



UNIVERSIDADE
ESTADUAL DE LONDRINA

MARIA SÉLIA BLONSKI

**Estudo da Composição Elementar e
Estratigrafia das Camadas de Pigmentos em
Estátuas de Madeira Policromada usando um
Sistema Portátil de EDXRF**

Londrina
2007

Maria Sélia Blonski

**Estudo da Composição Elementar e
Estratigrafia das Camadas de Pigmentos em
Estátuas de Madeira Policromada usando um
Sistema Portátil de EDXRF**

Tese apresentada ao Curso de Pós-Graduação, do Departamento de Física da Universidade Estadual de Londrina, como parte dos requisitos para obtenção do título de Doutor em Física.

Orientador: Prof. Dr. Carlos Roberto Appoloni

Londrina – PR

Julho– 2007

COMISSÃO EXAMINADORA

.....
Prof. Dr. Carlos R. Appoloni
Universidade Estadual de Londrina
Departamento de Física
Laboratório de Física Nuclear Aplicada

.....
Prof. Dra. Melayne M. Coimbra
Universidade Estadual de Londrina
Departamento de Física
Laboratório de Física Nuclear Aplicada

.....
Prof. Dr. Marcos de Castro Falleiros
Universidade Estadual de Londrina
Departamento de Física
Laboratório de Física Nuclear Aplicada

.....
Prof. Dr. Augusto Neiva
Escola Politécnica da USP
Departamento de Engenharia Química

.....
Prof. Dr. Nemitala Added
Universidade de São Paulo
Instituto de Física

Londrina, 17 julho de 2007.

AGRADECIMENTOS

Ao professor Dr. Carlos Roberto Appoloni, por acreditar em meu potencial e se dispor a orientar este meu trabalho, contribuindo muito para meu crescimento não só profissional mas também como ser humano. Sou extremamente grata por permitir e acompanhar toda essa caminhada em busca de mais conhecimentos e pela oportunidade de fazer parte do Grupo de Física Nuclear Aplicada.

Agradeço aos meus pais, Paulo e Terezinha, pelo apoio, força, incentivo e carinho que sempre me dedicaram. Por serem o alicerce dessa luta constante. Aos meus irmãos, e todos e todas que fazem parte da minha família por sempre poder contar com a força e a torcida dos mesmos.

Aos professores e aos amigos do Grupo de Física Nuclear Aplicada: Otávio, Antonio Tannous, Melayne, Marcos Falleiros, Pedro Henrique, Viviane, Avacir, Fábio Lopes, Fábio Melquíades, Ricardo, Rodrigo, Jaquiel, Anderson, Luiz Diego, Leonardo, Ademar, Marcelo, Antonio Marcos e todos os outros membros do grupo pela amizade e companheirismo durante esses quatro anos.

Aos amigos e companheiros de doutoramento, Fernando, Adriana, Eduardo, pela amizade e convivência diária.

Ao professor e físico do GNFA Dr. Paulo Sérgio Parreira, pela colaboração no decorrer do trabalho.

Aos professores e funcionários do Departamento de Física, pelo apoio dispensado durante este trabalho.

A Márcia Rizzo (Restauradora), por propiciar e acompanhar a realização das medidas na Igreja Imaculada Conceição em SP. E por toda gentileza com que colaborou também com seu conhecimento enriquecendo ainda mais este trabalho.

Equipe de Restauração da MRizzo Restaurações, por nos apoiar durante a coleta de dados na Igreja Imaculada Conceição.

À Silvia de Cunha Lima conservadora do museu da USP, pela colaboração e por possibilitar as medidas das amostras de algumas esculturas do respectivo museu.

Wagner (Fotógrafo do MAE) pela gentileza em fotografar as esculturas medidas.

Ao Prof. Luiz A.C. Souza (CECOR/EBA/UFMG), pelo empréstimo da placa modelo de douramento para as medidas EDXRF e pigmentos certificados, possibilitando assim o enriquecimento deste trabalho.

A funcionária Selma, e demais funcionários e/ou estudantes do CECOR, pela colaboração no acompanhamento das medidas dos pigmentos.

Ao Prof. Manfredo Tabacnicks (IF-USP), pela gentileza em realizar uma medida por RBS.

A DEUS pelo dom da Vida e por providenciar este tempo de caminhada em busca de maior conhecimento e crescimento como ser humano.

Ao CNPQ, pelo apoio financeiro.

Blonski, Maria Sélia. Estudo da Composição Elementar e Estratigrafia das Camadas de Pigmentos em Estátuas de Madeira Policromada usando um Sistema Portátil de EDXRF. 2007. Tese (Doutorado em Física) – Universidade Estadual de Londrina.

RESUMO

A técnica de fluorescência de raios X por dispersão de energia (EDXRF), é uma técnica analítica não destrutiva, que permite a determinação de elementos químicos presentes em obras de arte. EDXRF é uma metodologia não destrutiva e muito interessante para o estudo de objetos de interesse cultural e histórico, devido a simplicidade da técnica, que não necessita de uma preparação prévia das amostras para a análise multielementar e a possibilidade do uso de equipamento portátil, que permite análise *in situ*. Neste trabalho usou-se um equipamento portátil de fluorescência de raios X do LFNA/UDEL para medidas de pigmentos em esculturas de madeira policromada pertencentes ao Laboratório de Conservação e Restauração do Museu de Arqueologia e Etnologia da Universidade de São Paulo (MAE- USP) e esculturas e adereços de madeira da Igreja da Paróquia Imaculada Conceição, em São Paulo-SP. O sistema portátil de EDXRF é constituído de um tubo de raios X com anodo de Ag (operado a 17 kV e 2 μ A para as medidas na Igreja e 17 kV e 3 μ A para as medidas das esculturas do museu), um detector Si-PIN (FWHM = 221 eV para a linha do Mn de 5,9 keV), cadeia de eletrônica nuclear padrão de espectrometria de raios X, multicanal 8K, palm top HP200LX, note book Semp Toshiba e um sistema mecânico projetado para o posicionamento do detector e do tubo de raios X, que permite movimentos com dois graus de liberdade do sistema de excitação-deteção. O tempo de excitação-deteção de cada medida foi de 500 s. Nas esculturas da Igreja, a análise das regiões da vestimenta marrom de ambas as esculturas mostrou a presença de Fe e Mn indicando ser o pigmento marrom úmbria, devido a forte presença dos respectivos elementos. No adereço da coluna do altar, região dourada, verificou-se a presença dos elementos Ti, Cr, Fe, Cu, Zn e Au. No púlpito (região dourada), constatou-se os elementos K, Ca, Ti, Fe, Cu e Au. Em uma mancha dessa região dourada do púlpito, que foi restaurada mais recentemente, verificou-se a ausência de Au e uma grande quantidade de Cu. Por outro lado, a análise das razões das intensidades das linhas K_{α}/K_{β} ou L_{α}/L_{β} nas áreas medidas permitiu explorar a possibilidade de medir as estratigrafias das camadas dos pigmentos.

Blonski, Maria Sélia. Study of the Elementary Composition and Stratigraphy Layers of Pigments in Statues of Polychromed Wood using a Portable System of EDXRF. 2007.

Thesis (Doctorate- Physics) – State University Londrina.

ABSTRACT

The energy dispersive X-ray fluorescence (EDXRF) is a non-destructive analytical technique, which permits the determination of the chemical elements present in art works. EDXRF is a non-destructive and very interesting methodology for the study of objects of cultural and historical interest, due to the simplicity of the technique, which does not need a previous preparation of the sample, to the multi elemental analysis character and the possibility of the use of portable equipment, which allows *in situ* analysis. In this work a portable equipment of X-ray fluorescence was used for measurements of pigments in sculptures of polychromed woods belonging to the Laboratory of Conservation and Restoration of the Museum of Archaeology and Ethnologia of the University of São Paulo(MAE-USP), and sculptures and decorated wood of the Church of the Paróquia Imaculada Conceição, in São Paulo-SP. The portable EDXRF system is constituted of a X-ray tube with Ag anode (operated at 17 kV and 2 μ A for the Church measurements and at 17 kV and 3 μ A for the sculptures of the museum measurements), a Si-PIN detector (FWHM = 221 eV for the $^{55}\text{Fe}(\text{Mn})$ 5.9 keV line), standard nuclear electronic chain for X-ray spectrometry, a 8K multichannel analyser, a HP200LX palm top and a mechanical system for the positioning of detector and X-ray tube, which permits two degrees of freedom for the excitation-detection system movement. The excitation-detection time was 500 s for each measurement. In the sculptures of the Church, the analysis of the regions of the brown clothes for both sculptures showed the presence of Fe and Mn indicating to be the pigment brown úmbria, due to the strong presence of the respective elements. In the decoration of the column of the altar, gold region, was verified the presence of the elements Ti, Cr, Fe, Cu, Zn e Au. In the pulpit (gold region), it was verified the elements K, Ca, Ti, Fe and Au. In a stain of that gilding region of the pulpit, that was recuperated more recently, it was verified the absence of Au and a great amount of Cu. On the other hand, the analysis of the intensities ratios of the lines K_{α}/K_{β} or L_{α}/L_{β} in the measured areas allowed to explore the possibility to measure the stratigraphy of the layers of the pigments.

Lista de Figuras

Figura 1- Diagrama parcial dos níveis de energia que conduzem à emissão das linhas espectrais das séries K e L para um elemento qualquer (BIRKS, 1969).....	6
Figura 2- Processo de emissão de um elétron Auger com transição do tipo KLL.	7
Figura 3- Diagrama esquemático do efeito fotoelétrico.	8
Figura 4- Diagrama esquemático do espalhamento Compton.....	9
Figura 5- Coeficiente de absorção para o efeito fotoelétrico para o elemento tungstênio, em função da energia e do comprimento de onda da radiação eletromagnética incidente (TERTIAN, 1982).	12
Figura 6- Rendimento de fluorescência para a camada K, L, e M, em função do número atômico dos elementos. (TERTIAN, 1982).....	13
Figura 7- Resolução de alguns detectores para os raios X característicos emitidos pela prata (KNOLL, 1989).	15
Figura 8- Eficiência relativa de detecção para os detectores semicondutores de Si(Li) e de Ge(Li), de 3 e 5 mm de espessura, respectivamente, para diferentes espessuras da janela de Be. (JENKINS et. al, 1995).....	16
Figura 9- Esculturas de madeira policromada (Santa Luzia, São Roque, Virgem) e Esculturas de Terracota (Descida da Cruz, Nossa Senhora), pertencentes ao MAE-USP. Esculturas e adereços de madeira policromada (Beato Ângelo D’Acri, São Benedito, Coluna do Altar Mor, Púlpito Lateral), da Igreja da Paróquia Imaculada Conceição, em São Paulo.	23
Figura 10- Amostras padrão de pintura sobre madeira com as seguintes cores de pigmentos: branco, azul e vermelho.	24
Figura 11- Padrão de preparação de douramento para escultura de madeira segundo a receita utilizada durante o barroco brasileiro para madeira de cedro.....	26
Figura 12- Espectro de um dos pontos medidos na região vermelha da Placa Padrão de Douramento.	27
Figura 13- Equipamento portátil de EDXRF. No topo da figura, o detector está à esquerda e o tubo de raios X à direita.	29
Figura 14- Sistema portátil de EDXRF posicionado para a medida do pigmento de uma das regiões da escultura de Santa Luzia.....	29
Figura 15- Espectro de calibração utilizando as ligas metálicas de Fe e Cu.	30
Figura 16- Espectro do Pigmento Amarelo de Nápoles $Pb_3(SbO_4)_2$, com tempo de excitação/detecção de 100s.....	31
Figura 17- Espectro do Pigmento Vermilion (HgS), com tempo de excitação/detecção de 100s.	32
Figura 18- Espectros sobrepostos Amarelo de Nápoles (em preto) e Papel Vegetal (em vermelho).....	33
Figura 19- Espectro do padrão de douramento de um dos pontos da camada dourada sobre o fundo de preparação para pintura de escultura barroca, composta por cola de coelho, gesso grosso com cola de coelho, gesso fino com cola de coelho e bolo armênio com cola de coelho. Tempo de excitação /detecção de 100 s.	35
Figura 20- Espectro da região manto dourado. Tempo de excitação/detecção de 500s.	37
Figura 21- Espectro da região manto vermelho. Tempo de excitação/detecção de 500s.....	38
Figura 22- Espectro da região manto dourado. Tempo de excitação/detecção de 500s.....	49
Figura 23- Espectro da região veste preta. Tempo de excitação/detecção de 500s.....	50

Figura 24- Espectro da região do manto marrom avermelhado. Tempo de excitação/deteção de 500s.....	61
Figura 25- Espectro da região da base descascada. Tempo de excitação/deteção de 500s.	62
Figura 26- Espectro da região da vestimenta marrom. Tempo de excitação/deteção de 500s. ...	71
Figura 27- Espectro da região da vestimenta marrom. Tempo de excitação/deteção de 500s. ...	76
Figura 28- Espectro da região vermelha sangue escuro do adereço da coluna do altar mor. Tempo de excitação/deteção de 500s.....	80
Figura 29- Espectro de uma folha de ouro puro. Tempo de excitação/deteção de 500s.	85
Figura 30- Espectro da região dourada do púlpito lateral. Tempo de excitação/deteção de 500s.	87
Figura 31- Coeficiente de atenuação linear do ouro.....	100
Figura 32- Coeficiente de atenuação linear (μ) do Au X Energia. (Os valores das energias das linhas K_{α} e K_{β} mostrados no gráfico foram extraídas da Tabela X-Ray Emission Energies (keV))......	101
Figura 33- Razões K- Ca X Espessura do Au para o Padrão de Douramento.....	102
Figura 34- Razões K- Fe X Espessura do Au para o Padrão de Douramento.	102

Lista de Tabelas

Tabela 1- Principais radioisótopos utilizados como fontes de excitação na análise por fluorescência de raios X por dispersão de energia (IAEA, 1970).	4
Tabela 2- Amostras medidas, informações sobre as referidas amostras e local onde foram medidas.	22
Tabela 3- Composição química do fundo branco e dos pigmentos utilizados para confeccionar as amostras coloridas azul e vermelha, (COSTA, 2005).	25
Tabela 4- Condições de medidas e tempo de excitação/deteção para as amostras medidas.	28
Tabela 5- Pigmento Certificado Amarelo de Nápoles ($Pb_3(SbO_4)_2$). Áreas das linhas analisadas e seus respectivos desvios (dados pelo AXIL).	34
Tabela 6- Pigmento Certificado Vermilion (HgS).	34
Tabela 7- Valores das áreas médias (contagens) dos 3 pontos medidos nas 8 fatias da região dourada do padrão de douramento. Desvio padrão da média (σ) das respectivas medidas.	36
Tabela 8- Valores das áreas líquidas medidas nos quatro pontos da região do manto dourado da escultura de Santa Luzia, e os respectivos desvios (σ) dados pelo AXIL para cada elemento.	39
Tabela 9- Valores das áreas líquidas medidas nos três pontos da região do manto vermelho da escultura de Santa Luzia, e os respectivos desvios (σ) dados pelo AXIL para cada elemento.	40
Tabela 10- Valores das áreas líquidas medidas nos dois pontos da região da vestimenta azul da escultura de Santa Luzia, e os respectivos desvios (σ) dados pelo AXIL para cada elemento.	41
Tabela 11- Valores das áreas líquidas medidas nos três pontos da região do cabelo da escultura de Santa Luzia, e os respectivos desvios (σ) dados pelo AXIL para cada elemento.	42
Tabela 12- Valores das áreas líquidas medidas nos três pontos da região da face da escultura de Santa Luzia, e os respectivos desvios (σ) dados pelo AXIL para cada elemento.	43
Tabela 13- Valores das áreas líquidas medidas nos dois pontos da região da vestimenta amarela dourada da escultura de Santa Luzia, e os respectivos desvios (σ) dados pelo AXIL para cada elemento.	44
Tabela 14- Valores das áreas líquidas medidas nos dois pontos da região da base azul da escultura de Santa Luzia, e os respectivos desvios (σ) dados pelo AXIL para cada elemento.	45
Tabela 15- Valores das áreas líquidas medidas nos dois pontos da região do manto dourado da escultura de São Roque, e os respectivos desvios (σ) dados pelo AXIL para cada elemento.	51
Tabela 16- Valores das áreas líquidas medidas nos dois pontos da região da veste preta da escultura de São Roque, e os respectivos desvios (σ) dados pelo AXIL para cada elemento.	52
Tabela 17- Valores das áreas líquidas medidas nos dois pontos da região do cabelo da escultura de São Roque, e os respectivos desvios (σ) dados pelo AXIL para cada elemento.	53
Tabela 18- Valores das áreas líquidas medidas nos dois pontos da região do rosto da escultura de São Roque, e os respectivos desvios (σ) dados pelo AXIL para cada elemento.	54
Tabela 19- Valores das áreas líquidas medidas nos dois pontos da região da barba da escultura de São Roque, e os respectivos desvios (σ) dados pelo AXIL para cada elemento.	55

Tabela 20- Valores das áreas líquidas medidas em um ponto da região do olho da escultura de São Roque, e os respectivos desvios (σ) dados pelo AXIL para cada elemento.....	56
Tabela 21- Valores das áreas líquidas medidas em um ponto da região do manto verde da escultura de São Roque, e os respectivos desvios (σ) dados pelo AXIL para cada elemento.	57
Tabela 22- Valores das áreas líquidas medidas nos dois pontos da região do manto marrom avermelhado da escultura da Virgem, e os respectivos desvios (σ) dados pelo AXIL para cada elemento.	63
Tabela 23- Valores das áreas líquidas medidas nos dois pontos da região da base descascada da escultura da Virgem, e os respectivos desvios (σ) dados pelo AXIL para cada elemento.	64
Tabela 24- Valores das áreas líquidas medidas em um ponto da região do manto verde da escultura da Virgem, e os respectivos desvios (σ) dados pelo AXIL para cada elemento.	65
Tabela 25- Valores das áreas líquidas medidas em um ponto da região da base marrom da escultura da Virgem, e os respectivos desvios (σ) dados pelo AXIL para cada elemento.	66
Tabela 26- Valores das áreas líquidas medidas em um ponto da região do cabelo da escultura da Virgem, e os respectivos desvios (σ) dados pelo AXIL para cada elemento.....	67
Tabela 27- Valores das áreas líquidas medidas nos três pontos da região da vestimenta marrom da escultura do Beato Angelo D’Acari, e os respectivos desvios (σ) dados pelo AXIL para cada elemento.	72
Tabela 28- Valores das áreas líquidas medidas nos três pontos da região das listras do cinto da escultura do Beato Angelo D’Acari, e os respectivos desvios (σ) dados pelo AXIL para cada elemento.	73
Tabela 29- Valores das áreas líquidas medidas nos três pontos da região do cinto da escultura do Beato Angelo D’Acari, e os respectivos desvios (σ) dados pelo AXIL para cada elemento.	74
Tabela 30- Valores das áreas líquidas medidas nos três pontos da região da coroa da escultura do Beato Angelo D’Acari, e os respectivos desvios (σ) dados pelo AXIL para cada elemento.	74
Tabela 31- Valores das áreas líquidas medidas nos três pontos da região da vestimenta marrom da escultura de São Benedito, e os respectivos desvios (σ) dados pelo AXIL para cada elemento.	77
Tabela 32- Valores das áreas líquidas medidas nos três pontos da região da face da escultura de São Benedito, e os respectivos desvios (σ) dados pelo AXIL para cada elemento.....	78
Tabela 33- Valores das áreas líquidas medidas nos três pontos da região vermelha do adereço da coluna do altar mor, e os respectivos desvios (σ) dados pelo AXIL para cada elemento.	81
Tabela 34- Valores das áreas líquidas medidas nos três pontos da região dourada do adereço da coluna do altar mor, e os respectivos desvios (σ) dados pelo AXIL para cada elemento.	81
Tabela 35- Valores das áreas líquidas medidas nos três pontos da região da porta 1 ao lado da coluna do altar mor, e os respectivos desvios (σ) dados pelo AXIL para cada elemento.	82

Tabela 36- Valores das áreas líquidas medidas nos três pontos da região da porta 2 ao lado da coluna do altar mor, e os respectivos desvios (σ) dados pelo AXIL para cada elemento.	82
Tabela 37- Valores das áreas líquidas medidas nos três pontos da região de uma mancha na porta 2 ao lado da coluna do altar mor, e os respectivos desvios (σ) dados pelo AXIL para cada elemento.	83
Tabela 38- Valores das áreas líquidas medidas nos três pontos da região dourada do púlpito lateral, e os respectivos desvios (σ) dados pelo AXIL para cada elemento.	88
Tabela 39- Valores das áreas líquidas medidas nos três pontos da região dourada mais escura do púlpito lateral, e os respectivos desvios (σ) dados pelo AXIL para cada elemento.	89
Tabela 40- Valores das áreas líquidas medidas nos três pontos da região descascada do púlpito lateral, e os respectivos desvios (σ) dados pelo AXIL para cada elemento.	89
Tabela 41- Valores das áreas líquidas medidas nos três pontos da região descascada de uma mancha amarelada do púlpito lateral, e os respectivos desvios (σ) dados pelo AXIL para cada elemento.	90
Tabela 42- Amostras analisadas, pigmentos encontrados e início de uso desses pigmentos	93
Tabela 43- Valores das áreas médias dos 3 pontos medidos nas regiões: madeira pura, branca e vermelha do padrão de douramento. Desvio padrão da média (σ) das respectivas regiões e razões das áreas K_{α}/K_{β} ou L_{α}/L_{β} para cada elemento.	98
Tabela 44- Valores das áreas médias dos 3 pontos medidos nas 8 fatias da região dourada do padrão de douramento. Desvio padrão da média (σ) das respectivas medidas.	99
Tabela 45- Valores das razões das áreas K_{α}/K_{β} ou L_{α}/L_{β} para todos os elementos medidos nas 8 fatias da região dourada do padrão de douramento. Média das razões das respectivas medidas e desvio padrão da média (σ).	99
Tabela 46- Valor de referência das razões de intensidades de emissão de fluorescência (K_{α}/K_{β} ou L_{α}/L_{β}) dos elementos puros, valores medidos, e as estimativas da espessura da camada de ouro assim como os respectivos desvios, sobre as camadas dos elementos (Ca, Ti e Fe) na Região Dourada do Padrão de Douramento do CECOR.	103
Tabela 47- Valor de referência das razões de intensidades de emissão de fluorescência (K_{α}/K_{β} ou L_{α}/L_{β}) dos elementos puros, valores medidos, e as estimativas da espessura da camada de ouro assim como os respectivos desvios, sobre as camadas dos elementos (Ti, Fe e Zn) na Região Dourada do Adereço da Coluna do Altar Mor.	103
Tabela 48- Valor de referência das razões de intensidades de emissão de fluorescência (K_{α}/K_{β} ou L_{α}/L_{β}) dos elementos puros, valores medidos, e as estimativas da espessura da camada de ouro assim como os respectivos desvios, sobre as camadas dos elementos (Ca, Ti e Fe) na Região Dourada do Púlpito Lateral.	103

