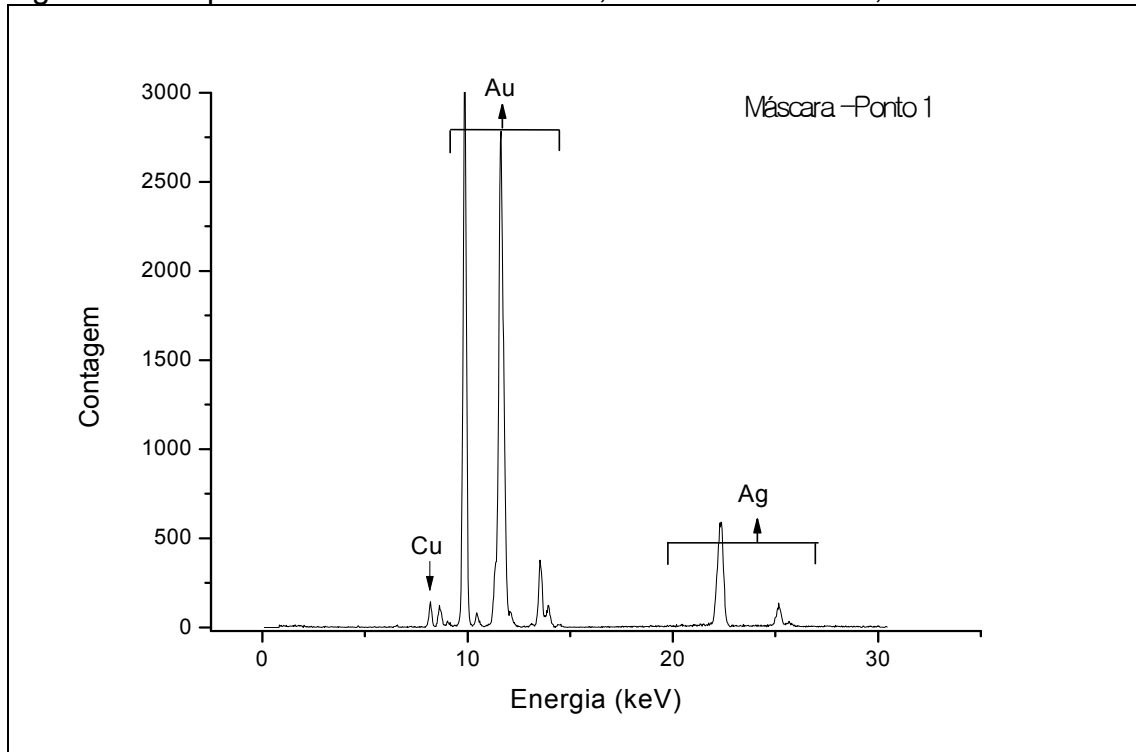
Fonte: Do autor.

As concentrações obtidas para a liga na parte frontal da máscara diferem de sua da parte posterior. A concentração média de prata, é o dobro na parte da posterior, enquanto que a concentração do ouro diminui aproximadamente 30%. Esses dados indicam que a Máscara foi produzida com duas diferentes ligas, em épocas distintas e ou por ateliês diferentes.

Embora a máscara esteja descontextualizada, acredita-se que pertence à cultura Chavín. Essa hipótese pode ser corroborada pelas análises das concentrações, visto que os resultados estão de acordo com a literatura (CESAREO et al., 2013).

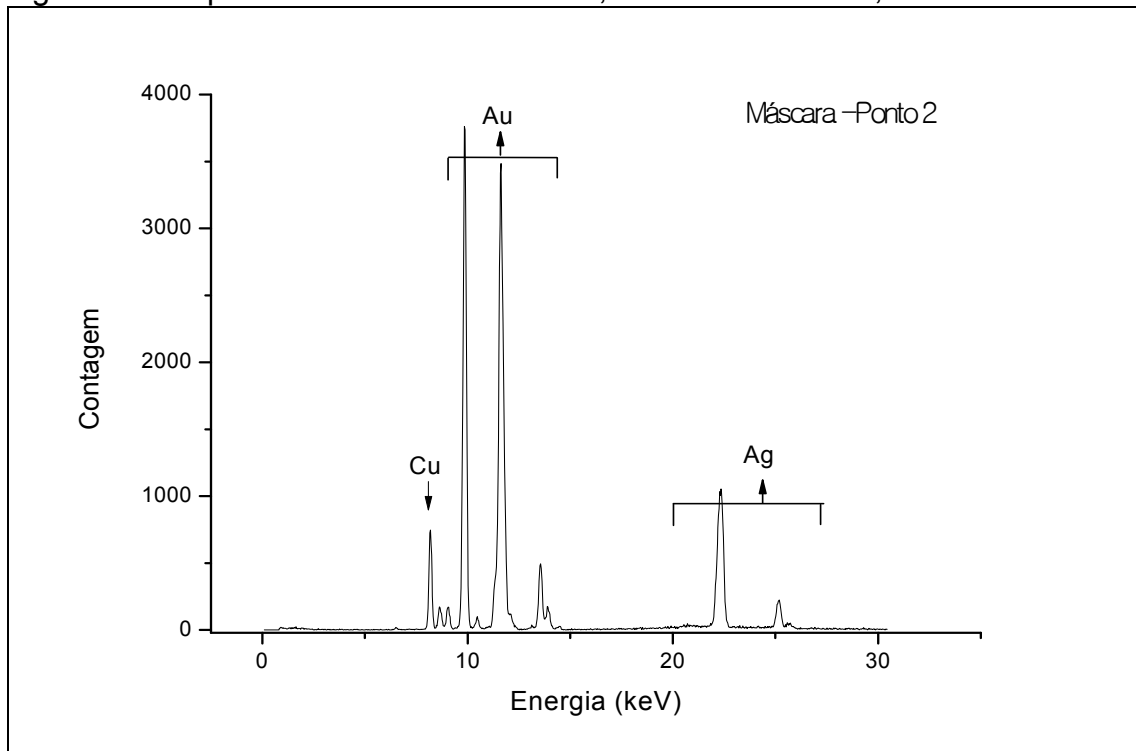
Isso pode ser verificado através dos elementos que constituem a sua liga – Au-Ag-Cu – que são similares aos encontrados na coroa pertencente ao Museu Poli, também analisada neste trabalho. Os espectros obtidos para dois pontos são apresentados nas Figuras 44 e 45.

Figura 44 - Espectro da Máscara dourada, Museu Enrico Poli, Lima



Fonte: Do autor.

Figura 45 - Espectro da Máscara dourada, Museu Enrico Poli, Lima



Fonte: Do autor.

Como se observou que a concentração encontrada para a prata possui diferenças grandes entre a parte frontal e posterior foi realizada uma análise da

Autoatenuação para o ouro ($Att_{\frac{L\alpha}{L\beta}}$). O objetivo foi verificar se a peça foi produzida em tumbaga em prata ou prata banhada a ouro. Os resultados são apresentados na seção seguinte.

5.1.3.1 Autoatenuação para o ouro

Nos sete pontos analisados para a máscara, a razão ($Att_{\frac{L\alpha}{L\beta}}$) encontrada para a Autoatenuação do ouro apresentou valores inferiores a 1, com uma média de 0,77, como mostrado na Tabela 26.

Tabela 26 - Autoatenuação do ouro para máscara

Máscara	Razão medida ouro ($\frac{L\alpha}{L\beta}$)	PXRF Espessura ouro (μm)
Ponto 1	0,80 ± 0,01*	8,1 ± 2,0
Ponto 2	0,79 ± 0,01	8,8 ± 2,1
Ponto 3	0,80 ± 0,01	8,1 ± 2,0
Ponto 4	0,75 ± 0,01	15,5 ± 2,0
Ponto 5	0,75 ± 0,01	15,5 ± 2,0
Ponto 6	0,78 ± 0,01	9,8 ± 2,4
Ponto 7	0,77 ± 0,01	10,9 ± 2,0

*Desvio padrão
Fonte: Do autor.

Esses resultados, encontrados para os todos os sete pontos indicaram uma espessura equivalente média do ouro de 10,20 μm aproximando-se da espessura infinita para a Fluorescência de Raios X. Ou seja, as linhas $L\alpha$ (9,71 keV) e $L\beta$ (11,44 keV) do ouro são atenuadas pela liga, que é composta majoritariamente pelo ouro.

Se os resultados encontrados para a metodologia da Autoatenuação apresentassem valores próximos a 1, isso seria um forte indicativo de que o ouro estaria na superfície, indicando que a peça poderia ter sido produzida em prata banhada a ouro, ou tumbaga.

5.1.4 Placa

Foi analisada uma peça em formato de placa, provavelmente utilizada como adorno peitoral, mostrada na Figura 46, pertencente ao acervo do Museu Municipal de Piura, Peru (CESAREO et al., 2013). Arqueólogos acreditam que esta peça é supostamente pertencente à cultura Chavín devido às características de forma e região onde foi encontrada.

Figura 46 - Placa de ouro da cultura Chavín. Imagem do acervo do Museu Municipal de Piura, Peru



Fonte: Cesareo et al. (2013).

Somente um ponto foi analisado na peça. Na Tabela 27 é apresentado o resultado obtido e na Figura 47 mostra-se o espectro resultante de análise.

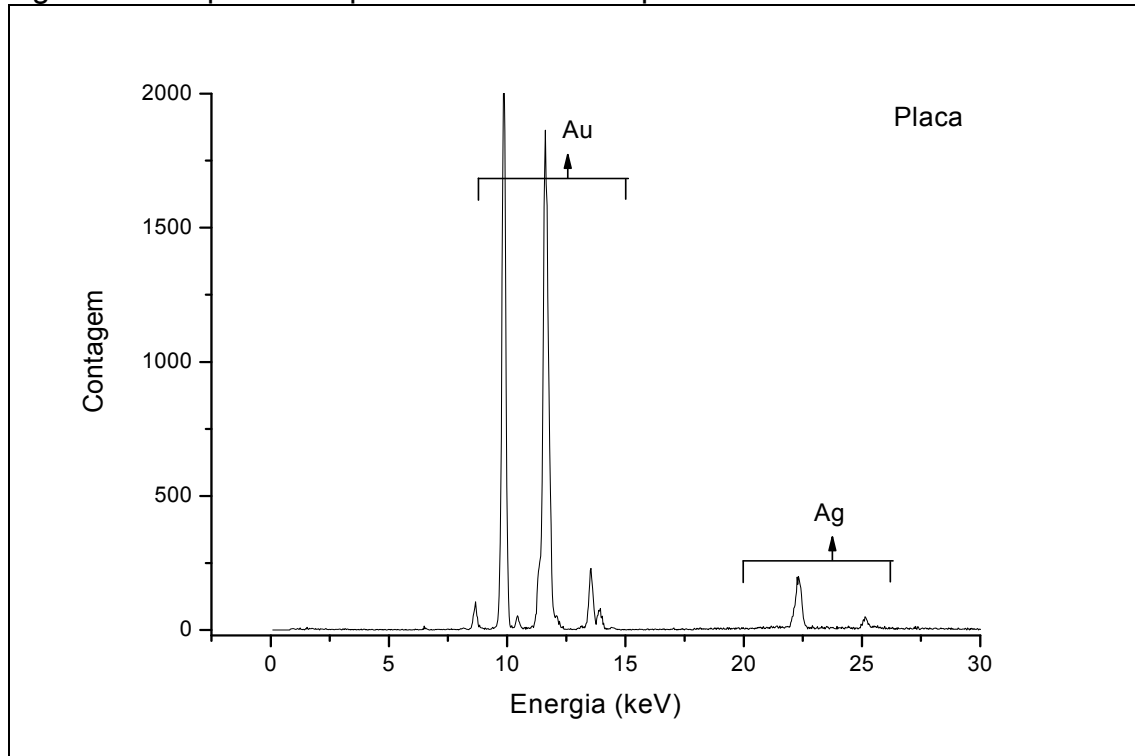
Tabela 27 - Concentração de ouro, prata e cobre para a placa. Cultura Chavín. Museu Municipal de Piura, Peru.

	ouro (%)	prata (%)	cobre (%)
Placa	92,5 ± 0,9*	7,1 ± 0,5	0,40 ± 0,07

*Desvio padrão
Fonte: Do autor.

Os resultados indicaram uma liga com alta concentração de ouro, evidenciando a grande habilidade existente na cultura Chavín na obtenção de ouro com uma grande pureza. Não foi necessário realizar os cálculos de Autoatenuação de ouro para essa peça, visto que a concentração de prata e cobre são pequenas, logo a peça não poderia ser feita em tumbaga ou cobre banhado a ouro.

Figura 47 - Espectro da placa. Museu Municipal de Piura



Fonte: Do autor.

5.1.5 Vasilha Dourada

A vasilha com aspecto dourado pertencente ao Museu Enrico Poli, Lima, mostrada na Figura 48, foi analisada (CESAREO et al., 2013). Os dados arqueológicos indicam que esse objeto faz parte da cultura Chavín.

Figura 48 - Vasilha em tumbaga em prata. Cultura Chavín. Imagem do acervo do Museu Enrico Poli, Lima



Fonte: Cesareo et al. (2011).

Três pontos da vasilha foram estudados. Os espectros de raios X mostraram a presença de cobre, ouro, prata e traços de chumbo. As análises dos resultados evidenciaram que a vasilha foi confeccionada em uma liga de Ag-Au-Cu com traços de chumbo, como mostra a Tabela 28. Embora a peça tenha uma coloração dourada, uma concentração grande de prata foi encontrada, o que indica que a peça pode ter sido produzida em tumbaga ou, menos provável, em prata banhada a ouro. Os espectros obtidos são apresentados nas Figuras 49, 50 e 51.

Tabela 28 - Concentração de ouro, prata, cobre e traços de chumbo na Vasilha pertencente à Cultura Chavín. Museu Enrico Poli, Lima.

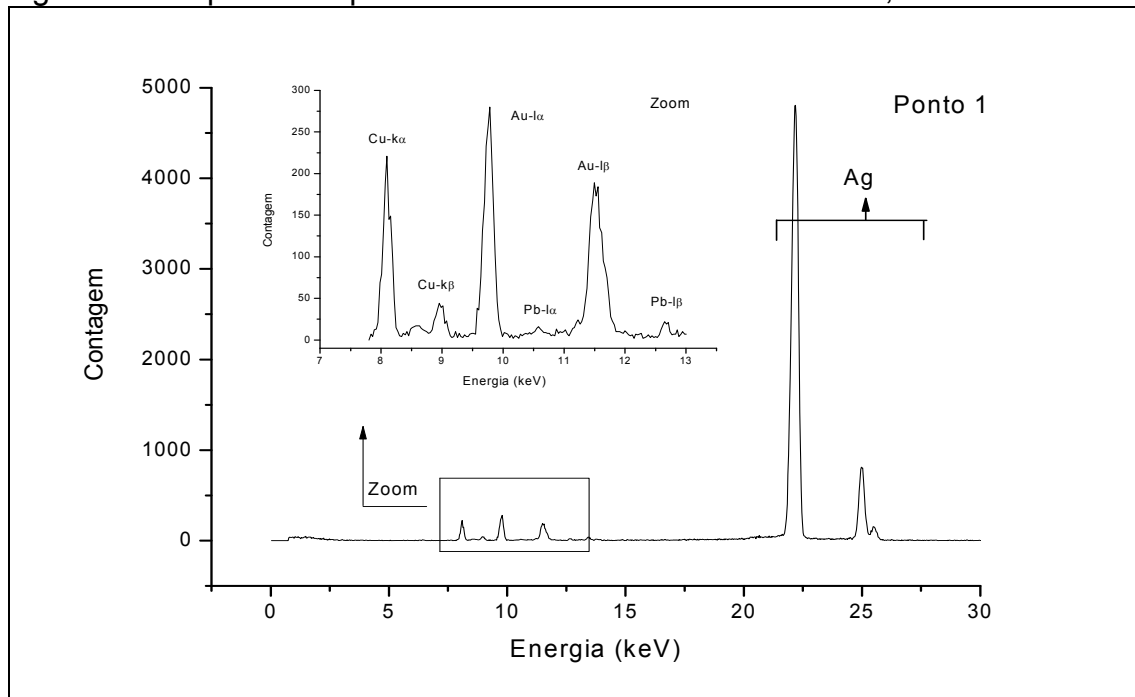
Vasilha dourada	ouro (%)	prata (%)	cobre (%)	chumbo (%)
Ponto 1	3,8 ± 0,1*	94,1 ± 05	2,0 ± 0,03	0,12 ± 0,02
Ponto 2	10,7 ± 0,4	87,0 ± 0,4	2,3 ± 0,03	NI
Ponto 3	3,5 ± 0,1	94,7 ± 0,5	1,6 ± 0,02	0,15 ± 0,03

*Desvio padrão NI Não identificado

Fonte: Do autor.

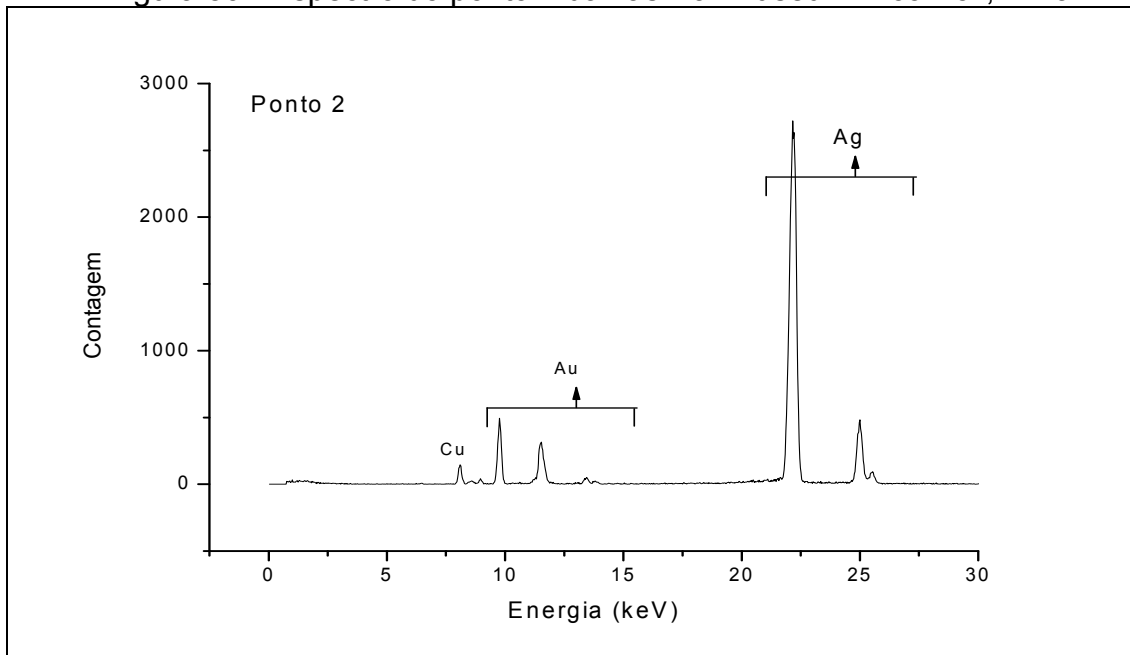
Possivelmente, os elementos ouro, cobre e chumbo fazem parte da mesma liga usada para a confecção do objeto, já que foram encontrados em dois dos pontos. As diferenças de concentrações encontradas entre os pontos são devido à metodologia utilizada pelos artesãos para confeccionar a peça, as quais são produzidas em fornos rudimentares de barro.

Figura 49 - Espectro do ponto 1 da vasilha. Museu Enrico Poli, Lima



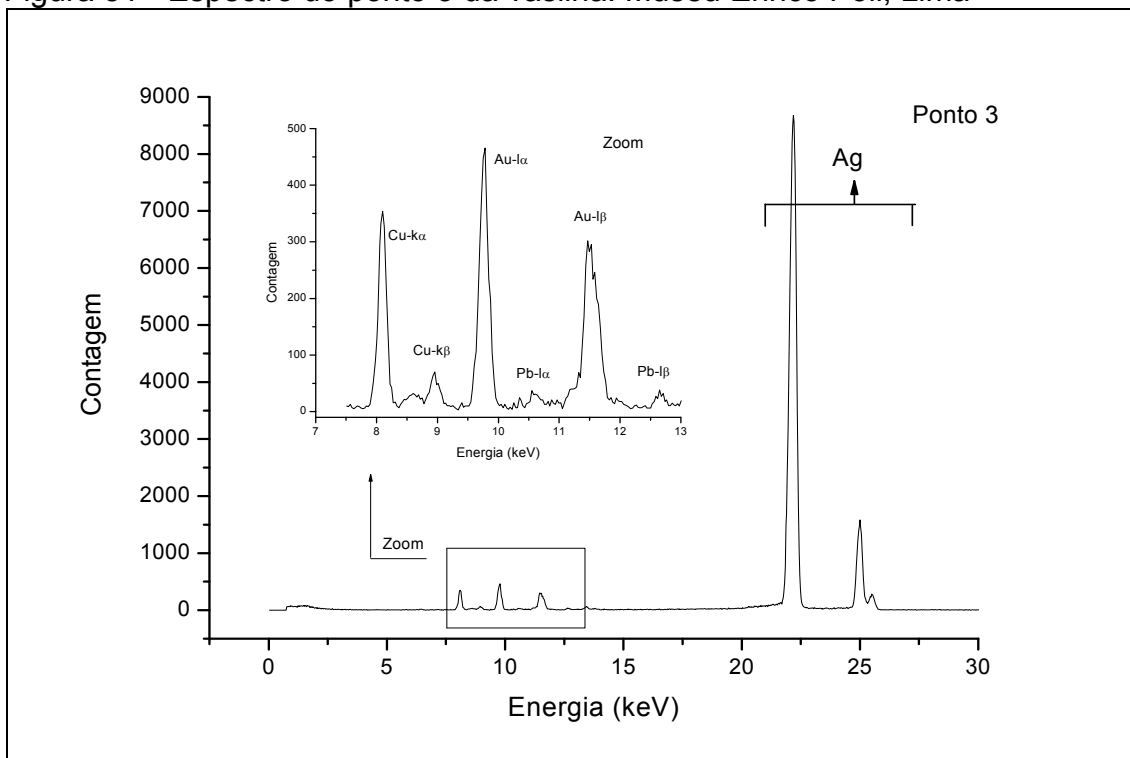
Fonte: Do autor.

Figura 50 - Espectro do ponto 2 da vasilha. Museu Enrico Poli, Lima



Fonte: Do autor.

Figura 51 - Espectro do ponto 3 da vasilha. Museu Enrico Poli, Lima



Fonte: Do autor.

Como pode ser observado nos espectros, as contagens de chumbo para as linhas L_{α} (10,55 keV) e L_{β} (12,61 keV) são pequenas, dificultando a determinação da exata concentração. Entretanto é possível observar que, mesmo com uma baixa estatística, o elemento chumbo está presente em dois pontos.

Para estimar a espessura equivalente do ouro e também determinar efetivamente se a liga encontrada para essa vasilha foi produzida em tumbaga ou

prata banhada a ouro, foram calculadas a Atenuação Diferencial para a prata ($A_{Ag} \frac{K\alpha}{K\beta}$)

e o cobre ($Cu \frac{K\alpha}{K\beta}$) e também a Autoatenuação para o ouro ($Au \frac{L\alpha}{L\beta}$).

5.1.5.1 Autoatenuação para o ouro

Nos três pontos analisados para a vasilha, a razão ($\frac{Au_{K\alpha}}{Cu_{K\beta}}$) encontrada para a Autoatenuação do ouro apresentou valores muito próximos a 1, com uma média de 0,97, como mostrado na Tabela 29.

Tabela 29 - Resultado da Autoatenuação do ouro para a vasilha Chavín

Vasilha	Razão medida ouro ($\frac{Au_{K\alpha}}{Cu_{K\beta}}$)	PXRF Espessura ouro (μm)
Ponto 1	1,00 ± 0,01*	0,25 ± 0,07
Ponto 2	0,94 ± 0,01	1,41 ± 0,09
Ponto 3	0,97 ± 0,01	0,75 ± 0,09

*Desvio padrão

Fonte: Do autor.

Os resultados encontrados indicam espessuras diferentes em cada ponto analisado.

5.1.5.2 Atenuação Diferencial da prata e do cobre

Como as análises da peça indicaram a presença de prata em grande concentração, com média de 93,6%, e de cobre como elemento minoritário, com uma concentração média de 1,96% foi realizado o cálculo da Atenuação Diferencial

para a prata ($\frac{Ag_{K\alpha}}{Cu_{K\beta}}$) e cobre ($\frac{Cu_{K\alpha}}{Cu_{K\beta}}$) para estimar a espessura equivalente de ouro. O resultado para a Atenuação Diferencial da prata é apresentado na Tabela 30.

Tabela 30 - Resultado da Atenuação Diferencial da prata para a vasilha Chavín

Vasilha	Razão medida prata ($\frac{Ag_{K\alpha}}{Cu_{K\beta}}$)	PXRF Espessura ouro (μm)
Ponto 1	5,99 ± 0,06*	1,67 ± 0,12
Ponto 2	6,05 ± 0,06	1,38 ± 0,17
Ponto 3	5,87 ± 0,05	2,25 ± 0,20

*Desvio padrão

Fonte: Do autor.