Sumário

1- INTRODUÇÃO	1
2- OBJETIVOS.....	2
3- FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	2
3.1- Fundamentos da fluorescência de raios X.....	2
3.2- Excitação dos elementos	3
3.3- Linhas espectrais	5
3.4- Elétrons Auger	6
3.5- Interação da radiação eletromagnética com a matéria	7
3.6- Efeito Fotoelétrico.....	7
3.7- Efeito Compton.....	9
3.8- Efeito Rayleigh.....	10
3.9- Intensidade de emissão e produção de fluorescência.....	11
3.10- Detecção e medida dos raios X.....	13
3.11- Determinação Quantitativa para as linhas K e L das camadas de pigmentos	16
3.11.1- Identificação de Pigmentos por XRF	17
3.11.2- Indicação das camadas por XRF usando a razão das intensidades K_{α}/K_{β} ou L_{α}/L_{β}	18
3.11.3- Arranjo de Pigmentos.....	18
3.11.4- Informação de Profundidade	19
3.11.5- Absorção pela matriz e efeitos interelementares.....	20
4-PARTE EXPERIMENTAL	22
4.1- AMOSTRAS ANALISADAS.....	22
4.2- PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS.....	24
4.2.1- Pigmentos Certificados	24
4.2.2- Placas Preparadas –MAE	24
4.2.3- Placa de Douramento –CECOR.....	25
5-MATERIAIS E MÉTODOS.....	26
5.1- Sistema de Medidas EDXRF	26
5.2- Calibração em Energia	30
6- RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	30
6.1- ANÁLISE QUALITATIVA E SEMI-QUANTITATIVA.....	30
6.1.1- Pigmentos Certificados –CECOR.....	30
6.1.2- Padrão de Douramento – CECOR.....	34
6.1.3- Escultura em Madeira Santa Luzia.....	37
6.1.4- Esculturas em Madeira São Roque.....	48
6.1.5- Escultura da Virgem em Madeira.....	61
6.1.6- Escultura em Madeira Beato Angelo D’Acri.....	70
6.1.7- Escultura em Madeira São Benedito	76
6.1.8- Adereços em Madeira da Coluna do Altar Mor	79
6.1.9- Púlpito Lateral em Madeira.....	86

6.1.10- Esculturas em Terracota.....	94
6.2- ANÁLISE QUANTITATIVA	97
6.2.1- Placas Preparadas- MAE.....	97
6.2.2- Padrão de Douramento- CECOR.....	97
7- CONCLUSÕES.....	105
8- REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	105
ANEXO I- Pigmentos Certificados em forma de pó pertencentes ao CECOR.....	108
ANEXO II- Esculturas em Terracota- Descida da Cruz , Pietá.....	113
ANEXO III- Esculturas em Terracota- Nossa Senhora.....	117
ANEXO IV- Placas Preparadas (fundo branco, pigmento azul e pigmento vermelho).	119

ESTUDO DA COMPOSIÇÃO ELEMENTAR E ESTRATIGRAFIA DAS CAMADAS DE PIGMENTOS EM ESTÁTUAS DE MADEIRA POLICROMADA USANDO UM SISTEMA PORTÁTIL DE EDXRF

1- INTRODUÇÃO

A preservação e conservação de bens culturais tornou-se atualmente uma grande preocupação no mundo inteiro. Em particular existe uma necessidade crescente de investigações não destrutivas, como amostragem de objetos de arte e arqueologia únicos e preciosos.

Além dos procedimentos analíticos convencionais, técnicas utilizando instrumentos e métodos nucleares aumentaram nesse campo. A espectrometria de Raios X por dispersão de energia, onde a energia e a intensidade de raios X característicos são medidas, é uma das principais técnicas empregadas para análise elementar.

Entre as várias possibilidades para a produção de raios X, as realizadas por partículas energéticas carregadas e raios X são as duas mais usadas. O primeiro caso quando a amostra a ser analisada é bombardeada por um feixe de partículas (na maioria dos casos prótons de alguns MeV) é chamada espectrometria de Emissão de Raios X Induzida por partículas (PIXE), enquanto a segunda é a fluorescência de Raios X (XRF).

A energia transferida para a amostra em condições normais de medidas é pequena em ambos os casos, sendo que as análises podem ser consideradas como não destrutivas. Esta não destrutividade é desejada principalmente na análise de objetos de arte e arqueologia. Assim não é surpresa que ambas PIXE e XRF sejam muito aplicadas nesse campo (SZÖKEFALVI-NAGY et. al, 2004).

XRF é uma técnica não destrutiva muito utilizada para estudar obras de arte. Através dela é possível detectar pigmentos sem documentação ou caracterizar melhor os materiais tradicionais. Esta técnica de análise também permite a investigação de impurezas de elementos com número atômico médio ou alto, em alguns casos tais impurezas podem ajudar para estabelecer a

proveniência dos materiais ou para caracterizar diferenças na mesma obra devido à restauração ou a presença de partes não originais. (MOIOLI et. al, 2000).

2- OBJETIVOS

- Analisar os pigmentos em esculturas e adereços de madeira policromada através da metodologia de EDXRF com sistema portátil.
- Explorar a possibilidade da aplicação da metodologia de razões K_{α} / K_{β} ou L_{α} / L_{β} para estudar a estratigrafia das camadas de pigmentos.
- Avaliar o uso de diferentes geometrias de acordo com cada situação de medida.

3- FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

3.1- Fundamentos da fluorescência de raios X

A análise quali-quantitativa de elementos pela técnica de fluorescência de raios X baseia-se na identificação dos raios X característicos emitidos pelos elementos de interesse contidos na amostra, quando devidamente excitada. A identificação dos raios X característicos pode ser feita através da dispersão por comprimento de onda (WDXRF) ou por energia (EDXRF). As intensidades medidas destes raios X característicos (número de raios X detectados por unidade de tempo) estão relacionadas com as concentrações dos elementos na amostra.

Os raios X característicos emitidos têm sua origem nas transições eletrônicas entre as camadas mais internas (K, L, M e N), onde os elétrons, ao realizarem saltos quânticos de níveis mais externos para os mais internos, são acompanhados pela emissão de radiações eletromagnéticas denominadas raios X, com energia ou comprimento de onda bem definidos, característicos do elemento emissor.

De modo resumido, a análise por fluorescência de raios X consiste de três fases: excitação dos elementos que constituem a amostra, dispersão e detecção dos raios X emitidos (NASCIMENTO, 1993).

3.2- Excitação dos elementos

Quando um elemento de uma amostra é excitado, este tende a ejetar os elétrons de seus níveis mais internos, e como consequência, elétrons de níveis mais afastados realizam um salto quântico para preencher a vacância. Cada transição eletrônica constitui uma perda de energia para os elétrons e esta diferença de energia é emitida na forma de fóton monoenergético, de energia característica e bem definida para cada elemento, sendo este fóton normalmente denominado raio X característico. A intensidade destes fótons (raios X característicos) é proporcional à concentração do elemento na amostra.

A excitação consiste em fornecer a energia necessária aos elétrons para que esses possam vencer a energia de ligação e serem ejetados dos átomos. Portanto, a energia fornecida deverá ser superior à energia de ligação do elétron na camada.

A excitação dos elementos pode ser feita de várias maneiras: excitação por elétrons, prótons ou íons, partículas alfa, partículas beta, raios X e raios gama emitidos por radioisótopos, e também através de tubo de raios X.

Nos processos onde se utilizam partículas aceleradas ou tubos de raios X, há a necessidade de altas diferenças de potencial elétrico (alta tensão), produzidas em equipamentos eletro-eletrônicos de alta estabilidade.

Com o emprego de fontes radioativas emissoras de partículas alfa, beta negativas, raios X (provenientes de decaimentos radioativos por conversão interna ou captura eletrônica) e raios gama de baixa energia (provenientes de decaimentos radioativos), dispensa-se a utilização dos equipamentos eletro-eletrônicos mencionados anteriormente. Mas, apresentam as desvantagens de requererem blindagem radiológica devido à exposição contínua e de terem intensidades relativamente inferiores às alcançadas com máquinas geradoras de raios X.

Das fontes excitadoras, os tubos de raios X tem sido os mais usados, mas, em análises de amostras com teores não muito baixos tem-se empregado fontes radioativas, e dependendo do radioisótopo utilizado, pode-se alcançar uma ou outra faixa de elementos de interesse.

A Tabela 1 apresenta os principais radioisótopos usados como fontes de excitação na análise por fluorescência de raios X por dispersão de energia, sendo os mais interessantes do ponto de vista experimental aqueles que se desintegram por captura eletrônica (Fe-55, Cd-109) ou por emissão de partícula alfa (Pu-238, Am-241).

Tabela 1- Principais radioisótopos utilizados como fontes de excitação na análise por fluorescência de raios X por dispersão de energia (IAEA, 1970).

Radioisótopo	Meia-vida (anos)	Tipo de decaimento	Fóton emitido (energia-Kev)	Intensidade Relativa %
⁵⁵ Fe	2,7	CE	6 (raios X-K do Mn)	28,5
²³⁸ Pu	86,4	α	12-17 (raios X-L do U)	13,0
¹⁰⁹ Cd	1,27	CE	88	4,0
			22 (raios X-K da Ag)	107,0
¹²⁵ I	0,16	CE	35	7,0
			27 (raios X-K do Te)	138,0
²¹⁰ Pb	22	β^-	47	4,0
			11-13 (raios X-L do Bi)	24,0
²⁴¹ Am	428	α	60	36,0
			14-21 (raios X-L do Np)	37,0
¹⁵³ Gd	0,65	CE	103	20,0
			97	30,0
			70	2,6
			41 (raios X-K do Eu)	110,0
⁵⁷ Co	0,74	CE	136	8,8
			122	88,9
			14	8,2
			6,4 (raios X-K do Fe)	

CE – captura eletrônica

α - partícula alfa e β^- - partícula beta negativa

3.3- Linhas espectrais

A emissão das linhas espectrais dos raios X característicos de um elemento qualquer obedecem as regras de seleção da mecânica quântica. Os números quânticos associados a cada estado energético do átomo, são:

-n- número quântico principal, associado às camadas orbitais K, L, M, N..., onde $n = 1, 2, 3, 4, \dots$, respectivamente.

- ℓ - número quântico angular, associado aos sub-níveis s, p, d, f, g..., onde $\ell = 0$ a $n-1$.

-S- número quântico de spin, sendo $S = \frac{1}{2}$.

-J- número quântico total, onde $J = \ell \pm S$, com a restrição que ele não assuma valores negativos.

Para que ocorra a transição eletrônica, devem ser satisfeitas as chamadas "regras de seleção", ou seja, a variação entre os estados inicial e final devem obedecer as seguintes condições:

$$\Delta n \geq 1$$

$$\Delta \ell = \pm 1$$

$$\Delta J = \pm 1 \text{ ou } 0$$

Dessa forma, a Figura 1 mostra o diagrama parcial dos níveis de energia que conduzem à emissão das linhas espectrais K e L.

A energia do fóton de raio X é dada pela diferença entre as energias de ligação dos estados final e inicial ($E = E_f - E_i$).

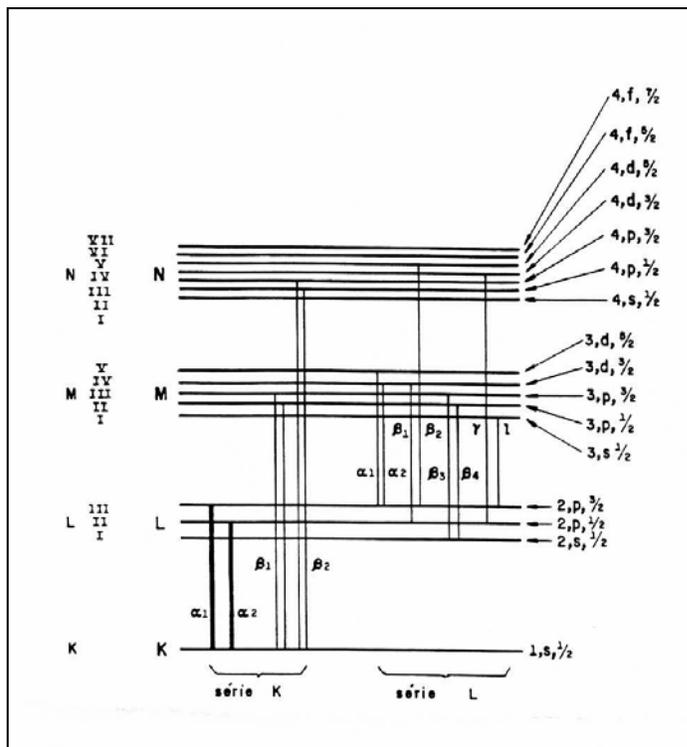


Figura 1- Diagrama parcial dos níveis de energia que conduzem à emissão das linhas espectrais das séries K e L para um elemento qualquer (BIRKS, 1969).

3.4- Elétrons Auger

Ao invés da ocorrência do fenômeno de fluorescência, existe a possibilidade que, após a transição de um elétron da camada **L** ou **M** para uma lacuna na camada interna **K**, a energia a ser liberada não seja sob a forma de fótons. Através de uma espécie de “fenômeno fotoelétrico interno”, um elétron de uma camada mais externa à do elétron realocado (ou na mesma camada, mas com energia ligeiramente menor) recebe a energia excedente, sendo liberado para fora da eletrosfera.

A esse elétron liberado dá-se o nome de “elétron Auger”. Apesar de obter um estado de energia menor, o átomo no final do processo terá duas lacunas: a proporcionada pela realocação de um elétron para a lacuna inicial, e a do elétron Auger liberado (Figura 2).

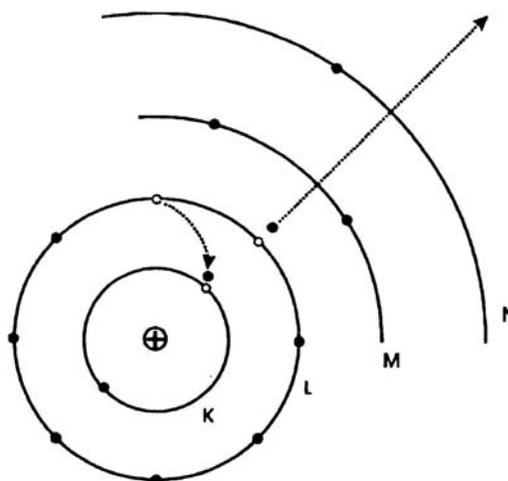


Figura 2- Processo de emissão de um elétron Auger com transição do tipo KLL.

O processo de emissão do elétron Auger é o processo mais provável quando a diferença de energia envolvida não é muito grande, como no caso de lacunas nas camadas **K** de elementos leves ou de lacunas em camadas L ou M. (BIRAL, 2002).

3.5- Interação da radiação eletromagnética com a matéria

Na interação da radiação X e γ com a matéria, dependendo de sua energia, são emitidos elétrons ou criados pares elétrons/pósitrons que ionizam os átomos do meio. Entre os principais mecanismos de interação podemos citar o Efeito Fotoelétrico, Efeito Compton e a Produção de Pares. Mas, para as interações consideradas neste trabalho apenas os efeitos descritos a seguir são relevantes (OKUNO, 1978).

3.6- Efeito Fotoelétrico

O efeito fotoelétrico é caracterizado pela transferência total da energia da radiação incidente a um único elétron do orbital, que então é expelido do átomo absorvedor (processo de ionização). (KAPLAN, 1978).

A representação esquemática do efeito fotoelétrico é mostrada na Figura 3.

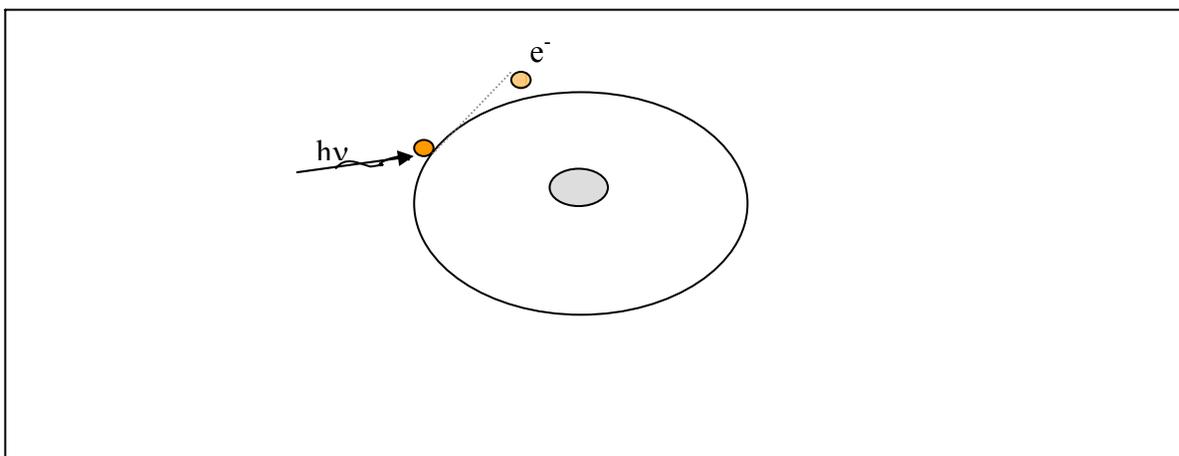


Figura 3- Diagrama esquemático do efeito fotoelétrico.

O elétron é ejetado com energia cinética igual a:

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

onde B_e é a energia de ligação do elétron ao seu orbital e $h\nu$ é a energia do fóton incidente. Este elétron expelido do átomo, denominado fotoelétrico, poderá perder a energia recebida do fóton, produzindo ionizações em outros átomos.

O efeito fotoelétrico é predominante em baixas energias e para elementos de elevado número atômico (Z). Ele decresce rapidamente quando a energia aumenta e é proporcional a Z^5 . Por este motivo é adequado usar uma blindagem de chumbo para absorção da radiação X.

A seção de choque fornece a probabilidade do fóton ser capturado pelo átomo. A seção de choque por átomo para absorção fotoelétrica na camada K é dada por:

$$a_K^r = \varphi_0 Z^5 \alpha^4 2^{\frac{5}{2}} \left(\frac{mc^2}{h\nu} \right)^{\frac{7}{2}} \quad (2)$$

onde $\varphi_0 = 2,67\pi r_0^2$, r_0 é o raio clássico do elétron ($r_0 = e^2/mc^2$), α é a constante de estrutura fina ($\alpha = 1/137 = 2\pi e^2/hc$), mc^2 é a energia de repouso do elétron e $h\nu$ é a energia do fóton incidente.

3.7- Efeito Compton

No efeito Compton o fóton incidente é espalhado por um elétron periférico, que recebe apenas parcialmente a energia do fóton incidente. Consequentemente o fóton espalhado terá uma energia menor e uma direção diferente da incidente, como mostra a Figura 4.

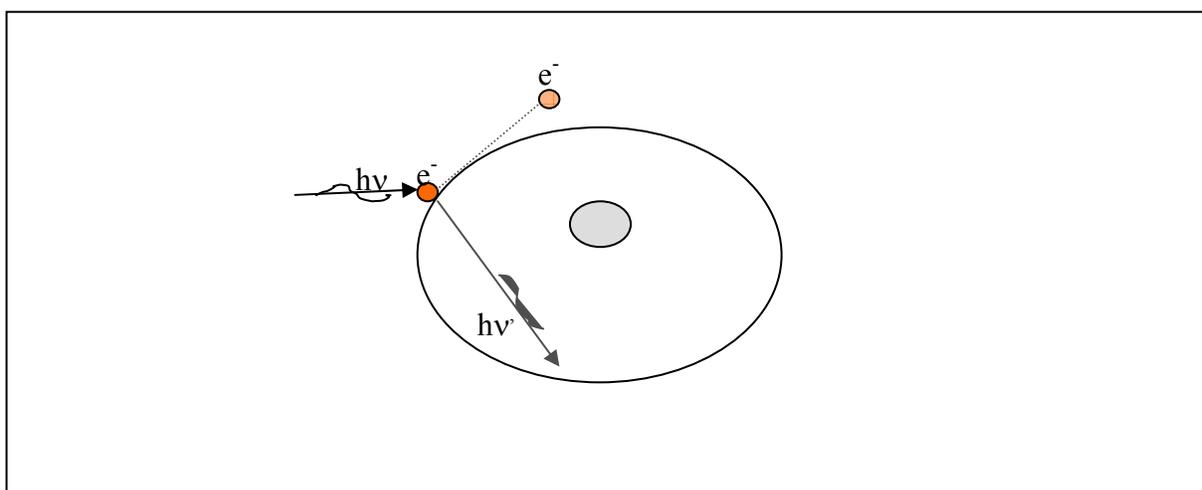


Figura 4- Diagrama esquemático do espalhamento Compton

O efeito Compton é predominante em energias intermediárias, por exemplo, de 50 keV a 15 MeV para o alumínio ($_{13}\text{Al}$), e de 500 keV a 4 MeV para o chumbo $_{82}\text{Pb}$, faixa em que a energia de ligação B_e do elétron comparada com a do fóton incidente, é desprezível. Dessa forma, a interação do fóton pode ser descrita como um espalhamento por um elétron livre. O efeito Compton depende da densidade eletrônica do elemento (número de elétrons/cm³), e decresce em função da energia dos fótons, porém não tão rapidamente como o efeito fotoelétrico. Ele é inversamente proporcional à energia do fóton incidente e proporcional ao número atômico Z do material absorvedor (KAPLAN, 1978).

A seção de choque total para o espalhamento Compton (σ_c) é dada pela equação abaixo, onde pode-se ver que a dependência com o número atômico Z é linear.

$$\sigma_c = 2Z\pi r_0^2 \left\{ \frac{1+\alpha}{\alpha^2} \left[\frac{2(1+\alpha)}{1+2\alpha} - \frac{1}{\alpha} \ln(1+2\alpha) \right] + \frac{1}{2\alpha} \ln(1+2\alpha) - \frac{1+3\alpha}{(1+2\alpha)^2} \right\} cm^2 \cdot \text{átomo}^{-1} \quad (3)$$

Nesta equação, σ_c representa a seção de choque total do espalhamento Compton, $\alpha = hv/mc^2$, $h\nu$ é a energia do fóton incidente, m é a massa do elétron, $r_0 = e^2/mc^2$ é o raio clássico do elétron e Z é o número atômico.

3.8- Efeito Rayleigh

O espalhamento Rayleigh, ou espalhamento elástico, ocorre quando um fóton de uma certa energia é espalhado elasticamente por um elétron ligado a eletrosfera. Como se trata de um espalhamento elástico, o fóton continua com a mesma energia inicial, mudando apenas o seu momento linear.

A equação abaixo mostra dependência da seção de choque com o número atômico.

$$d\sigma_R = r_0 |f_\theta|^2 \frac{1 + \cos^2 \theta}{2} d\Omega \quad cm^2 \cdot \text{átomo}^{-1} \quad (4)$$

Nesta equação $d\sigma_R$ representa a seção diferencial do espalhamento Rayleigh, r_0 o raio clássico do elétron, θ o ângulo de espalhamento, $d\Omega$ o ângulo sólido na direção de θ e f_θ representa o fator de espalhamento atômico, sendo que uma integração nesta equação fornece a seção de choque total (TAUHATA, 1984).

O espalhamento Rayleigh ocorre a baixas energias (< 1 Mev) e pequenos ângulos (SIEGBAHN, 1968).

Este processo, também conhecido como espalhamento coerente, não é um processo de absorção de energia, mas somente um processo de espalhamento, ou seja, de retirada do fóton da direção original do feixe incidente.

3.9- Intensidade de emissão e produção de fluorescência

A intensidade de emissão de uma linha característica particular, por exemplo $K_{\alpha 1}$, depende :

- 1) da probabilidade dos fótons incidentes ionizarem o átomo na camada k
- 2) da probabilidade da vacância criada na camada K ser preenchida por um elétron da camada L
- 3) da probabilidade do fóton $k_{\alpha 1}$ não ser absorvido pelo próprio átomo (efeito Auger).

A primeira das condições está relacionada com a absorção dos fótons pela matéria, caracterizada pelo coeficiente de absorção de massa μ ($\text{cm}^2 \cdot \text{g}^{-1}$), que inclui os efeitos fotoelétrico e de espalhamento Compton.

$$\mu = \tau + \sigma$$

onde:

τ = coeficiente de absorção por efeito fotoelétrico ($\text{cm}^2 \cdot \text{g}^{-1}$).

σ = coeficiente de absorção por espalhamento Compton ($\text{cm}^2 \cdot \text{g}^{-1}$).

Para a faixa de energia de 0 a 100 keV o efeito predominante no coeficiente de absorção da radiação pela matéria é devido ao efeito fotoelétrico τ , correspondendo a aproximadamente 95% do coeficiente de absorção total μ . A Figura 5 mostra o gráfico do coeficiente de absorção para o efeito fotoelétrico no tungstênio em função da energia e do comprimento de onda da radiação eletromagnética.

As discontinuidades apresentadas na figura são chamadas cortes de absorção k_{ab} , sendo as energias associadas às energias necessárias para que se consiga produzir a ionização na camada. Dessa forma, qualquer que seja a fonte de excitação, esta deverá fornecer uma energia superior ao valor de k_{ab} para que ocorra a ionização.

A segunda condição, probabilidade de transição, é governada pela mecânica quântica, sendo responsável, a princípio, pelas intensidades relativas das linhas emitidas dentro de uma mesma série espectral.

A última condição, a probabilidade de não ocorrer o efeito Auger, está relacionada ao rendimento de fluorescência para a camada k, W_K , definida como:

$$W_K = N_f/N_k \quad (5)$$

onde:

N_f = número de fótons característicos que efetivamente abandonaram o átomo

N_k = número de vacâncias na camada K. Do mesmo modo pode ser definido o rendimento para as camadas L e M, como W_L e W_M

A Figura 6 mostra o rendimento de fluorescência em função do número atômico dos elementos.

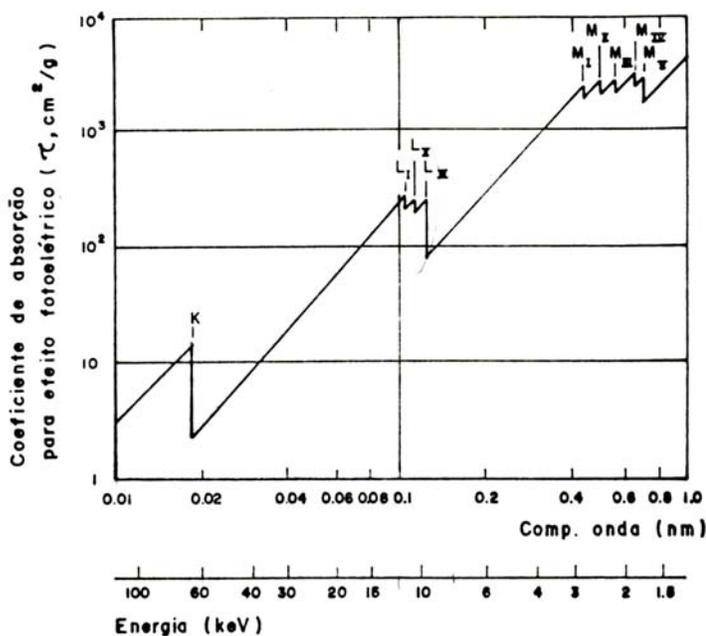


Figura 5- Coeficiente de absorção para o efeito fotoelétrico para o elemento tungstênio, em função da energia e do comprimento de onda da radiação eletromagnética incidente (TERTIAN, 1982).

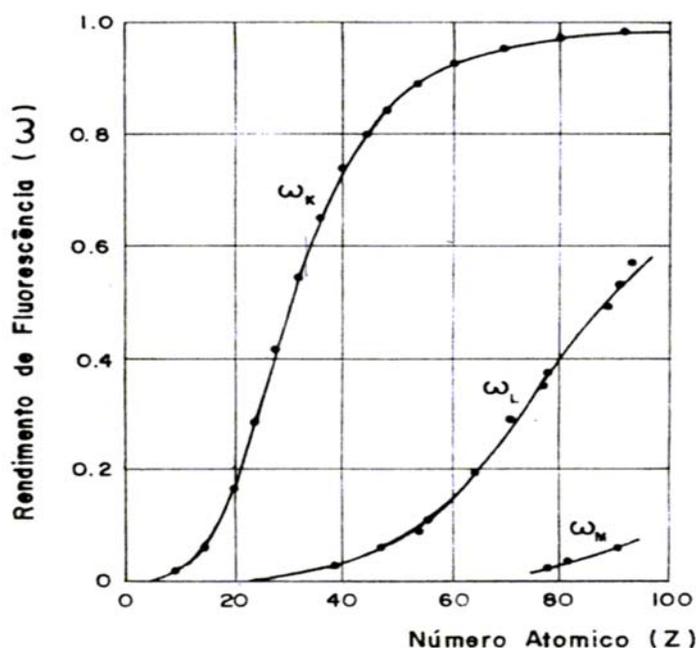


Figura 6- Rendimento de fluorescência para a camada K, L, e M, em função do número atômico dos elementos. (TERTIAN, 1982).

3.10- Detecção e medida dos raios X

Em EDXRF, os raios X emitidos pelas amostras são medidos com um detector (geralmente Si(Li)) que produz pulsos proporcionais à energia dos raios X. Raios X de todas as energias são medidos num mesmo espectro, assim a técnica EDXRF é verdadeiramente uma técnica multielementar simultânea.

Os detectores de Si(Li) são detectores semicondutores compostos por uma zona empobrecida de silício “tipo p” e uma zona empobrecida com lítio “tipo n”. As radiações X e γ interagem com o silício produzindo pares elétrons-buracos na região de depleção (região onde existe um desequilíbrio de cargas). Esses portadores de carga (elétron-buraco, tipo p e n) são atraídos para as extremidades do cristal pela ação de um campo elétrico produzido pela alta tensão aplicada no cristal. A carga coletada produz um pulso proporcional à quantidade de energia depositada no detector pelos fótons X ou γ (KNOLL, 1989).

Esses detectores necessitam de uma energia de aproximadamente 3 eV para que a radiação ionizante produza um par elétron-buraco no Si, o que resulta em uma ótima resolução em energia, da ordem de 185 eV para a linha de 5,9 KeV da fonte de ^{55}Fe . A Figura 7 mostra a resolução de alguns detectores para os raios X característicos emitidos pela prata.

Detectores semicondutores de Si(Li) são empregados na detecção de raios X K emitidos pelos elementos de número atômico na faixa de 13(Al) a 50 (Sn) e raios X L dos elementos pesados ($Z > 50$). Devido à absorção de raios X de baixa energia pela janela de Be destes detectores, não é aconselhável sua utilização na faixa de elementos leves ($Z < 13$) (NASCIMENTO, 1993).

Para os raios X de alta energia, emitidos pelos elementos de número atômico alto ($Z > 50$), é mais aconselhável o uso de detectores de Ge(Li), (ou de HPGE, mais recentemente) por possuírem maior eficiência que os detectores de Si(Li) nessa região. A Figura 8 mostra um gráfico da eficiência de detecção em função da energia dos raios X para esses dois detectores.

A principal desvantagem encontrada nesses detectores semicondutores é a alta mobilidade do lítio à temperatura ambiente causando deterioração das características dos detectores. Conseqüentemente, esses devem ser mantidos permanentemente à temperatura do nitrogênio líquido (-180°C). No sistema de dispersão por comprimento de onda, são mais empregados os detectores proporcional e o cintilador sólido de NaI(Tl), não havendo necessidade de alta resolução do detector, visto que a seleção é feita pelo cristal de difração.

Recentemente detectores semicondutores Si-PIN compactos e com resfriamento a Efeito Peltier, que podem ser usados em temperatura ambiente, passaram a competir com os detectores descritos anteriormente, com a vantagem de serem empregados em equipamentos portáteis. Um Si-PIN com uma espessura de 300 ou 500 μm , uma área de 6 ou 10 mm^2 apresenta uma resolução em energia de aproximadamente 160-200 eV à 5,9 keV. Estes detectores tem uma eficiência que decresce rapidamente em 20keV, devido à sua pequena espessura.

Além dos detectores semicondutores Si-PIN, existe a possibilidade de se usar os detectores Si-drift com resfriamento a Efeito Peltier. Um detector Si-drift com espessura de 300 μm e área de 4 mm^2 apresenta uma resolução em energia de 140-160 eV em 5,9 keV. A eficiência destes detectores diminui em torno de 15 keV, mas é melhor que o anterior, para altas taxas de contagens.

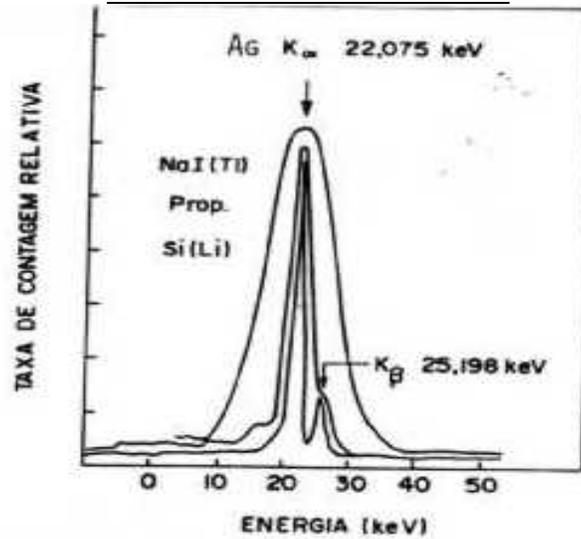


Figura 7- Resolução de alguns detectores para os raios X característicos emitidos pela prata (KNOLL, 1989).

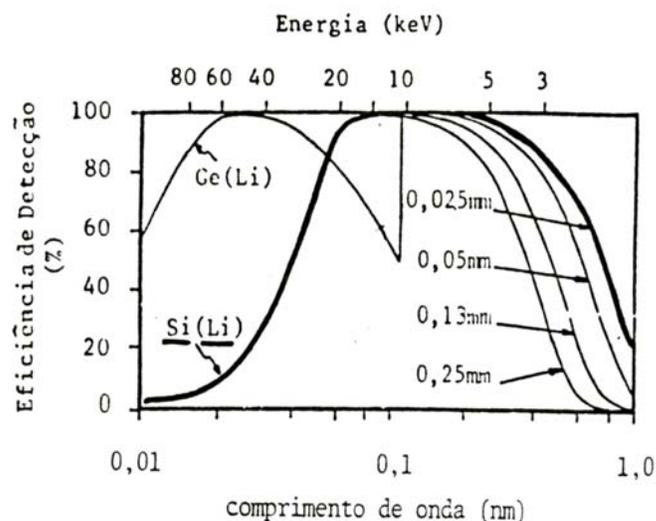


Figura 8- Eficiência relativa de detecção para os detectores semicondutores de Si(Li) e de Ge(Li), de 3 e 5 mm de espessura, respectivamente, para diferentes espessuras da janela de Be. (JENKINS et. al, 1995).

3.11- Determinação Quantitativa para as linhas K e L das camadas de pigmentos

Quando a radiação de um tubo de raios X penetra os pigmentos de uma pintura, ela é absorvida ao longo da trajetória. Uma fração da energia dos fótons absorvida é convertida em fótons fluorescentes de vários elementos, e alguns deles atingem a superfície da pintura e são detectados.

Em geral, a complexidade dos espectros de raios X põe em evidência a presença de várias camadas de pigmentos. Cada pigmento comporta-se como uma fina camada, desde a base de preparação do suporte da pintura.

Nesta hipótese, contagens fluorescentes N_a de um elemento genérico podem ser escritos na forma (CESAREO, 2003):

$$N_a \propto N_0 K \omega_a \sigma_{phd} m_a \quad (6)$$

Onde:

N_0 -fluxo de fótons incidentes

K- fator geométrico do detector

w_a - rendimento fluorescente

σ_{pha} - seção de choque de um elemento para o efeito fotoelétrico

m_a - é a massa por unidade de área do elemento na amostra

Quando um elemento está em uma camada interna j, então a atenuação da radiação incidente e produzida pode ser dada por:

$$A = \exp\left[-\sum_{i=1}^{j-1} \mu_i(E_0)x_i\right] \exp\left[-\sum_{j=1}^1 \mu(E_{pha})x_i\right] \quad (7)$$

Onde:

$\mu(E_0)$ e $\mu(E_{pha})$ – é o coeficiente de atenuação da camada à energia incidente E_0 e energia fluorescente E_{pha} respectivamente

x_i – espessura da camada

3.11.1- Identificação de Pigmentos por XRF

Os resultados de estudos de XRF em pinturas são espectros multielementares que indicam os principais elementos dos pigmentos que estão presentes. Normalmente esse passo permite a identificação de pigmentos inorgânicos em consideração.

Em muitos casos, detalhes importantes sobre elementos menores e elementos traços podem ser obtidos.

XRF tem sido usada industrialmente para análise de espessura e composição de camadas bem definidas, o método XRF não produz informações sistemáticas sobre arranjos tais como materiais da pintura.

A questão principal não é a espessura da camada mas a seqüência em que as mesmas estão presentes. Portanto, o objetivo desse tipo de análise de camadas é separar qualitativamente

a presença de um pigmento misturado de um arranjo de camadas e identificar a seqüência do arranjo de pigmentos na camada de pintura por meio de uma técnica não destrutiva. (NIELMEIYER et. al, 2000).

3.11.2- Indicação das camadas por XRF usando a razão das intensidades K_{α}/K_{β} ou L_{α}/L_{β}

A transmissão de radiação X características (K_{α} e K_{β} ou L_{α} e L_{β}) através de um material de pintura poderá resultar em modificações na razão de intensidades I_{α}/I_{β} . Isso ocorre nos casos em que a atenuação é suficientemente diferente para os componentes de radiação α e β .

Modificações máximas I_{α}/I_{β} ocorrem se o elemento de intensa absorção no pigmento (Hg em cinnabar, Pb em branco de chumbo) tem um corte de absorção entre as energias K_{α} e K_{β} ou L_{α} e L_{β} da radiação X penetrante. Por exemplo: I_{α}/I_{β} da radiação L do Pb do branco de chumbo ($2Pb.CO_3.Pb(OH)_2$) aumenta se o branco de chumbo é pintado sob uma camada de cinnabar (HgS). Isto fica claro devido o corte de absorção L_3 do Hg ($K_{abs} = 12,29$ keV), que está entre a energia L_{α} do Pb ($E=10,55$ keV) e L_{β} do Pb ($E=12,61$ keV). Conseqüentemente, o coeficiente de atenuação de massa para absorção da radiação L do Pb em mercúrio mostra $(\mu/\rho)_{\alpha} = 108$ cm²/g < $(\mu/\rho)_{\beta} = 175$ cm²/g. (NIELMEIYER et. al, 2000).

3.11.3- Arranjo de Pigmentos

Para analisar combinações de pigmentos (camadas de cobertura, camadas subjacentes) onde são possíveis estudos da posição das camadas via a intensidade das razões K_{α}/K_{β} ou L_{α}/L_{β} , são úteis estimativas sobre um elemento único. Para isso, as modificações nas razões das intensidades I_{α}/I_{β} é expressa por um fator de ganho do elemento característico de um pigmento.

$$g = \frac{I_{\alpha}(e, a) / I_{\beta}(e, a)}{I_{\alpha}(e) / I_{\beta}(e)} \quad (8)$$

Onde:

(e,a) – sistema emissor-absorvedor da camada

e- emissor sem atenuação da camada de cobertura

O fator de ganho $g(S) = \exp(Sd)$ é uma função da diferença de absorção:

$$S = \left[(\mu/\rho)_\alpha - (\mu/\rho)_\beta \right] \cdot \rho \quad (9)$$

Onde:

$(\mu/\rho)_\alpha$ e $(\mu/\rho)_\beta$ - coeficiente de atenuação de massa

ρ - densidade do material

d- espessura do material

O arranjo emissor (Pb) – absorvedor (Hg) é caracterizado por $S = 902 \text{ cm}^{-1}$ usando $(\mu/\rho)_\alpha = 108 \text{ cm}^2/\text{g}$ e $(\mu/\rho)_\beta = 175 \text{ cm}^2/\text{g}$ para absorção do raio X da linha L do Pb em Hg e $\rho(\text{Hg}) = 13,59 \text{ g/cm}^3$.

Combinações elementares de alta absorção são caracterizadas por altos fatores de ganho. Este é o caso, por exemplo, do azul de cobre em branco de zinco, onde o elemento característico Cu resulta $S = 1896 \text{ cm}^{-1}$ para a radiação K do elemento Zn. Valores negativos de S para o arranjo elementar Pb sobre Hg ($S = -576 \text{ cm}^{-1}$) corresponde a $0 < g < 1$, diminuindo a intensidade da razão I_α/I_β . Finalmente um fator de ganho $g_{\text{Hg}} = 0,56$ é esperado para a razão I_α/I_β da radiação L do Hg quando coberta com uma camada de Pb com espessura de $10 \mu\text{m}$, onde o arranjo oposto de $10 \mu\text{m}$ de Hg sobre Pb, resulta em $g_{\text{Pb}} = 2,5$. (NIELMEIYER et. al, 2000).

3.11.4- Informação de Profundidade

Quando a radiação de um tubo de raios X penetra uma amostra, ela é absorvida ao longo da trajetória. A maior fração de energia dos fótons absorvidos é convertida em fótons fluorescentes, analiticamente importantes, de vários átomos e alguns deles atingem a superfície da amostra e o sistema de detecção.

A intensidade observada (mais corretamente, o número de fótons observados) é uma função da composição da amostra e sua espessura.

Uma camada de espessura

$$D = \frac{1}{\rho \left[\frac{\mu(E)}{\sin \psi_1} + \frac{\mu(K\alpha_1)}{\sin \psi_2} \right]} \quad (10)$$

emite aproximadamente 63,2% da intensidade fluorescente para um material espesso, e um valor maior para camadas com maiores espessuras; como por exemplo, 2D= 86,47%, 3D=95,02%, 4D=98,18%, etc.

Nesta equação:

$\mu(E)$ e $\mu(K\alpha_1)$ – são os coeficientes de absorção de massa da amostra para fótons incidentes (energia E) e fótons fluorescentes observados (assumindo $K\alpha_1$)

ρ - densidade

ψ_1 e ψ_2 – são os ângulos do feixe primário e fluorescente para a superfície da amostra

Efeitos de excitação secundária podem alterar significativamente o valor de D.

Os coeficientes de absorção na equação para D são uma função da energia (E representa a energia do fóton do tubo e $K\alpha_1$ dos fótons fluorescentes) e da composição da amostra com elementos j.

$$\mu(E) = \sum_j C_j \mu_j(E) = C_i \mu_i(E) + C_M \mu_M(E) \quad (11)$$

$$\mu(K\alpha_1) = \sum_j C_j \mu_j(K\alpha_1) = C_i \mu_i(K\alpha_1) + C_M \mu_M(K\alpha_1) \quad (12)$$

Onde:

i- elemento analisado

M- matriz (MANTLER et. al, 2000).

3.11.5- Absorção pela matriz e efeitos interelementares

Os elementos do pigmento contribuem para absorção da matriz. A excitação secundária pelo meio ligante é improvável, porque consiste principalmente de elementos leves, mas isso é

possível dentro de um pigmento e entre elementos de pigmentos diferentes. A mistura de pigmentos e meio ligante varia consideravelmente.

Linhas com fótons de baixa energia (elementos leves ou linhas L e M) são fortemente absorvidas pela matriz e permanecem a baixos níveis, mesmo para altas concentrações no pigmento.

O efeito dos elementos matriz, j, sobre o elemento analisado i, é freqüentemente descrito pelo coeficiente α na equação $C_i/I = 1 + \sum_{j \neq i} \alpha_{ij} C_j$, que é bastante usada para computar concentrações C_i de uma taxa de contagens I. Isso pode ser simplificado para $C_i/I = 1 + \alpha_{1M} C_M$, onde M mostra a influência geral da matriz.

A situação ideal é: $\alpha=0$ (matriz nula) e conseqüentemente $I=C_i$. Se α_M é um número positivo, baixas taxas de contagens devem ser esperadas, enquanto números negativos indicam altas taxas de contagens. (MANTLER et. al, 2000).

Levando em consideração os trabalhos descritos nos itens anteriores, pode-se calcular a espessura (d), das camadas de ouro(Au) através da equação:

$$d = \frac{\ln \frac{R_{Ref}}{R_{med}}}{\left[\mu_{Au}(E_{K\alpha}) - \mu_{Au}(E_{K\beta}) \right] \rho_{Au}} \quad (13)$$

Onde:

$$R_{ref} = \frac{I_0^\alpha}{I_0^\beta} = \left(\frac{K_\alpha}{K_\beta} \right)_{Ref}$$

$$R_{med} = \frac{I^\alpha}{I^\beta} = \left(\frac{K_\alpha}{K_\beta} \right)_{med}$$

4-PARTE EXPERIMENTAL

4.1- AMOSTRAS ANALISADAS

A Tabela 2 mostra as amostras medidas, as informações sobre as mesmas e os locais onde foram realizadas as respectivas medidas.

Tabela 2- Amostras medidas, informações sobre as referidas amostras e local onde foram medidas.