Os valores encontrados para Atenuação Diferencial para a prata ($Ag \frac{K\alpha}{K\beta}$) nos três pontos foram bastante homogêneos, como pode ser visto na Tabela 30. Esse fato é mais um indicador de que o ouro faz parte da liga de tumbaga e que é possível estimar uma espessura equivalente do ouro usando o resultado da razão ($Ag \frac{K\alpha}{K\beta}$) para a prata.

O mesmo pode-se inferir sobre os resultados para Atenuação do cobre, ($Cu \frac{K\alpha}{K\beta}$), que são apresentados na Tabela 31.

Tabela 31 - Resultado da Atenuação Diferencial do cobre para a vasilha Chavim

Vasilha	Razão medida cobre ($\frac{K\alpha}{K\beta}$)	PXRF Espessura ouro (μm)
Ponto 1	4,78 ± 0,05*	1,56 ± 0,24
Ponto 2	4,46 ± 0,04	2,34 ± 0,31
Ponto 3	4,67 ± 0,05	1,82 ± 0,29

*Desvio padrão

Fonte: Do autor.

Dos resultados pode-se também inferir que o cobre encontrado na vasilha é pertencente à liga de prata, isso porque, os resultados encontrados para os três pontos indicados na Tabela 31 apresentaram valores condizentes com o modelo que obtemos quando o Cobre é atenuado pelo ouro.

Finalmente, as análises dos resultados apresentados nas Tabelas 29, 30 e 31 para as razões, em conjunto com as concentrações obtidas (apresentadas na Tabela 28), demonstram efetivamente que a vasilha é composta de tumbaga em prata.

5.1.6 Seis Pequenas Cabeças Douradas

Uma peça formando um conjunto de seis (06) pequenas cabeças douradas, mostrada na Figura 52 pertencente ao acervo do Museu Enrico Poli em Lima, Peru, também foi estudada (CESAREO et al., 2013). O estado de conservação da peça é excelente e, embora visualmente todas as pequenas cabeças possuam um aspecto dourado, a análise dos espectros de raios X indicou uma liga altamente rica em cobre, com presença de ouro e zinco em menor concentração. Os resultados são apresentados na Tabela 32.

Figura 52 - Seis pequenas cabeças douradas. Cultura Chavín. Imagem do acervo do Museu Enrico Poli, Lima



Fonte: Cesareo et al. (2011).

Tabela 32 - Resultado das análises das seis pequenas cabeças douradas. Cultura Chavín, Museu Enrico Poli, Lima

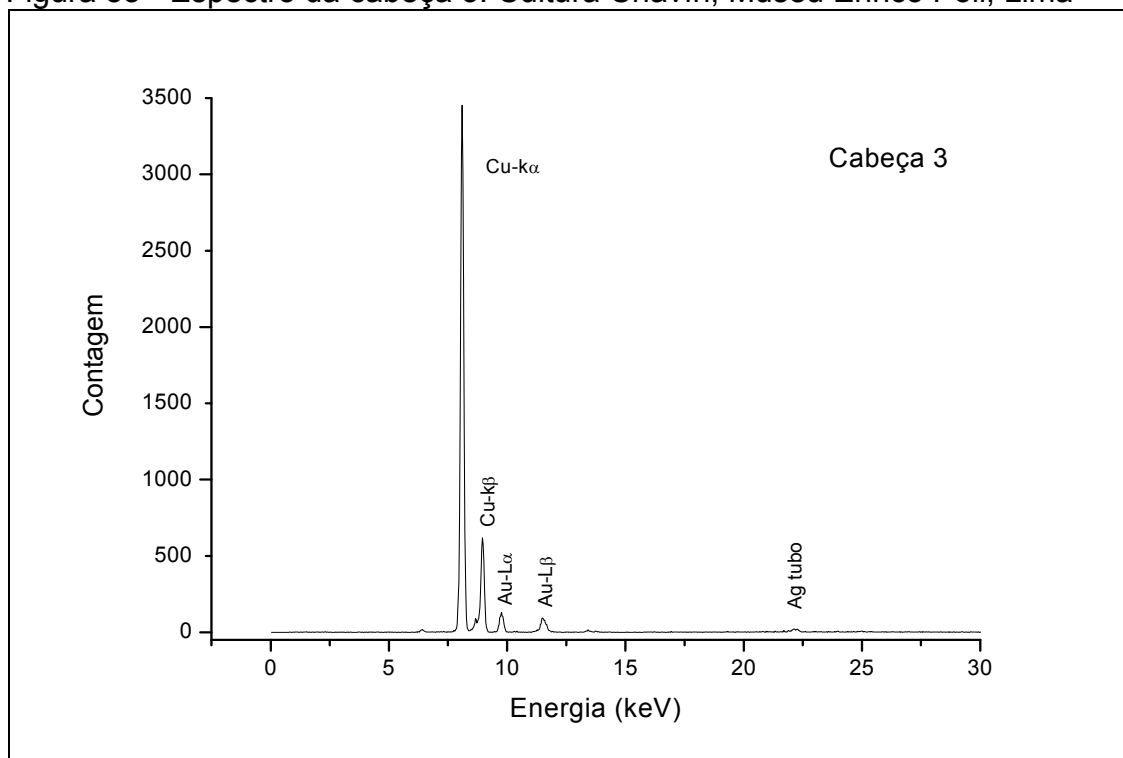
Pequenas cabeças	ouro (%)	cobre (%)	zinco (%)
Cabeça 1	11,6 ± 0,6*	86,2 ± 1,3	2,19 ± 0,02
Cabeça 2	8,1 ± 0,3	89,4 ± 1,1	2,59 ± 0,02
Cabeça 3	4,8 ± 0,2	93,1 ± 1,0	2,15 ± 0,01
Cabeça 4	5,7 ± 0,4	91,9 ± 1,3	2,42 ± 0,03
Cabeça 5	9,1 ± 0,4	88,8 ± 1,4	2,10 ± 0,01
Cabeça 6	10,0 ± 0,5	87,9 ± 1,2	2,13 ± 0,02

*Desvio padrão

Fonte: Do autor.

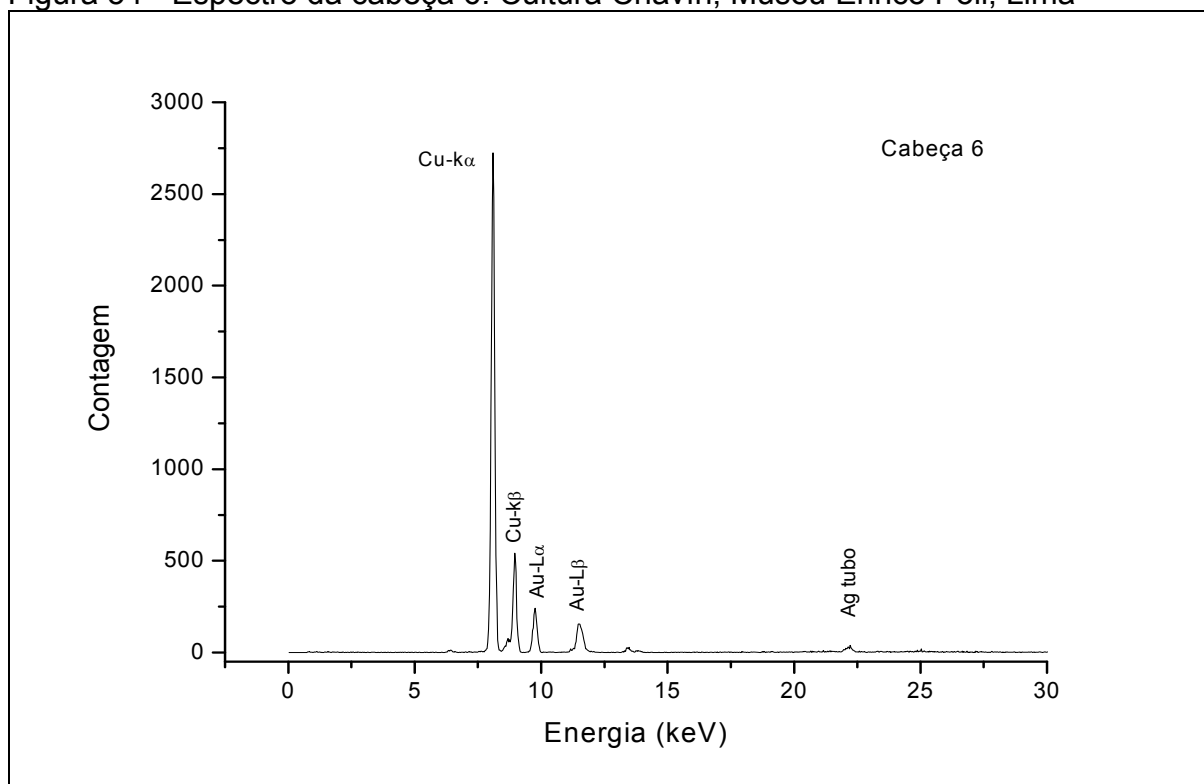
Analisando os espectros de raios X em conjunto com os resultados da Tabela 32, pode-se concluir que as seis pequenas cabeças douradas foram produzidas a partir de uma liga (tumbaga) de cobre, bastante pura, com a presença somente de traços zinco com uma concentração média de 2,26%. A prata identificada nos espectros é proveniente do tubo de raios X. Dois espectros são apresentados nas Figuras 53 e 54.

Figura 53 - Espectro da cabeça 3. Cultura Chavín, Museu Enrico Poli, Lima



Fonte: Do autor.

Figura 54 - Espectro da cabeça 6. Cultura Chavín, Museu Enrico Poli, Lima



Fonte: Do autor.

Embora o conjunto de cabeças possua uma coloração dourada, ficou evidente pelas análises apresentadas que a peça foi produzida a partir da liga tumbaga, devido à alta concentração de cobre. Assim, as atenuações diferenciais, bem como as razões, foram calculadas pela metodologia descrita anteriormente.

5.1.6.1 Autoatenuação do ouro

Em todos os pontos analisados para o conjunto de seis pequenas cabeças douradas a razão ($\frac{Au \text{ } K\alpha}{Ag}$) encontrada para a Autoatenuação do ouro apresentou valores próximos a 1, com uma média de 0,94, como mostrado na Tabela 33.

Tabela 33 - Cálculo da Autoatenuação do ouro para as seis pequenas cabeças douradas. Cultura Chavín, Museu Enrico Poli, Lima

	Razão medida	PXRF
Seis pequenas cabeças	ouro ($\frac{Au}{Ag}$)	Espessura Ouro (μm)
Cabeça 1	0,94 ± 0,01*	1,41 ± 0,12
Cabeça 2	0,92 ± 0,01	2,01 ± 0,09
Cabeça 3	0,95 ± 0,01	1,15 ± 0,13
Cabeça 4	0,95 ± 0,01	1,15 ± 0,11
Cabeça 5	0,97 ± 0,01	0,55 ± 0,08
Cabeça 6	0,92 ± 0,01	2,01 ± 0,14

*Desvio padrão

Fonte: Do autor.

Os resultados encontrados para todos os pontos indicam que o ouro está presente mais na superfície da peça.

O cálculo dessas razões realmente indicou que o objeto foi produzido a partir da liga de tumbaga em cobre (ou, menos provável, de cobre banhado).

5.1.6.2 Atenuação Diferencial do cobre

Os valores calculados para Atenuação Diferencial para o cobre ($\frac{Cu \text{ } K\alpha}{Ag}$) em todos os pontos analisados são apresentados na tabela 34. O cálculo dessas razões indicou diferentes profundidades para o ouro em todas as seis pequenas cabeças. Esse fato demonstra que as cabeças são compostas de tumbaga em Cobre e que a espessura equivalente média do ouro com essa metodologia foi de 1,25 ± 0,39 μm .

Tabela 34 - Cálculo da Atenuação Diferencial do cobre para as seis pequenas cabeças douradas. Cultura Chavín, Museu Enrico Poli, Lima

	Razão medida	PXRF
Seis pequenas cabeças	cobre $\left(\frac{K\alpha}{K\beta}\right)$	Espessura ouro (μm)
Cabeça 1	4,96 \pm 0,06*	1,10 \pm 0,12
Cabeça 2	4,70 \pm 0,05	1,70 \pm 0,17
Cabeça 3	5,07 \pm 0,06	0,87 \pm 0,19
Cabeça 4	5,23 \pm 0,06	0,52 \pm 0,10
Cabeça 5	5,08 \pm 0,06	0,83 \pm 0,10
Cabeça 6	5,03 \pm 0,06	0,97 \pm 0,10

*Desvio padrão

Fonte: Do autor.

As análises dos resultados apresentados nas Tabelas 33 e 34 para as razões, em conjunto com as concentrações obtidas e apresentadas na Tabela 32, demonstram que a o conjunto de seis pequenas cabeças douradas foi produzido com uma liga de tumbaga em cobre. A espessura equivalente média para ouro, calculada através da Autoatenuação para o ouro e da Atenuação Diferencial para o cobre foi de $1,31 \pm 0,54 \mu\text{m}$.

5.1.7 Pequenas Cabeças

Duas peças com formato de pequenas cabeças (CESAREO et al., 2013), pertencentes ao acervo do Museu Enrico Poli em Lima, Peru, foram estudadas. As peças apresentavam bom estado de conservação, como pode ser visto nas Figuras 55 e 56.

Figura 55 - Pequena cabeça dourada. Cultura Chavín. Imagem do acervo do Museu Enrico Poli, Lima.



Fonte: Cesareo et al. (2013).

Figura 56 - Pequena cabeça prateada. Cultura Chavín. Imagem do acervo do Museu Enrico Poli, Lima



Fonte: Cesareo et al. (2013).

A compilação dos resultados do estudo é apresentada na Tabela 35.

Tabela 35 - Resultado das análises das concentrações de ouro, prata, cobre e bromo nas duas pequenas cabeças. Cultura Chavín, Museu Enrico Poli, Lima

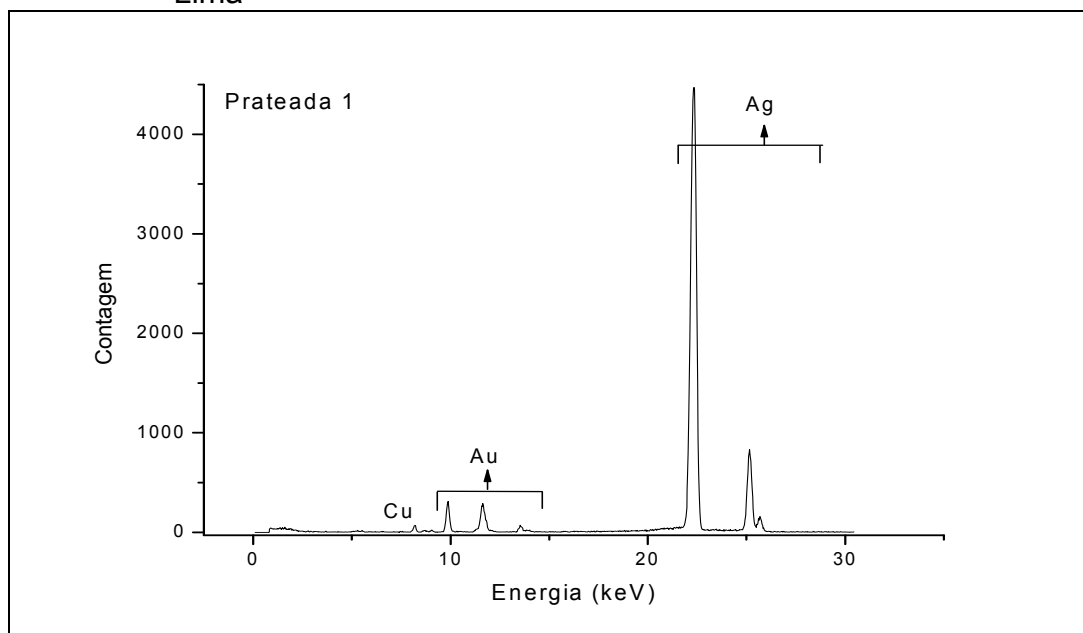
Pequenas cabeças	ouro (%)	prata (%)	cobre (%)	bromo (%)
Prateada 1	4,1 ± 0,2*	95,2 ± 1,4	0,62 ± 0,1	NI
Prateada 2	2,0 ± 0,3	88,4 ± 1,6	0,70 ± 0,1	8,82 ± 0,5
Dourada 1	77,4 ± 1,2	19,9 ± 0,3	2,74 ± 0,27	NI
Dourada 2	76,4 ± 1,3	20,6 ± 0,2	2,93 ± 0,30	NI

*Desvio padrão NI – Não identificado

Fonte: Do autor.

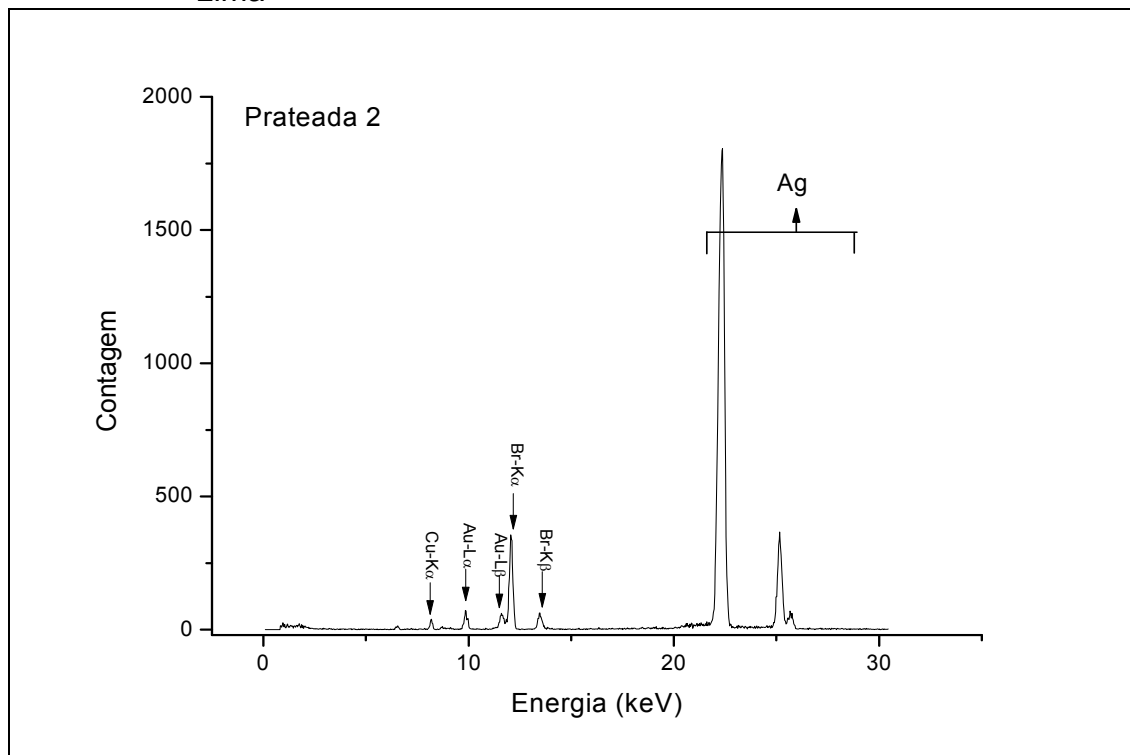
A análise indicou que as duas peças foram produzidas de forma diferente (possivelmente por pessoas ou épocas diferentes). Isso pode ser verificado através da análise da concentração dos principais elementos que constituem suas ligas (Au-Ag-Cu), onde uma delas apresentou concentração relativamente grande para prata, e a outra alta concentração de ouro. Os espectros são apresentados nas Figuras 57 a 60.

Figura 57 - Espectro da cabeça pequena 1. Cultura Chavín, Museu Enrico Poli, Lima



Fonte: Do autor.

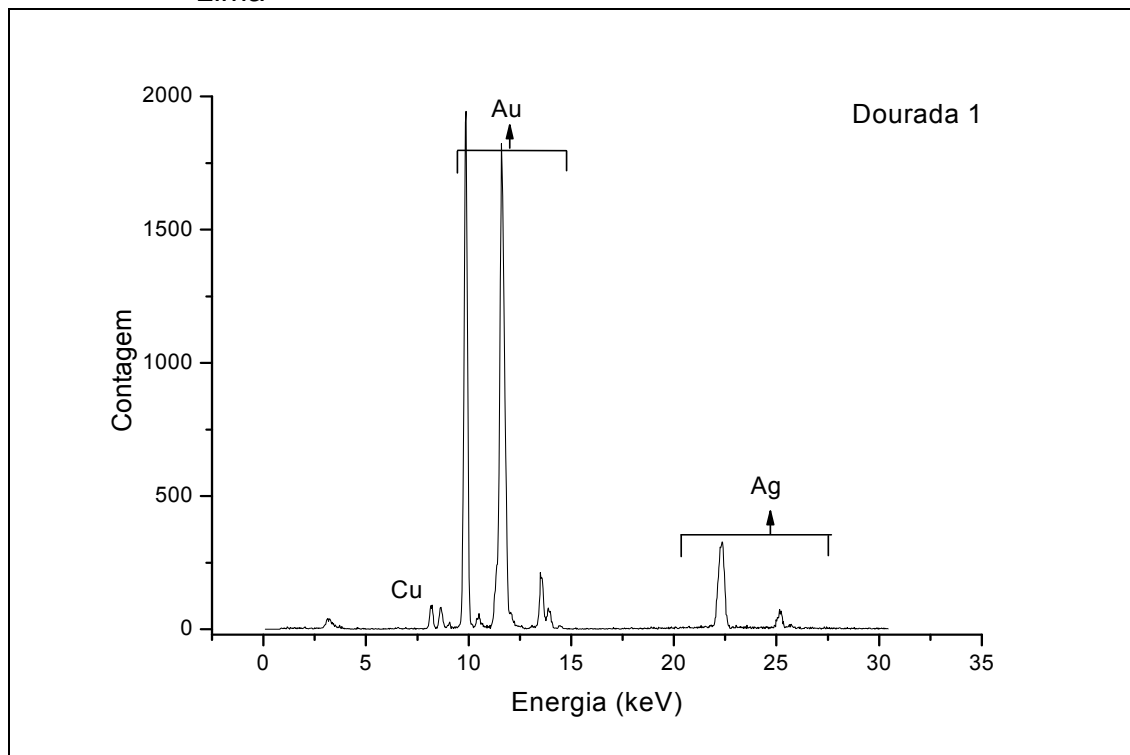
Figura 58 - Espectro da cabeça pequena 3. Cultura Chavín, Museu Enrico Poli, Lima



Fonte: Do autor.

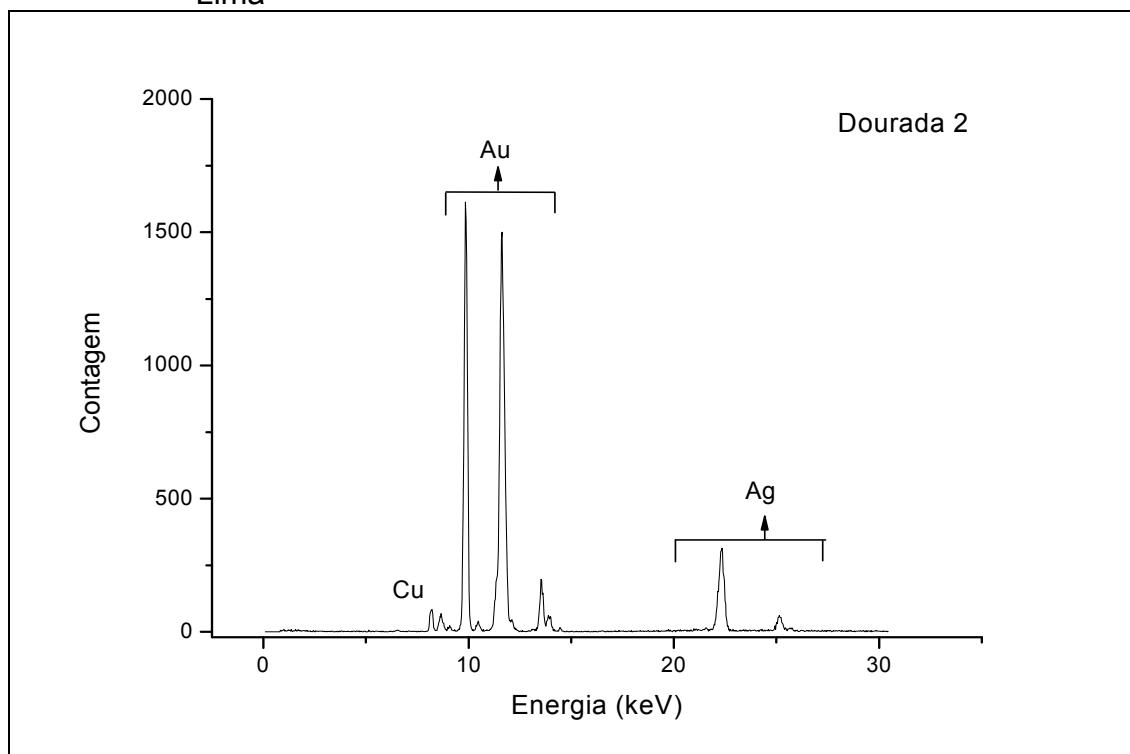
Em todas as peças foi encontrada a presença de ferro em quantidades não significativas (traços). As duas peças - Prateada 1 e Prateada 2 - apresentaram valores muito similares para a liga de Au-Ag-Cu. Estranhamente, a Prateada 2 apresentou uma concentração relativamente alta para o bromo.