AMOSTRAS	INFORMAÇÕES DAS AMOSTRAS	LOCAL DAS MEDIDAS
28-Pigmentos certificados	Coleção de pigmentos certificados em forma de pó, pertencente ao Centro de Conservação e Restauração de Bens Culturais Móveis (CECOR/EBA/UFMG).	Centro de Conservação e Restauração de Bens Culturais Móveis (CECOR/EBA/UFMG) Universidade Federal de Minas Gerais em Belo Horizonte.
3-Placas preparadas	Placas padrão preparadas no Laboratório de Conservação e Restauração no Museu de Arqueologia e Etnologia da Universidade de São Paulo (MAE- USP) em São Paulo- SP.	Laboratório de Física Nuclear Aplicada no Departamento de Física da Universidade Estadual de Londrina (UEL), em Londrina-PR.
1-Padrão de douramento	Padrão de preparação de douramento para escultura de madeira segundo a receita utilizada durante o barroco brasileiro para madeira de cedro. Pertencente ao Centro de Conservação e Restauração de Bens Culturais Móveis (CECOR/EBA/UFMG).	Laboratório de Física Nuclear Aplicada no Departamento de Física da Universidade Estadual de Londrina (UEL), em Londrina-PR.
3-Esculturas (Santa Luzia, São Roque, Virgem)	Esculturas de madeira policromada, pertencentes (desde 1966) ao Laboratório de Conservação e Restauração do Museu de Arqueologia e Etnologia da Universidade de São Paulo (MAE- USP).	Laboratório de Conservação e Restauração no Museu de Arqueologia e Etnologia da Universidade de São Paulo (MAE- USP) em São Paulo-SP.
2-Esculturas de Terracota (Descida da Cruz, Nossa Senhora)	Esculturas de terracota, pertencentes ao Laboratório de Conservação e Restauração do Museu de Arqueologia e Etnologia da Universidade de São Paulo (MAE- USP).	Laboratório de Conservação e Restauração no Museu de Arqueologia e Etnologia da Universidade de São Paulo (MAE- USP) em São Paulo-SP.
2-Esculturas (Beato Angelo D'Acri, São Benedito)	Esculturas com base de madeira da Igreja da Paróquia Imaculada Conceição, em São Paulo.	Igreja da Paróquia Imaculada Conceição, em São Paulo-SP.
2-Adereços de madeira (coluna do altar, púlpito)	Coluna do altar e púlpito lateral direito, em madeira, da Igreja da Paróquia Imaculada Conceição, em São Paulo.	Igreja da Paróquia Imaculada Conceição, em São Paulo-SP.

A Figura 9 mostra as Fotos de algumas das amostras (adereços e esculturas) medidas.



Figura 9- Esculturas de madeira policromada (Santa Luzia, São Roque, Virgem) e Esculturas de Terracota (Descida da Cruz, Nossa Senhora), pertencentes ao MAE-USP. Esculturas e adereços de madeira policromada (Beato Ângelo D’Acri, São Benedito, Coluna do Altar Mor, Púlpito Lateral), da Igreja da Paróquia Imaculada Conceição, em São Paulo.

Para cada uma das amostras, foram escolhidos pontos a serem medidos onde a pigmentação estava perfeita e também alguns pontos em regiões de uma escultura e detalhes da Igreja, onde a pintura estava descascada, afim de se observar o comportamento das camadas de pintura.

4.2- PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS

4.2.1- Pigmentos Certificados

Para a medida dos 28 pigmentos certificados puros, em forma de pó, colocou-se aproximadamente 1g desse pó sobre papel vegetal e em seguida realizou-se as medidas. Esses 28 pigmentos foram escolhidos dentre uma lista de inúmeros pigmentos que fazem parte de um banco de dados pertencente ao CECOR, considerando os pigmentos mais frequentes dos tipos de objetos a serem medidos.

4.2.2- Placas Preparadas –MAE

Para a preparação das amostras de pintura sobre madeira foram utilizados blocos de madeira com o tamanho de 4,7cm x 4,9cm e espessura de 0,7 cm. Os blocos foram pintados com os pigmentos das cores branca, azul e vermelha. A Figura 10 mostra os respectivos blocos.



Figura 10- Amostras padrão de pintura sobre madeira com as seguintes cores de pigmentos: branco, azul e vermelho.

Para a preparação da superfície de madeira primeiro foi preparada uma base com pigmentos brancos, sobre a qual foi colocada a seqüência de camadas coloridas, cujas composições químicas dos pigmentos são apresentadas na tabela 3.

Tabela 3– Composição química do fundo branco e dos pigmentos utilizados para confeccionar as amostras coloridas azul e vermelha, (COSTA, 2005).

FUNDO BRANCO	TINTA AZUL	TINTA VERMELHA
50g de carbonato de cálcio 5 g de cola de cartilagem de pele de coelho 75 ml de água filtrada	10 g de água deionizada 1g de cola de cartilagem de pele de coelho 20 g de pigmento azul cobalto	10 g de água deionizada 1 g de cola de cartilagem de pele de coelho 20 g de pigmento vermelho cádmio CdS(Se) misturado com vermelho de Ba

A preparação das respectivas amostras ocorreu da seguinte forma:

Fundo Branco- 5 g de cola de cartilagem de pele de coelho foi dissolvida e pincelada sobre a amostra, em seguida misturou-se 50g de carbonato de cálcio e 75 g de água filtrada, passando-se duas camadas. Com o fundo branco devidamente preparado sobre a superfície de madeira, confeccionou-se as amostras coloridas (azul e vermelha).

Foram usadas duas camadas de tinta para as respectivas amostras.

Todas as amostras foram lixadas após a secagem de cada camada aplicada.

4.2.3- Placa de Douramento –CECOR

Na Figura 11 apresenta-se o padrão de preparação de douramento para escultura de madeira segundo a receita utilizada durante o barroco brasileiro para madeira de cedro e as respectivas seqüências de camadas.



Figura 11- Padrão de preparação de douramento para escultura de madeira segundo a receita utilizada durante o barroco brasileiro para madeira de cedro.

-Seqüências de camadas:

Camada 1 - suporte em madeira.

Camada 2 – encolagem de cola de cartilagem de pele de coelho em água.

Camada 3 – sulfato de cálcio com cola de cartilagem de pele de coelho.

Camada 4 – bolo armênio (caolinita e óxidos de ferro em cola de cartilagem de pele de coelho).

Camada 5 – folha de ouro.

5-MATERIAIS E MÉTODOS

5.1- Sistema de Medidas EDXRF

As medidas foram realizadas com um sistema portátil de EDXRF constituído por um tubo de Raios X (corrente: 1-100 mA e tensão: 10-40 kV), com anodo de Prata, um detector de Si-PIN XR100 (resolução em energia de 221 eV para a linha do Mn de 5,9 keV) da Amptek Inc, cadeia de eletrônica nuclear padrão de espectrometria de raios X, multicanal 8K, palm top HP200LX, Note book Semp Toshiba e um sistema mecânico especialmente projetado para o posicionamento do detector e do tubo de raios X, que permite movimentos com dois graus de liberdade (rotacional e angular) do sistema de excitação-deteccção. O tamanho médio da área medida com o sistema em condições ideais de geometria, é de aproximadamente 7 mm de diâmetro.

O número de pontos medidos (espectros obtidos), em cada uma das amostras analisadas foram: 33 pontos na Placa Padrão de Douramento, 9 nas Placas Preparadas do MAE, (sendo 3 pontos em cada uma das 3 amostras de cores diferentes), 25 na escultura de Santa Luzia, 24 na escultura de São Roque, 10 na escultura da Virgem, 12 na escultura de Nossa Senhora, 11 na escultura Descida da Cruz-Pietá, 16 na escultura do Beato Ângelo D'Acari, 21 na escultura de São Benedito, 21 nos Adereços da Coluna do Altar Mor, 15 no Adereço do Púlpito Lateral, além da medida dos 28 pigmentos certificados puros em forma de pó. Isso resultou em um total de 225 espectros medidos, os quais foram posteriormente analisados.

A análise dos espectros de raios X obtidos foi realizada usando o software AXIL da IAEA, (ESPEN et. al,1977). A Figura 12 mostra a análise do espectro de um dos pontos medidos na região vermelha da Placa Padrão de Douramento.

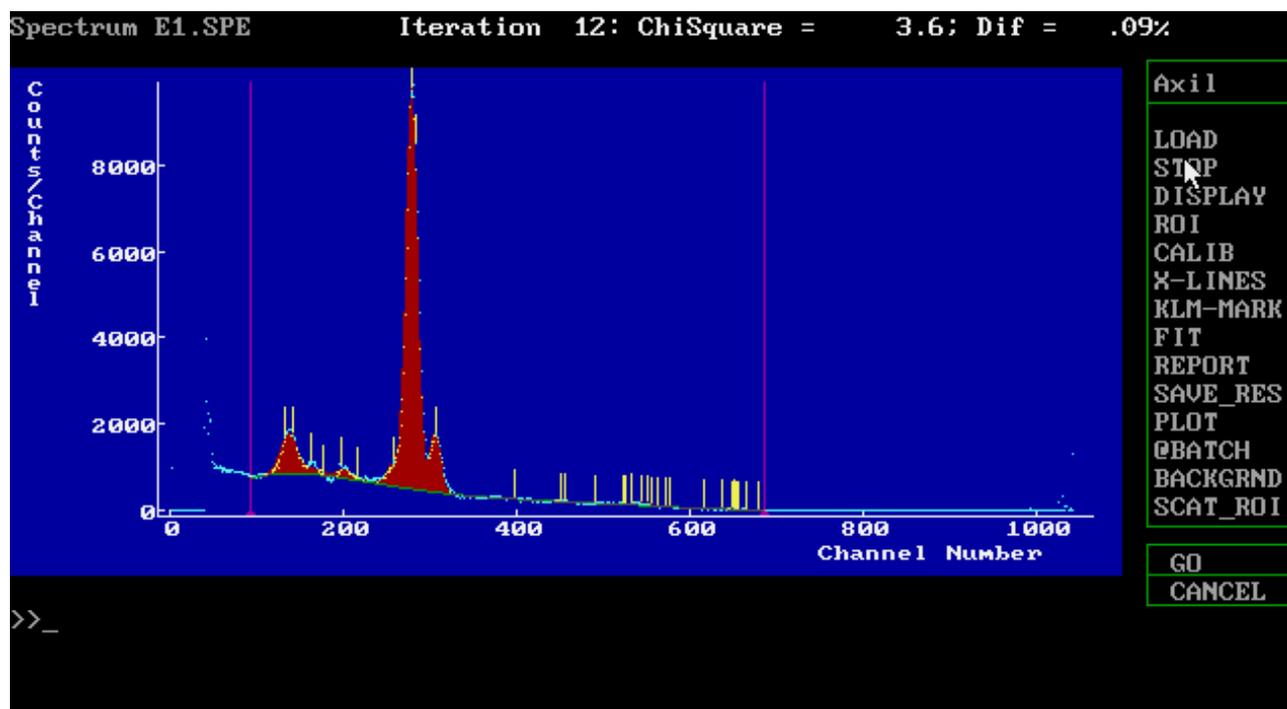


Figura 12- Espectro de um dos pontos medidos na região vermelha da Placa Padrão de Douramento.

Os locais onde foram realizadas as medidas, estão apresentados na Tabela 2.

Todos os dados foram analisados no Laboratório de Física Nuclear Aplicada (LFNA) no Departamento de Física da Universidade Estadual de Londrina (UEL), em Londrina-PR.

As condições de medidas e o tempo de excitação/deteção para todas as amostras analisadas são mostrados na Tabela 4.

Para a escolha destas condições, realizou-se várias medidas testes no início da medida de cada amostra para verificar a melhor geometria, assim como o tempo de emissão/deteção e as condições de medidas adequadas para cada situação.

Tabela 4- Condições de medidas e tempo de excitação/deteção para as amostras medidas.

Amostras	Condições de Medidas	Tempo de Excitação/Deteção
Pigmentos certificados	17 kV e 2 μ A	100s
Placas preparadas	17 kV e 2 μ A	500s
Padrão de douramento	17 kV e 3 μ A	100s
Esculturas (Santa Luzia, São Roque, Virgem)	17 kV e 3 μ A	500s
Esculturas (Descida da Cruz, Nossa Senhora)	17 kV e 3 μ A	500s
Esculturas (Beato Ângelo D'Acari, São Benedito)	17 kV e 2 μ A	500s
Adereços de madeira (coluna do altar, pulpito)	17 kV e 2 μ A	500s

A Figura 13 mostra o sistema portátil de EDXRF. E a Figura 14 apresenta o respectivo equipamento, posicionado para a medida do pigmento de uma das regiões da escultura de Santa Luzia.



Figura 13- Equipamento portátil de EDXRF. No topo da figura, o detector está à esquerda e o tubo de raios X à direita.



Figura 14- Sistema portátil de EDXRF posicionado para a medida do pigmento de uma das regiões da escultura de Santa Luzia.

5.2- Calibração em Energia

Com o objetivo de realizar a análise dos dados de fluorescência de raios X por dispersão de energia (EDXRF), foi obtido antes das medidas das amostras um espectro de calibração irradiando elementos conhecidos. Os elementos utilizados foram Fe e Cu, cujo espectro de fluorescência pode ser visto na Figura 15.

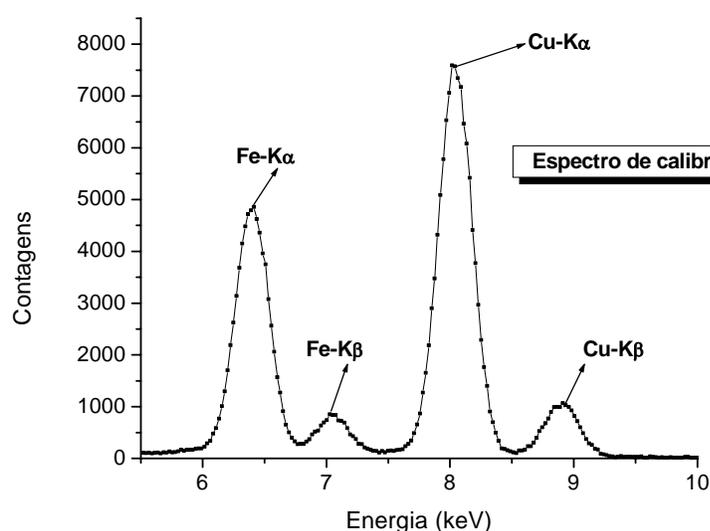


Figura 15- Espectro de calibração utilizando as ligas metálicas de Fe e Cu.

6- RESULTADOS E DISCUSSÕES

6.1- ANÁLISE QUALITATIVA E SEMI-QUANTITATIVA

6.1.1- Pigmentos Certificados –CECOR

Na literatura existem poucos dados de pigmentos certificados medidos com equipamento portátil. Assim, as medidas desses pigmentos tiveram a finalidade de possibilitar a criação de dados que podem servir como referência no estudo de outros pigmentos, além de mostrar o

quanto o sistema EDXRF portátil empregado pode ser eficiente também para medidas de pigmentos em forma de pó.

As Figuras 16 e 17 mostram os espectros obtidos para os pigmentos certificados puros amarelo de Nápoles e Vermilion, respectivamente. As Tabelas 5 e 6 mostram as áreas líquidas medidas e o desvio padrão dado pelo AXIL, para os referidos pigmentos medidos.

As áreas líquidas medidas e o desvio padrão dado pelo AXIL, para os demais pigmentos certificados medidos são mostradas através da tabela em anexo (ANEXO I).

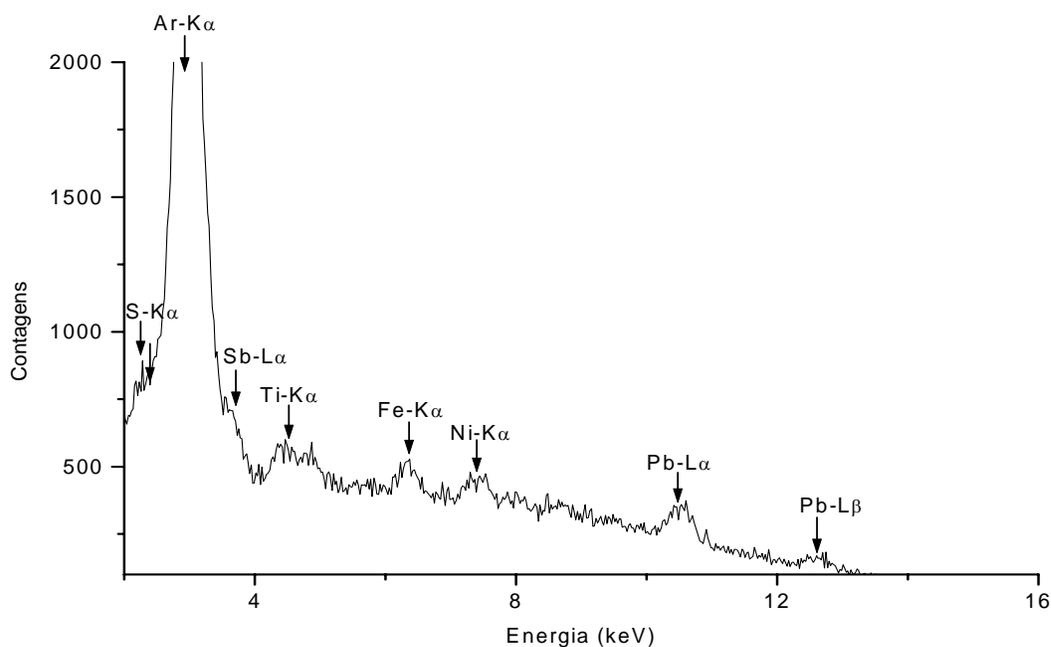


Figura 16- Espectro do Pigmento Amarelo de Nápoles $Pb_3(SbO_4)_2$, com tempo de excitação/deteção de 100s.

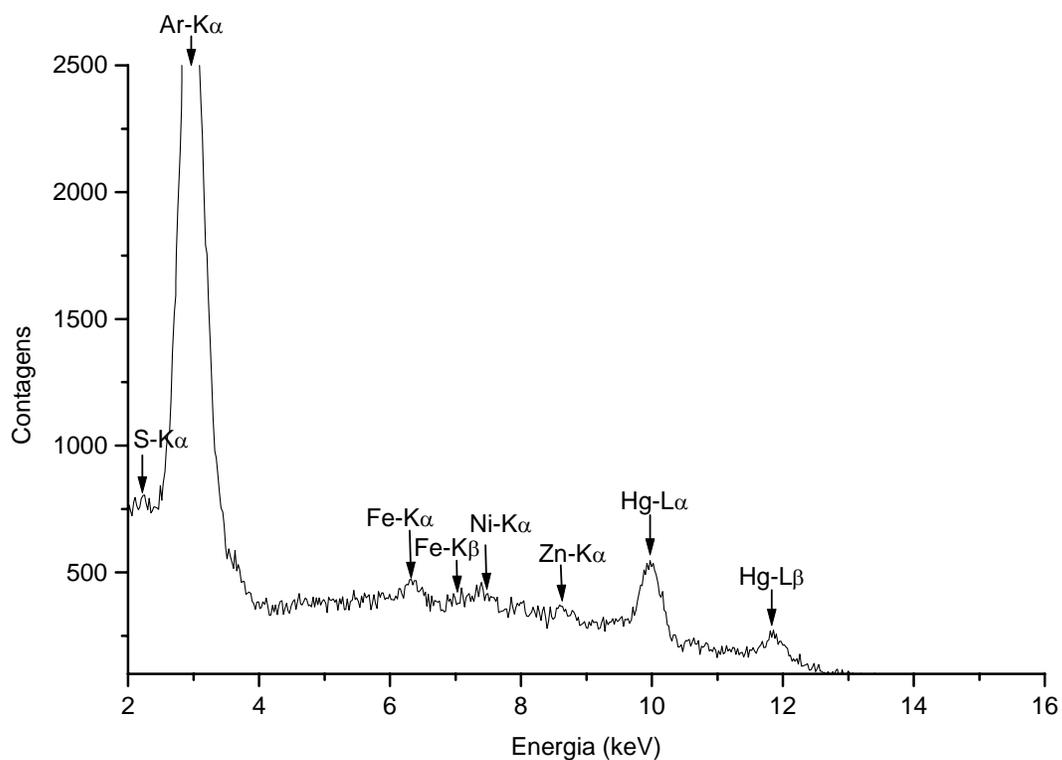


Figura 17- Espectro do Pigmento Vermilion (HgS), com tempo de excitação/detecção de 100s.

Os picos dos elementos Ni e Fe presentes nestes espectros são contaminantes do sistema de detecção.

A Figura 18 mostra a sobreposição dos espectros Amarelo de Nápoles (em preto) e Papel Vegetal (em vermelho).

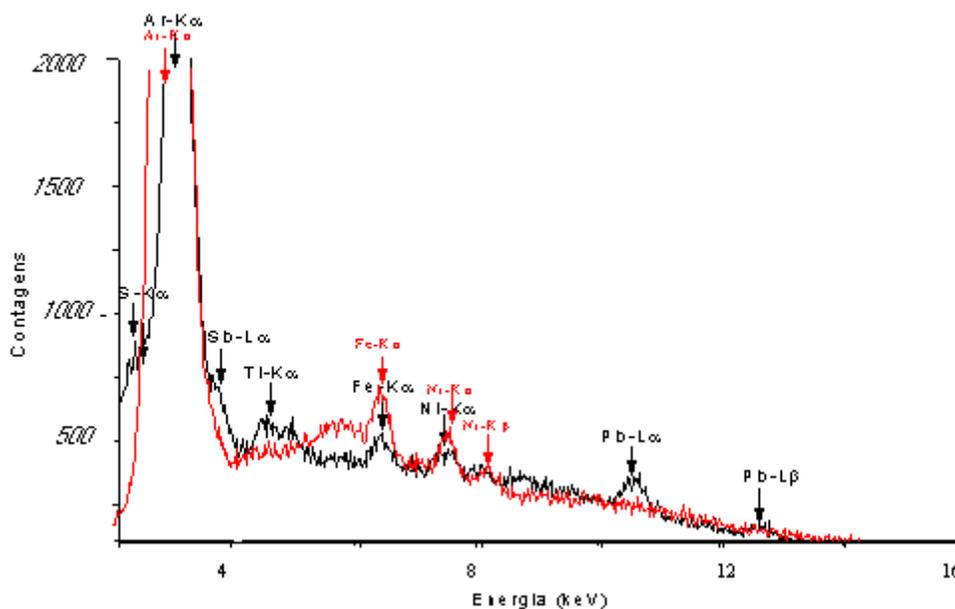


Figura 18- Espectros sobrepostos Amarelo de Nápoles (em preto) e Papel Vegetal (em vermelho).