Figura 59 - Espectro da cabeça pequena 2. Cultura Chavín, Museu Enrico Poli, Lima



Fonte: Do autor.

Figura 60 - Espectro da cabeça pequena 4. Cultura Chavín, Museu Enrico Poli, Lima



Fonte: Do autor.

A composição elementar das peças Dourada 1 e Dourada 2 apresentaram valores de concentração também muito similares, que se pode caracterizar por uma liga de Au-Ag-Cu quimicamente homogênea. Para verificar se os dois artefatos que continham prata em alta concentração foram produzidos em tumbaga, foram realizados os cálculos de Autoatenuação para o ouro.

5.1.7.1 Autoatenuação do ouro

Com o objetivo de verificar se alguma das peças foi produzida em tumbaga, foram realizados os cálculos para Autoatenuação, $\left(\frac{Au}{Ag}\right)$. Os resultados são apresentados na Tabela 36.

Tabela 36 - Cálculo para a Autoatenuação do ouro para as duas pequenas cabeças. Cultura Chavín, Museu Enrico Poli, Lima

Duas pequenas cabeças	Razão medida ouro $\left(\frac{Au}{Ag}\right)$	PXRF Espessura ouro (μ m)
Cabeça 1	0,73 \pm 0,01*	< 20 \pm 5,5
Cabeça 2	0,78 \pm 0,01	9,8 \pm 2,4
Cabeça 3	0,76 \pm 0,01	12,4 \pm 2,1
Cabeça 4	0,80 \pm 0,01	8,1 \pm 2,0

*Desvio padrão

Fonte: Do autor.

Os resultados encontrados para a Autoatenuação do ouro apresentaram valores para a razão muito inferiores a 1, com uma média para Autoatenuação, $\left(\frac{Au}{Ag}\right)$ de 0,76, e espessura 12,88 μ m, indicando que o ouro pertence à liga, possuindo um espessura infinita segundo o modelo de Autoatenuação do ouro proposto.

5.1.8 Lady de Frias

A estatueta feminina denominada Lady de Frias da cultura Vícus e Frias mostrada na Figura 61, foi estudada (CESAREO et al., 2013). A estatueta mede 15 cm de altura e pesa 60 g e esta no acervo do Museu Municipal de Piura, Peru.

Figura 61 - Estatueta Lady de Frias. Altura 15,3 cm, peso 60 g. Acervo do Museu Municipal de Piura, Peru. Cultura Vicús e Frias



Fonte: Cesareo et al. (2013).

Dez pontos foram analisados na peça. Os resultados para a concentração elementar dos dez pontos medidos indicados na Tabela 37 apresentaram valores muito similares, o que caracteriza uma liga de Au-Ag-Cu muito homogênea.

Tabela 37 - Resultado das análises das concentrações de ouro, prata, cobre da Lady de Frias. Cultura Vícus, Museu Municipal de Piura, Peru

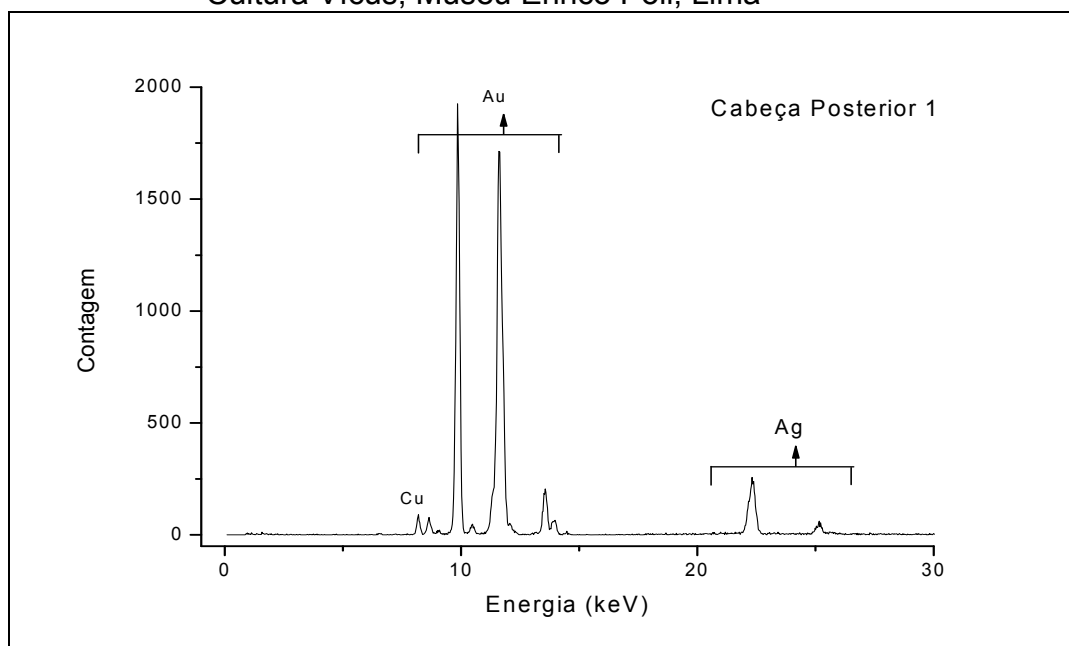
Lady de Frias	ouro (%)	prata (%)	cobre (%)
Perna direita	85,0 ± 1,4*	9,0 ± 0,1	6,0 ± 0,03
Braço esquerdo	85,0 ± 1,3	6,0 ± 0,1	9,0 ± 0,04
Perna direita	86,5 ± 1,2	7,0 ± 0,2	6,5 ± 0,03
Cabeça anterior	85,5 ± 1,3	6,0 ± 0,1	8,5 ± 0,04
Cabeça posterior 1	87,0 ± 1,4	7,0 ± 0,1	6,0 ± 0,04
Cabeça posterior 2	87,0 ± 1,4	6,0 ± 0,1	7,0 ± 0,03
Olho direito	84,0 ± 1,5	8,0 ± 0,1	8,0 ± 0,04
Olho esquerdo	85,5 ± 1,6	5,0 ± 0,2	8,5 ± 0,05
Costas	89,5 ± 1,9	6,5 ± 0,1	7,0 ± 0,03
Estômago	87,5 ± 1,8	6,0 ± 0,1	4,5 ± 0,04

*Desvio padrão

Fonte: Do autor.

Na Figura 62 é apresentado o espectro de PXRF para o ponto situado na parte posterior da cabeça, denominado na tabela de Cabeça posterior 1.

Figura 62 – Espectro da parte posterior da cabeça da peça Lady de Frias. Cultura Vícus, Museu Enrico Poli, Lima

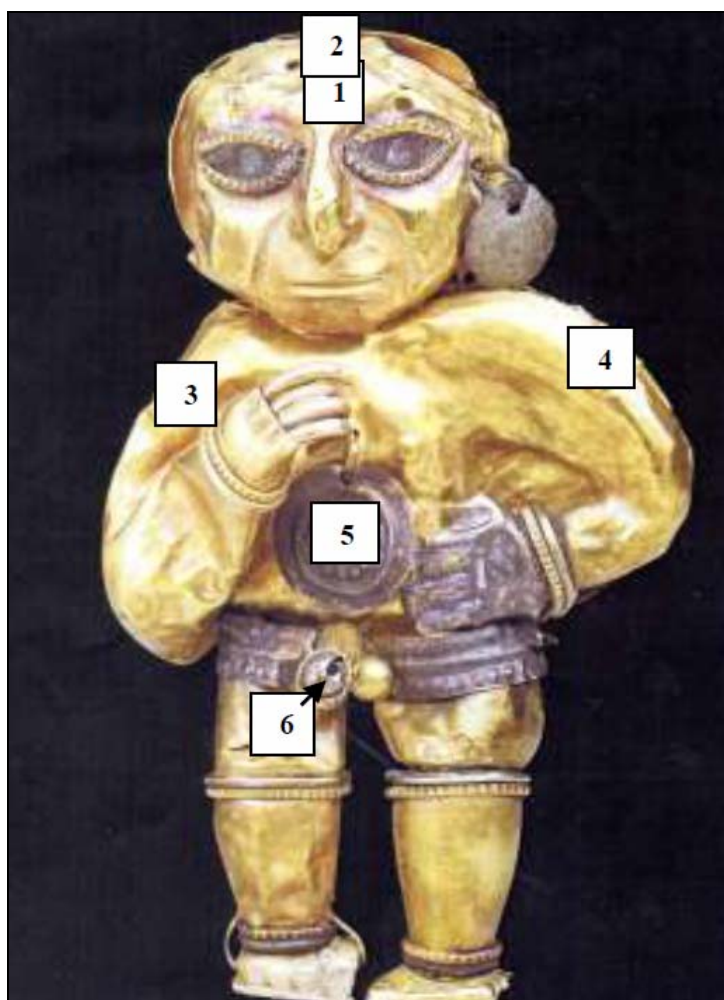


Fonte: Do autor.

5.1.9 Figura Masculina

Uma pequena figura masculina em ouro e prata pertencente ao Museu Municipal de Piura, Peru, da Cultura Vicús, foi analisada em seis pontos (CESAREO et al., 2013). Sua foto é apresentada na Figura 63.

Figura 63 - Figura masculina em ouro e prata. Imagem do Acervo Museu Municipal de Piura, Peru. Cultura Vicús



Fonte: Cesareo et al. (2013).

As análises dos pontos 1, 2, 3, 4 denominados cabeça anterior, posterior, braço esquerdo e direito, respectivamente, são apresentadas na Tabela 38.

Tabela 38 - Resultado das análises das concentrações de ouro, prata e cobre da figura masculina. Cultura VÍcus, Museu Municipal de Piura, Peru

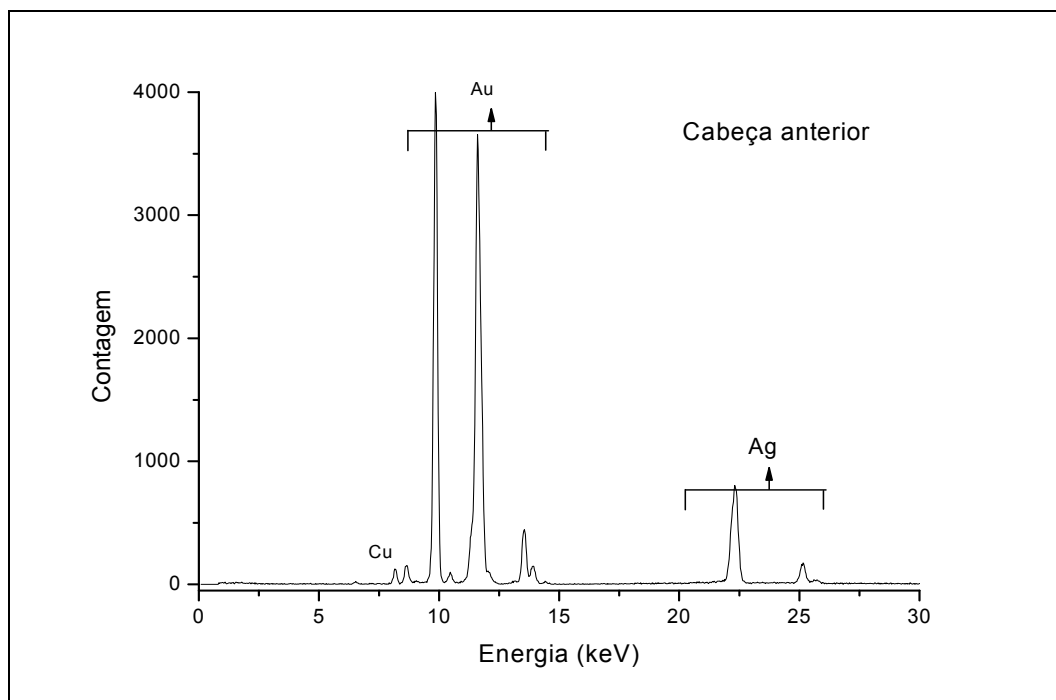
Figura masculina	ouro (%)	prata (%)	cobre (%)
Cabeça anterior	71,0 ± 1,1*	27,0 ± 0,3	2,0 ± 0,6
Cabeça posterior	78,0 ± 1,2	19,0 ± 0,2	3,0 ± 0,7
Braço esquerdo	80,0 ± 1,3	17,0 ± 0,2	3,0 ± 0,9
Braço direito	81,0 ± 1,2	18,0 ± 0,2	1,5 ± 0,8

*Desvio padrão

Fonte: Do autor.

Os resultados para a concentração elementar apresentados na Tabela 38 indicaram que a peça foi produzida em uma liga de Au-Ag-Cu. Traços do elemento ferro foram identificados. De uma forma inesperada, a concentração de prata na parte frontal foi maior que na parte posterior e nos braços, isso porque, em geral, a peça é produzida de forma homogênea, e mais raramente, a parte posterior da peça apresenta uma liga mais pobre em ouro, ou seja, enriquecida em prata. Na Figura 64 é apresentado o espectro de PXRF para o ponto situado na parte posterior da cabeça.

Figura 64 - Espectro da Cabeça anterior da Figura masculina. Cultura VÍcus, Museu Enrico Poli, Lima



Fonte: Do autor.

Os pontos 5 e 6, analisados e denominados disco prateado e cinto respectivamente, são apresentados na Tabela 39.

Tabela 39 - Resultado das análises das concentrações de ouro, prata e cobre do disco prateado e cinto da figura masculina. Museu Municipal de Piura, Peru

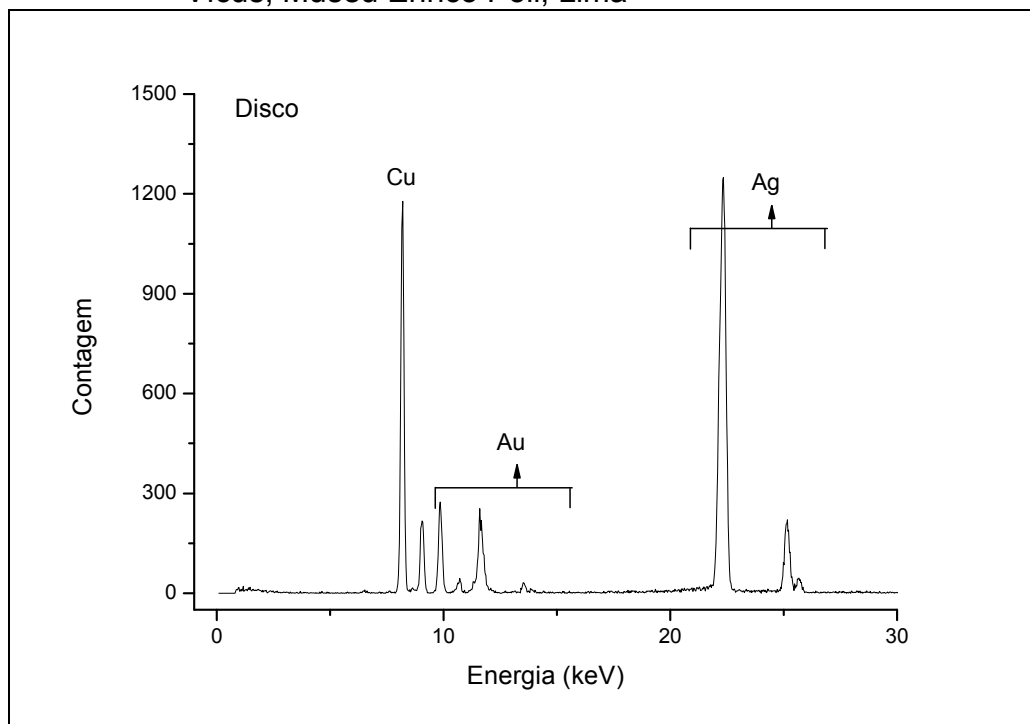
Figura masculina	ouro (%)	prata (%)	cobre (%)
Disco prateado	7,0 ± 0,3*	59,4 ± 0,9	33,6 ± 0,7
Cinto	39,3 ± 0,6	59,6 ± 1,1	1,1 ± 0,3

*Desvio padrão

Fonte: Do autor.

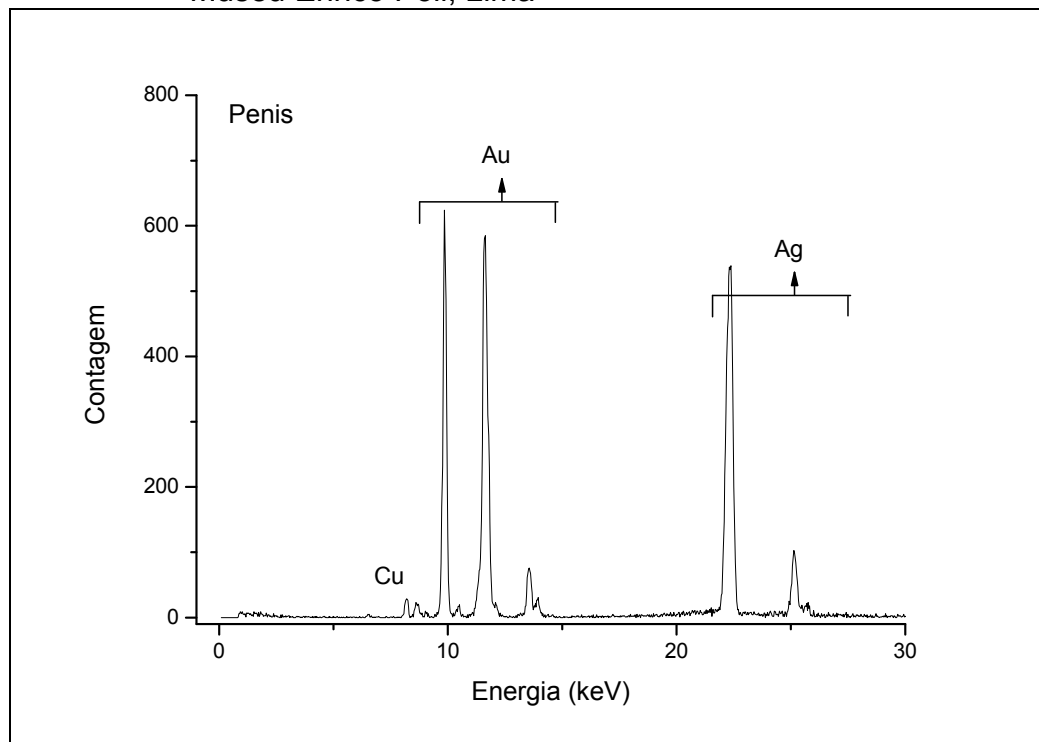
Os resultados para a concentração elementar dos pontos 5 e 6 (disco prateado e cinto) na figura masculina apresentaram valores muito distintos, claramente caracterizado por duas ligas distintas. Nas Figuras 65 e 66 são apresentados os espectros desses pontos.

Figura 65 - Espectro do Ponto 5, (disco prateado) da figura masculina. Cultura Vicus, Museu Enrico Poli, Lima



Fonte: Do autor.

Figura 66 – Espectro do Ponto 6, (cinto) da figura masculina. Cultura V́icus, Museu Enrico Poli, Lima



Fonte: Do autor.

5.1.10 Felino de Ouro

Uma cabeça felina com lantejoulas, da cultura Vicús pertencente ao Museu Municipal de Piura, Peru, foi analisada em oito pontos (CESAREO et al., 2013). Uma foto é apresentada na Figura 67.

Figura 67 - Cabeça felina em ouro. Imagem do Acervo do Museu Municipal de Piura, Peru. Cultura Vicús



Fonte: Cesareo et al. (2013).

Os pontos 1, 2, 3, 4, 5 e 6 apresentaram uma grande concentração de ouro e prata, e baixa de cobre, caracterizando uma liga de Au-Ag-Cu. Os resultados para a concentração elementar para todos os pontos são apresentados na Tabela 40.

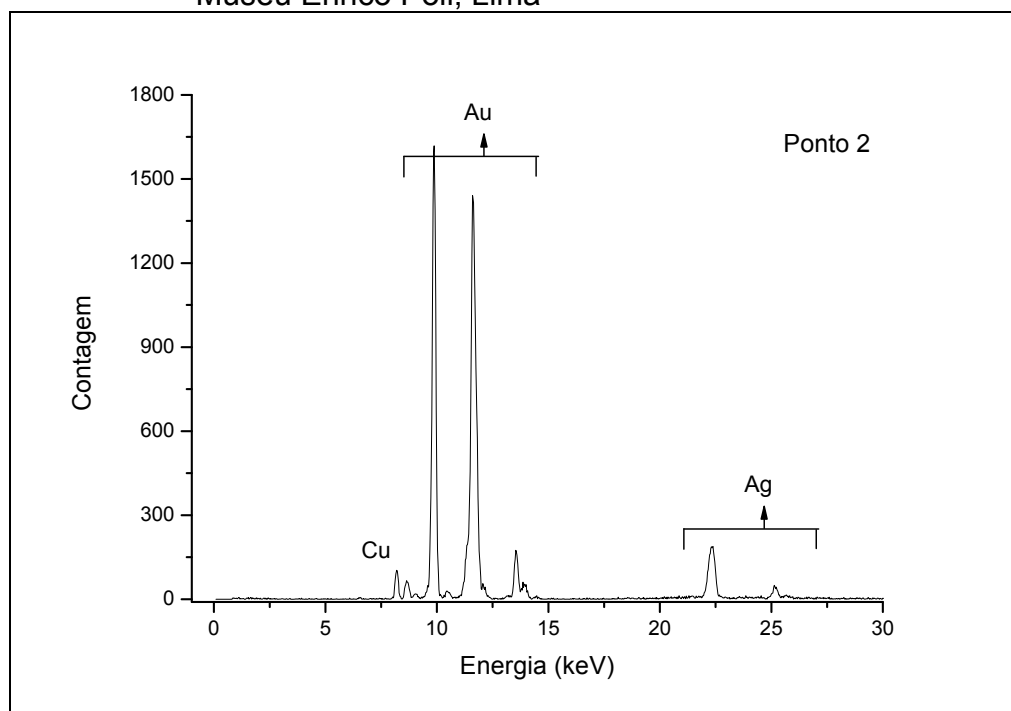
Tabela 40 - Resultado das análises das concentrações de ouro, prata, cobre e arsênio da cabeça felina em ouro. Cultura Vicus, Acervo Museu Municipal de Piura, Peru

Cabeça felina	ouro (%)	prata (%)	cobre (%)	arsênio (%)
Ponto 1	80,8 ± 1,2*	14,0 ± 0,9	5,2 ± 0,26	---
Ponto 2	81,5 ± 1,1	14,8 ± 0,8	3,7 ± 0,19	---
Ponto 3	80,3 ± 1,3	15,3 ± 0,4	4,4 ± 0,30	---
Ponto 4	72,4 ± 1,0	18,5 ± 0,5	9,1 ± 0,64	---
Ponto 5	76,6 ± 1,0	15,4 ± 0,6	6,2 ± 0,53	1,79 ± 0,19
Ponto 6	78,4 ± 0,9	19,5 ± 0,4	2,1 ± 0,13	---
Ponto 7	11,1 ± 0,8	23,0 ± 0,8	65,9 ± 0,7	---
Ponto 8	24,6 ± 0,9	20,3 ± 0,8	54,0 ± 0,8	1,10 ± 0,18

*Desvio padrão
Fonte: Do autor.

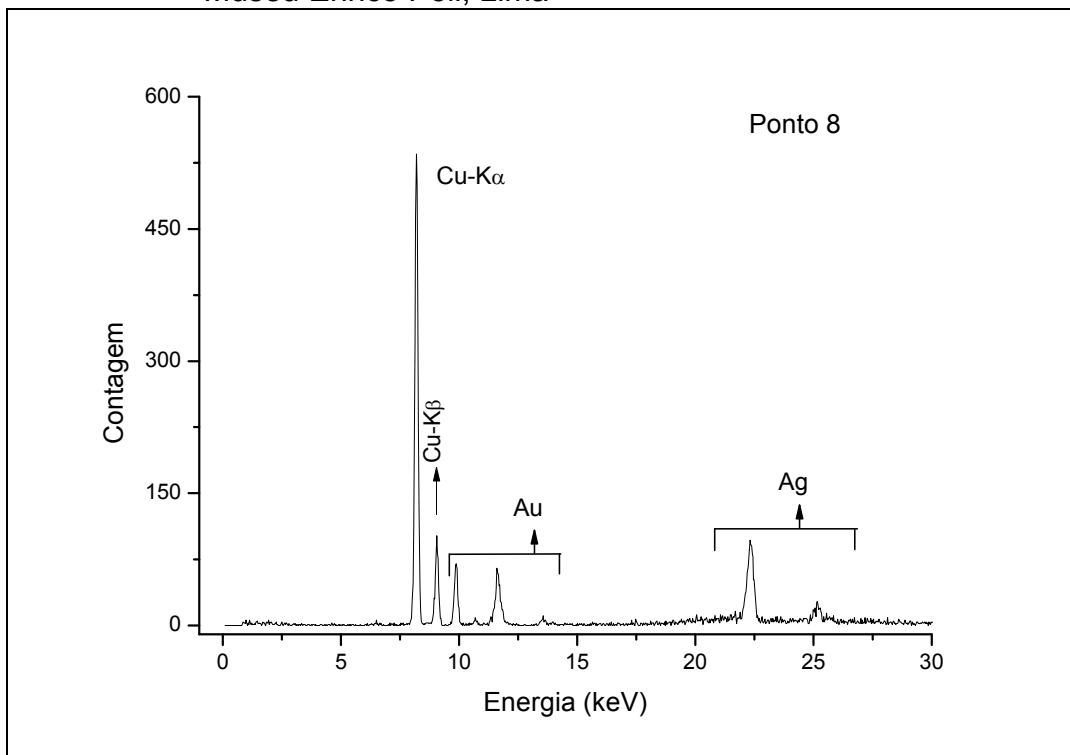
Nos pontos 7 e 8, onde se localizam o dente e lábio superior da cabeça felina foi determinada uma liga com alta concentração de Cobre e, por conseguinte, a mais baixa concentração de ouro. Esses valores indicam que nesses pontos provavelmente a peça foi produzida em cobre dourado. Pequenas quantidades de arsênio foram encontradas nos pontos 5 e 8. Dois espectros são apresentados nas Figuras 68 e 69.

Figura 68 - Espectro do ponto 2 da cabeça felina em ouro. Cultura Vícus, Museu Enrico Poli, Lima



Fonte: Do autor.

Figura 69 – Espectro do ponto 8 da cabeça felina em ouro. Cultura Vicus, Museu Enrico Poli, Lima



Fonte: Do autor.

5.1.11 Pequeno Pássaro

Um ornamento em ouro representando um pequeno pássaro com um pendente no bico, pertencente à cultura Vicús, do Museu Municipal de Piura, Peru, foi analisada em um único ponto (CESAREO et al., 2013). Uma foto é apresentada na Figura 70.

Figura 70 - Pequeno pássaro em ouro. Acervo do Museu Municipal de Piura, Peru. Cultura Vicús



Fonte: Cesareo et al. (2013).

A análise da concentração elementar para o pequeno pássaro em ouro é apresentada na Tabela 41.

Tabela 41 - Resultado das análises das concentrações de ouro, prata e cobre do pequeno pássaro em ouro. Acervo do Museu Municipal de Piura, Peru

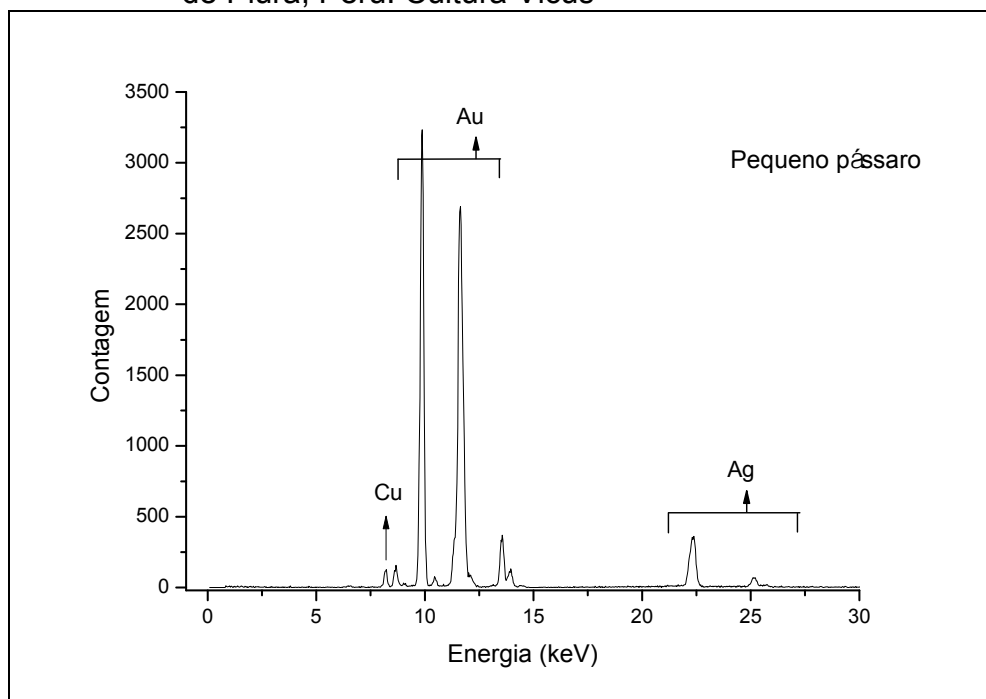
Pequeno pássaro	ouro (%)	prata (%)	cobre (%)
Ponto1	89,1 ± 1,2*	7,4 ± 0,5	3,5 ± 0,4

*Desvio padrão

Fonte: Do autor.

Somente um ponto foi analisado, entretanto, dadas às características morfológicas e ao bom estado de conservação da peça, o resultado da análise por PXRF indica que o pequeno pássaro foi confeccionado em uma liga de Au-Ag-Cu, tendo o ouro como elemento majoritário. O espectro ilustrando o ponto analisado é apresentado na Figura 71.

Figura 71 - Espectro do pequeno pássaro em ouro. Acervo Museu Municipal de Piura, Peru. Cultura Vicús



Fonte: Do autor.

5.1.12 Broches

Dois broches de origem desconhecida foram analisados, todos pertencentes ao Museu Enrico Poli em Lima, Peru (CESAREO et al., 2013). A foto de um deles, juntamente com o arranjo experimental, (detector e tubo) está na Figura 72.

Figura 72 - Broche em prata com alça possivelmente em prata dourada. Imagem do acervo do Museu Enrico Poli, Lima, Peru



Fonte: Cesareo et al. (2013).

Nos dois broches foram analisadas as pontas, chamadas de broche 1 e 2, como apresentado na Figura 72, e também as alças dos mesmos, denominadas alça do broche 1 e alça do broche 2. Os resultados da concentração elementar para os dois broches são apresentados na Tabela 42.

Tabela 42 - Resultado das análises das concentrações de ouro, prata e cobre dos dois broches. Acervo do Museu Enrico Poli, Lima, Peru

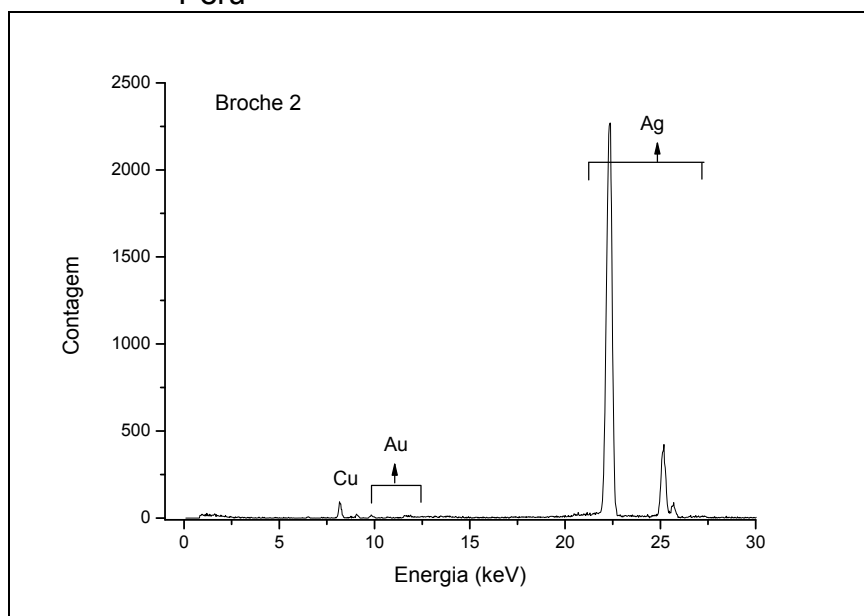
Broches	ouro (%)	prata (%)	cobre (%)
Broche 1	$0,3 \pm 0,1^*$	$97,6 \pm 0,8$	$2,1 \pm 0,1$
Broche 2	$0,4 \pm 0,1$	$98,0 \pm 0,7$	$1,6 \pm 0,1$
Alça do broche 1	$46,2 \pm 0,7$	$51,2 \pm 1,1$	$2,6 \pm 0,2$
Alça do broche 2	$45,3 \pm 0,6$	$52,4 \pm 1,2$	$2,3 \pm 0,1$

*Desvio padrão

Fonte: Do autor.

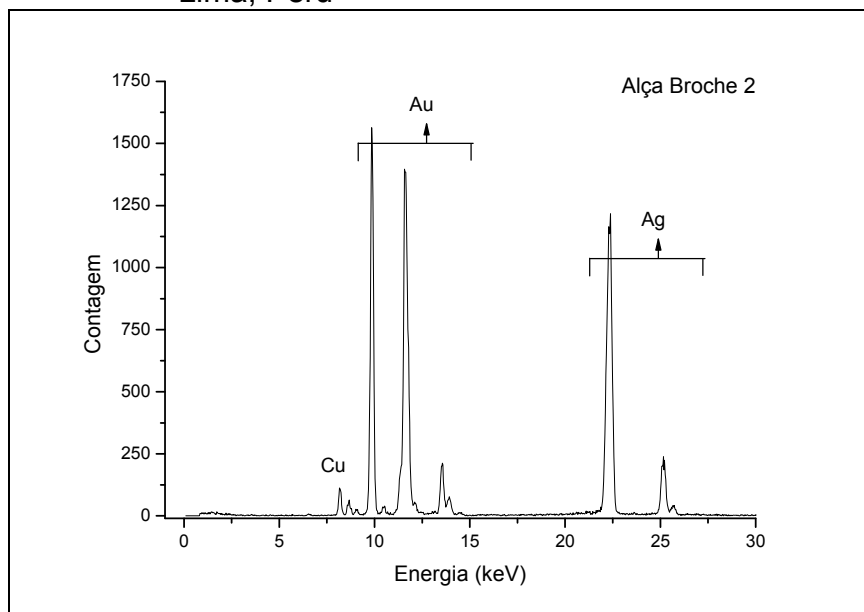
Os espectros das análises dos pontos Broche 2 e Alça do Broche 2 são apresentados nas Figuras 73 e 74.

Figura 73 - Espectro do broche 2. Acervo do Museu Enrico Poli, Lima, Peru



Fonte: Do autor.

Figura 74 - Espectro da alça do broche 2. Acervo do Museu Enrico Poli, Lima, Peru



Fonte: Do autor.

As análises dos broches mostraram que todo o corpo das peças foi produzido com uma liga rica em prata, apresentando uma média de 97,8%. Traços de ouro foram determinados, e apenas uma pequena concentração de cobre foi encontrada.

Nas alças de ambos os broches uma liga diferente do corpo foi encontrada. A concentração de ouro apresentou uma média de 45,7%, prata de 51,7% com uma pequena concentração de cobre.

5.1.13 Máscaras Huanuco

Uma máscara bem danificada de origem desconhecida, claramente em prata dourada, foi analisada (CESAREO et al., 2013). Na Figura 75 pode-se ver a máscara, onde é possível visualizar a prata e as partes douradas que ainda restaram. Esta peça denominada Máscara huanuco, pertence ao Museu Enrico Poli de Lima, Peru. Na Figura 75 também é possível ver o sistema de PXRF utilizado.

Figura 75 - Máscara huanuco. Imagem do Acervo do Museu Enrico Poli, Lima, Peru



Fonte: Cesareo et al. (2013).

Dois pontos foram escolhidos para análises, sendo eles os que visualmente apresentaram douramento. Os resultados da concentração elementar para os dois pontos são apresentados na Tabela 43.

Tabela 43 - Resultado das análises da Máscara huanuco. Acervo Museu Enrico Poli, Lima, Peru

Máscara huanuco	ouro (%)	prata (%)	cobre (%)
Máscara 1	64,6 ± 0,9*	34,0 ± 0,3	1,4 ± 0,12
Máscara 2	37,5 ± 0,6	59,3 ± 0,9	3,2 ± 0,16

*Desvio padrão

Fonte: Do autor.

Somente a inspeção visual foi suficiente para verificar que a peça foi confeccionada em prata, com uma camada de ouro sobre a superfície. Contudo, para determinar uma espessura equivalente média para o ouro, foi realizado o cálculo da Atenuação Diferencial para a prata e Autoatenuação para o ouro.

5.1.13.1 Atenuação Diferencial da prata

O resultado da espessura de ouro com um desvio padrão utilizando a Atenuação Diferencial da prata ($Ag \frac{K\alpha}{K\beta}$) é apresentado na Tabela 44.

Tabela 44 - Resultado da Atenuação Diferencial da prata da Máscara huanuco. Acervo do Museu Enrico Poli, Lima, Peru

	Razão medida	PXRF
Máscara huanuco	prata ($\frac{K\alpha}{K\beta}$)	Espessura ouro (\square m)
Máscara 1	5,60 ± 0,06*	3,5 ± 0,36
Máscara 2	5,50 ± 0,05	3,9 ± 0,26

*Desvio padrão

Fonte: Do autor.

5.1.13.2 Autoatenuação do ouro

O resultado da espessura de ouro com um desvio padrão utilizando a Autoatenuação do ouro ($Au \frac{L\alpha}{L\beta}$) é apresentado na Tabela 45.

Tabela 45 - Cálculo da Autoatenuação do ouro da Máscara huanuco. Acervo do Museu Enrico Poli, Lima, Peru

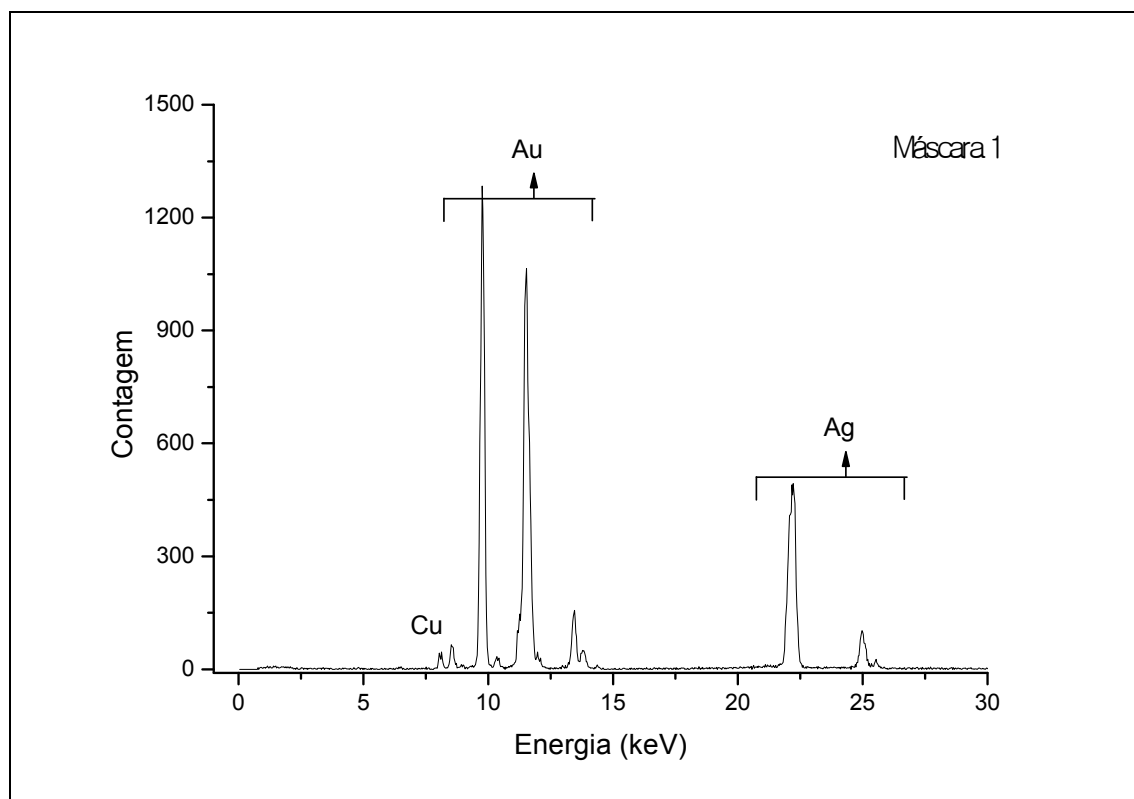
	Razão medida	PXRF
Máscara huanuco	ouro ($\frac{L\alpha}{L\beta}$)	Espessura ouro (\square m)
Máscara 1	0,82 ± 0,01*	5,95 ± 1,12
Máscara 2	0,83 ± 0,01	6,10 ± 1,14

*Desvio padrão

Fonte: Do autor.

Como ilustração, um espectro desta análise é apresentado na Figura 76.

Figura 76 - Espectro da Máscara 1. Acervo do Museu Enrico Poli, Lima, Peru



Fonte: Do autor.

5.1.14 Lâmina

Uma Lâmina de aspecto dourado também pertencente ao Museu Enrico Poli em Lima foi analisada em 03 pontos diferentes. (CESAREO et al., 2013). A Tabela 46 sumariza os resultados obtidos. Não foi possível obter fotos dessa peça.

Tabela 46 - Concentração de ouro, prata e cobre na Lâmina. Cultura Chavín. Museu Enrico Poli, Lima

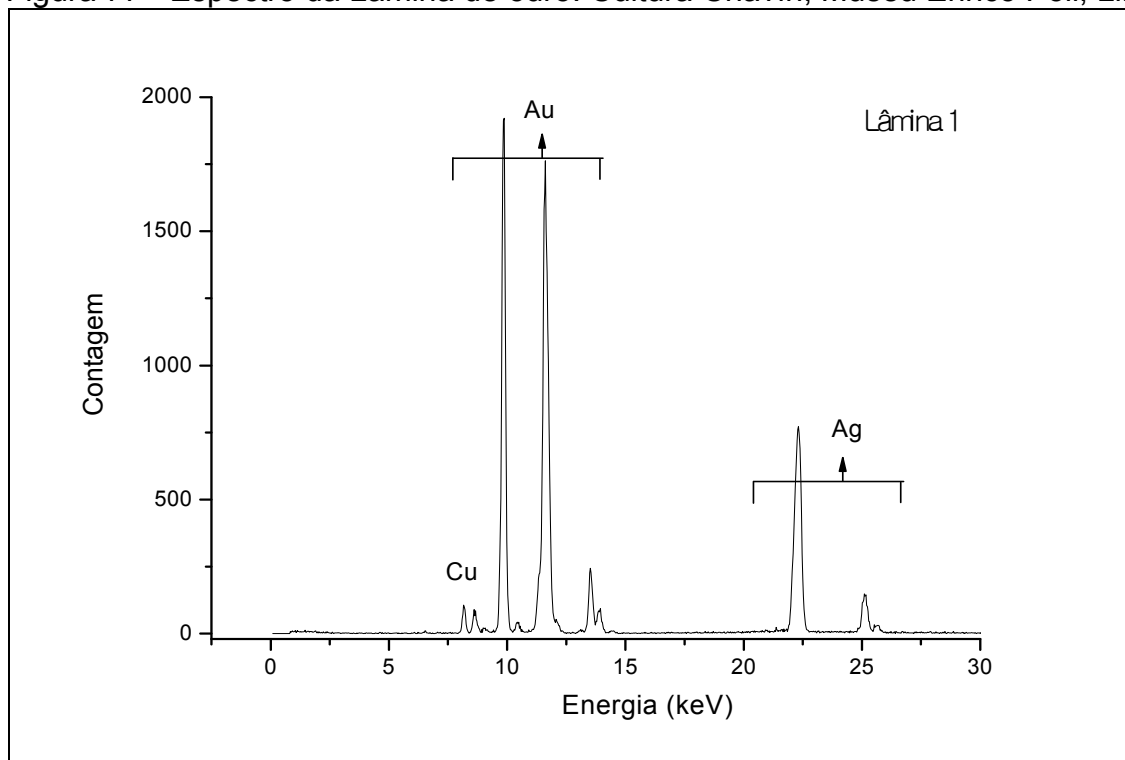
Lâmina	ouro (%)	prata (%)	cobre (%)
Lâmina 1	63,9 ± 0,7*	33,9 ± 0,3	2,42 ± 0,05
Lâmina 2	65,0 ± 0,6	33,0 ± 0,3	2,20 ± 0,08
Lâmina 3	64,8 ± 0,5	33,1 ± 0,4	2,35 ± 0,06

*Desvio padrão

Fonte: Do autor.

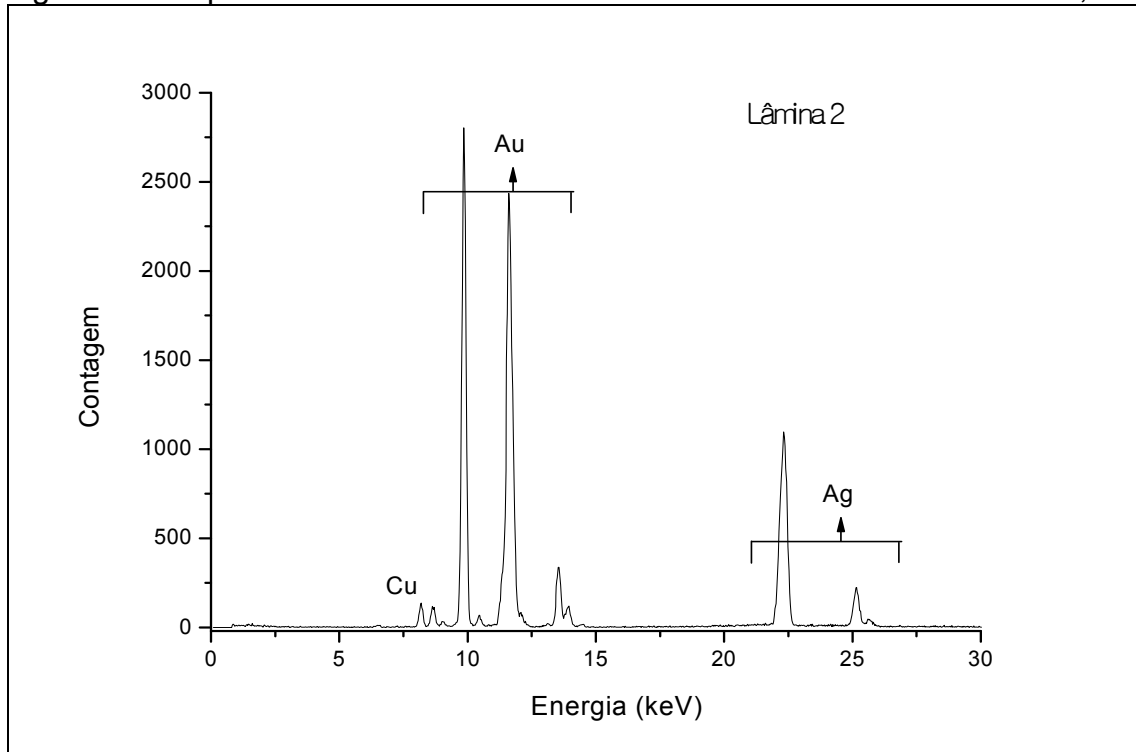
Os resultados indicaram uma liga com alta homogeneidade, com prata representando aproximadamente um terço do artefato. Nas Figuras 77, 78 e 79 são apresentados os espectros obtidos.

Figura 77 - Espectro da Lâmina de ouro. Cultura Chavín, Museu Enrico Poli, Lima



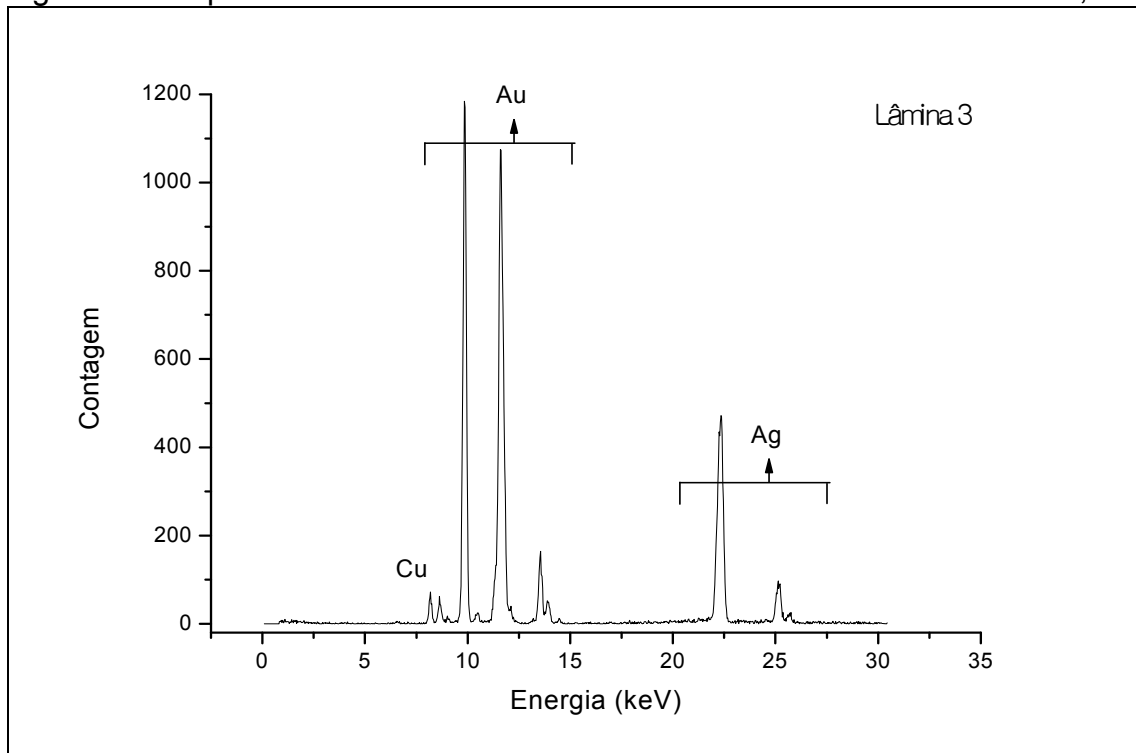
Fonte: Do autor.