Pode-se observar através da Figura 18, a presença dos elementos Fe e Ni no espectro do Papel Vegetal. Entretanto os picos destes elementos presentes nestes espectros são contaminantes do sistema de detecção. Portanto o papel vegetal não apresentou elementos contaminantes.

Comparando o pico do Argônio nos espectros medidos, observa-se que ele varia de uma medida para outra, isso se explica pelo fato de ter-se realizado medidas para diferentes geometrias. Nos casos de medidas com a amostra bem próxima do sistema de excitação/detecção (como por exemplo na medida de uma folha de ouro puro, medida no laboratório), percebe-se um pico de Ar pequeno no espectro. Já nas medidas *in situ*, geralmente observa-se um pico maior. Isso poderia ser solucionado utilizando-se o He para retirar o Argônio durante as medidas.

Tabela 5- Pigmento Certificado Amarelo de Nápoles ($\text{Pb}_3(\text{SbO}_4)_2$). Áreas das linhas analisadas e seus respectivos desvios (dados pelo AXIL).

Elementos	Linhas	Áreas líquidas	Desvio Padrão
S	K_{∞}	4698	270
Ti	K_{∞}	2349	156
Fe	K_{∞}	1419	137
Ni	K_{∞}	1231	131
Sb	L_{∞}	1590	105
Pb	L_{∞}	1502	89

Tabela 6- Pigmento Certificado Vermilion (HgS). Áreas das linhas analisadas e seus respectivos desvios (dados pelo AXIL).

Elementos	Linhas	Áreas líquidas	Desvio padrão
S	K_{∞}	4442	198
Fe	K_{∞}	1386	128
Ni	K_{∞}	878	124
Zn	K_{∞}	556	109
Hg	L_{∞}	3140	94

6.1.2- Padrão de Douramento – CECOR

A Figura 19 apresenta um espectro de uma das medidas da região dourada do padrão de douramento. A Tabela 7 apresenta os valores das áreas médias (contagens) dos três pontos medidos em cada uma das oito fatias da região dourada do padrão de douramento e o desvio padrão da média para as respectivas medidas.

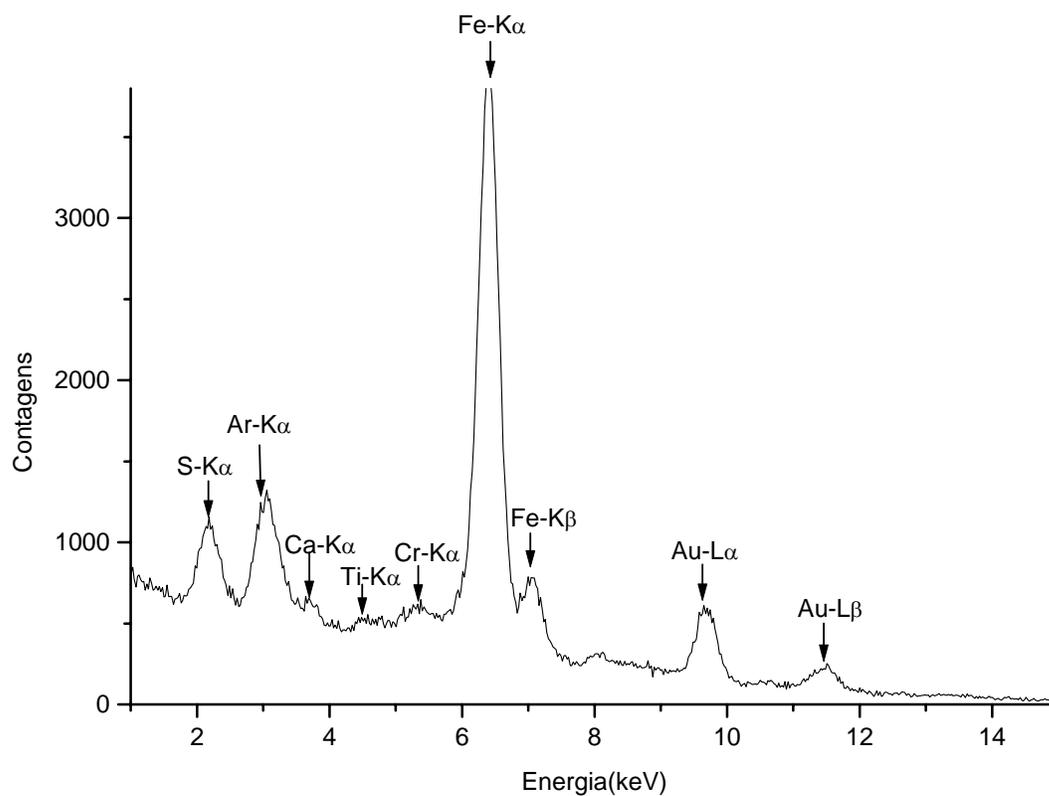


Figura 19- Espectro do padrão de douramento de um dos pontos da camada dourada sobre o fundo de preparação para pintura de escultura barroca, composta por cola de coelho, gesso grosso com cola de coelho, gesso fino com cola de coelho e bolo armênio com cola de coelho. Tempo de excitação /detecção de 100 s.

Tabela 7- Valores das áreas médias (contagens) dos 3 pontos medidos nas 8 fatias da região dourada do padrão de douramento. Desvio padrão da média (σ) das respectivas medidas.

Elementos	Linhas	1ª Fatia	σ	2ª Fatia	σ	3ª Fatia	σ	4ª Fatia	σ	5ª Fatia	σ	6ª Fatia	σ	7ª Fatia	σ	8ª Fatia	σ
S	K $_{\alpha}$	6377	885	1248	338	8424	1763	7153	1444	6901	1125	7145	1227	5440	352	6446	374
	K $_{\beta}$	509	79	102	27	686	143	583	118	562	91	582	100	443	29	525	30
K	K $_{\alpha}$	4570	766	3886	669	5534	603	5136	646	5727	676	6112	1106	4998	731	5213	502
	K $_{\beta}$	595	99	506	87	720	78	668	84	746	88	796	144	651	95	679	65
Ca	K $_{\alpha}$	4016	1660	1314	589	926	535	1189	509	1003	317	376	168	441	255	338	195
	K $_{\beta}$	556	230	182	82	128	74	165	70	139	44	52	23	61	35	47	27
Ti	K $_{\alpha}$	3988	1436	1897	815	840	184	1216	95	1874	194	1421	244	1010	269	727	115
	K $_{\beta}$	548	197	261	112	116	25	167	13	258	27	196	33	139	37	100	16
Cr	K $_{\alpha}$	1442	959	2325	1342	1343	677	3750	708	3478	579	1966	122	1269	308	1101	13
	K $_{\beta}$	192	128	310	179	179	90	499	95	463	77	262	16	169	41	147	2
Mn	K $_{\alpha}$	4033	434	3988	452	2292	1292	4458	857	8178	1031	5639	1112	3639	499	3217	241
	K $_{\beta}$	555	60	549	62	315	178	614	118	1126	142	776	153	501	69	443	33
Fe	K $_{\alpha}$	76564	12813	73167	13147	57599	15468	70093	15230	77288	15362	68884	14085	63715	7945	57690	9545
	K $_{\beta}$	10509	1758	10042	1804	7906	2123	9621	2090	10608	2108	9455	1933	8745	1090	7918	1310
Au	L $_{\alpha}$	6358	1175	6844	1716	9186	816	6211	568	6823	404	6399	482	5972	523	5844	303
	L $_{\beta}$	3835	708	4128	1035	5540	492	3746	342	4115	244	3859	291	3602	315	3525	182
Pb	L $_{\alpha}$	728	152	765	176	1037	141	792	95	762	26	813	45	735	121	778	87
	L $_{\beta}$	411	86	432	99	585	79	447	54	430	14	459	26	416	69	440	49

O fato de realizar-se as medidas em cada uma das 8 fatias e também apresentar os valores das áreas líquidas (área total descontadas as contagens do fundo) de todas elas na Tabela 7, é que a região de douramento dessa placa padrão era dividida em fatias de acordo com o uso ou não de verniz sobre o douramento no momento de sua preparação. A 1ª fatia não continha verniz, já as demais fatias foram envernizadas. (2ª fatia jatobá+ álcool absoluto, 3ª fatia jatobá+ toluol, 4ª fatia jatobá+ xelol, 5ª fatia jatobá+ etanol, 6ª fatia jatobá+ hexano, 7ª fatia jatobá+ terebentina, 8ª fatia jatobá+ acetona).

Comparando a 1ª fatia, sem verniz, em relação as demais fatias com verniz, pode-se verificar que: Houve atenuação dentro do desvio experimental estatístico de 99% (3σ) ou permaneceram iguais para os elementos Ca, Ti, Fe, Mn e Au. O elemento K pode estar presente em materiais orgânicos, portanto as resinas podem conter o respectivo elemento. O Cromo é um

contaminante intrinsicamente heterogêneo. E o Enxofre por ser parte superficial pode ser proveniente de contaminação.

A presença de Chumbo (Pb) nessa região se deve provavelmente à poluição.

6.1.3- Escultura em Madeira Santa Luzia

As Figuras 20 e 21 mostram respectivamente, os espectros obtidos para as regiões do manto dourado e do manto vermelho da escultura de madeira de Santa Luzia.

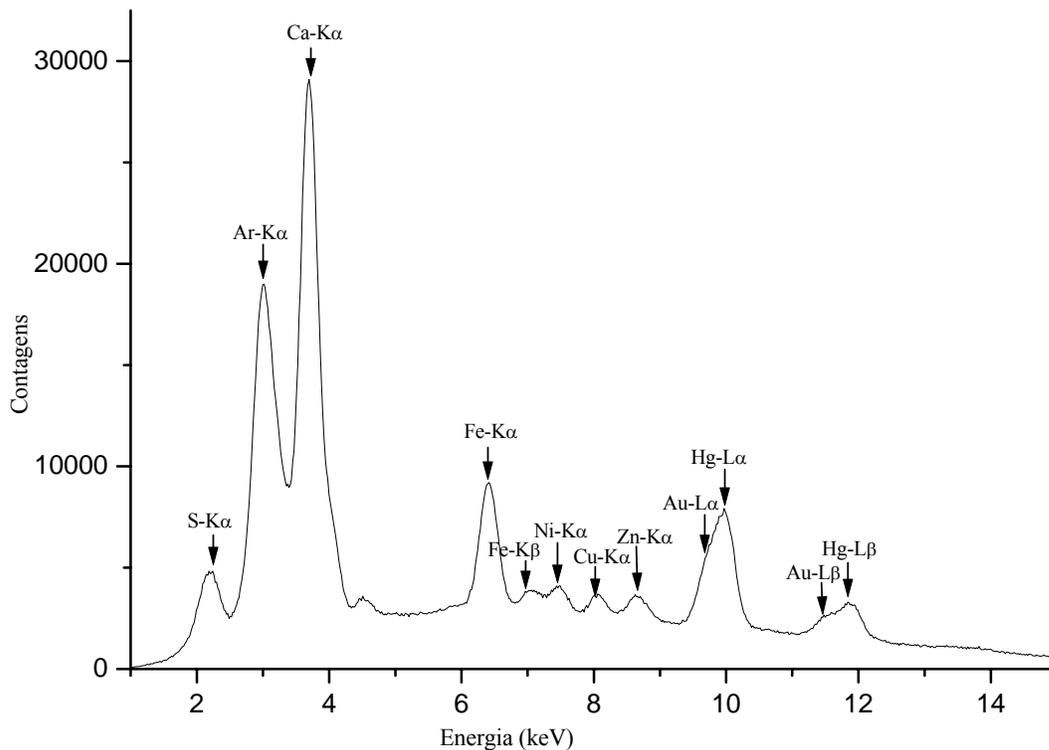


Figura 20- Espectro da região manto dourado. Tempo de excitação/detecção de 500s.

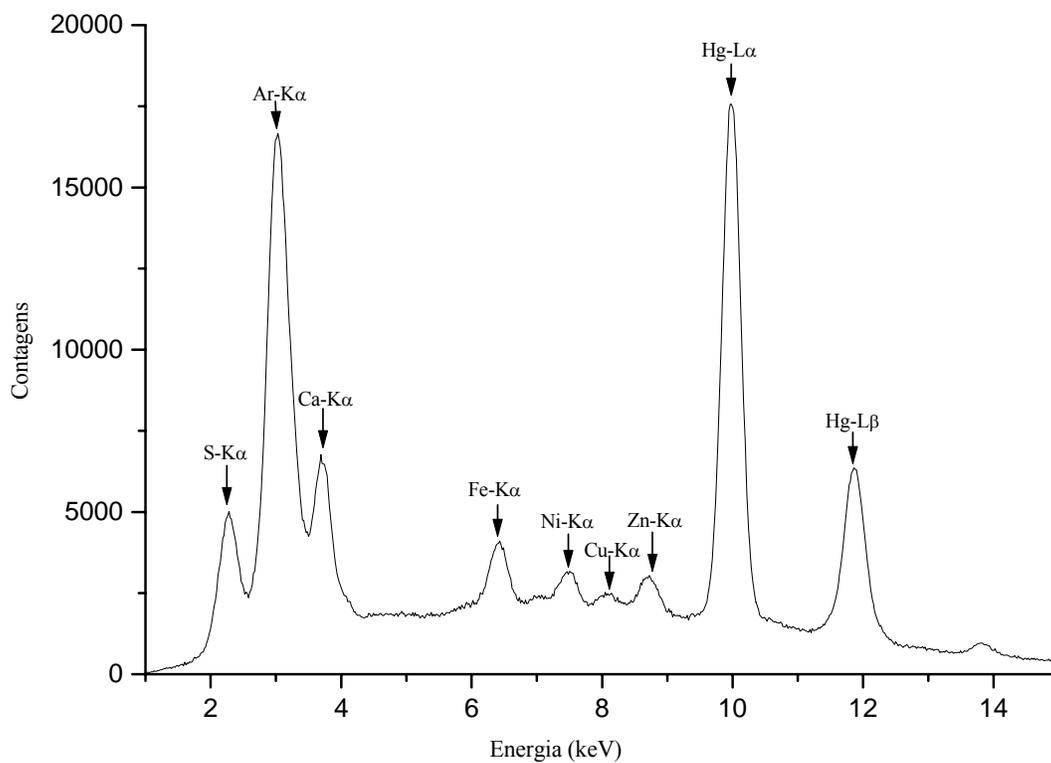


Figura 21- Espectro da região manto vermelho. Tempo de excitação/deteção de 500s.

As Tabelas de 8 a 14 mostram respectivamente, os valores das áreas medidas nas regiões (manto dourado, manto vermelho, vestimenta azul, cabelo, face, vestimenta amarela dourada e base azul) da escultura de Santa Luzia, e os respectivos desvios (σ) dados pelo AXIL para cada elemento.

Tabela 8- Valores das áreas líquidas medidas nos quatro pontos da região do manto dourado da escultura de Santa Luzia, e os respectivos desvios (σ) dados pelo AXIL para cada elemento.

Região Manto Dourado									
		1		2		3		4	
Elementos	Linhas	Áreas Líquidas	σ						
S	K_{∞}	42646	535	25215	425	8700	358	43792	512
	K_{β}	3472	44	2053	35	708	29	3566	42
Ca	K_{∞}	317262	977	447784	942	320083	852	465261	1158
	K_{β}	14259	70	16010	74	11990	65	13697	71
Ti	K_{∞}	8446	404						
	K_{β}	1918	344						
Fe	K_{∞}	103887	510	116642	538	87356	477	99790	514
	K_{β}	14259	70	16010	74	11990	65	13697	71
Ni	K_{∞}	22169	412	22605	403	13006	327	19165	422
	K_{β}	3048	57	3108	55	1788	45	2635	58
Cu	K_{∞}	12315	388	14853	387	10536	314	8104	389
	K_{β}	1666	53	2010	52	1426	43	1096	53
Zn	K_{∞}	23218	399	14675	378	9231	292	10805	380
	K_{β}	3208	55	2027	52	1275	40	1493	52
Au	L_{∞}	20442	364	32414	382	25944	254	24644	378
	L_{β}	12329	220	19550	230	15647	153	14864	228
Hg	L_{∞}	168864	607	115659	589	21141	305	146205	596
	L_{β}	23412	434	14800	428	2954	259	21268	438

Tabela 9- Valores das áreas líquidas medidas nos três pontos da região do manto vermelho da escultura de Santa Luzia, e os respectivos desvios (σ) dados pelo AXIL para cada elemento.

Região Manto Vermelho							
		1		2		3	
Elementos	Linhas	Áreas Líquidas	σ	Áreas Líquidas	σ	Áreas Líquidas	σ
S	K_{∞}	51364	506	61716	563	34509	423
	K_{β}	4182	41	5025	46	2810	34
Ca	K_{∞}	62073	700	75229	717	61837	705
	K_{β}	8588	97	10408	99	8555	98
Fe	K_{∞}	38503	372	37514	359	28988	338
	K_{β}	5285	51	5149	49	3979	46
Ni	K_{∞}	20978	367	20442	356	18990	335
	K_{β}	2885	50	2811	49	2610	46
Cu	K_{∞}	8311	341	7122	329	7512	305
	K_{β}	1125	46	964	44	1017	41
Zn	K_{∞}	3621	341	4042	334	2584	294
	K_{β}	500	47	559	46	357	41
Hg	L_{∞}	294555	639	299616	636	191839	525
	L_{β}	40135	452	42139	442	25407	367

Tabela 10- Valores das áreas líquidas medidas nos dois pontos da região da vestimenta azul da escultura de Santa Luzia, e os respectivos desvios (σ) dados pelo AXIL para cada elemento.

Região Vestimenta Azul					
Elementos	Linhas	1		2	
		Áreas Líquidas	σ	Áreas Líquidas	σ
S	K_{∞}	13627	377	6823	391
	K_{β}	1110	31	556	32
Ca	K_{∞}	345779	967	421062	1061
	K_{β}	8038	402	4032	416
Ti	K_{∞}	20663	472	12252	494
	K_{β}	8038	402	4032	416
Fe	K_{∞}	73935	525	76541	513
	K_{β}	10148	72	10506	70
Cu	K_{∞}	20803	623	56257	552
	K_{β}	2815	84	7612	75
Zn	K_{∞}	2234841	1785	1535488	1445
	K_{β}	308752	247	212134	200

Tabela 11- Valores das áreas líquidas medidas nos três pontos da região do cabelo da escultura de Santa Luzia, e os respectivos desvios (σ) dados pelo AXIL para cada elemento.

Região Cabelo Escuro							
Elementos	Linhas	1		2		3	
		Áreas Líquidas	σ	Áreas Líquidas	σ	Áreas Líquidas	σ
S	K_{∞}	40992	466	33005	492	24661	367
	K_{β}	3338	38	2687	40	2008	30
Ca	K_{∞}	263537	883	580656	1195	305128	914
	K_{β}	36459	122	80331	165	42213	126
Fe	K_{∞}	302676	701	756398	1075	374719	749
	K_{β}	41543	96	103818	148	51432	103
Ni	K_{∞}	16624	415	10677	549	11692	401
	K_{β}	2286	57	1468	76	1608	52
Cu	K_{∞}	4371	389			3144	354
	K_{β}	591	53			425	48
Zn	K_{∞}	19217	413	77750	605	374063	394
	K_{β}	2655	57	10742	84	4706	54
Hg	L_{∞}	290131	657	208037	657	138619	490
	L_{β}	42801	491	29544	549	21113	379

Tabela 12- Valores das áreas líquidas medidas nos três pontos da região da face da escultura de Santa Luzia, e os respectivos desvios (σ) dados pelo AXIL para cada elemento.

Região Face Pele							
		1		2		3	
Elementos	Linhas	Áreas Líquidas	σ	Áreas Líquidas	σ	Áreas Líquidas	σ
Ca	K_{∞}	448650	1051	376003	1129	308742	1053
	K_{β}	62069	145	52019	156	42713	146
Fe	K_{∞}	39237	373	41778	410	36238	399
	K_{β}	5385	51	5734	56	4974	55
Ni	K_{∞}	8908	359	7603	440	5307	409
	K_{β}	1225	49	1045	61	730	56
Cu	K_{∞}	5120	347				
	K_{β}	616	47				
Zn	K_{∞}	681822	951	1162700	1272	1086928	1205
	K_{β}	94197	131	160632	176	150163	167

Tabela 13- Valores das áreas líquidas medidas nos dois pontos da região da vestimenta amarela dourada da escultura de Santa Luzia, e os respectivos desvios (σ) dados pelo AXIL para cada elemento.

Região Vestimenta Amarela Dourada					
		1		2	
Elementos	Linhas	Áreas Líquidas	σ	Áreas Líquidas	σ
Ca	K_{∞}	388557	1011	254882	860
	K_{β}	53755	140	35262	119
Ti	K_{∞}	2835	390	2389	335
	K_{β}				
Fe	K_{∞}	77125	458	65439	405
	K_{β}	10586	63	8982	56
Ni	K_{∞}	11578	394	12253	338
	K_{β}	1592	54	1685	46
Cu	K_{∞}	3361	373	5095	314
	K_{β}	455	50	689	43
Zn	K_{∞}	588406	917	355781	725
	K_{β}	81291	127	49153	100
Au	L_{∞}	15925	271	12904	217
	L_{β}	9604	163	7783	131

Tabela 14- Valores das áreas líquidas medidas nos dois pontos da região da base azul da escultura de Santa Luzia, e os respectivos desvios (σ) dados pelo AXIL para cada elemento.

Região Base Azul					
		1		2	
Elementos	Linhas	Áreas Líquidas	σ	Áreas Líquidas	σ
Ca	K_{α}	14130	490	61404	590
	K_{β}	1955	68	8495	82
Ti	K_{α}	1035	325	8701	381
	K_{β}			3515	362
Fe	K_{α}	45313	422	80156	506
	K_{β}	6219	58	11002	69
Ni	K_{α}	27264	395	13457	433
	K_{β}	3749	54	1850	60
Cu	K_{α}	32071	400	50638	488
	K_{β}	4339	54	6852	66
Zn	K_{α}	665091	929	1407385	1295
	K_{β}	91885	128	194436	179

Na Tabela 8 (região manto dourado), pode-se observar uma grande quantidade de ouro, o que indica que essa região foi dourada à base do respectivo elemento.

A forte presença do Cu nessa região indica o uso de uma folha feita com uma liga de Cu e Au.

Essa região também apresenta claramente as linhas do Cálcio (Ca) e Enxofre (S), indicando uma base de Branco de Ca (Sulfato de Cálcio (CaSO_4), assim como uma quantidade de Zn (Óxido de Zinco - ZnO) e Titânio (Ti), (Dióxido de Ti- TiO_2), sob as camadas dos pigmentos e/ou misturados com os mesmos.

A presença significativa do elemento Ferro indica que pode ter sido usado também uma mistura de pigmento Amarelo Ocre o qual é à base de Fe (Fe_2O_3). A presença das linhas do elemento Hg se deve ao fato do manto dourado estar pintado sobre uma região vermelha, identificada como Vermilion (HgS).

O Ni verificado nessa e nas demais regiões analisadas é elemento contaminante do sistema de medidas.

Na região manto vermelho (Tabela 9), observa-se o uso do pigmento vermelho identificado como Vermilion (HgS), devido à presença evidente das linhas dos elementos Hg e S.

Essa região também apresenta claramente as linhas do Cálcio (Ca) e Enxofre (S), indicando uma base de Branco de Ca (Sulfato de Cálcio (CaSO_4), assim como uma quantidade de Zn (Óxido de Zinco- ZnO), sob as camadas dos pigmentos e/ou misturados com os mesmos.

A grande quantidade de Fe presente nessa região indica que poderia ter sido usada uma mistura de Ocre Vermelho (Fe_2O_3).

A pequena quantidade de cobre observado no espectro desta região assim como nas regiões cabelo, face e vestimenta dessa escultura, indica tratar-se de contaminante menor do sistema de medidas. Pois a quantidade medida desse elemento é bem menor que a quantidade do mesmo medido em outras regiões, onde ele faz parte do pigmento.

Na região vestimenta azul (Tabela 10), pode-se verificar o pigmento azul identificado como Azurite ($2\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$), devido à forte presença das linhas do elemento Cu.

Essa região apresenta fortemente as linhas do Zinco (Zn), indicando uma base de Branco de Zn (Óxido de Zinco- ZnO), assim como uma quantidade de Cálcio (Ca) e Enxofre (S), (Sulfato de Cálcio (CaSO_4) e Titânio (Ti), (Dióxido de Ti- TiO_2), sob as camadas dos pigmentos e/ou misturados com os mesmos.

A presença significativa do elemento Fe poderia indicar também a presença do azul da Prússia ($\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$) nessa região.

Na região do cabelo (Tabela 11), pode-se observar a presença de muito Ferro, o que indica ser um pigmento à base de Ferro - Ocre Castanho (Fe_2O_3), o qual apresenta-se nas variedades naturais, tostadas ou queimadas, assim como, a presença de Hg e S indicando uma mistura de pigmentos à base desses elementos, tais como vermillion.

Essa região apresenta claramente as linhas do Cálcio (Ca) e Enxofre (S), indicando uma base de Branco de Ca (Sulfato de Cálcio (CaSO_4), assim como uma quantidade de Zn (Óxido de Zinco- ZnO), sob as camadas dos pigmentos e/ou misturados com os mesmos.

Na Tabela 12 (região face) pode-se verificar claramente as linhas do Zinco (Zn), indicando uma base de Branco de Zn (Óxido de Zinco- ZnO), assim como uma quantidade de Cálcio (Ca), (Carbonato de Cálcio (CaCO_3), sob as camadas dos pigmentos e/ou misturados com os mesmos.

Observa-se também nessa região, a presença significativa de Ferro, o que indica ser um pigmento à base de Ferro - Amarelo Ocre (Fe_2O_3).

Através da Tabela 13 (região vestimenta), pode-se observar uma quantidade significativa de ouro o que indica que essa região foi dourada à base de Au, assim como uma quantidade expressiva de Ferro o que mostra que pode ter tido uma mistura de pigmento Amarelo Ocre (Fe_2O_3) o qual é à base de Fe para dar essa tonalidade a essa região da escultura.

Verifica-se fortemente nessa região as linhas do Zinco (Zn), indicando uma base de Branco de Zn (Óxido de Zinco- ZnO), assim como uma quantidade de Cálcio (Ca), (Carbonato de Cálcio (CaCO_3), e uma pequena quantidade de Titânio (Ti), (Dióxido de Ti- TiO_2), sob as camadas dos pigmentos e/ou misturados com os mesmos.

Na região da base azul (Tabela 14), pode-se perceber a presença do pigmento azul identificado como Azurite ($2\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$), devido à forte presença das linhas do elemento Cu nessa região.

A presença significativa do elemento Fe poderia indicar também a presença do pigmento azul da Prússia ($\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$).

Nessa região também observa-se claramente as linhas do Zinco (Zn), indicando uma base de Branco de Zn (Óxido de Zinco-ZnO). Assim como uma quantidade de Cálcio (Ca), (Carbonato de Cálcio (CaCO_3), e uma pequena quantidade de Titânio (Ti), (Dióxido de Ti- TiO_2), sob as camadas dos pigmentos e/ou misturados com os mesmos.

De acordo com a análise realizada em todas as regiões medidas na escultura de madeira Santa Luzia, pode-se observar a presença dos seguintes pigmentos, assim como os respectivos períodos em que se iniciou seu uso: Sulfato de Cálcio (início de uso na antiguidade), Branco de Zinco (início de uso Séc. XVIII), Branco de Titânio (início de uso Séc. XX), Vermilion (usado da antiguidade até o Séc. XVIII), Ocre vermelho (início de uso na antiguidade), Ocre amarelo (início de uso na antiguidade), Azurite (usado do Séc. XV até o Séc. XVIII) e Azul da Prússia (início de uso Séc. XVIII), (PIGMENTOS, 2007).

Utilizando o equipamento Portátil de EDXRF com uma fonte anelar de ^{238}Pu (13,6 e 17,2 keV; 95 mCi), COSTA, 2005; realizou a análise da mesma escultura de Santa Luzia e os resultados encontrados concordam com os deste trabalho.

6.1.4- Esculturas em Madeira São Roque

As Figuras 22 e 23 mostram respectivamente, os espectros obtidos para as regiões do manto dourado e da veste preta da escultura de madeira de São Roque.

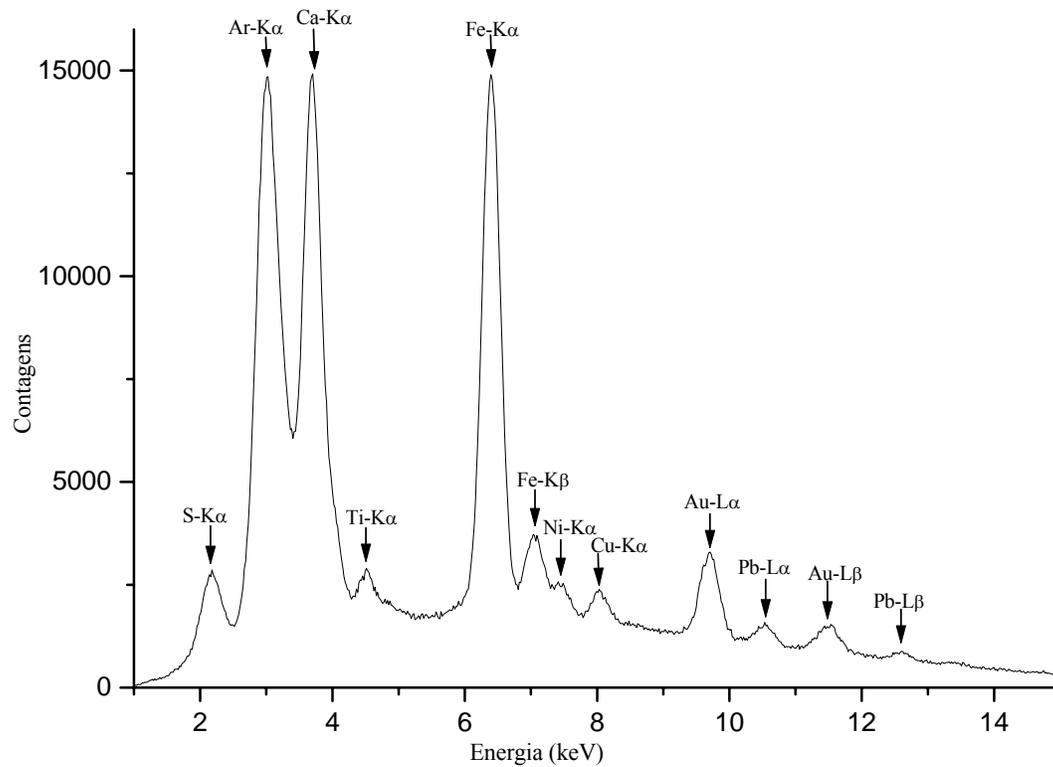


Figura 22- Espectro da região manto dourado. Tempo de excitação/detecção de 500s.

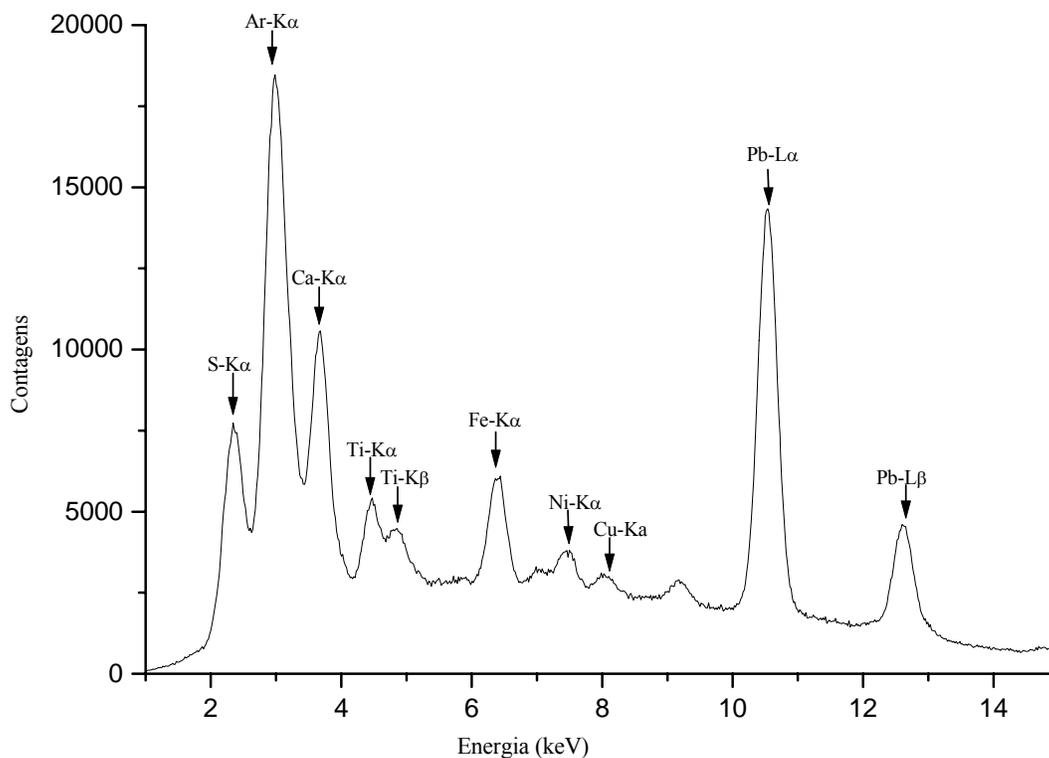


Figura 23- Espectro da região veste preta. Tempo de excitação/detecção de 500s.

As Tabelas de 15 a 21 mostram respectivamente, os valores das áreas medidas nas regiões (manto dourado, veste preta, cabelo, rosto, barba, olho, manto verde) da escultura de São Roque, e os respectivos desvios (σ) dados pelo AXIL para cada elemento.

Tabela 15- Valores das áreas líquidas medidas nos dois pontos da região do manto dourado da escultura de São Roque, e os respectivos desvios (σ) dados pelo AXIL para cada elemento.

Região Manto Dourado					
Elementos	Linhas	1		2	
		Áreas Líquidas	σ	Áreas Líquidas	σ
S	K_{∞}	41914	289	10308	309
	K_{β}	3413	24	839	25
Ca	K_{∞}	261769	1366	224478	647
	K_{β}	36215	189	31056	90
Ti	K_{∞}			19880	297
	K_{β}			3853	261
Fe	K_{∞}	260253	733	239046	597
	K_{β}	35721	101	32810	82
Ni	K_{∞}	12833	400	11405	291
	K_{β}	1765	55	1568	40
Cu	K_{∞}	8599	366	9537	286
	K_{β}	1164	50	1291	39
As	K_{∞}	3694	368	2569	281
	K_{β}	544	54	378	41
Au	L_{∞}	25747	241	26358	228
	L_{β}	15528	145	15897	138
Hg	L_{∞}	3358	265	4288	235
	L_{β}	1058	233	791	236
Pb	L_{∞}	4438	267	7546	218
	L_{β}	2505	151	4260	123

Tabela 16- Valores das áreas líquidas medidas nos dois pontos da região da veste preta da escultura de São Roque, e os respectivos desvios (σ) dados pelo AXIL para cada elemento.

Região Veste Preta					
Elementos	Linhas	1		2	
		Áreas Líquidas	σ	Áreas Líquidas	σ
S	K_{∞}	112191	693	110354	725
	K_{β}	9135	56	8985	59
Ca	K_{∞}	108897	854	127701	959
	K_{β}	15065	118	17667	133
Ti	K_{∞}	50919	494	48028	522
	K_{β}	30463	390	29845	406
Fe	K_{∞}	74845	446	62627	447
	K_{β}	10273	61	8596	61
Ni	K_{∞}	17292	355	18937	399
	K_{β}	2378	49	2604	55
Cu	K_{∞}	3900	326	4676	374
	K_{β}	528	44	633	51
As	K_{∞}	125992	640	155558	724
	K_{β}	18541	94	22892	106
Pb	L_{∞}	67721	412	83881	461
	L_{β}	38233	233	47357	260

Tabela 17- Valores das áreas líquidas medidas nos dois pontos da região do cabelo da escultura de São Roque, e os respectivos desvios (σ) dados pelo AXIL para cada elemento.

Região Cabelo Preto					
Elementos	Linhas	1		2	
		Áreas Líquidas	σ	Áreas Líquidas	σ
S	K_{∞}	2158	300	12718	365
	K_{β}	176	24	1036	30
Ca	K_{∞}	270122	857	415756	970
	K_{β}	37370	119	57518	134
Ti	K_{∞}	15908	380	39297	462
	K_{β}	8302	323	21600	397
Fe	K_{∞}	348883	708	770998	995
	K_{β}	47885	97	105822	137
Ni	K_{∞}	11112	306	9789	381
	K_{β}	1528	42	1346	52
Pb	L_{∞}	7721	187	29140	280
	L_{β}	4359	105	16451	158
Hg	L_{∞}			3950	4262
	L_{β}			1448	342

Tabela 18- Valores das áreas líquidas medidas nos dois pontos da região do rosto da escultura de São Roque, e os respectivos desvios (σ) dados pelo AXIL para cada elemento.

Região Rosto Pele					
		1		2	
Elementos	Linhas	Áreas Líquidas	σ	Áreas Líquidas	σ
S	K_{∞}	199462	815	156360	718
	K_{β}	16240	66	12731	58
Ca	K_{∞}	52874	700	40657	679
	K_{β}	7315	97	5625	94
Ti	K_{∞}	14483	405	10200	377
	K_{β}	10446	345	5927	317
Fe	K_{∞}	246653	662	178875	581
	K_{β}	33854	91	24551	80
Ni	K_{∞}	16227	431	15557	397
	K_{β}	2231	59	2139	55
Cu	K_{∞}	3190	416	879	373
	K_{β}	432	56	118	50
As	K_{∞}	211619	849	752	752
	K_{β}	31142	125	25004	111
Pb	L_{∞}	132520	545	107846	478
	L_{β}	74816	307	60886	270

Tabela 19- Valores das áreas líquidas medidas nos dois pontos da região da barba da escultura de São Roque, e os respectivos desvios (σ) dados pelo AXIL para cada elemento.

Região Barba Marrom					
Elementos	Linhas	1		2	
		Áreas Líquidas	σ	Áreas Líquidas	σ
S	K_{∞}	90145	549	84788	535
	K_{β}	7340	45	6904	44
Ca	K_{∞}	30499	623	34838	753
	K_{β}	4219	86	4820	104
Ti	K_{∞}	8510	332	5561	325
	K_{β}	6040	290	2946	286
Mn	K_{∞}	6855	310	3569	299
	K_{β}	943	43	491	41
Fe	K_{∞}	98473	468	61066	415
	K_{β}	13516	64	8381	57
Ni	K_{∞}	15936	352	15557	337
	K_{β}	2191	48	2139	46
Cu	K_{∞}	5207	330	5542	303
	K_{β}	705	45	750	41
As	K_{∞}	109528	625	84564	542
	K_{β}	16119	92	12445	80
Hg	L_{∞}	1571	257	1549	241
	L_{β}				
Pb	L_{∞}	72019	395	51019	347
	L_{β}	40660	223	28804	196

Tabela 20- Valores das áreas líquidas medidas em um ponto da região do olho da escultura de São Roque, e os respectivos desvios (σ) dados pelo AXIL para cada elemento.

Região Olho Escuro			
		1	
Elementos	Linhas	Áreas	σ
		Líquidas	
S	K_{α}	67642	438
	K_{β}	5508	36
Cl	K_{α}	37725	442
	K_{β}	3693	43
Ca	K_{α}	20748	422
	K_{β}	2870	58
Ti	K_{α}	7032	280
	K_{β}	1232	268
Mn	K_{α}	9648	296
	K_{β}	1328	41
Fe	K_{α}	38324	343
	K_{β}	5260	47
Co	K_{α}	1259	273
	K_{β}	173	37
Ni	K_{α}	16303	295
	K_{β}	2242	40
As	K_{α}	97022	549
	K_{β}	14278	81

Tabela 21- Valores das áreas líquidas medidas em um ponto da região do manto verde da escultura de São Roque, e os respectivos desvios (σ) dados pelo AXIL para cada elemento.

Região Manto Verde			
1			
Elementos	Linhas	Áreas Líquidas	σ
K	K_{∞}	159038	3296
	K_{β}	20697	429
Ca	K_{∞}	439183	1112
	K_{β}	60759	154
Ti	K_{∞}	43316	491
	K_{β}	12156	415
Fe	K_{∞}	466696	888
	K_{β}	64056	122
Ni	K_{∞}	10971	392
	K_{β}	1509	54
Cu	K_{∞}	9652	374
	K_{β}	1306	51
Au	L_{∞}	32445	285
	L_{β}	19568	172
Hg	L_{∞}	12083	319
	L_{β}	2962	324
Pb	L_{∞}	6684	228
	L_{β}	3774	129

Através da Tabela 15 (região manto dourado), verifica-se uma grande quantidade de ouro, o que indica que essa região foi dourada à base do respectivo elemento.

Essa região apresenta claramente as linhas do Cálcio (Ca) e Enxofre (S), indicando uma base de Branco de Ca (Sulfato de Cálcio (CaSO_4), assim como uma quantidade de chumbo (Pb), (Carbonato de Chumbo $-2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$) e Titânio (Ti), (Dióxido de Ti- TiO_2), sob as camadas dos pigmentos e/ou misturados com os mesmos.

A presença das linhas do elemento Hg se deve ao fato do manto dourado estar pintado sobre uma região vermelha.

A detecção do elemento As nessa região e nas demais regiões dessa e de algumas esculturas pertencentes ao MAE, que virão a seguir, é devido a desinfestação realizada nas peças e móveis do museu realizada há muitos anos atrás, com material à base de Arsênio (CUNHA LIMA, S., 2006).

A quantidade significativa do elemento Ferro indica que pode ter sido usado nessa região, uma mistura de pigmento Amarelo Ocre o qual é à base de Fe (Fe_2O_3).

O Cu medido nessa região indica que foi usada uma folha feita com uma liga de Cu e Au.

Na região veste preta (Tabela 16), observa-se que a coloração preta pode ter sido obtida pela formação de PbS (Preto), por reação com o sulfureto de Hidrogênio presente na atmosfera ou com pigmentos que contenham enxofre (S).

A presença significativa do elemento Ferro indica que pode ter sido usada uma mistura de pigmento Ocre Castanho o qual é à base de Fe (Fe_2O_3).

Essa região apresenta claramente as linhas do Cálcio (Ca) e Enxofre (S), indicando uma base de Branco de Ca (Sulfato de Cálcio (CaSO_4)). Apresenta também uma quantidade de chumbo (Pb), (Carbonato de Chumbo $-2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$) e Titânio (Ti), (Dióxido de Ti- TiO_2), sob as camadas dos pigmentos e/ou misturados com os mesmos.

A pequena quantidade de cobre observada nos espectros desta região assim como nas regiões veste, rosto e barba dessa escultura, indica ser um contaminante menor do sistema de medidas.

Na Tabela 17 (região cabelo), a grande presença do elemento Ferro indica ser um pigmento à base de Ferro - Ocre Castanho (Fe_2O_3), o qual apresenta-se nas variedades naturais, tostadas ou queimadas. Essa coloração ainda poderia ser devido à formação de PbS (Preto), por

reação com o sulfureto de Hidrogênio presente na atmosfera ou com pigmentos que contenham enxofre (S).

Essa região apresenta claramente as linhas do Cálcio (Ca) e Enxofre (S) , indicando uma base de Branco de Ca (Sulfato de Cálcio (CaSO_4), assim como uma quantidade de chumbo (Pb), (Carbonato de Chumbo $-2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$), e Titânio (Ti), (Dióxido de Ti- TiO_2), sob as camadas dos pigmentos e/ou misturados com os mesmos.

As linhas medidas do elemento Hg, são devidas a provável excitação das regiões vizinhas à área medida , as quais eram vermelhas e continham Hg.

Na região do rosto (Tabela 18), a presença significativa do elemento Ferro indica ser um pigmento à base de Ferro - Amarelo Ocre (Fe_2O_3) ou Ocre Castanho (Fe_2O_3), o qual apresenta-se nas variedades naturais, tostadas ou queimadas pois a pele do rosto apresentava uma coloração morena.

Essa região apresenta claramente as linhas do Cálcio (Ca) e Enxofre (S) , indicando uma base de Branco de Ca (Sulfato de Cálcio (CaSO_4), assim como uma quantidade de chumbo (Pb), (Carbonato de Chumbo $-2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$) e Titânio (Ti), (Dióxido de Ti- TiO_2), sob as camadas dos pigmentos e/ou misturados com os mesmos.

Na Tabela 19 (região barba), pode-se verificar a presença do pigmento marrom (úmbria) à base de óxido de Fe e Mn ($\text{Fe}_2\text{O}_3\text{MnO}_2$), assim como, a presença de S e Hg indicando uma mistura de pigmentos à base desses elementos.

Essa região apresentou uma quantidade significativa de chumbo (Pb) indicando uma base de Branco de Pb (Carbonato de Chumbo $-2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$); assim como uma quantidade de (Ca) e Enxofre (S), (Sulfato de Cálcio (CaSO_4) e um pouco de Titânio (Ti), (Dióxido de Ti- TiO_2), sob as camadas dos pigmentos e/ou misturados com os mesmos.