Figura 78 - Espectro da Lâmina de ouro. Cultura Chavín. Museu Enrico Poli, Lima



Fonte: Do autor.

Figura 79 - Espectro da Lâmina de ouro. Cultura Chavín. Museu Enrico Poli, Lima



Fonte: Do autor.

5.1.15 Pinça

Um artefato em forma de pinça também pertencente ao Museu Enrico Poli em Lima foi analisada em dois pontos diferentes (CESAREO et al., 2013). A Tabela 47 sumariza os resultados obtidos. Não foi possível obter fotos dessa peça.

Tabela 47 - Concentração de ouro, prata, cobre e chumbo na Pinça. Cultura Chavín. Museu Enrico Poli, Lima

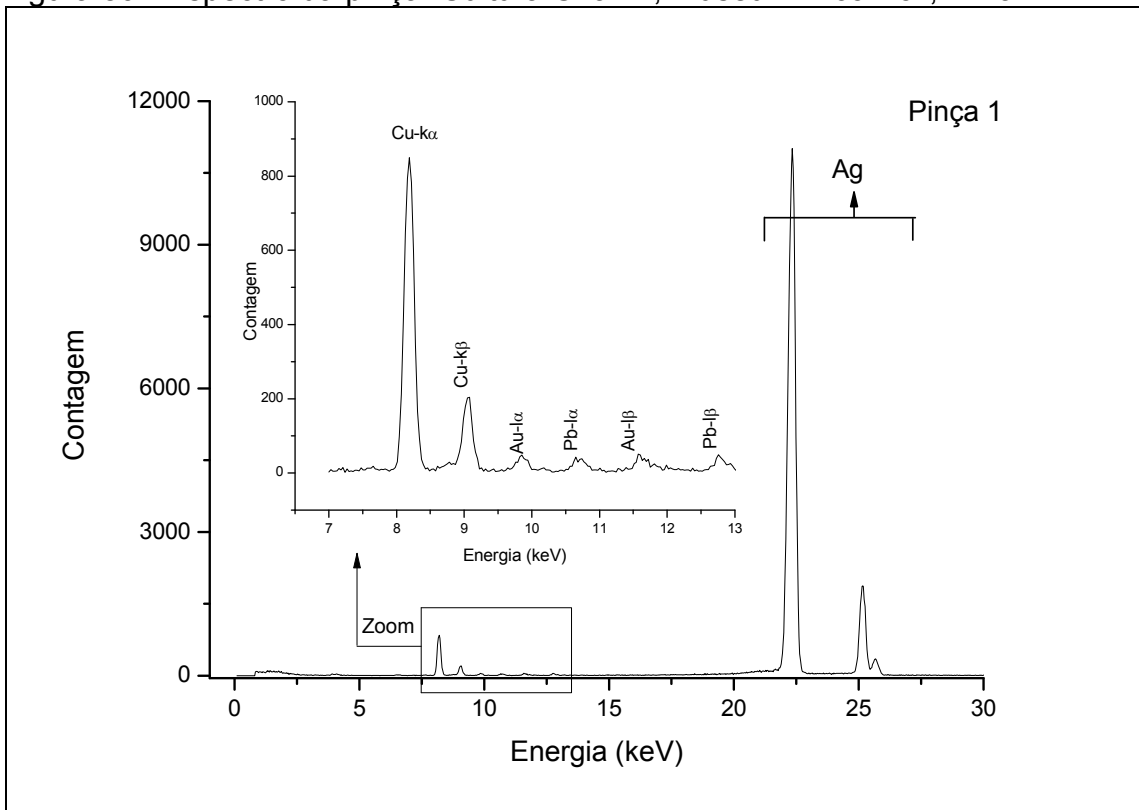
Pinça	ouro (%)	prata (%)	cobre (%)	chumbo (%)
Pinça 1	0,24 ± 0,03*	95,4 ± 0,9	4,1 ± 0,08	0,26 ± 0,03
Pinça 2	0,28 ± 0,02	90,4 ± 1,0	9,0 ± 0,09	0,32 ± 0,05

*Desvio padrão

Fonte: Do autor.

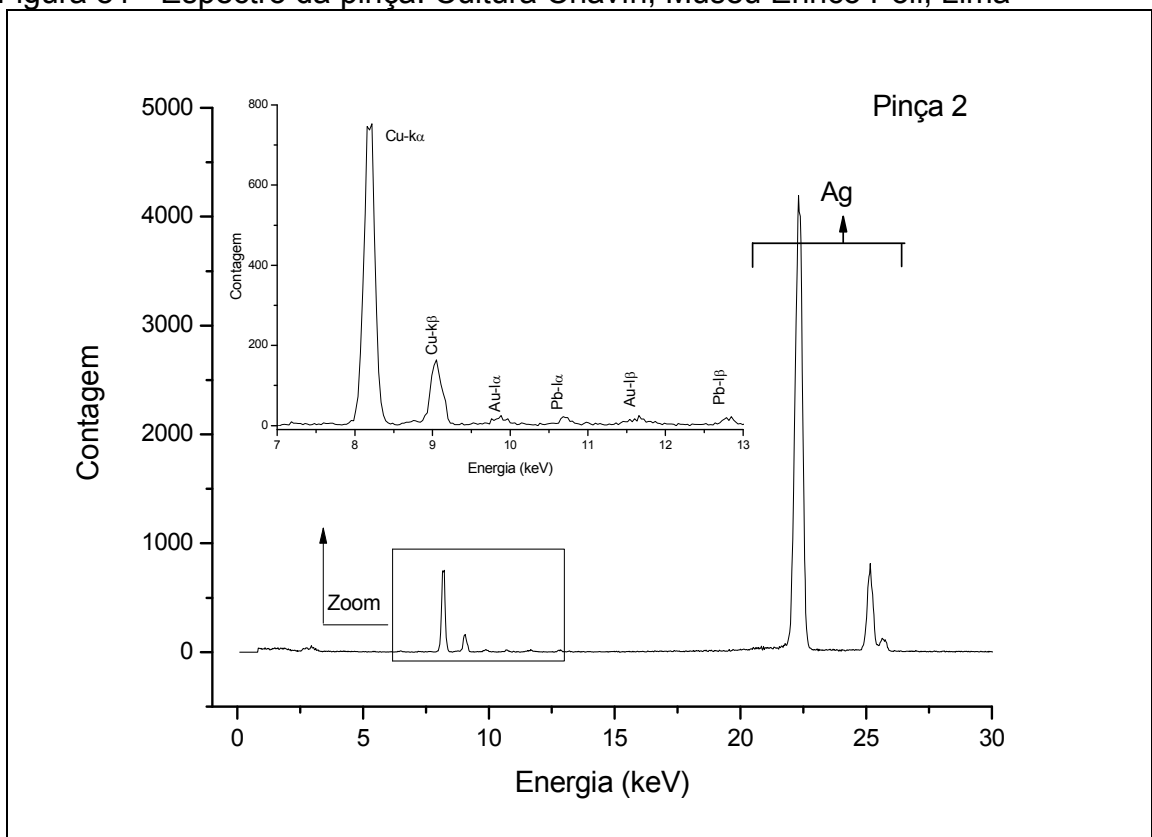
Os resultados indicaram uma liga com alta homogeneidade, com prata representando mais de 90% do artefato. Uma pequena concentração de chumbo foi determinada e traços de ferro foram encontrados. Nas Figuras 80 e 81 são apresentados os espectros obtidos.

Figura 80 - Espectro da pinça. Cultura Chavín, Museu Enrico Poli, Lima



Fonte: Do autor.

Figura 81 - Espectro da pinça. Cultura Chavín, Museu Enrico Poli, Lima

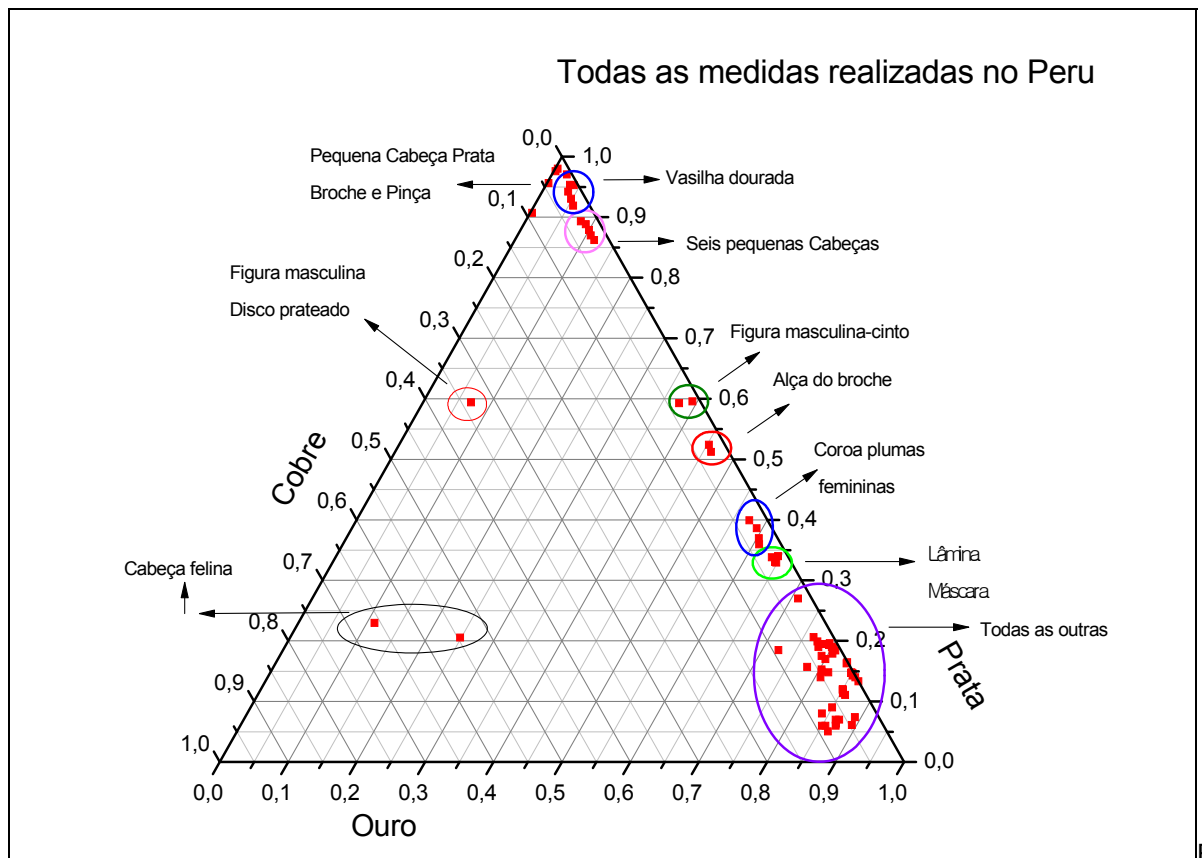


Fonte: Do autor.

5.1.16 Homogeneidade

Embora os artefatos pré-colombianos estudados pertencessem a duas culturas distintas, Vicús e Chavín, em todos os pontos de todos os objetos analisados três elementos foram encontrados majoritariamente, ouro, prata e cobre. Contudo as concentrações encontradas foram diferentes. A fim de verificar a dispersão desses valores um gráfico ternário com as concentrações para esses elementos é apresentado na Figura 82.

Figura 82 - Gráfico ternário com as concentrações das peças pré-colombianas



Como se pode verificar pelo gráfico ternário, na maioria dos objetos analisados a concentração do ouro e prata variou entre 10% e 90%. Para o elemento cobre somente três pontos medidos a concentração foi maior que 10%.

Este nível de homogeneidade para as análises das peças deve ser interpretado como uma habilidade dos artesãos em produzir ligas com grande pureza de ouro e prata.

5.1.17 Moldura

Durante o processo de restauração da obra intitulada “Mulher Enxugando o Braço Esquerdo (Após o Banho)”, realizada em 1884, de autoria do pintor Degas, Hilaire-Germain Edgar de Gas, a moldura, com dimensões de 58 x 64 cm, foi analisada.

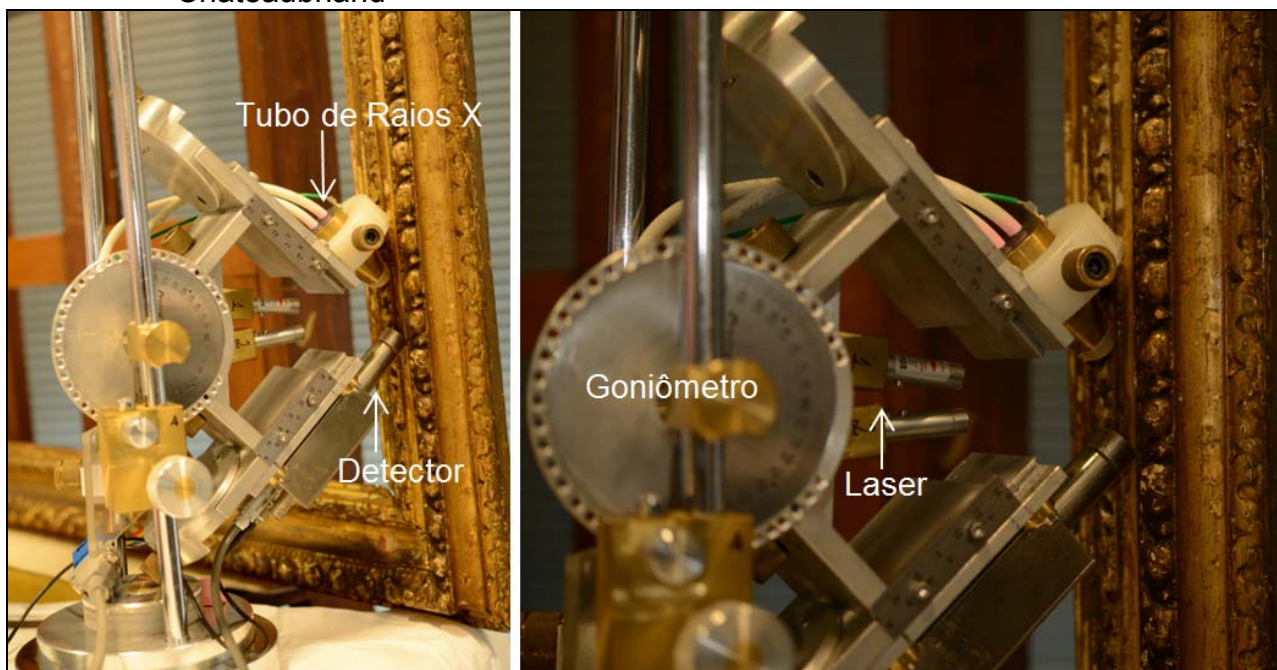
As medidas foram realizadas em 06 pontos da peça. Foram escolhidos os pontos onde a superfície era o mais plana possível e não apresentava falhas nas folhas de coloração dourada, ou seja, o fundo branco, composto pelo pigmento Branco de Chumbo, não estava visível. Os objetivos da análise foram:

- Determinar se o douramento era realmente devido a folhas de ouro;
- Determinar a espessura dessas folhas, sendo ou não de ouro.

Nestas medidas foi utilizado o Sistema Portátil 2 de EDXRF (PXRF) pertencente à Universidade Estadual de Londrina, com o detector de Si-PIN. O tempo de medida para todos os pontos foram de 300 segundos. Uma tensão de 35 kV e Corrente de 5 μ A foram aplicadas no tubo, onde também foi utilizado um filtro de prata com espessura de 100 μ m e no detector, um colimador de prata com 5 mm de diâmetro.

Na Figura 83 são mostradas duas fotos do sistema utilizado, bem como uma parte da moldura estudada.

Figura 83 - Moldura dourada, MASP, Museu de Arte de São Paulo Assis Chateaubriand



Fonte: Ana Villa (foto do acervo do MASP).

As razões determinadas para a Atenuação Diferencial $Pb \left(\frac{L\alpha}{L\beta} \right)$ foram calculadas usando o modelo proposto. Na Tabela 48 são apresentadas análises dos resultados.

Tabela 48 - Cálculo da Atenuação Diferencial do chumbo para a Moldura dourada. Museu de Arte de São Paulo Assis Chateaubriand

	Razão medida	PXRF
Moldura	chumbo $\left(\frac{L\alpha}{L\beta} \right)$	Espessura ouro ($\square m$)
Ponto 1	$2,16 \pm 0,02^*$	$1,01 \pm 0,07$
Ponto 2	$2,29 \pm 0,02$	$1,45 \pm 0,08$
Ponto 3	$2,27 \pm 0,02$	$1,37 \pm 0,09$
Ponto 4	$2,29 \pm 0,02$	$1,46 \pm 0,07$
Ponto 5	$2,31 \pm 0,02$	$1,52 \pm 0,07$
Ponto 6	$2,09 \pm 0,02$	$0,63 \pm 0,05$

*Desvio padrão

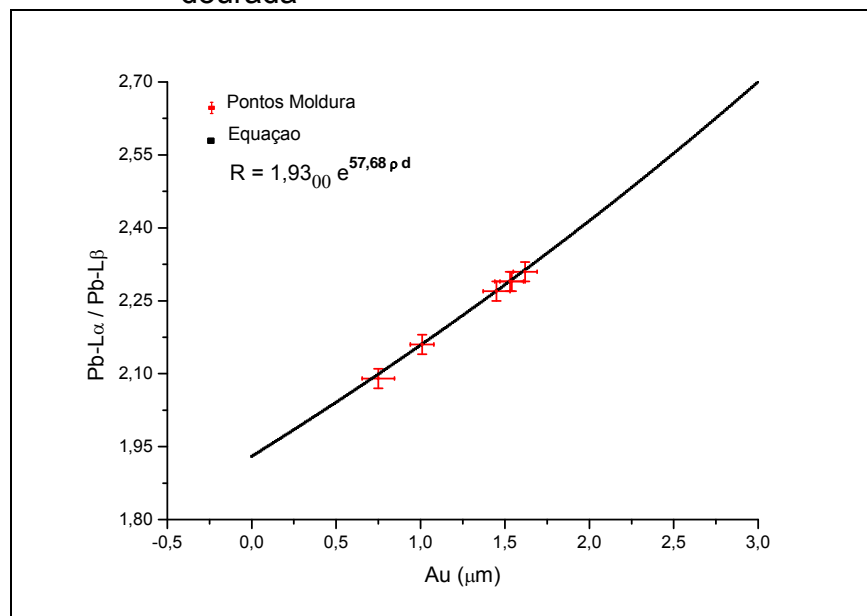
Fonte: Do autor.

Os valores de espessuras de ouro determinados na moldura foram

substancialmente maiores do que das folhas de ouro modernas, que são da ordem de 0,12 μm . Isto pode indicar que o ouro que está na superfície foi produzido por artesão pela técnica de “marteladas”, e não industrialmente. O gráfico apresentando os valores experimentais para as medidas e seus respectivos desvios, juntamente

com a curva para o modelo teórico para a Atenuação Diferencial $Pb \left(\frac{L\alpha}{L\beta} \right)$ para o chumbo atenuado pelo ouro é apresentado na Figura 84.

Figura 84 - Atenuação Diferencial do chumbo pelo ouro para a Moldura dourada

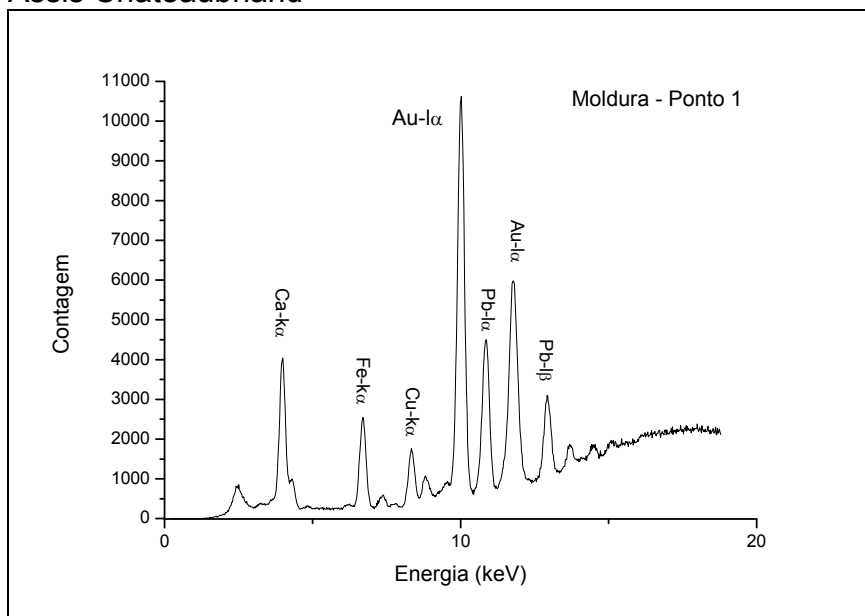


Fonte: Do autor.

O gráfico da Figura 84 apresenta uma curva em preto que é referente ao modelo teórico e os pontos em vermelho (experimental) que foram obtidos medindo

a razão $Pb \left(\frac{L\alpha}{L\beta} \right)$. Esses pontos são referentes às medidas realizadas na moldura e apresentadas na Tabela 48. Como ilustração, um espectro da moldura é mostrado na Figura 85.

Figura 85 - Espectro do ponto 1 da Moldura dourada. Museu de Arte de São Paulo Assis Chateaubriand



Fonte: Do autor.

Neste espectro pode-se ver a alta contagem para o ouro, indicando novamente que foi usada uma quantidade significativa de ouro para o douramento da moldura.

5.1.18 “Moema”

Nas análises da tela “Moema”, pintada por Vitor Meireles (APPOLONI; LOPES; MADSON, 2013), foi utilizado o sistema de Fluorescência de Raios X pertencente ao Laboratório de Física Nuclear Aplicada da Universidade Estadual de Londrina (LFNA/UEL). As medidas foram realizadas *in situ* no Laboratório de Conservação e Restauro do Museu de Arte de São Paulo Assis Chateaubriand (MASP), onde a pintura estava para restauro.

Para todas essas medidas foi utilizado o Sistema Portátil 2 de EDXRF (PXRF) pertencente à Universidade Estadual de Londrina, com o detector de Si-PIN. Uma tensão de 35 kV e Corrente de 5 μ A foram aplicadas no tubo. No tubo também foi utilizado um filtro de prata com espessura de 100 μ m e no detector, um colimador de prata com 5 mm de diâmetro. O tempo de medida para todos os pontos foram de 300 segundos. Uma foto ilustrando todo o sistema utilizado para as análises da tela é apresentada na Figura 86.

Figura 86 - Foto da tela “Moema” com o sistema de Fluorescência de Raios X do Laboratório de Física Nuclear Aplicada da Universidade Estadual de Londrina (LFNA/UEL). Museu de Arte de São Paulo Assis Chateaubriand (MASP)



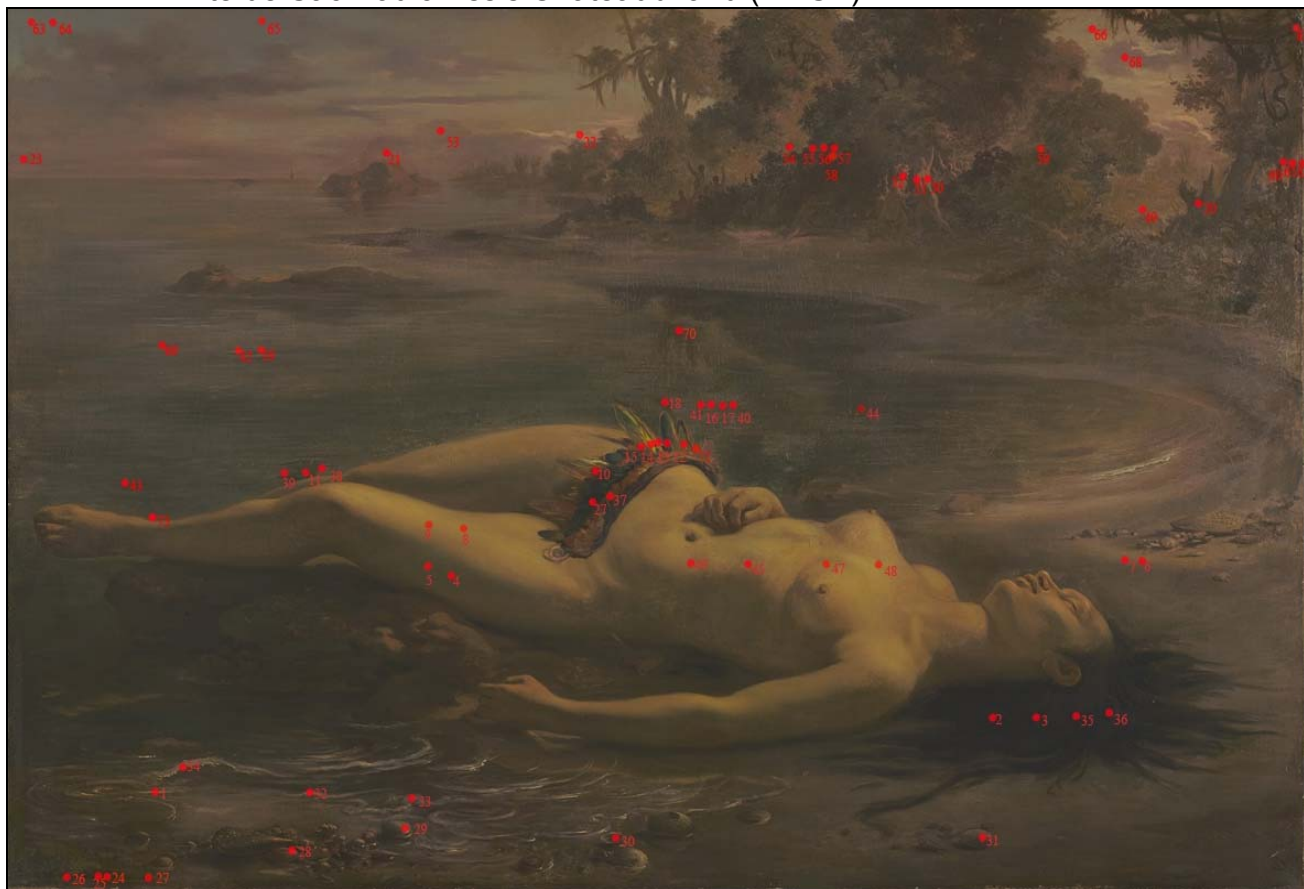
Fonte: Ana Villa (foto do acervo do MASP).

O objetivo principal foi verificar se, utilizando a metodologia de Atenuação Diferencial, seria possível identificar ou mesmo estimar as espessuras das camadas pictóricas utilizadas pelo artista.

Inicialmente, junto com a restauradora do MASP, foram selecionadas 73 regiões da pintura, com colorações, tonalidade e nuances diferentes para identificar os possíveis pigmentos utilizados por Victor Meireles. A hipótese inicial era de que todos os pigmentos utilizados pelo artista tivessem sido pintados sobre uma base de preparação feita em Branco de Chumbo. Deste modo, seria possível estimar a espessura dos pigmentos utilizando a Atenuação Diferencial do chumbo, como feito para a Moldura dourada.

A Figura 87 apresenta a pintura com a localização dos 73 pontos medidos. Uma síntese dos pigmentos encontrados para “Moema” é apresentada na Tabela 49.

Figura 87 - Foto da tela “Moema” com a localização dos pontos medidos. Museu de Arte de São Paulo Assis Chateaubriand (MASP)



Fonte: Ana Villa (foto do acervo do MASP).

Tabela 49 – Síntese dos pigmentos determinados por PXRF na tela “Moema”

Cor	Nome do pigmento	Fórmula Química	Elemento PXRF
Branco	Branco de Chumbo	Carbonato de Chumbo	$2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb(OH)}_2$ Pb
Branco	Calcita	Carbonato de Cálcio	CaCO_3 Ca
Branco	Gesso	Sulfato de Cálcio hidratado	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ Ca, S
Vermelho	Vermelhão	Sulfeto de Mercúrio	HgS Hg, S
Ocre vermelho	Ocre vermelho	Óxido de Ferro III hidratado + argila + sílica	$\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ Fe
Verde	Terra verde	Hidroaluminossilicato de Magnésio, Ferro e Potássio	Variações de $\text{K}[(\text{Al}^{\text{III}}, \text{Fe}^{\text{III}})(\text{Fe}^{\text{II}}, \text{Mg}^{\text{II}})], (\text{AlSi}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ Fe, K
Verde	Verde Gris	Acetato de Cobre	$\text{Cu}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot 2\text{Cu(OH)}_2$ Cu
Amarelo	Ocre amarelo	Óxido de Ferro III hidratado + argila + sílica	$\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ Fe

Marrom	Ocre marrom	Óxido de Ferro hidratado + argila + sílica	$\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Fe
Azul	Azul da Prússia	Hexacianoferrato de Ferro hidratado	$\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3 \cdot 14-16\text{H}_2\text{O}$	Fe
Azul	Verdegris	Acetato de Cobre	$\text{Cu}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot 2\text{Cu}(\text{OH})_2$	Cu

Fonte: Do autor.

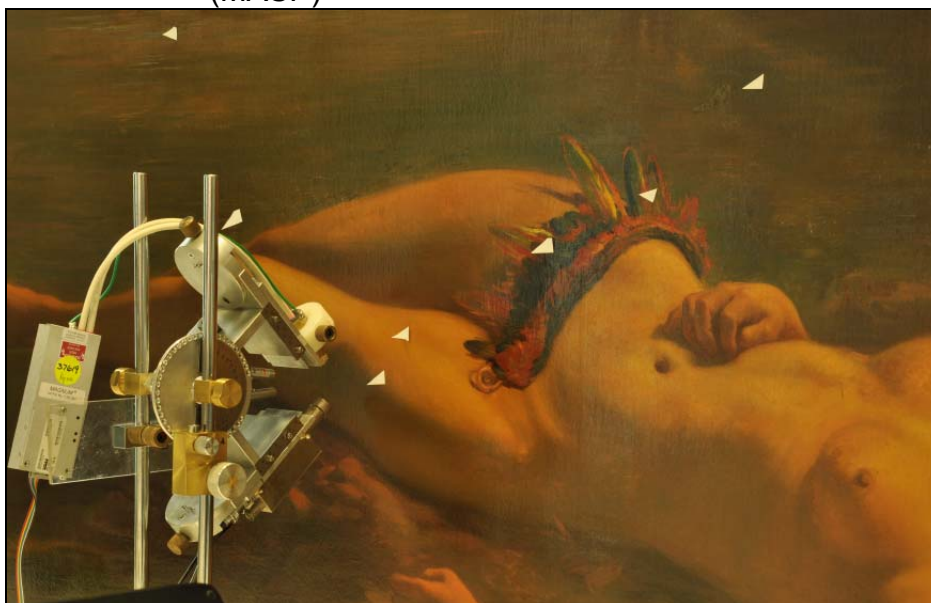
Como pode ser visto na Tabela 49, a pintura foi realizada com uma paleta relativamente restrita, com uma grande variedade de pigmentos à base de óxidos de ferro, do amarelo ao marrom, passando pelos avermelhados. Em toda a pintura dominam as tonalidades ocre-avermelhadas.

Os elementos químicos identificados nas várias regiões originais da obra foram Ca, Fe, Cu, Hg e Pb, indicando uma paleta constituída de: ocre amarelo, vermelho e marrom de Ferro, Azul da Prússia, Terra Verde, Sulfeto de Pb (Galena) ou Óxido de Pb para o preto, Verdegris, Carbonato de Cálcio (Crê/Giz/Calcita) ou Sulfato de Cálcio Hidratado (Gesso), Vermelhão (Sulfeto de Mercúrio) e Branco de Chumbo (Carbonato de Chumbo), (RUTHERFORD; STOUT, 1966).

Todas as 73 regiões medidas apresentaram os raios X característicos dos elementos Fe, Hg e Pb, independentemente da cor visualizada. As linhas de Pb são muito intensas sempre, de dezenas a centenas de vezes maiores que as dos outros elementos medidos.

Regiões mais claras apresentam mais chumbo que as outras, indicando o uso do Branco de Chumbo para clarear a mistura de pigmentos na região. Regiões vermelhas ou mais avermelhadas que a média contém quantidades maiores de Hg e/ou Fe, indicando o aumento na quantidade de Vermelhão e/ou de Ocre vermelho. Na Figura 88 é apresentada uma foto do sistema PXRf posicionado para medida.

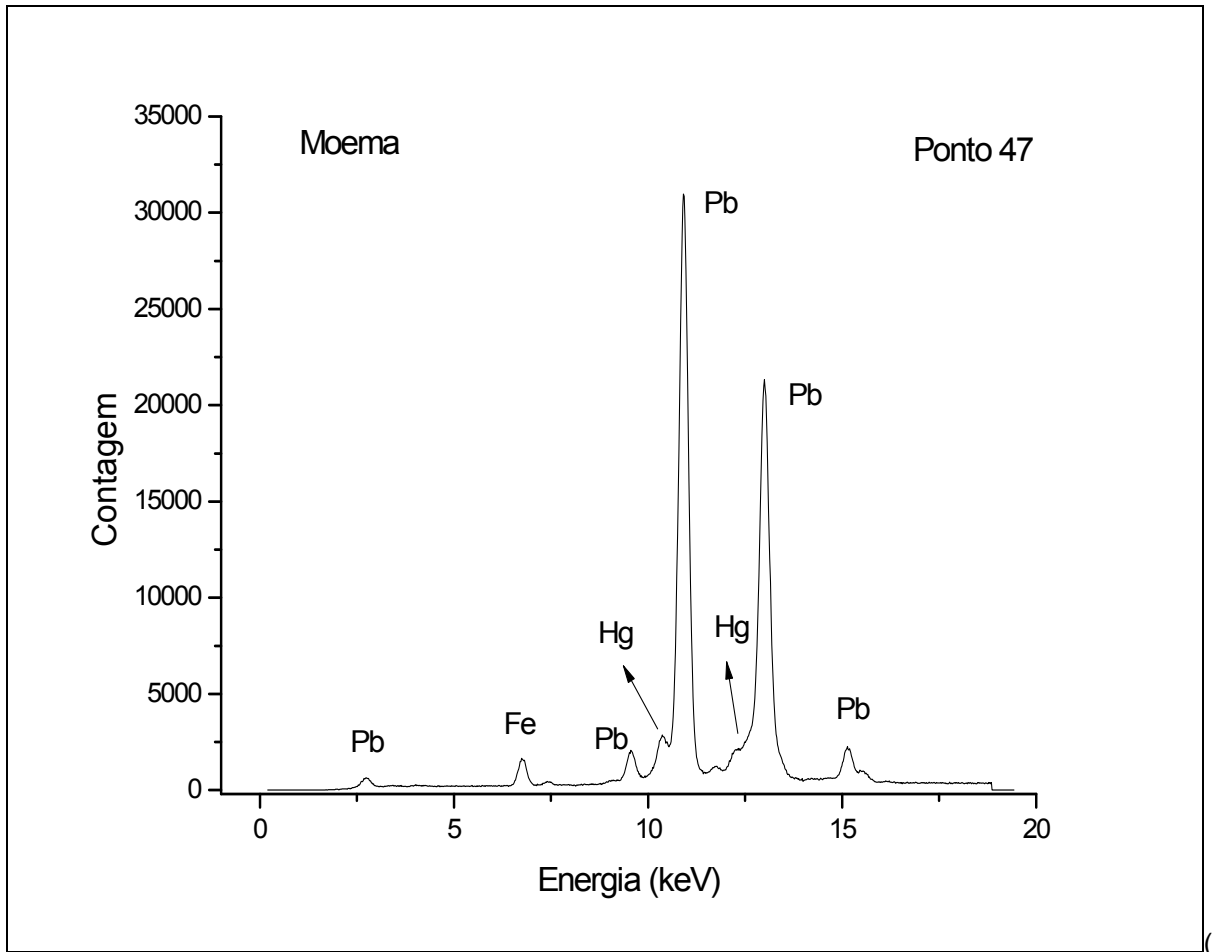
Figura 88 - Sistema PXRF posicionado durante medida da pintura "Moema". Museu de Arte de São Paulo Assis Chateaubriand (MASP)



Fonte: Ana Villa (foto do acervo do MASP).

Nas Figuras 89 a 91 são apresentados quatro espectros e as regiões na tela de onde eles foram obtidos. Nesses espectros ficam evidenciadas as altas contagens para o chumbo em todos os pontos.

Figura 89 - A) Espectro do ponto 47; pele da Moema. B) Quadrante ilustrando a tonalidade representada pela medida. Moema, Museu de Arte de São Paulo Assis Chateaubriand (MASP)



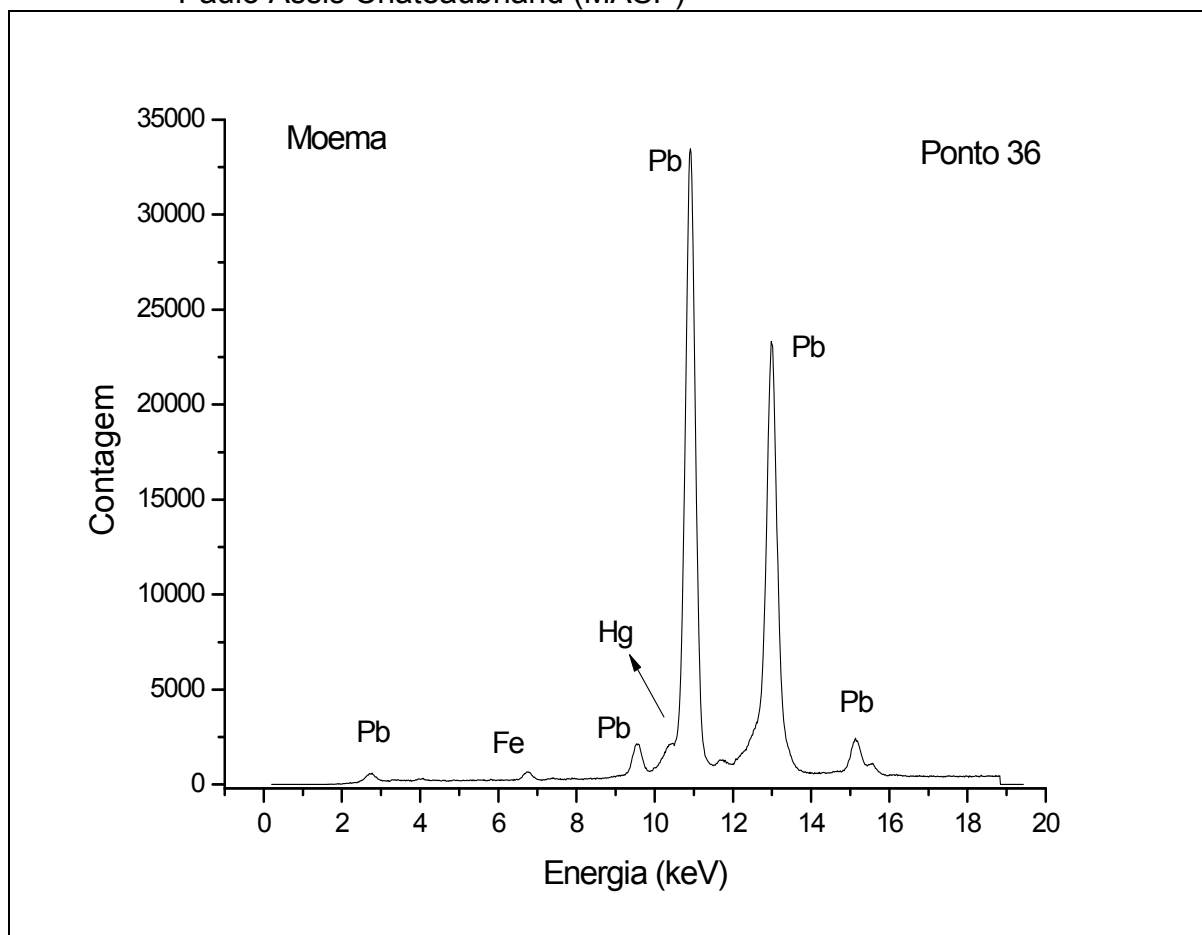
A)



(B)

Fonte: Do autor

Figura 90 - A) Espectro do ponto 36; cabelo da Moema. B) Quadrante ilustrando a tonalidade representada pela medida. Moema, Museu de Arte de São Paulo Assis Chateaubriand (MASP)



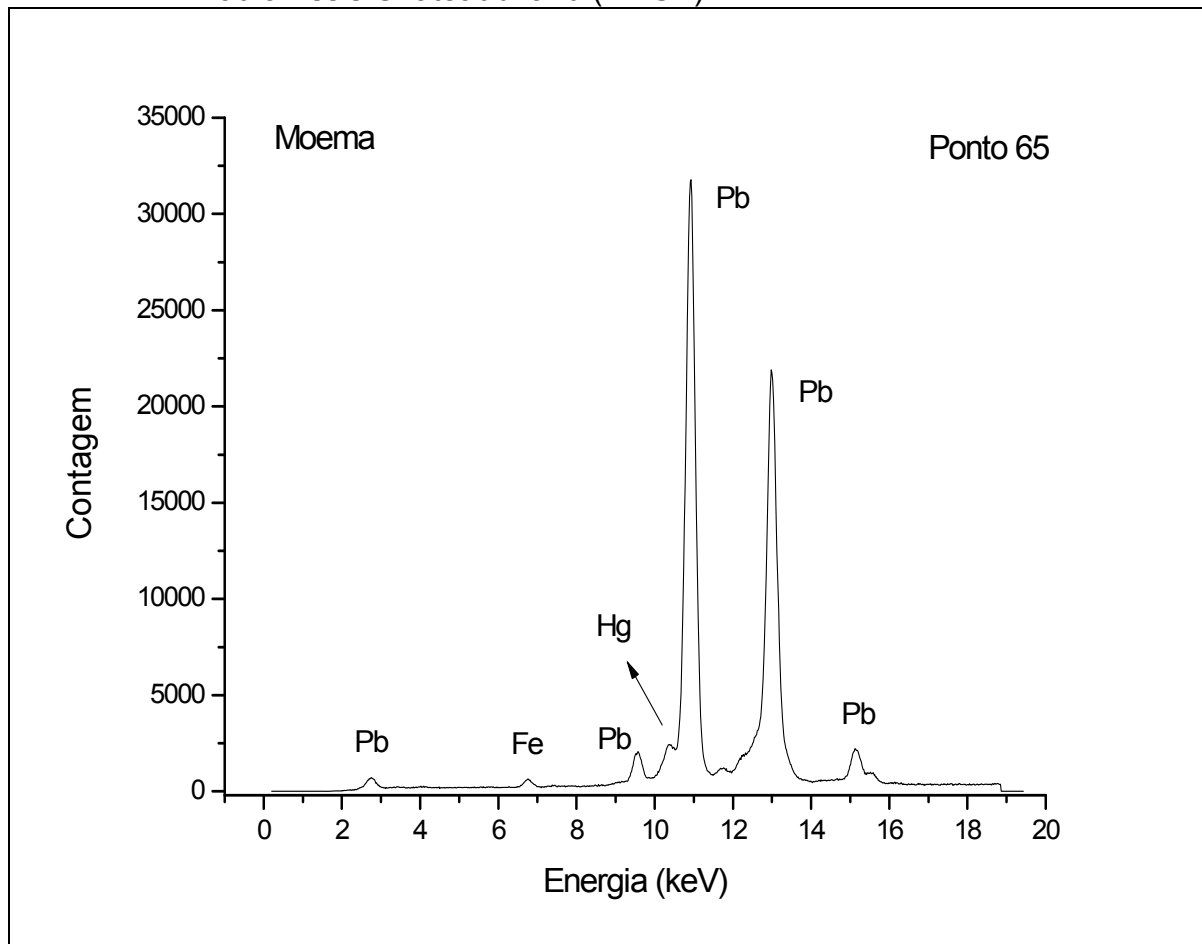
(A)



(B)

Fonte: Do autor.

Figura 91 - A) Espectro do ponto 65; céu da Moema. B) Quadrante ilustrando a tonalidade representada pela medida. Moema, Museu de Arte de São Paulo Assis Chateaubriand (MASP)



(A)



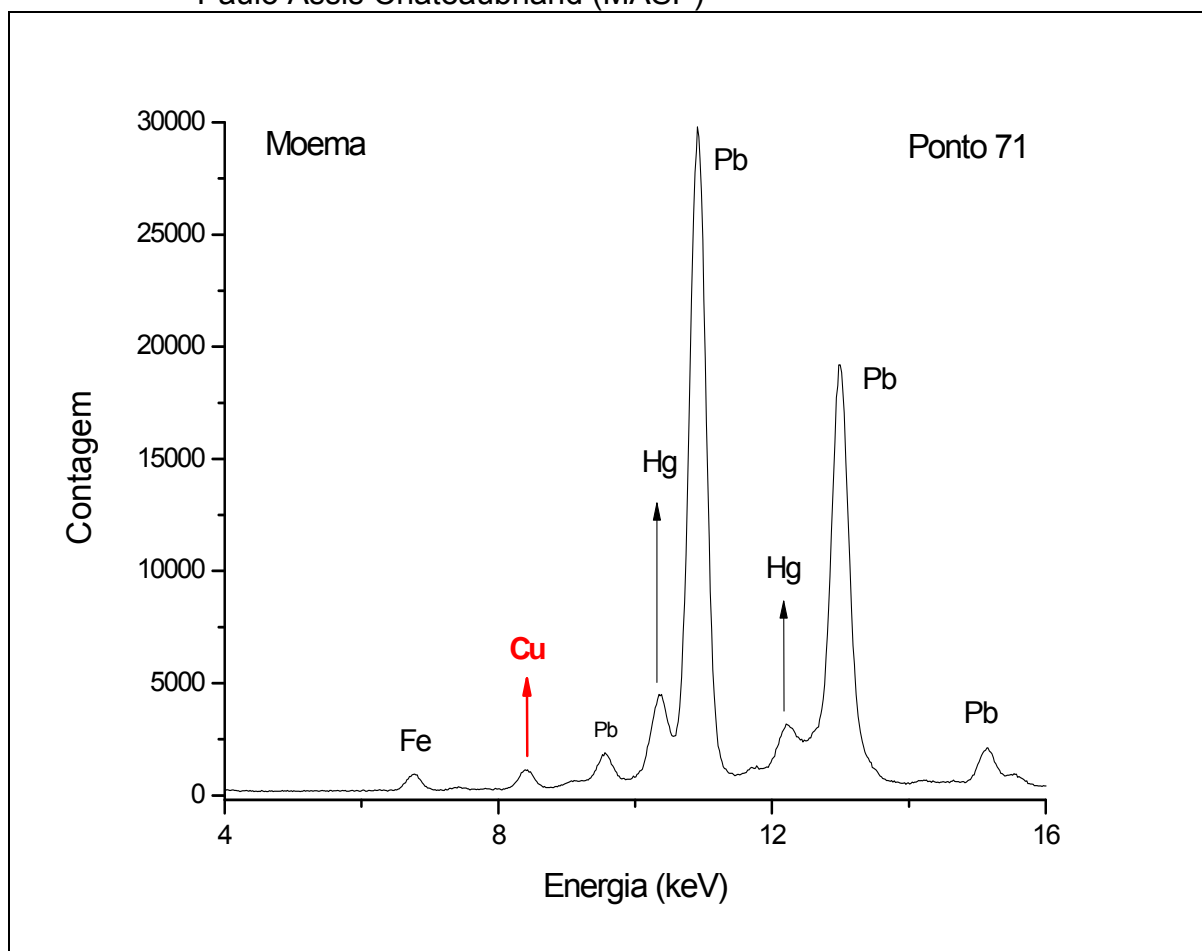
(B)

Fonte: Do autor.

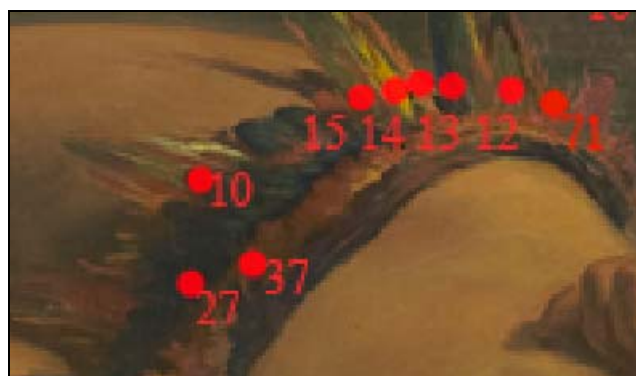
Nos espectros ilustrados nas Figuras 89 a 91 é possível verificar as altas taxas de contagem para o chumbo nos pontos, não importando a cor apresentada na tela. Em poucos pontos foram identificados cálcio (Ca) e cobre (Cu). Na Figura 92

é apresentado o espectro do ponto 71 referente à pena de cor verde pintada na tanga de Moema, além do quadrante a que o ponto se refere.

Figura 92 - A) Espectro do ponto 71; tanga da Moema. B) Quadrante ilustrando a tonalidade representada pela medida. Moema, Museu de Arte de São Paulo Assis Chateaubriand (MASP)



(A)



(B)

Fonte: Do autor.