Na região do olho (Tabela 20), pode-se observar a presença do pigmento marrom (úmbria) à base de óxido de Fe e Mn ($\text{Fe}_2\text{O}_3\text{MnO}_2$).

A presença do elemento Cobalto (Co), demonstra que deve ter sido usada uma mistura de pigmentos contendo Co (azul de cobalto ou verde de cobalto), juntamente com o pigmento marrom.

O elemento cloro (Cl) detectado nessa região pode ser proveniente de poluição.

Nessa região pode-se ver claramente as linhas do Cálcio (Ca) e Enxofre (S), indicando uma base de Branco de Ca (Sulfato de Cálcio (CaSO_4), assim como uma quantidade de Titânio (Ti), (Dióxido de Ti- TiO_2), sob as camadas dos pigmentos e/ou misturados com os mesmos.

Através da Tabela 21 (região do manto verde), pode-se notar a presença forte das linhas do Cálcio (Ca), indicando uma base de Branco de Ca (Carbonato de Cálcio (CaCO_3), assim como uma quantidade de Titânio (Ti), (Dióxido de Ti- TiO_2) e um pouco de Chumbo (Pb), (Carbonato de Chumbo $-\text{PbCO}_3\text{-Pb(OH)}_2$), sob as camadas dos pigmentos e/ou misturados com os mesmos.

A grande quantidade dos elementos potássio (K) e Ferro (Fe), e a presença do Cobre (Cu) medidos nessa região, indicam que pode ter sido usada uma mistura dos pigmentos terra verde, a qual contém em sua composição química os elementos K e Fe, $\text{K [Al, Fe}^{\text{III}}, (\text{Fe}^{\text{II}}, \text{Mg})]$ ($\text{Al Si}_3, \text{Si}_4 \text{O}_{10} (\text{OH})$); e os pigmentos verdes, verde malaquita ($\text{CuCO}_3\text{.Cu(OH)}_2$) e/ou verdigris ($\text{Cu (C}_2\text{H}_3\text{O}_3)_2\text{Cu(OH)}_2$), os quais são à base de Cobre.

A presença das linhas dos elementos Hg e Au, é devida à provável excitação das regiões vizinhas à área medida.

De acordo com a análise realizada em todas as regiões medidas na escultura de madeira São Roque, pode-se observar a presença dos seguintes pigmentos, assim como os respectivos períodos em que se iniciou seu uso: Sulfato de Cálcio (início de uso na antiguidade), Branco de

Chumbo (usado da antiguidade até o Séc. XIX), Ocre amarelo (início de uso na antiguidade) e Ocre castanho (início de uso na antiguidade), (PIGMENTOS, 2007).

6.1.5- Escultura da Virgem em Madeira

As Figuras 24 e 25 mostram respectivamente, os espectros obtidos para as regiões do manto marrom e da base descascada da escultura de madeira da Virgem.

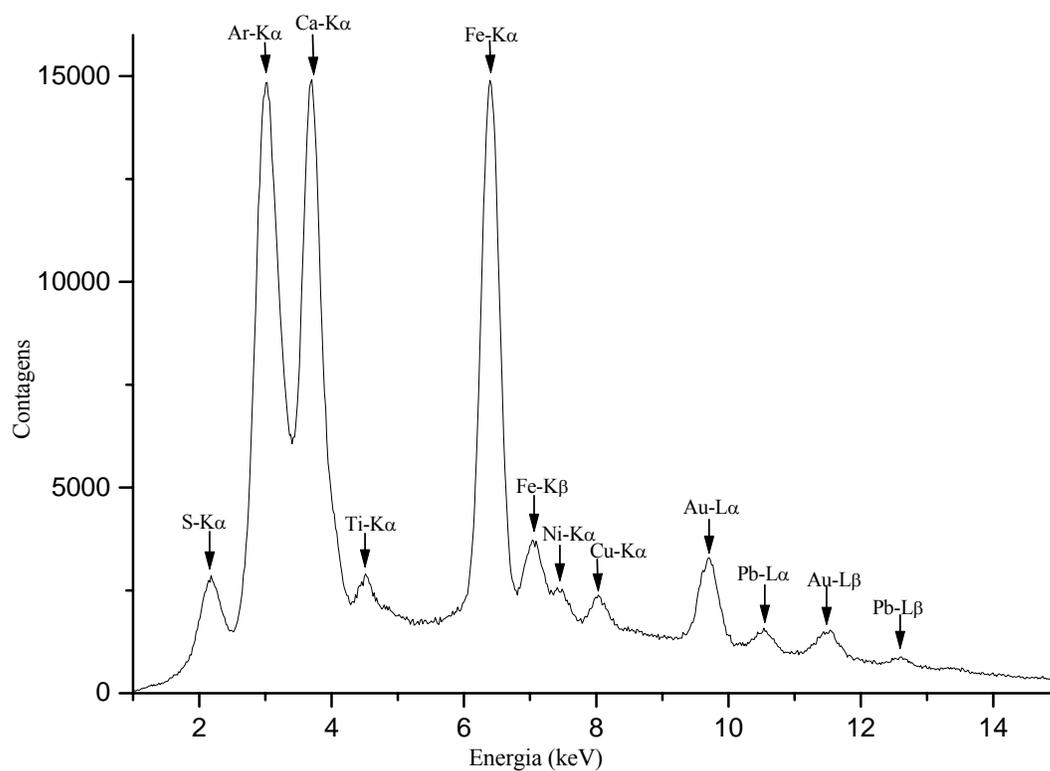


Figura 24- Espectro da região do manto marrom avermelhado. Tempo de excitação/deteção de 500s.

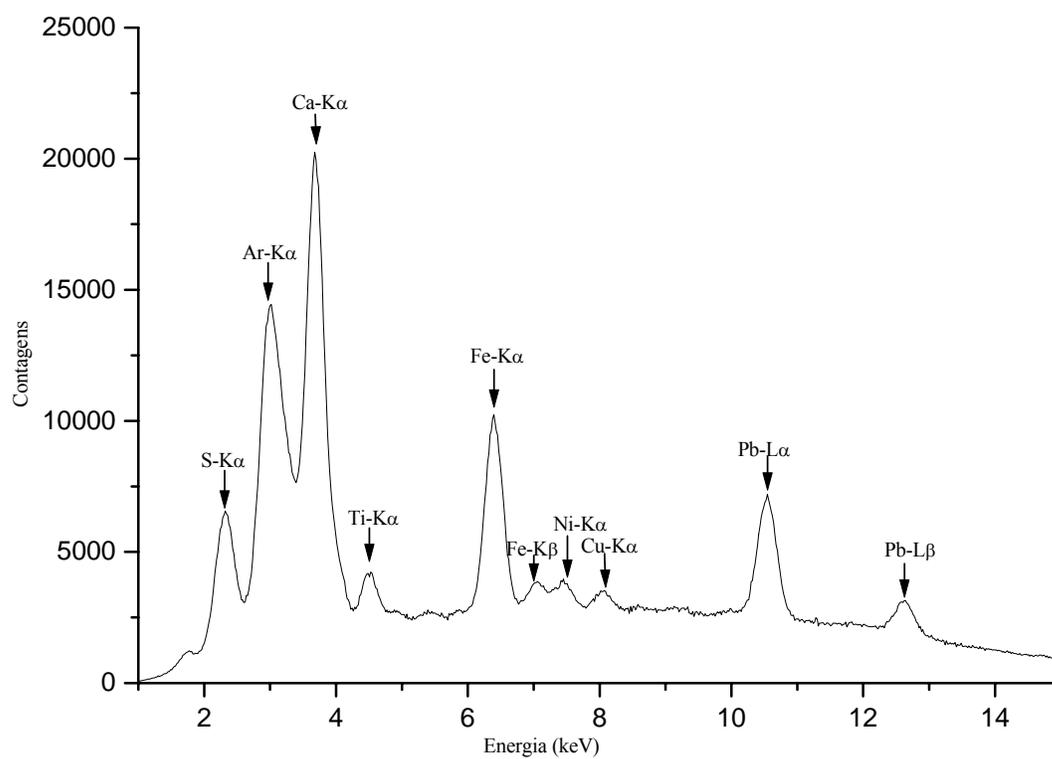


Figura 25- Espectro da região da base descascada. Tempo de excitação/detecção de 500s.

As Tabelas de 22 a 26 mostram respectivamente, os valores das áreas medidas nas regiões (manto marrom, base descascada, manto verde, base marrom, cabelo) da escultura da Virgem, e os respectivos desvios (σ) dados pelo AXIL para cada elemento.

Tabela 22- Valores das áreas líquidas medidas nos dois pontos da região do manto marrom avermelhado da escultura da Virgem, e os respectivos desvios (σ) dados pelo AXIL para cada elemento.

Região Manto Marrom Avermelhado					
Elementos	Linhas	1		2	
		Áreas Líquidas	σ	Áreas Líquidas	σ
S	K_{∞}	54950	573	24954	379
	K_{β}	4474	47	2032	31
Ca	K_{∞}	73121	872	15539	604
	K_{β}	10116	121	2150	84
Ti	K_{∞}	232126	869	146414	650
	K_{β}	171036	689	108033	543
Cr	K_{∞}	32278	485	21342	392
	K_{β}	4299	65	2843	52
Mn	K_{∞}	7726	406	6138	336
	K_{β}	1063	56	845	46
Fe	K_{∞}	61454	502	46303	423
	K_{β}	8435	69	6355	58
Ni	K_{∞}	21399	388	17118	329
	K_{β}	2942	53	2354	45
Cu	K_{∞}	5855	339	4713	284
	K_{β}	792	46	638	39
Zn	K_{∞}	38634	396	18034	308
	K_{β}	5338	55	2491	43
As	K_{∞}	80667	567	26755	233
	K_{β}	11871	83	7677	67
Pb	L_{∞}	48764	380	30412	306
	L_{β}	27531	214	17169	173

Tabela 23- Valores das áreas líquidas medidas nos dois pontos da região da base descascada da escultura da Virgem, e os respectivos desvios (σ) dados pelo AXIL para cada elemento.

Região Base Descascada					
Elementos	Linhas	1		2	
		Áreas Líquidas	σ	Áreas Líquidas	σ
S	K_{∞}	36192	311	93635	413
	K_{β}	2947	25	7624	34
K	K_{∞}	53624	1150	72520	823
	K_{β}	6979	150	9438	107
Ca	K_{∞}	150799	585	298642	714
	K_{β}	20862	81	41316	99
Ti	K_{∞}	16752	372	33439	417
	K_{β}	2304	51	4599	57
Cr	K_{∞}	16615	350	2906	340
	K_{β}	2213	47	387	45
Fe	K_{∞}	76316	457	132810	538
	K_{β}	10475	63	18229	74
Ni	K_{∞}	16172	319	18723	364
	K_{β}	2224	44	2574	50
Cu	K_{∞}	4557	281	11104	348
	K_{β}	616	38	1502	47
Zn	K_{∞}	4355	270	1097	322
	K_{β}	602	37	152	45
As	K_{∞}	15857	352	51049	554
	K_{β}	2334	52	7513	81
Pb	L_{∞}	9621	247	33795	392
	L_{β}	5432	140	19080	221

Tabela 24- Valores das áreas líquidas medidas em um ponto da região do manto verde da escultura da Virgem, e os respectivos desvios (σ) dados pelo AXIL para cada elemento.

Região Manto Verde			
		1	
Elementos	Linhas	Áreas Líquidas	σ
S	K_{∞}	39510	419
	K_{β}	3217	34
Ca	K_{∞}	100873	751
	K_{β}	13955	104
Ti	K_{∞}	63426	531
	K_{β}	40338	436
Cr	K_{∞}	51449	460
	K_{β}	6853	61
Mn	K_{∞}	7087	347
	K_{β}	975	48
Fe	K_{∞}	112716	538
	K_{β}	15471	74
Ni	K_{∞}	21428	358
	K_{β}	2946	49
Cu	K_{∞}	7455	317
	K_{β}	1009	43
Zn	K_{∞}	17285	335
	K_{β}	2388	46
As	K_{∞}	54076	514
	K_{β}	7958	76
Pb	L_{∞}	36474	355
	L_{β}	20592	200

Tabela 25- Valores das áreas líquidas medidas em um ponto da região da base marrom da escultura da Virgem, e os respectivos desvios (σ) dados pelo AXIL para cada elemento.

Região Base Marrom			
		1	
Elementos	Linhas	Áreas Líquidas	σ
S	K_{∞}	77525	545
	K_{β}	6312	44
Ca	K_{∞}	213294	917
	K_{β}	29508	127
Ti	K_{∞}	50045	550
	K_{β}	29533	449
Cr	K_{∞}	55657	484
	K_{β}	7413	64
Mn	K_{∞}	4719	349
	K_{β}	649	48
Fe	K_{∞}	122904	540
	K_{β}	16869	74
Ni	K_{∞}	20290	342
	K_{β}	2790	47
Cu	K_{∞}	7375	301
	K_{β}	998	41
Zn	K_{∞}	1753	224
	K_{β}	303	39
As	K_{∞}	76601	533
	K_{β}	11273	78
Pb	L_{∞}	43001	346
	L_{β}	24277	195

Tabela 26- Valores das áreas líquidas medidas em um ponto da região do cabelo da escultura da Virgem, e os respectivos desvios (σ) dados pelo AXIL para cada elemento.

Região Cabelo Escuro			
		1	
Elementos	Linhas	Áreas Líquidas	σ
S	K_{∞}	1339	211
	K_{β}	109	17
Ca	K_{∞}	38985	549
	K_{β}	5393	76
Ti	K_{∞}	10130	352
	K_{β}	8438	331
Mn	K_{∞}	2439	307
	K_{β}	336	42
Fe	K_{∞}	59484	446
	K_{β}	8164	61
Ni	K_{∞}	18406	341
	K_{β}	2531	47
Cu	K_{∞}	4228	295
	K_{β}	572	40
Zn	K_{∞}	5859	287
	K_{β}	809	40
As	K_{∞}	34463	410
	K_{β}	5072	60
Pb	L_{∞}	21266	280
	L_{β}	12006	158

Na Tabela 22 (região do manto marrom avermelhado), observa-se a presença do pigmento marrom (úmbria) à base de óxido de Fe e Mn (Fe_2O_3MnO).

Essa região apresenta fortemente as linhas do Titânio (Ti), indicando uma base de branco de Ti (TiO_2).

Também apresenta as linhas dos elementos Cálcio (Ca) e Enxofre (S), (Sulfato de Cálcio (CaSO_4); Chumbo (Pb), (Carbonato de Chumbo $-\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb(OH)}_2$), e Zinco (Óxido de Zinco - ZnO), sob as camadas dos pigmentos e/ou misturados com os mesmos.

A presença do Cr indica que pode haver algum pigmento à base de cromo, como cromato básico de Pb ($\text{PbCrO}_4 \cdot \text{Pb(OH)}_2$ - pigmento vermelho) misturado ao pigmento marrom.

A região base descascada (Tabela 23), apresenta claramente as linhas do Cálcio (Ca) e Enxofre (S) , indicando uma base de Branco de Ca (Sulfato de Cálcio (CaSO_4), assim como uma quantidade de chumbo (Pb), (Carbonato de Chumbo $-\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb(OH)}_2$); Zinco (Óxido de Zn- ZnO), Titânio (Ti),(Dióxido de Ti- TiO_2), sob as camadas dos pigmentos e/ou misturados com os mesmos.

A presença do Cr indica que pode haver algum pigmento à base de cromo, como cromato básico de Pb ($\text{PbCrO}_4 \cdot \text{Pb(OH)}_2$ - pigmento vermelho) ou cromato de Pb (PbCrO_4) -pigmento amarelo).

O elemento K, medido nessa região e em outras que irão aparecer, pode ser proveniente da madeira, pois algumas amostras de madeira analisadas apresentaram o respectivo elemento nos seus espectros.

Outra explicação para o aparecimento do K, para o caso específico dessa região, é a de que se tenha usado também o pigmento vermelho de cromo, o qual é feito de uma mistura de solução de dicromato de Potássio (K) com branco de Chumbo (Pb) e soda cáustica (GETTENS, et.al, 1966).

Na Tabela 24 (região do manto verde), pode-se observar a forte presença das linhas do Cálcio (Ca) e Enxofre (S) , indicando uma base de Branco de Ca (Sulfato de Cálcio (CaSO_4), assim como uma quantidade de Titânio (Ti), (Dióxido de Ti- TiO_2),Chumbo (Pb), (Carbonato de

Chumbo – $2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb(OH)}_2$) e Zinco (Óxido de Zn-ZnO), sob as camadas dos pigmentos e/ou misturados com os mesmos.

A detecção do elemento Cromo (Cr), indica que deve ter sido usado o pigmento verde à base de cromo, verde de cromo ($\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3 + \text{PbCrO}_4$).

A presença dos elementos Manganês (Mn) e Ferro (Fe) mostra que provavelmente foi usado o pigmento marrom (úmbria) à base de óxido de Fe e Mn ($\text{Fe}_2\text{O}_3\text{MnO}_2$), misturado com o pigmento verde de cromo.

Através da Tabela 25 (região base marrom) pode-se verificar a presença do pigmento marrom (úmbria), ($\text{Fe}_2\text{O}_3\text{MnO}_2$), devido à presença dos elementos Fe e Mn.

A presença do Cromo (Cr), indica que pode ter sido usado uma mistura de pigmentos contendo o referido elemento tal como, PbCrO_4 . A presença do Cobre (Cu), nessa região, mostra que provavelmente usou-se juntamente mais algum pigmento à base de Cobre.

Nessa região também pode-se constatar a presença das linhas do Cálcio (Ca) e Enxofre (S), indicando uma base de Branco de Ca (Sulfato de Cálcio (CaSO_4)), assim como uma quantidade de Titânio (Ti), (Dióxido de Ti- TiO_2), Chumbo (Pb), (Carbonato de Chumbo – $2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb(OH)}_2$) e Zinco (Óxido de Zn-ZnO), sob as camadas dos pigmentos e/ou misturados com os mesmos.

Na região do cabelo (Tabela 26), pode-se observar a presença dos elementos Fe e Mn o que indica o pigmento marrom- (úmbria), o qual é à base de óxido de Fe e Mn ($\text{Fe}_2\text{O}_3\text{MnO}_2$).

Verifica-se nessa região as linhas do Cálcio (Ca) e Enxofre (S), indicando uma base de Branco de Ca (Sulfato de Cálcio (CaSO_4)), assim como uma quantidade de Chumbo (Pb), (Carbonato de Chumbo – $2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb(OH)}_2$), Titânio (Ti), (Dióxido de Ti- TiO_2), e Zinco (Óxido de Zn-ZnO), sob as camadas dos pigmentos e/ou misturados com os mesmos.

A pequena quantidade de cobre presente nessa região, indica ser um contaminante menor do sistema de medidas.

De acordo com a análise realizada em todas as regiões medidas na escultura de madeira da Virgem, pode-se observar a presença dos seguintes pigmentos, assim como os respectivos períodos em que se iniciou seu uso: Marrom úmbria (início de uso na antiguidade), Vermelho de Cromo (início de uso Séc. XIX), Amarelo de Cromo (início de uso 1803), Branco de Titânio (início de uso Séc. XX), Sulfato de Cálcio (início de uso na antiguidade), Branco de Chumbo (usado da antiguidade até o Séc. XIX), Branco de Zinco (início de uso Séc. XVIII) e Verde Cromio (início de uso 1850), (PIGMENTOS, 2007).

6.1.6- Escultura em Madeira Beato Angelo D’Acri

A Figura 26 mostra o espectro obtido para a região da vestimenta da escultura de madeira do Beato Angelo D’Acri.

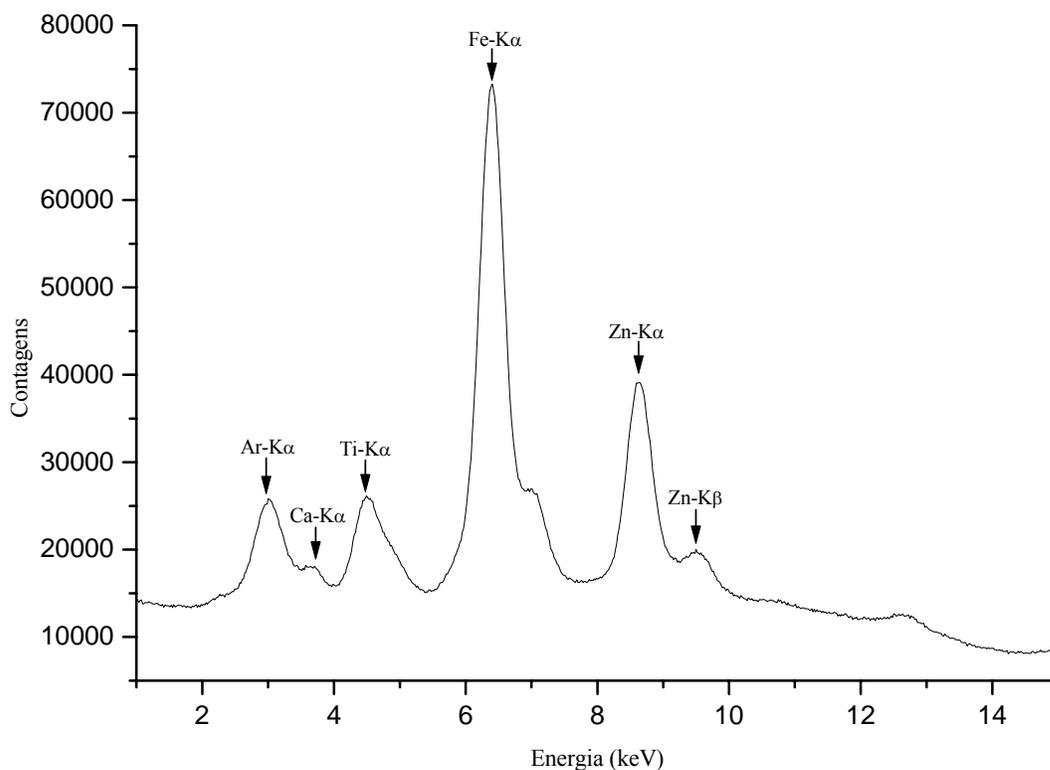


Figura 26- Espectro da região da vestimenta marrom. Tempo de excitação/detecção de 500s.

As Tabelas 27 a 30 mostram respectivamente, os valores das áreas medidas nas regiões (vestimenta marrom, listras do cinto, cinto, coroa) da escultura de madeira do Beato Ângelo D'Acri, e os respectivos desvios (σ) dados pelo AXIL para cada elemento.

Tabela 27- Valores das áreas líquidas medidas nos três pontos da região da vestimenta marrom da escultura do Beato Angelo D’Acari, e os respectivos desvios (σ) dados pelo AXIL para cada elemento.