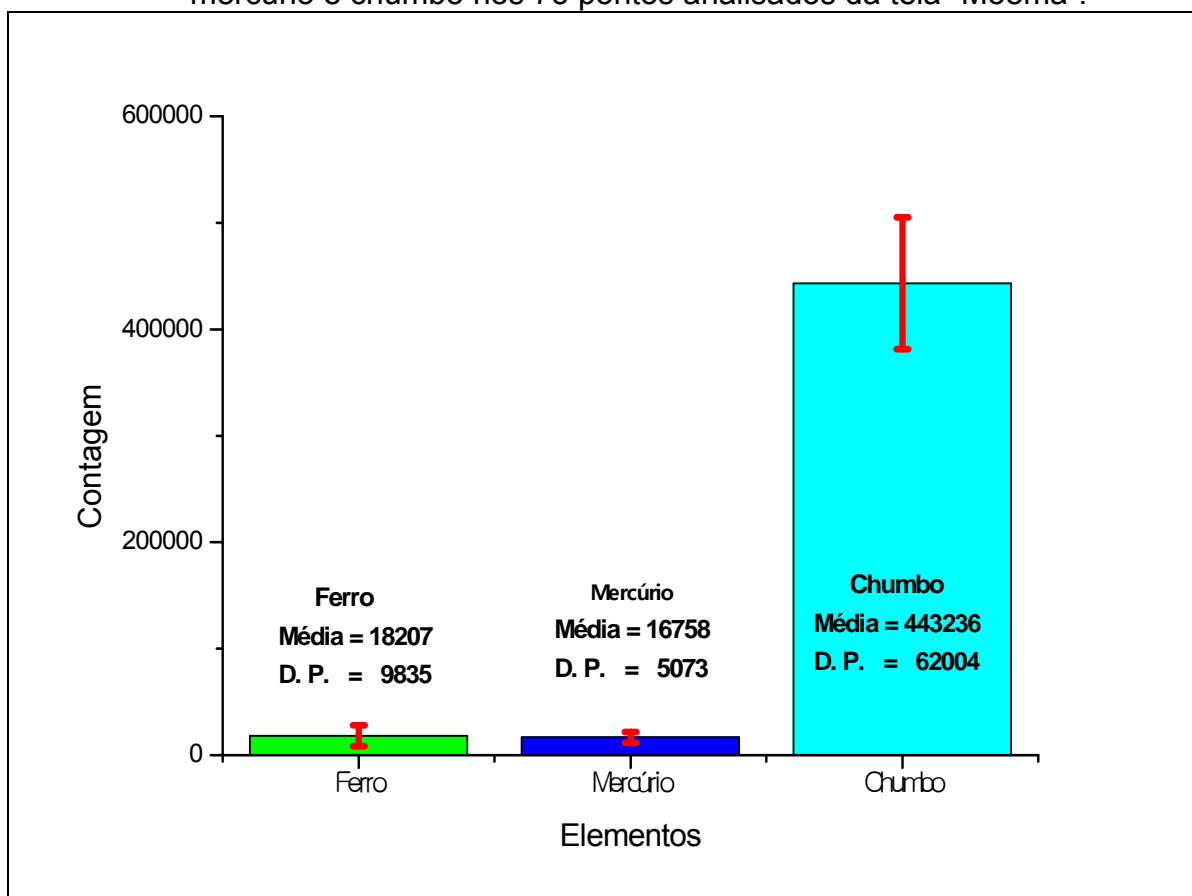
Isso leva à hipótese de que a camada de preparação (ou camadas de

preparação) foi à base de Branco de Chumbo e Vermelhão (Sulfeto de Mercúrio), e, talvez, também de Ogres (Óxidos hidratados de Fe).

Apenas 18 dentre as 73 regiões medidas não apresentaram linhas quantificáveis de Ca, ou seja, 25% delas. Mas isso não descarta a possibilidade de Carbonato de Cálcio (Crê/Giz/ Calcita) ou Sulfato de Cálcio hidratado (Gesso) na camada de preparação, pois como os raios X do Ca têm energia baixa, podem ter sido autoabsorvidos na pintura em regiões onde a quantidade de material à base de Cálcio era pequena e/ou havia uma camada relativamente densa de outros pigmentos por cima.

Os três principais elementos identificados na pintura foram ferro, chumbo e mercúrio, que caracterizam três pigmentos: Ogres ($\text{Fe}_2\text{O}_3\text{H}_2\text{O}$), com alterações de tonalidades, Branco de Chumbo ($2\text{PbCO}_3\text{Pb(OH)}_2$) e Vermelhão (HgS). Um gráfico com a média e o desvio padrão das contagens para os três elementos é ilustrado na Figura 93.

Figura 93 - A) Gráfico com a média e o desvio padrão das contagens para ferro, mercúrio e chumbo nos 73 pontos analisados da tela “Moema”.



Fonte: Do autor.

5.1.18.1 Atenuação Diferencial para o chumbo

Foram realizados os cálculos da Atenuação Diferencial para o chumbo $Pb \left(\frac{La}{L\beta} \right)$ em todos os 73 pontos medidos para tentar estimar a espessura equivalente das camadas pictóricas que foram pintadas sobre o chumbo.

Para o elemento Mercúrio as razões também foram calculadas, mas, como pode ser visto em todos os espectros, a determinação da área líquida para o mercúrio é difícil devido às interferências com as linhas L do chumbo, tornando essa metodologia imprecisa. Os resultados médios para todas as razões calculadas em todos os 73 pontos estão apresentados na Tabela 50.

Tabela 50 - Resultado médio da Atenuação Diferencial para o chumbo na tela “Moema” em todos os 73 pontos analisados

Moema	Razão medida chumbo $Pb \left(\frac{La}{L\beta} \right)$	PXRF Espessura estimada (μ m)
Média dos pontos	1,83 \pm 0,12*	Infinita (para XRF)

*Desvio padrão

Fonte: Do autor.

O valor médio encontrado para Atenuação Diferencial de todos os pontos tem um desvio bastante pequeno como pode ser visto na Tabela 50. Esse fato é um forte indicador de que os pigmentos utilizados (Branco de Chumbo, Ocre e Vermelhão) foram diluídos e/ou misturados entre si, possivelmente com ligantes e pigmentos orgânicos para produzir as nuances e as tonalidades da pintura.

De outra forma não poderíamos encontrar a mesma razão com tão pequena variância para todos os pontos medidos. Para corroborar esse fato, os valores encontrados para estas razões podem ser comparados com medidas realizadas para placas de chumbo, infinitamente espessas. Para as placas de Chumbo o valor

médio determinado para a razão $Pb \left(\frac{La}{L\beta} \right)$ para 3 medidas foi de 1,81 \pm 0,5 μ m, respectivamente.

6 CONCLUSÃO

A Fluorescência de Raios X Portátil mostrou-se uma poderosa ferramenta para estudos de artefatos arqueológicos produzidos em metal, sobretudo pelo seu caráter não destrutivo. Vários objetos confeccionados em ouro, prata e cobre e também em tumbaga foram estudados, totalizando mais de 200 espectros analisados referentes a dois Museus distintos no Peru.

Utilizando a relação entre a razão da intensidade e a razão da concentração, foram quantificados todos os elementos presentes nas ligas estudadas.

Um artefato representando uma Coroa com cinco plumas foi estudado. A metodologia de quantificação identificou que duas das cinco plumas foram produzidas a partir de uma liga com concentração de ouro inferior às demais, ou seja, o ouro foi substituído por prata, indicando que as peças poderiam referir-se a plumas femininas por conter uma quantidade de prata elevada. Esse fato também ilustra bem a habilidade existente na cultura para produzir peças com diferentes concentrações de elementos.

Um colar com seis pingentes representando figuras de peixes, pertencente ao Museu Enrico Poli, em Lima, foi analisado em nove pontos. A metodologia identificou que, em todos os pingentes, as concentrações encontradas para os pontos analisados apresentaram valores altos e bem homogêneos - acima de 80% para o ouro. Devido à alta concentração encontrada em todos os pingentes, verificou-se que foram produzidos com uma mesma liga de Au-Ag. Apenas traços de cobre foram encontrados nessas peças. A presença de mercúrio (Hg) em pequenas concentrações, encontrada apenas em poucas dessas peças indica um possível uso desse elemento com finalidade de proporcionar um aspecto avermelhado da obra.

Foi analisada uma máscara pertencente ao acervo do Museu Enrico Poli, em Lima. Sete pontos foram estudados, sendo quatro na parte frontal e três na parte posterior e os elementos presentes na liga foram quantificados. Com isso, observou-se que a liga na parte frontal da máscara difere da parte posterior, apresentando uma concentração de ouro maior na parte frontal, ou seja, foram utilizadas duas diferentes ligas na produção da peça.

Uma folha de aspecto dourado, também pertencente ao Museu Enrico Poli em Lima, foi analisada em três pontos diferentes, inicialmente pensava-se que a peça tinha sido produzida em tumbaga, entretanto os resultados indicaram uma liga

com ouro, prata e cobre, apresentando uma alta homogeneidade da prata.

Uma peça em formato de placa, provavelmente utilizada como adorno peitoral, pertencente ao acervo do Museu Municipal de Piura, Peru, foi analisada. Os resultados indicaram uma liga com uma alta concentração de ouro, evidenciando a grande habilidade existente na cultura Chavín na obtenção de ouro com uma grande pureza.

Foram identificadas duas peças produzidas em tumbaga, ambas pertencentes à cultura Chavín: uma vasilha com aparência dourada e um complexo de seis pequenas cabeças douradas. As análises utilizando a PXRF mostraram que a vasilha foi produzida em tumbaga de prata e as seis pequenas cabeças foram confeccionadas em tumbaga em cobre.

Quatro peças com formato de pequenas cabeças, pertencentes ao acervo do Museu Enrico Poli em Lima, Peru, foram estudadas. Foi encontrado Ferro em todas as peças, em pequenas concentrações. O elemento bromo foi identificado em uma peça. Aparentemente não há uma correlação entre o bromo e outros elementos identificados na liga, ou seja, não podemos somente com essas análises inferir a proveniência do bromo.

Utilizando a metodologia de Atenuação Diferencial para o cobre, $\text{Cu} \left(\frac{\text{K}\alpha}{\text{K}\beta} \right)$ e prata $\text{Ag} \left(\frac{\text{K}\alpha}{\text{K}\beta} \right)$ e Autoatenuação para o $\text{Au} \left(\frac{\text{L}\alpha}{\text{L}\beta} \right)$ a espessura de ouro em diversas peças foi determinada. Quatro peças pertencentes à cultura Vícus foram estudadas e a constituição da liga em todas foi determinada.

No Brasil, foram estudadas duas peças: uma moldura dourada e uma pintura intitulada “Moema”. As medidas foram realizadas *in situ* no Laboratório de Conservação e Restauro do Museu de Arte de São Paulo Assis Chateaubriand (MASP), com o sistema PXRF do LFNA da UEL.

Foi analisada a moldura da obra intitulada “Mulher Enxugando o Braço Esquerdo (Após o Banho)”, realizada em 1884, de autoria do pintor Degas, com dimensões de 58 x 64 cm. Utilizando o sistema PXRF, determinou-se que o dourado apresentado na moldura foi mesmo produzido utilizando ouro. Por meio da

Atenuação Diferencial para o chumbo, $\text{Pb} \left(\frac{\text{L}\alpha}{\text{L}\beta} \right)$, foi determinada a espessura da camada de cobertura de ouro.

Na obra “Moema”, de Victor Meireles, 73 pontos foram estudados de diferentes regiões da pintura, que revelaram a utilização de 11 pigmentos, sendo eles: Branco de Chumbo, Calcita, Gesso, Vermelhão, Ocre vermelho, Terra verde, Verde gris, Ocre amarelo, Ocre marrom e Azul da Prússia. A Atenuação Diferencial

para o chumbo, $Pb \left(\frac{L_{\alpha}}{L_{\beta}} \right)$, foi calculada, os resultados determinados permaneceram inalterados, com uma média de $1,83 \pm 0,12 \mu\text{m}$ para todos os 73 pontos. Esse fato indica que o pigmento Branco de Chumbo foi intensamente usado, tornando sua espessura infinita para PXRF.

Esse resultado para a razão de $Pb \left(\frac{L_{\alpha}}{L_{\beta}} \right)$ pode indicar também que ele foi diluído com outros pigmentos, como Ocre e Vermelhão, para produzir as tonalidades desejadas, contudo não podemos afirmar somente com essa metodologia que o artista não realizou uma base de preparação com Branco de Chumbo.

No decorrer do trabalho, identificamos a possibilidade de utilizar a Atenuação Diferencial para análises de espessuras de Filmes Finos e aplicamos a metodologia nas análises de filmes de vanádio. Os resultados apresentados no apêndice A indicaram que a metodologia é promissora também para esse tipo de análise.

Durante as análises, foi constatada que a principal dificuldade apresentada pela metodologia é a correta determinação da área líquida do fotopico (K_{α} , K_{β} , L_{α} e L_{β}). Assim, foi proposto o desenvolvimento de um *software* que minimize esses erros. No momento, já está sendo executada a primeira fase de desenvolvimento do *software*, conforme apêndice B. Uma primeira versão foi elaborada para a determinação da concentração dos elementos presentes numa liga. A próxima etapa será uma segunda versão do *software* para a determinação da espessura.

O desenvolvimento metodologia de Atenuação Diferencial e Autoatenuação com equipamento Portátil de XRF foi totalmente implementado no Laboratório de Física Nuclear Aplicada da universidade Estadual de Londrina.

7 PERSPECTIVAS E TRABALHOS FUTUROS

- Análise e determinação da espessura de camadas de metais utilizando PIXE Diferencial no LAMFI – Laboratório de Análise de Materiais por Feixes Iônicos do Departamento de Física da Universidade de São Paulo – USP.
- Determinação de espessuras e concentrações de metais em amostras de filmes finos utilizando o Sistema Portátil de Fluorescência de Raios X do Laboratório de Física Nuclear Aplicada da Universidade Estadual de Londrina.
- Desenvolvimento de um *Software* para a determinação da concentração elementar (C %) e da espessura de camadas ($x \text{ } \mu\text{m}$) de metais utilizando a metodologia de Atenuação Diferencial e Autoatenuação para o Sistema Portátil de Fluorescência de Raios X do Laboratório de Física Nuclear Aplicada da Universidade Estadual de Londrina.

REFERÊNCIAS

- ACETO, M.; AGOSTINHO, A.; BOCCALERI, E.; GARLANDA, A. C. The Vercelli Gospels laid open: an investigation into the inks used to write oldest Gospels in Latin. **X-ray Spectrometry**, London, v. 37, p. 286-292, 2008.
- AGHA-ALIGO, D.; OLIAIY, P.; MOHSENIAN, M.; LAMEHI-RACHTI, M.; SHOLOYHI, F. Provenance study of ancient Iranian luster pottery using PIXE multivariate statistic Analysis. **Journal of Cultural Heritage**, San Diego, v. 10, n. 4, p. 487- 492, 2009.
- ALBERGHINA, M. F.; BARRACO, F.; BRAI, M.; PELLEGRINO, L.; PRESTILEO, F.; SCHIAVONE, S. Gilding and pigments of Renaissance marble of Abatellis Palace: non-invasive investigation by XRF spectrometry. **X-Ray Spectrometry**, London, v. 42, n. 2, p. 68-78, 2013.
- AMORIN, L. H. C. **Estudo das propriedades estruturais e opto-eletroquímicas de filmes finos de óxido de vanádio com diferentes espessuras depositados por evaporação térmica**. 2013. 61 f. Dissertação (Mestrado em Física) - Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2013.
- AMPETEK INC. **Home**. Disponível em: <<http://www.amptek.com/>>. Acesso em: 29 jul. 2013.
- APPOLONI, C. R.; BLONSKI, M. S.; PARREIRA, P. S. Study of the pigments elementary chemical composition of a painting in process of attribution to Gainsborough employing a portable X-rays fluorescence system. **Nuclear Instruments & Methods in Physics Research A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment**, Amsterdam, v. 580, p. 710-713, 2007.
- APPOLONI, C. R.; LOPES, F.; BRUNO, M. A. Análise da pintura “Moema” por PXRF, TXRF e Espectrometria Raman. In: BARBOSA, K. (Coord.). **Moema: restauração**. São Paulo: Comuniquê Editorial, 2013. p. 59-79.
- APPOLONI, C. R.; LOPES, F.; MELQUIADES, F. L.; PARELLADA, C. I. In situ pigments study of rock art at Jaguariaíva 1 archaeological site (PARANÁ, BRAZIL) by portable energy dispersive x-ray fluorescence (EDXRF). In: FUMDHAMENTOS, 9., 2010, Piauí. **Anais...** Piauí, 2010. p. 555-562.
- BARROS NETO, B.; SCARMINIO, I. S.; BRUNS, R. E. **Planejamento e otimização de experimentos**. Campinas: Editora da UNICAMP, 1995.
- BECKHOFF, B.; KANNGIEßER, B.; LANGHOFF, N.; WEDELL, R.; WOLFF, H. **Handbook of practical x-ray fluorescence analysis**. New York: Springer, 2006.
- BERGER, M. J.; HUBBELL, J. H.; SELTZER, S. M.; CHANG, J.; COURSEY, J. S.; SUKUMAR, R.; ZUCKER, D. S.; OLSEN, K. **XCOM**: photon cross section database (version 1.5). Gaithersburg: National Institute of Standards and Technology, 2010. Disponível em: <<http://physics.nist.gov/xcom>>. Acesso em: 5 dez. 2013.

BERTUCCI, M.; BONIZZONI, L.; LUDWIG, N.; MILAZZO, M. A new model for x-ray fluorescence autoabsorption analysis of pigment layers. **X-ray Spectrometry**, London, v. 39, p. 135-141, 2010.

BLONSKI, M. S. **Estudo da composição elementar e estratigráfica das camadas de pigmentos em estatuas de madeiras policromada usando um sistema Portátil de EDXRF**. 2007. Tese (Doutorado em Física) - Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2007.

BOLDO, E. M. **Desenvolvimento e avaliação de um sistema portátil para inspeção de estruturas de concreto utilizando a técnica de retroespalhamento Compton**. 2012. Tese (Doutorado em Física) - Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2012.

BONIZZONI, L.; COLOMBO, C.; FERRATI, S.; GARGANO, M.; GRECO, M.; LUDWIGA, N.; REALINI, M. A critical analysis of the application of EDXRF spectrometry on complex stratigraphies. **X-ray Spectrometry**, London, v. 40, n. 4, p. 235-324, 2010.

BONIZZONI, L.; GALLI, A.; POLDI, G.; MILAZZO, M. A non-invasive method to detect stratigraphy, thicknesses and pigment concentration of pictorial multilayers based on EDXRF and vis-RS: in situ applications. **Applied Physics A – Materials Science & Processing**, Berlin, v. 92, p. 203-210, 2008.

BONIZZONI, L.; GALLI, A.; POLDI, G.; MILAZZO, M. *In situ* non-invasive EDXRF analysis to reconstruct stratigraphy and thickness of Renaissance pictorial multilayers. **X-Ray Spectrometry**, London, v. 36, p. 55-60, 2007.

BRUNI, S.; CAGLIO, S.; GUGLIELMI.; POLDI, G. The joined use of n.i. spectroscopic analyses – FTIR, Raman, visible reflectance spectrometry and EDXRF – to study drawings and illuminated manuscripts. **Applied Physics A: Materials Science & Processing**, Berlin, v. 92, n. 1, p. 103-108, 2008.

BURCHAM, W. E. **Física nuclear**. Barcelona: Reverté S. A., 1974.

BURGER, R.L. Chavin and the Origins of Andean Civilization, **Thames and Hudson**, New York, 1992.

BURGER, R.L. Chavin de Huantar and its sphere of influence, in **Handbook of South American Archeology**, editado por H. Silverman, W. Isbell. p. 681–706, Editora Springer, New York, 2008.

BUZANICH, G.; WOBRAUSCHEK, P.; STRELI, C.; MARKOWICZ, A.; WEGRZYNEK, D.; CHINEA-CANO, E.; GRIESSER, M.; UHLIR, K. Part II (Portable ART analyzer) – development of a XRF spectrometer adapted for the study of artworks in the Kunsthistorisches Museum, Vienna. **X-ray Spectrometry**, London, v. 39, p. 98-102, 2010.

CALLIGARO, T.; DRAN, J. C.; KLEIN, M. Application of photo-detection to art and archaeology at the C2RMF. **Nuclear Instruments and Methods in Physics A**, Amsterdam, v. 504, p. 213-221, 2003.

CALZA, C.; ANJOS, M. J.; BUENO, M. I. M. S.; LIMA, T. A.; LOPES, R. T. EDXRF analysis of Marajoara pubic covers. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms**, Amsterdam, v. 263, n. 1, p. 245-248, 2007a.

CALZA, C.; ANJOS, M. J.; BUENO, M. I. M. S.; SOUZA, S. M.; BRANCAGLION JUNIOR, A.; LIMA, T. A.; LOPES, R. T. XRF applications in archaeometry: analysis of Marajoara pubic covers and pigments from the sarcophagus cartonage of an Egyptian mummy. **X-Ray Spectrometry**, London, v. 36, n. 5, p. 348-354, 2007b.

CALZA, C.; ANJOS, M. J.; SOUZA, S. M. F. M.; BRANCAGLION JUNIOR, A.; LOPES, R. T. X-ray microfluorescence with synchrotron radiation applied in the analysis of pigments from ancient Egypt. **Applied Physics A: Materials Science & Processing**, Berlin, v. 90, p. 75-79, 2008.

CALZA, C.; OLIVEIRA, D. F.; ROCHA, H. S.; PEDREIRA, A.; LOPES, R. T. Analysis of the painting "Gioventu" (Eliseu Visconti) using EDXRF and computed radiography. **Applied Radiation and Isotopes**, New York, v. 68, p. 861-865, 2010a.

CALZA, C.; PEREIRA, M. O.; PEDREIRA, A.; LOPES, R. T. Characterization of Brazilian artists' palette from the XIX century using EDXRF portable system. **Applied Radiation and Isotopes**, New York, v. 68, p. 866-870, 2010b.

CAMPANELLA, L.; COLACICCHI, O.; FERRETTI, M.; PLATTNER, S. H. The effect of tin on dezincification of archaeological copper alloys. **Corrosion Science**, Oxford, v. 51, n. 9, p. 2183-2191, 2009.

CAMPOS, P. H. O. V.; KAJIYA, E. A. M.; RIZZUTTO, M. A.; NEIVA, A. C.; PINTO, H. P. F.; ALMEIDA, P. A. D. X-ray fluorescence and imaging analyses of paintings by the Brazilian artist Oscar Pereira da Silva. **Radiation Physics and Chemistry**, Oxford, v. 95, p. 362-367, 2013.

CARVALHO, M. L.; MANSO, M.; PESSANHA, S.; GUILHERME, A.; FERREIRA, F. F. Quantification of Mercury in XVIII century books by Energy Dispersive X-Ray Fluorescence (EDXRF). **Journal of Cultural Heritage**, San Diego, v. 10, p. 435-438, 2009.

CASTELLANO, C.; FERRETTI, M.; MARTINELLI, A.; CIMBERLE, M. R. Structural and magnetic properties of Cu substituted manganite's studied by EXAFS and dc magnetization measurements. **Journal of Alloys and Compounds**, Lausanne, v. 478, n. 1, p. 479-483, 2009.

CECHÁK, T.; HLOZEK, M.; MUSÍLEK, L.; TROJEK, T. X-ray fluorescence as a tool for investigating archaeological finds. **Nuclear Instruments and Methods in Physics A**, Amsterdam, v. 580, p. 717-720, 2007.

CESAREO, R. X-ray physics: interaction with matter, production, detection. **La Revista del Nuovo Cimento della Società Italiana de Física**, Bologna, v. 23, n. 7, p. 233, 2000.

CESAREO, R.; BRUNETTI, A. Metal sheets thickness determined by energy – dispersive X ray fluorescence analysis. **Journal of X-Ray Science and Technology**, Birmingham, v. 16, n. 2, p. 119-130, 2008.

CESAREO, R.; BUSTAMANTE, A. D.; JULIO FABIAN, S.; CALZA, C.; ANJOS, M.; LOPES, R. T.; ALVA, W.; CHERO, L.; GUTIERREZ, V. F.; ESPINOZA, M. D.; RODRIGUEZ, R. R.; SECLLEN, M. F.; CURAY, V.; ELERA, C.; SHIMADA, I. Pre-Columbian alloys from the royal tombs of Sipán and from Museum of Sicán: non-destructive XRF analysis with a portable equipment. **Archéo Sciences**, Rennes, v. 33, p. 281-287, 2009a.

CESAREO, R.; BUSTAMANTE, A. D.; JULIO FABIAN, S.; DEL PILAR, S. Z.; ALVA, W.; CHERO, L.; ESPINOZA, M. C.; RODRIGUEZ, R.; SECLLEN, M. F.; GUTIERREZ, V.F.; EDGARD, B.L.J.A.G; RIZZUTTO, M.A.; POLI, E.; CALZA, C.; ANJOS, M.; FREITAS, R. P.; LOPES, R. T.; ELERA, C.; SHIMADA, I.; CURAY, V.; CASTILHO, F. G.; GIANTE, G. E.; INGO, G. M.; LOPES, F.; HOLMQUIST, U.; DIESTRA, D. Multilayered artifacts in the pre-Columbian metallurgy from the North of Peru. **Applied Physics A – Materials Science & Processing**, Berlin, v. 113, p. 889-893, 2013.

CESAREO, R.; BUSTAMANTE, A. D.; JULIO FABIAN, S.; SANDRA, A. Z.; ALVA, W.; CHERO, L.; ESPINOZA, M. C.; RODRIGUEZ, C. R.; SECLLEN, M. R.; GUTIERREZ, F. V.; LÉVANO, E. B.; JUAN, G. A.; RIZZUTTO, M.; POLI, E.; CALZA, C.; ANJOS, M.; LOPES, R. T.; GIGANTE, G. E.; INGO, M. G.; RICCUCCI, R.; ELERA, C.; SHIMADA, I.; CURAY, V.; CASTILLO, M.; LOPES, F. Evolution of pre-Columbian metallurgy from the north of Peru studied with a portable non-invasive equipment using energy-dispersive x-ray fluorescence. **Journal of Materials Science and Engineering B 1**, Pittsburgh, p. 48-81, 2011.

CESAREO, R.; BUSTAMANTE, A.; FABIAN, J.; CALZA, C.; ANJOS, M.; LOPES, R. T.; ELERA, I. S.; CUARY, V.; RIZZUTTO, M. Energy-dispersive X-ray Fluorescence analysis of a pre-Columbian funerary gold mask from the Museum of Sicán, Peru. **X-ray Spectrometry**, London, v. 39, p. 122-123, 2010.

CESAREO, R.; CASTELLANO, A.; BUCCOLIERI, G.; QUARTA, S.; MARABELLI, M.; SANTOPADRE, P.; LEOLE, M.; BRUNETTI, A. Portable equipment for energy dispersive X-ray fluorescence analysis of Giotto's frescoes in the Chapel of the Scrovegni. **Nuclear Instruments and Methods in Physics B**, Amsterdam, v. 213, p. 703-70, 2004.

CESAREO, R.; GIGANE, G. E.; CANEGALLO, P.; CASTELLANO, A.; IWANCZYK, J. S.; DABROWSKI, A. Applications of non-cryogenic portable EDXRF systems in archaeometry. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A**, Amsterdam, v. 380, p. 440-445, 1996.

CESAREO, R.; GIGANTE, G. E.; CASTELLANO, A. Thermoelectrically cooled semiconductor detector for non-destructive analysis of works of art by means of energy dispersive X-ray fluorescence. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A**, Amsterdam, v. 428, p. 171-181, 1999.

CESAREO, R.; RIDOLFI, S.; CASTELLANO, A.; MARABELLI, M.; BUCCOLIERI, G.; QUARTA, S.; GIGANTE, G. E. From Giotto to De Chirico to Verrocchio: analyses of paintings and historical bronze alloys availing of portable EDXRF equipment. **Journal of Neutron Research**, Abingdon, v. 14, n. 1, p. 17-27, 2006.

CESAREO, R.; RIZZUTTO, M.; BRUNETTI, A.; RAO, V. D. Metal location and thickness in a multilayered sheet by measuring $\left(\frac{K\alpha}{K\beta}\right)$, $\left(\frac{L\alpha}{L\beta}\right)$ e $\left(\frac{L\alpha}{L\gamma}\right)$ X ray ratios. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B**, Amsterdam, v. 267, p. 2890-2896, 2009b.

DESNICA, V.; SKARIC, K.; JEMBRIH-SIMBUERGER, D.; FAZINIC, S.; JAKSIC, M.; MUDRONJA, D.; PAVLICIC, M.; PERANIC, I.; SCHREINER, M. Portable XRF as a valuable device for preliminary in situ pigment investigation of wooden inventory in the Trski Vrh Church in Croatia. **Applied Physics A: Materials Science & Processing**, Berlin, v. 92, n. 1, p. 19-23, 2008.

EISBERG, R.; RESNICK, R. **Física quântica, átomos, moléculas, sólidos, núcleos e partículas**. 29. ed. São Paulo: Elsevier, 1979.

ELAM, W. T.; RAVEL, B. D.; SIEBER, J. R. A new atomic database for X-ray spectroscopic calculation. **Radiation Physics Chemistry**, Oxford, v. 63, p. 121-128, 2002.

ERTUGRAL, B. $K\beta/K\alpha$ X-ray intensity ratios for elements in the range 16-92 excited by 5.9, 59.5 and 123.6 keV photons. **Radiation Physics and Chemistry**, Oxford, v. 76, p. 15-22, 2007.

FERNANDES, J. S. **Caracterização microestrutural do espaço poroso de rochas reservatório da bacia do rio Tibagi por microtomografia de raios x**. 2009. 200 f. Tese (Doutorado em Física) - Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2009.

FERRERO, J. L.; ROLDÁN, C.; NAVARRO, E.; ARDID, M.; MARZAL, M.; ALMIRANTE, J.; INEBA, P.; VERGARA, J.; MATA, C. Application of the X-ray fluorescence analysis to the cultural patrimony of the Comunidad Valenciana (Spain): Painting, metal and paper. **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry**, Lousanne, v. 240, n. 2, p. 523-528, 1999.

FERRERO, J. L.; ROLDÁN, M. A.; NAVARRO, E. X-ray fluorescence analysis of yellow pigments in altarpieces by Valencia artists of the XV and XVI centuries. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A**, Amsterdam, v. 428, p. 868-873, 1999.

FERRETTI, M. Fluorescence from the collimator in Si-PIN and Si-drift detectors: problems and solutions for the XRF analysis of archaeological and historical materials. **Nuclear Instruments & Methods In Physics Research Section B-Beam Interactions with Materials and Atoms**, Amsterdam, v. 226, n. 3, p. 453-460, 2004.

FERRETTI, M.; POLESE, C.; CLODOALDO, G. R. X-ray fluorescence investigation of gilded and enameled silver: the case study off our medieval processional crosses from central Italy. **Spectrochimica Acta Part B**, Oxford, v. 83, p. 21-27, 2013.

FIGUEIREDO, E.; VALÉRIO, P.; ARAÚJO, M. F.; SENNA-MARTINEZ, J. C. Micro-EDXRF surface analyses of a bronze spear head: Lead content in metal and corrosion Layers. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A**, Amsterdam, v. 580, p. 725-727, 2007.

GEERT VAN, D. S.; JANSSENS, K.; SCHALM, O.; AIBÉO, C.; KLOUST, H.; ALFED, M. James Ensor's pigment use: artistic and material evolution studied by means of portable X-ray fluorescence spectrometry. **X-ray Spectrometry**, London, v. 39, p. 103-111, 2010.

GIANONCELLI, A.; CASTAING, J.; ORTEGA, L.; DOORYHEE, E.; SALOMON, J.; WALER, P.; HODEAU, J. L.; BORDET, P. A portable instrument for in situ determination of the chemical and phase compositions of cultural heritage objects. **X-ray Spectrometry**, London, v. 37, p. 418-423, 2008.

GIUSTO MANETTI BATTILORO. **Home**. Disponível em: <http://www.manetti.it/index_en.php>. Acesso em: 20 dez. 2013.

GUILHERME, A.; CAVACO, A.; PESSANHA, S.; CARVALHO, M. L. Comparison of portable and stationary x-ray fluorescence spectrometers in the study of ancient metallic artifacts. **X-ray Spectrometry**, London, v. 37, p. 444-449, 2008.

HOCQUET, F. P.; GARNIR, H. P.; MARCHARL, A.; CLAR, M.; OGER, C.; STRIVAY, D. A remote controlled XRF system for field analysis of cultural heritage objects. **X-ray Spectrometry**, London, v. 37, n. 4, p. 304-308, 2008.

HUBBELL, J. H.; SELTZER, S. M. **Tables of x-ray mass attenuation coefficients and mass energy-absorption coefficients from 1 keV to 2 MeV for elements z = 1 to 92 and 48 additional substances of dosimetric interest**. Gaithersburg: National Institute of Standards and Technology, 1995.

IKEOKA, R. A.; APPOLONI, C. R.; PARREIRA, P. S.; LOPES, F.; BANDEIRA, A. M. PXRF and multivariate statistics analysis of pre-colonial pottery from northeast of Brazil. **X-Ray Spectrometry**, London, v. 41, n. 1, p. 12-15, 2012.

JENKINS, R.; GOULD, R. W.; GEDCKE, D. **Quantitative X-ray spectrometry**. New York, Marcel Dekker, 1995.

KAJIYAA, E. A. M.; CAMPOS, P. H. O. V.; RIZZUTTO, M. A.; APPOLONI, C. R.; LOPES, F. Evaluation of the veracity of one work by the artist Di Cavalcanti through non-destructive techniques: XRF, imaging and brush stroke analysis. **Radiation Physics and Chemistry**, Oxford, v. 95, p. 373-377, 2014.

KAPLAN, I. **Física nuclear**. 2. ed. Rio de Janeiro: Guanabara Dois, 1978.

LABORATÓRIO DE MATERIAIS E FEIXES IÔNICOS - LAMFI. **Apresentação**. Disponível em: <<http://www2.if.usp.br/~lamfi/>>. Acesso em: 4 dez. 2013.

LAHLIL, S.; BIRON, I.; GALISY, L.; MORIN, G. Rediscovering ancient glass technologies through the examination of opacifier crystals. **Applied Physics A: Materials Science & Processing**, Berlin, v. 92, n. 1, p. 109-116, 2008.

LEHMANN, E. H.; VONTOBEL, P.; DESCHLER-ERB, E.; SOARES, M. Non-invasive studies of objects from cultural heritage. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment**, Amsterdam, v. 542, p. 68-75, 2005.

LEO, W. R. **Technique for nuclear and particle physics experiments**. 2. ed. Berlin, Springer-Verlag, 1994.

LEONARDI, R. Nuclear physics and painting, sub-topic of the wide and fascinating field of science and art. **Nuclear Physics A**, Amsterdam, v. 752, p. 659c-674c, 2005.

LEUTENEGGER, P.; LONGONI, A.; FIORINI, C.; STRUDER, L.; KEMMER, J.; LECHNER, P.; SCIUTI, S.; CERAREO, R. Works of art investigation with silicon drift detectors. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A**, Amsterdam, v. 439, p. 458-470, 2000.

LONGONI, A.; FIORINI, C.; LEUTENEGGER, P.; SCIUTI, S.; FRONTEROTTA, G.; STRUDER, L.; LECHNER, P. Portable XRF spectrometer for non-destructive analyses in archaeometry. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A**, Amsterdam, v. 409, p. 407-409, 1998.

LOPES, F. **Caracterização química do material particulado suspenso na atmosfera empregando a Fluorescência de Raios X Dispersiva em Energia (EDXRF)**. 2003, 89 f. Dissertação (Mestrado em Ciências) - Universidade de São Paulo, São Paulo, 2003.

MOXTEC INC. **Welcome**. Disponível em: <<http://www.moxtec.com/>>. Acesso em: 29 jul. 2013.

MUSEO DEL ORO. **The gold museum**. Bogotá: Banco de la Republica, 2008.

MUSEU DE ARTE DE SÃO PAULO ASSIS CHATEAUBRIAND. Disponível em: <<http://masp.art.br/masp2010/index.php>>. Acesso em: 31 jul. 2013.

NASCIMENTO FILHO, V. F. **Técnicas analíticas nucleares de Fluorescência de Raios X por Dispersão de Energia (EDXRF) e por reflexão total (TXRF)**. Piracicaba: ESALQ, Departamento de Ciências Exatas; CENA, Laboratório de Instrumentação Nuclear, 1999.

OKUNO, E.; YOSHIMURA, E. **Física das radiações**. São Paulo: Oficina de Textos, 2010.

ONUJI, Y.; INOKUCHI, K. **El Tesoro del Templo de Kuntur Wasi**, Fondo Editorial del Congreso del Peru, Lima 2011.

PESSANHA, S.; GUILHERME, A.; CARVALHO, M. L. Comparison of matrix effects on portable and stationary XRF spectrometers for cultural heritage samples.

Applied Physics A – Material Science and Processing, Berlin, v. 97, p. 497-505, 2009.

PIURA. Minicipalidad Provincial. **Inicio**. Disponível em: <<http://www.munipiura.gob.pe/>>. Acesso em: 9 nov. 2013.

POTTS, P. J.; WEST, M. **Portable X-ray fluorescence spectrometry**: capabilities for *in situ* analysis. Cambridge: RSCPublishing, 2008.

PYTHON linguagem de programação. Disponível em: <<http://www.python.org/>>. Acesso em: 22 ago. 2013.

RAJ, S.; PADHI, H. C.; POLASI, M. Influence of alloying effect on K_{α}/K_{β} X-ray intensity ratios of V and Ni in V_xNi_{1-x} alloys. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B**, Amsterdam, v. 155, p. 143-152, 1999.

REICHE, I.; MULLER, K.; EVENO, M.; ITIÉ, E.; MENU, M. Depth profiling reveals multiple paint layers of Louvre Renaissance paintings using non-invasive compact confocal micro-X-ray fluorescence. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, London, v. 27, p. 1715-1724, 2012.

ROBERTO, C.; BRUNETTI, A. Metal sheets thickness determined by energy-dispersive X-ray fluorescence Analysis. **Journal of X-Ray Science and Technology**, Birmingham, v. 16, p. 119–130, 2008.

RUMP: RBS analysis and plotting. Disponível em: <<http://www.genplot.com/doc/rump.htm>>. Acesso em: 9 dez. 2013.

RUTHERFORD, J. G.; STOUT, G, L. **Painting materials**: a short encyclopedia. New York: Dover Publications, 1966.

SAETTONE, E. A. O.; MATTA, J. A. S.; ALVA, S. CHUBACI, J. F. O.; FANTINI, M. C. A.; GALVÃO, R. M. O.; KIYOHARA, P.; TABACNIKS, M. H. Plasma cleaning and analysis of archeological artefacts from Sipán. **Journal of Physics D: Applied Physics**, London, v. 36, p. 842-848, 2003.

SALOMON, J.; DRAN, J. C.; GUILLOU, T.; MOIGNARD, B.; PICHON, L.; WALTER, P.; MATHIS, F. Ion-beam analysis for cultural heritage on the AGLAE facility: impact of PIXE/RBS combination. **Applied Physics A: Materials Science & Processing**, Berlin, v. 92, n. 1, p. 43-50, 2008.

SHALEV, S.; SHILSTEIN, S. S. H.; YEKUTIELI, Y. U. XRF study of archaeological and metallurgical material from an ancient copper-smelting site near Ein-Yahav, Israel. **Talanta**, London, v. 70, p. 909-913, 2006.

TELLO, J.C.. Discovery of the Chavin culture in Peru. **American Antiquities** 9(1), 135–160, 1943.

THOMÉ, L. E.; RIZZUTTO, M. A.; KAJIYA, E. A. M.; CAMPOS, P. H. O. V.; APPOLONI, C. R.; LOPES, F. O 'sapo dourado' do arquivo pessoal de Mário de Andrade analisado com o método não-destrutivo de Fluorescência de Raios X. **Revista do Instituto de Estudos Brasileiros**, São Paulo, v. 55, p. 173-182, 2012.

TROJEK, T.; CECHAK, T.; MUSÍLEK, L. Recognition of pigment layers in illuminated manuscripts by means of K_{α}/K_{β} and L_{α}/L_{β} ratios of characteristic X-rays. **Applied Radiation and Isotopes**, New York, v. 68, n. 4, p. 871-874, 2010.

UHLIR, K.; GRIESSER, M.; BUZANICH, G.; WOBRAUSCHEK, P.; STRELI, C.; WEGRZYNEK, D.; MARKOWICZ, A.; CHINEA-CANO, E. Application of a new portable (micro) XRF instrument having low-Z elements: determination capability in the field of works of art. **X-ray Spectrometry**, London, v. 37, p. 450-457, 2008.

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE LONDRINA. Centro de Ciências Exatas. Departamento de Física. **Laboratório de Física Nuclear Aplicada**. Disponível em: <<http://www.uel.br/grupos/gfna/>>. Acesso em: 29 jul. 2013.

UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI SASSARI. **Home**. Disponível em: <<http://www.uniss.it/php/home.php>>. Acesso em: 29 jul. 2013.

VAN GRIEKEN, R. E.; MARKOWICZ, A. A. **Handbook of X-ray spectrometry**. 2.ed. New York: Marcel Dekker, 2002.

VIGUERIE, L.; DURAN, A.; BOUQUILLON, A.; SOLÉ, V. A.; CASTAING, J.; WALTER, P. Quantitative X-ray fluorescence analysis of an Egyptian faience pendant and comparison with PIXE. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, Germany, v. 395, n. 7, p. 2219-25, 2009.

VIGUERIE, L.; SOLÉ, V. A.; WALTER, P. Multilayers quantitative X-ray fluorescence analysis applied to easel paintings. **Analytical Bioanalytical Chemistry**, Germany, v. 395, p. 2015-2020, 2009.

YU, A.; BABANOV, A.; RYAZHKIN, V.; MIYANAGA, T. Correction of X-ray absorption spectra for thickness inhomogeneity and fluorescence of sample. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A**, Amsterdam, v. 470, p. 278-282, 2001.

APÊNDICES

Apêndice A - Filme fino de vanádio

No decorrer deste trabalho verificou-se que a metodologia de Atenuação Diferencial usando a Fluorescência de Raios X com equipamento Portátil (PXRF) é uma ferramenta altamente adequada para determinar espessuras.

Deste modo, foi proposto e desenvolvido um procedimento para a determinação da espessura de filme fino de vanádio depositado sobre uma superfície de vidro.

Quatro filmes finos de vanádio foram produzidos no Laboratório de Películas, Superfícies e Interface (LPSI) do LARX-UEL através da técnica de evaporação, (AMORIN, 2013). Os filmes foram depositados sobre uma superfície de vidro. Sabendo que o Cálcio (Ca) é um dos constituintes do vidro o objetivo inicial foi estudar a Atenuação Diferencial desse elemento após atravessar a camada de Vanádio.

Entretanto, foi verificado que, para espessuras muito finas, da ordem de 500 nanômetros, o modelo utilizado para a Atenuação Diferencial não é válido, apresentando erros da ordem de 30%, portanto, outro modelo deveria ser proposto.

Após uma revisão bibliográfica, verificou-se que o modelo linear de atenuação para o Ca-K α poderia ser utilizado, (BECKHOFF et al., 2006, POTTS; WEST, 2008).

Na Tabela 51 são apresentados os valores obtidos para as quatro amostras de filme fino analisadas (AMORIN, 2013).

Tabela 51 - Comparação dos resultados de análises de espessuras de Filme Fino de vanádio para Modelo Teórico, MEV e PXRF

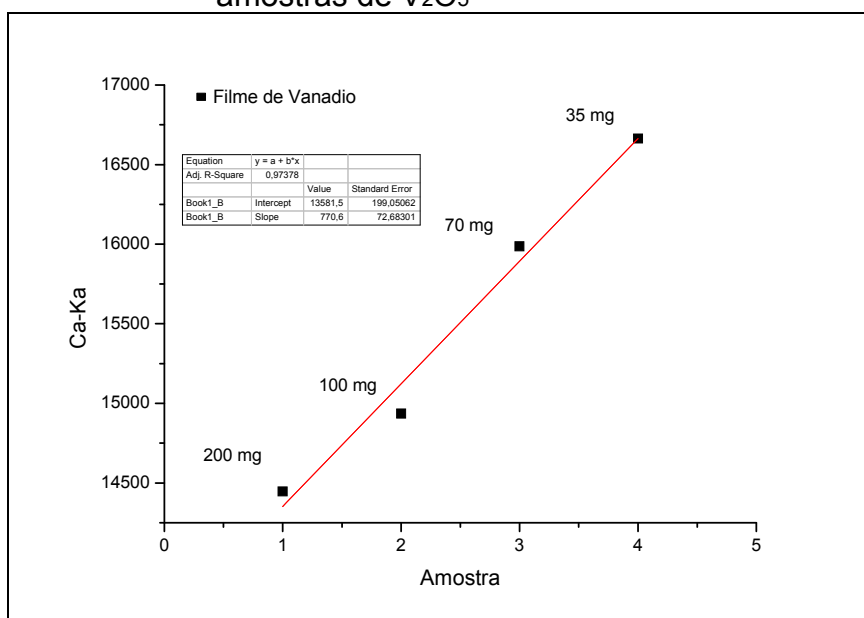
Amostra	Massa* (mg)	Contagem Ca-K α	Espessura Calculada (Equação Filmes Finos) (nm)	Espessura Medida (Microscópio Eletrônico) (nm)	Espessura Determinada (PXRF) (nm)
Filme 1	35	16664	68	48	54
Filme 2	70	15987	136	110	98
Filme 3	100	14935	195	160	167
Filme 4	200	14446	NC	NM	198

* A massa não foi toda depositada no substrato de Vidro. NC: Não calculado. NM: Não medido.

Fonte: Do autor.

O gráfico reportando os valores experimentais para as medidas, juntamente com a curva para a Atenuação para o Ca-K α é apresentado na Figura 94.

Figura 94 - Gráfico com os valores de contagens Ca-k α para as amostras de V₂O₅



Fonte: Do autor.

Observa-se que os valores das espessuras calculadas são ligeiramente maiores que os valores medidos pelas micrografias. Isso se deve ao fato de ter sido encontrado, ao fim das deposições, uma pequena sobra residual do material (V₂O₅) na barca de evaporação.

Para a amostra de massa 200 mg, não foi possível calcular a espessura ou medi-la com o Microscópio Eletrônica de Varredura, entretanto, utilizando a Fluorescência de Raios X Portátil, encontramos o valor de 198 nm para espessura.

Embora os resultados apresentados na Tabela 51 para as análises por PXRF não possam ser considerados suficientemente bons para medições de espessuras de filmes finos, eles indicam que a técnica é promissora.

A próxima etapa dessa linha de trabalho será produzir novos filmes finos com espessuras e elementos diferentes e desenvolver um modelo para a determinação da espessura utilizando a Fluorescência de Raios X Portátil.

Também se pretende utilizar a Técnica de Rutherford Backscattering como técnica de referência para validação da metodologia proposta, visto que existe uma discrepância grande entre os resultados utilizando a equação teórica e a medição por Microscopia Eletrônica de Varredura.

Apêndice B – *Software* para quantificação

Para a quantificação dos elementos presentes nas ligas estudadas durante este trabalho, todas as análises foram efetuadas em planilhas *Excel*. Assim, diversas e extensas planilhas foram feitas introduzindo as contagens K_{α} , K_{β} e L_{α} para todos os elementos estudados.

Esse procedimento gerou uma enorme quantidade de planilhas de difícil interpretação por outra pessoa que não o próprio usuário.

Desta forma, propusemos o desenvolvimento de um *Software* para a quantificação de ligas de Au-Ag-Cu que seja livre e mais amigável, tornando-se de fácil uso por qualquer operador e podendo ser utilizado em sistemas operacionais diversos, como *Linux*, *Windows*, *Solaris*, etc.

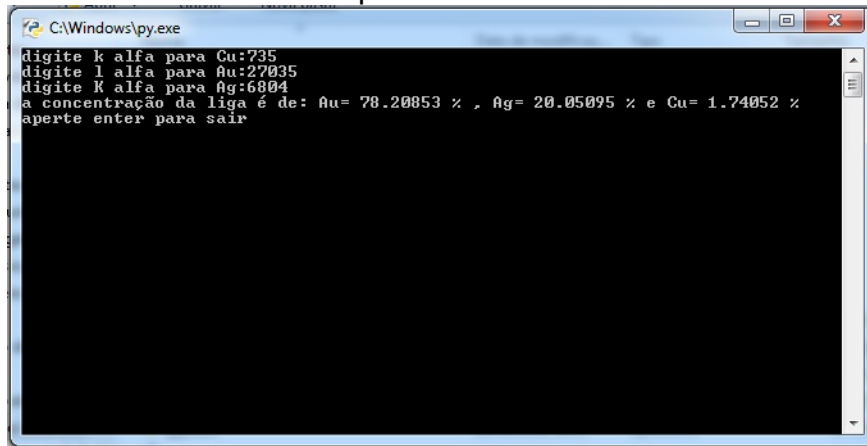
Uma primeira versão do *Software* foi desenvolvida no Laboratório de Física Nuclear Aplicada da Universidade Estadual de Londrina utilizando os dados já analisados durante o Doutorado, em colaboração com o Prof. Dr. Paulo José dos Reis. A próxima etapa será o desenvolvimento do software completo por uma empresa privada.

A linguagem de programação escolhida foi *Python* desenvolvida por Guido Van Rossum, em 1991, e gerenciado pela *Python Software Foundation* (PYTHON, 2013). A escolha da linguagem foi estritamente baseada no modelo aberto e comunitário que a empresa possui, ou seja, seu uso é livre.

A linguagem pode importar dados de vários *softwares* comumente usados em PXRf, tais como *Excel*, *ASC*, *ASCII*, e os dados de saídas podem ser visualizados em HTML, facilitando assim sua difusão.

Na Figura 95 é apresentada uma janela de visualização dos resultados para análise de uma medida.

Figura 95 - Visualização de resultados da primeira versão do *Software* desenvolvido no LFNA para o Ponto 1 na máscara



Fonte: Do autor.

Podemos perceber uma diferença desprezível entre os resultados se comparados com os realizados por *Excel* e apresentados na Tabela 52.

Tabela 52 - Comparação dos resultados analisados entre *Excel* e a primeira versão do *Software* desenvolvido no LFNA para o Ponto 1 na máscara

Mascara Ponto 1			
	ouro (%)	prata (%)	cobre (%)
<i>Excel</i>	78,20	19,68	2,12
<i>Software</i>	78,20	19,69	2,11

Fonte: Do autor.

Essa pequena variação se deve aos ajustes utilizados na curva de calibração experimental que foram introduzidos no programa.

Apêndice C - Coeficientes de atenuação total e densidade

Os Coeficientes de Atenuação e Densidade foram obtidos com o programa *XCOM: Photon Cross Sections Database*, **NIST** (BERGER et al., 2010; ELAM; RAVEL; SIEBER, 2002; HUBBELL; SELTZER, 1995). Os valores são apresentados na Tabela 53 e 54.

Tabela 53 - Coeficientes de atenuação de massa para diferentes metais utilizando o software *XCOM*.

Matriz	Energia do Fóton (keV)	Atenuação Total (cm ² /g)
cobre	8,04	51,88
cobre	8,90	39,24
cobre	25,00	18,13
ouro	9,71	127,07
ouro	11,44	84,07
ouro	25,00	44,14
prata	22,16	13,94
prata	24,94	10,13
prata	25,00	10,06
ouro	8,04	204,41
ouro	8,90	158,28
prata	8,04	213,14
prata	8,90	162,46
ouro	10,55	103,35
ouro	12,61	161,03

Fonte: Do autor.

Tabela 54 – Densidade do elementos.

Elemento	Densidade (g/cm ³)
cobre	8,92
prata	10,5
ouro	19,3
chumbo	11,3

Fonte: Do autor.