Região Vestimenta Marrom							
		1		2		3	
Elementos	Linhas	Áreas Líquidas	σ	Áreas Líquidas	σ	Áreas Líquidas	σ
K	K_{∞}	51650	1241	49858	5186	146004	1294
	K_{β}	6722	162	6489	675	19001	168
Ca	K_{∞}	64332	1089	33166	5920	153390	1901
	K_{β}	8900	151	4588	819	21221	263
Ti	K_{∞}	217931	3576	325572	3452	3682	2376
	K_{β}	29971	492	44774	475	506	327
Mn	K_{∞}	97090	1150			50648	1719
	K_{β}	13362	158			6970	237
Fe	K_{∞}	1438888	1782	1454800	19945	782955	1795
	K_{β}	197493	245	199677	2738	107463	246
Co	K_{∞}	124417	1232			954826	2147
	K_{β}	17083	169			131105	295
Ni	K_{∞}	27698	1027			59768	1427
	K_{β}	3808	141			8218	196
Zn	K_{∞}	512562	2661	844280	3376	432303	2648
	K_{β}	70813	368	116641	467	59724	366

Tabela 28- Valores das áreas líquidas medidas nos três pontos da região das listras do cinto da escultura do Beato Angelo D’Acari, e os respectivos desvios (σ) dados pelo AXIL para cada elemento.

Região Listras do Cinto Cor Prata							
Elementos	Linhas	1		2		3	
		Áreas Líquidas	σ	Áreas Líquidas	σ	Áreas Líquidas	σ
K	K_{α}	62866	733	42856	612	47010	541
	K_{β}	8181	95	5577	80	6118	70
Ca	K_{α}	77263	846	45392	665	57580	632
	K_{β}	10689	117	6280	92	7966	87
Ti	K_{α}	298550	805	170615	609	201936	63
	K_{β}	41057	111	23463	84	27771	87
Fe	K_{α}	122702	567	72574	432	82849	433
	K_{β}	16841	78	9961	59	11371	59
Ni	K_{α}	6327	569	4875	412	5282	375
	K_{β}	870	78	670	57	726	51
Cu	K_{α}	480401	1180	264287	772	154075	595
	K_{β}	65003	160	35761	104	20848	80
Zn	K_{α}	902255	1455	532771	1010	638644	981
	K_{β}	124650	201	73605	140	88231	136

Tabela 29- Valores das áreas líquidas medidas nos três pontos da região do cinto da escultura do Beato Angelo D’Acri, e os respectivos desvios (σ) dados pelo AXIL para cada elemento.

Região Cinto Amarelo Claro							
Elementos	Linhas	1		2		3	
		Áreas Líquidas	σ	Áreas Líquidas	σ	Áreas Líquidas	σ
K	K_{∞}	126904	771	109651	925	110741	3226
	K_{β}	16515	100	14270	120	14412	420
Ca	K_{∞}	266237	906	171085	826	79021	3154
	K_{β}	36833	125	23669	114	10932	436
Ti	K_{∞}	668167	3055	395228	5862	396868	1998
	K_{β}	91888	420	54353	806	54578	275
Fe	K_{∞}	209527	917	178901	855	205965	1095
	K_{β}	28758	126	24555	117	28269	150
Ni	K_{∞}	14451	905	17714	796	21511	1222
	K_{β}	1987	124	2436	110	2958	168
Cu	K_{∞}	101018	1220	20163	861	122218	1486
	K_{β}	13669	165	2728	117	16537	201
Zn	K_{∞}	1089645	1921	919595	1588	737676	2199
	K_{β}	150539	265	127046	220	101913	304

Tabela 30- Valores das áreas líquidas medidas nos três pontos da região da coroa da escultura do Beato Angelo D’Acri, e os respectivos desvios (σ) dados pelo AXIL para cada elemento.

Região Coroa Cor Prata							
Elementos	Linhas	1		2		3	
		Áreas Líquidas	σ	Áreas Líquidas	σ	Áreas Líquidas	σ
Fe	K_{∞}	44824	698	38675	645	37423	639
	K_{β}	6152	96	5308	89	5136	88
Ni	K_{∞}	36195	1965	10414	1725	18071	1503
	K_{β}	4977	270	1432	237	2485	207
Cu	K_{∞}	1253513	6970	1121791	6033	1260489	4238
	K_{β}	169614	943	151791	816	170558	573
Zn	K_{∞}	589628	4976	547439	4281	631610	3259
	K_{β}	81460	688	75631	591	87260	450

Na Tabela 27 (região vestimenta marrom), pode-se observar a possível presença do pigmento marrom (úmbria) à base de óxido de Fe e Mn ($\text{Fe}_2\text{O}_3\text{MnO}_2$) nos pontos 1 e 3 medidos nessa região.

A forte presença do Cobalto (Co) medida nos pontos 1 e 3 dessa região, demonstra que houve uma mistura de pigmentos. Pois a mistura de pigmento azul à base de Co ($\text{CoO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$), junto com pigmento vermelho primário ou mesmo já terciário produz um tom de marrom avermelhado escuro, que é uma típica cor terciária com componente de pigmento azul. Entretanto no ponto 2 da mesma região não foi possível detectar o Mn e o Co provavelmente devido a uma dificuldade de geometria para medir esse ponto.

Essa região apresenta fortemente as linhas do Zinco (Zn), indicando uma base de Branco de Zn (Óxido de Zinco-ZnO), assim como uma quantidade de Titânio (Ti), (Dióxido de Titânio - TiO_2) e Cálcio (Ca),(Carbonato de Cálcio (CaCO_3), sob as camadas dos pigmentos e/ou misturados com os mesmos.

Nas Tabelas 28 (região listras do cinto) e 29 (região cinto), pode-se verificar os mesmos elementos que constituem a base branca da região vestimenta marrom (Tabela 27) descrita anteriormente.

A grande quantidade de Cu e Fe nessas regiões indicam que deve existir uma mistura de pigmentos envolvendo estes dois elementos.

Na região da coroa (Tabela 30), pode-se constatar a presença dos elementos Zn, Cu e um pouco de Fe. Essa coroa não era de madeira. Os elementos detectados indicam que a mesma deva ser uma folha metálica composta por Cu+Zn (latão).

De acordo com a análise realizada em todas as regiões medidas na escultura de madeira do Beato Angelo D'Acri, pode-se observar a presença dos seguintes pigmentos, assim como os respectivos períodos em que se iniciou seu uso: Marrom úmbria (início de uso na antiguidade),

Branco de Zinco (início de uso Séc. XVIII), Branco de Titânio (início de uso Séc. XX) e Carbonato de Cálcio (início de uso na antiguidade), (PIGMENTOS, 2007).

6.1.7- Escultura em Madeira São Benedito

A Figura 27 apresenta o espectro obtido para a região da vestimenta da escultura de madeira de São Benedito.

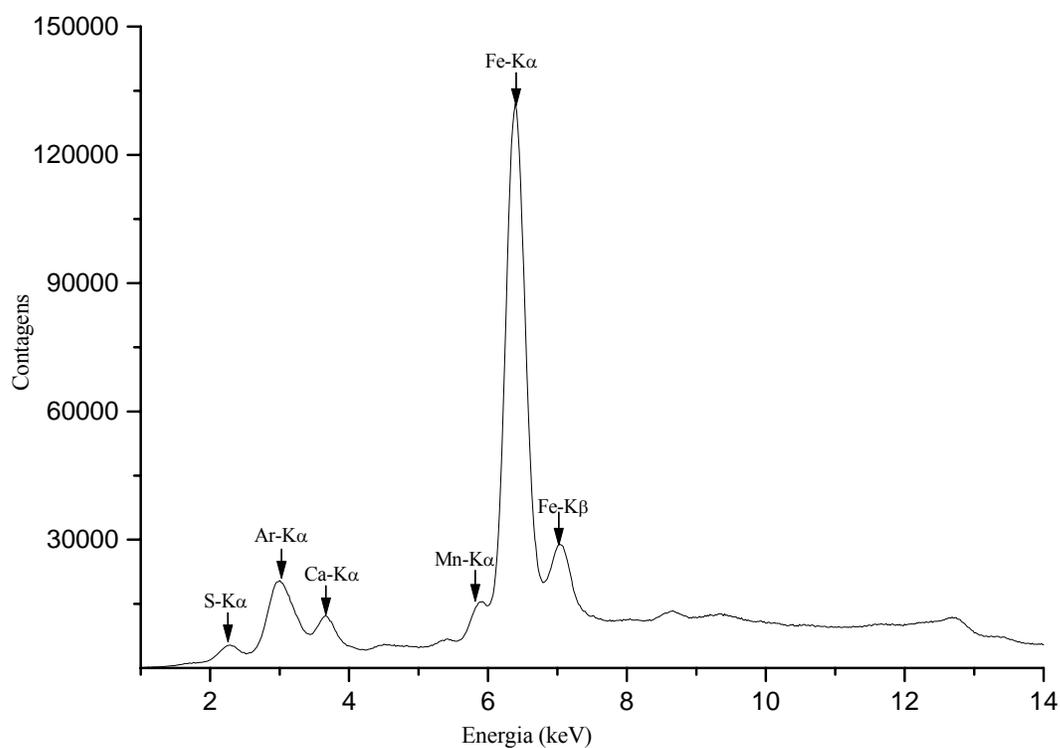


Figura 27- Espectro da região da vestimenta marrom. Tempo de excitação/detecção de 500s.

As Tabelas 31 e 32 mostram respectivamente, os valores das áreas medidas nas regiões (vestimenta marrom e face) da escultura de madeira de São Benedito, e os respectivos desvios (σ) dados pelo AXIL para cada elemento.

Tabela 31- Valores das áreas líquidas medidas nos três pontos da região da vestimenta marrom da escultura de São Benedito, e os respectivos desvios (σ) dados pelo AXIL para cada elemento.

Região Vestimenta Marrom							
Elementos	Linhas	1		2		3	
		Áreas Líquidas	σ	Áreas Líquidas	σ	Áreas Líquidas	σ
S	K_{∞}	68162	717	71391	668	60980	748
	K_{β}	5550	58	5813	54	4965	61
K	K_{∞}	51650	1241	49858	5186	146004	1294
	K_{β}	6722	162	6489	675	19001	168
Ca	K_{∞}	64332	1089	33166	5920	153390	1901
	K_{β}	8900	151	4588	819	21221	263
Ti	K_{∞}	217931	3576	325572	3452	3682	2376
	K_{β}	29971	492	44774	475	506	327
Mn	K_{∞}	97090	1150			50648	1719
	K_{β}	13362	158			6970	237
Fe	K_{∞}	1438888	1782	1454800	19945	782955	1795
	K_{β}	197493	245	199677	2738	107463	246
Co	K_{∞}	124417	1232			954826	2147
	K_{β}	17083	169			131105	295
Ni	K_{∞}	27698	1027			59768	1427
	K_{β}	3808	141			8218	196
Zn	K_{∞}	512562	2661	844280	3376	432303	2648
	K_{β}	70813	368	116641	467	59724	366

Tabela 32- Valores das áreas líquidas medidas nos três pontos da região da face da escultura de São Benedito, e os respectivos desvios (σ) dados pelo AXIL para cada elemento.

Região Face Pele							
Elementos	Linhas	1		2		3	
		Áreas Líquidas	σ	Áreas Líquidas	σ	Áreas Líquidas	σ
S	K_{∞}	15666	863	19937	998	20940	844
	K_{β}	1276	70	1623	81	1705	69
K	K_{∞}	21331	1383	20234	1435	13455	1228
	K_{β}	2776	180	2633	187	1751	160
Ca	K_{∞}	2507	400	11002	440	11656	375
	K_{β}	347	55	1522	61	1613	52
Fe	K_{∞}	138451	567	212001	728	206145	678
	K_{β}	19003	78	29098	100	28294	93
Ni	K_{∞}	12364	393	20602	509	14154	437
	K_{β}	1700	54	2833	70	1946	60
Zn	K_{∞}	1730760	1511	2521583	1972	2325413	1784
	K_{β}	239111	209	348367	272	321265	246

Na região vestimenta marrom (Tabela 31), verifica-se a presença do pigmento marrom (úmbria) à base de óxido de Fe e Mn ($Fe_2O_3MnO_2$).

A forte presença do Cobalto (Co), demonstra que nesse caso também houve uma mistura de pigmentos, conforme já comentado anteriormente.

Essa região apresenta claramente as linhas do Cálcio (Ca) e Enxofre (S), indicando uma base de Branco de Ca (Sulfato de Cálcio ($CaSO_4$)), assim como uma quantidade Zinco (Zn), (Óxido de Zinco-ZnO), e Titânio (Ti), (Dióxido de Titânio - TiO_2), sob as camadas dos pigmentos e/ou misturados com os mesmos.

Na região da face (Tabela 32) pode-se observar fortemente as linhas do Zinco (Zn), indicando uma base de Branco de Zn (Óxido de Zinco-ZnO), assim como uma quantidade de

Cálcio (Ca) e Enxofre (S), (Sulfato de Cálcio (CaSO_4)), sob as camadas dos pigmentos e/ou misturados com os mesmos.

A quantidade significativa do elemento Ferro indica que deve ser um pigmento à base de Ferro - Amarelo Ocre (Fe_2O_3). Ou Ocre Castanho (Fe_2O_3), o qual apresenta-se nas variedades naturais, tostadas ou queimadas.

De acordo com a análise realizada em todas as regiões medidas na escultura de madeira São Benedito, pode-se observar a presença dos seguintes pigmentos, assim como os respectivos períodos em que se iniciou seu uso: Marrom úmbria (início de uso na antiguidade), Sulfato de Cálcio (início de uso na antiguidade), Branco de Zinco (início de uso Séc. XVIII) e Branco de Titânio (início de uso Séc. XX), (PIGMENTOS, 2007).

6.1.8- Adereços em Madeira da Coluna do Altar Mor

A Figura 28 apresenta o espectro obtido para a região vermelha do Adereço da Coluna do Altar Mor.

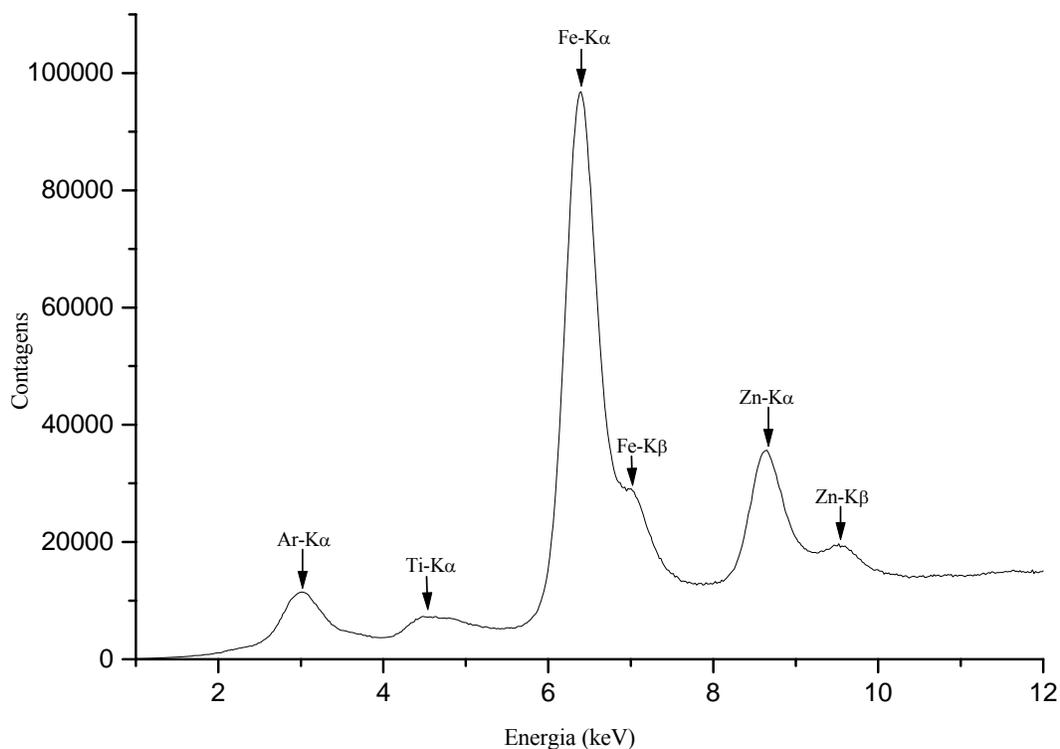


Figura 28- Espectro da região vermelha sangue escuro do adereço da coluna do altar mor. Tempo de excitação/detecção de 500s.

As Tabelas 33 a 37 mostram respectivamente, os valores das áreas medidas nas regiões de madeira (região vermelha, região dourada, porta 1, porta 2 marrom, porta 2 mancha) do Adereço da Coluna do Altar Mor, e os respectivos desvios (σ) dados pelo AXIL para cada elemento.

Tabela 33- Valores das áreas líquidas medidas nos três pontos da região vermelha do adereço da coluna do altar mor, e os respectivos desvios (σ) dados pelo AXIL para cada elemento.

Região Vermelha Sangue Escuro							
Elementos	Linhas	1		2		3	
		Áreas Líquidas	σ	Áreas Líquidas	σ	Áreas Líquidas	σ
Ti	K_{∞}	75244	603	62956	507	54932	479
	K_{β}	51359	594	38391	477	30406	448
Fe	K_{∞}	2200636	2004	1460185	1477	1399221	1422
	K_{β}	294529	2390	189113	1314	196567	1122
Co	K_{∞}	217336	2804	62149	1490	20857	1185
	K_{β}	29842	385	8534	205	2864	163
Zn	K_{∞}	559824	1787	557000	1132	458139	982
	K_{β}	114604	1440	97689	723	82775	613

Tabela 34- Valores das áreas líquidas medidas nos três pontos da região dourada do adereço da coluna do altar mor, e os respectivos desvios (σ) dados pelo AXIL para cada elemento.

Região Dourada							
Elementos	Linhas	1		2		3	
		Áreas Líquidas	σ	Áreas Líquidas	σ	Áreas Líquidas	σ
Ti	K_{∞}	86256	730	129639	961	71408	783
	K_{β}	66886	647	98167	818	61774	696
Cr	K_{∞}	80111	715	122442	848	102591	785
	K_{β}	35922	693	52777	802	51368	759
Fe	K_{∞}	120289	775	135807	895	110643	828
	K_{β}	29120	764	44989	978	35073	907
Cu	K_{∞}	436700	1222	427338	1525	272545	1411
	K_{β}	394649	4331	578149	6802	630695	8408
Zn	K_{∞}	1998852	4394	1643493	6539	1656831	8455
	K_{β}	270864	2487	212162	3228	243562	3760
Au	L_{∞}	34165	2290	81940	3041	75824	3548
	L_{β}	11622	775	3984	984	8222	1114

Tabela 35- Valores das áreas líquidas medidas nos três pontos da região da porta 1 ao lado da coluna do altar mor, e os respectivos desvios (σ) dados pelo AXIL para cada elemento.

Região Porta1-Marrom							
		1		2		3	
Elementos	Linhas	Áreas Líquidas	σ	Áreas Líquidas	σ	Áreas Líquidas	σ
K	K_{∞}	86479	887	59497	769	160578	1270
	K_{β}	11254	115	7743	100	20898	165
Ca	K_{∞}	97542	1112	42893	829	966765	2187
	K_{β}	13495	154	5934	115	133748	303
Ti	K_{∞}	599408	1336	350210	924		
	K_{β}	82432	184	48162	127		
Fe	K_{∞}	638052	1109	364238	777	109045	685
	K_{β}	87575	152	49993	107	14967	94
Zn	K_{∞}	791093	1313	386519	411	741466	1381
	K_{β}	109293	181	53399	119	102393	191

Tabela 36- Valores das áreas líquidas medidas nos três pontos da região da porta 2 ao lado da coluna do altar mor, e os respectivos desvios (σ) dados pelo AXIL para cada elemento.

Região Porta 2- Marrom Avermelhada							
		1		2		3	
Elementos	Linhas	Áreas Líquidas	σ	Áreas Líquidas	σ	Áreas Líquidas	σ
K	K_{∞}	29194	3105	39860	5823	32544	2187
	K_{β}	3799	404	5187	758	4235	285
Ca	K_{∞}	337398	1652	462776	3501	439183	1464
	K_{β}	46678	229	64023	484	60759	202
Ti	K_{∞}	195146	1154	242709	1962	290014	964
	K_{β}	26837	159	33378	270	39884	133
Fe	K_{∞}	1110777	6268	1777591	2662	1700109	1624
	K_{β}	113379	2654	326663	2008	310554	1016
Cu	K_{∞}	59078	1660			7896	902
	K_{β}	7994	225			1068	122
Zn	K_{∞}	50764	1266	31139	1515	42890	783
	K_{β}			12559	1083	9409	613

Tabela 37- Valores das áreas líquidas medidas nos três pontos da região de uma mancha na porta 2 ao lado da coluna do altar mor, e os respectivos desvios (σ) dados pelo AXIL para cada elemento.

Região Porta 2- Mancha (Avermelhada+Amarela)							
		1		2		3	
Elementos	Linhas	Áreas Líquidas	σ	Áreas Líquidas	σ	Áreas Líquidas	σ
K	K_{∞}	32500	2480	47660	1880	1207	2465
	K_{β}	4230	323	6202	245	157	321
Ca	K_{∞}	197387	1333	118452	1126	199868	1763
	K_{β}	27308	184	16387	156	27651	244
Ti	K_{∞}	401191	1425	346355	1379	356151	1388
	K_{β}	55173	196	47632	190	48979	191
Fe	K_{∞}	790471	1365	547420	1090	680520	1266
	K_{β}	145667	931	100579	730	78681	822
Ni	K_{∞}			5208	687		
	K_{β}			1875	999		
Zn	K_{∞}	795618	1865	844279	1572	558898	1302
	K_{β}	94548	1307	105205	999	83520	759

Na região vermelha (Tabela 33), verifica-se a presença do pigmento vermelho à base de Ferro - Ocre Vermelho (Fe_2O_3).

Essa região apresenta fortemente as linhas do Zinco (Zn), indicando uma base de Branco de Zn (Óxido de Zinco-ZnO), assim como uma quantidade de Titânio (Ti), (Dióxido de Titânio - TiO_2), sob as camadas dos pigmentos e/ou misturados com os mesmos.

A presença do Cobalto (Co), demonstra que nesse caso também houve uma mistura de pigmentos, conforme discutido anteriormente.

Através da Tabela 34 (região dourada), pode-se observar uma grande quantidade de ouro, o que indica que essa região foi dourada à base deste elemento.

A Presença do Cu é devida à utilização de uma folha feita com uma liga de Au e Cu (RIZZO, M., 2007).

Essa região apresenta fortemente as linhas do Zinco (Zn), indicando uma base de Branco de Zn (Óxido de Zinco-ZnO), assim como uma quantidade de Titânio (Ti), (Dióxido de Titânio - TiO₂), sob as camadas dos pigmentos e/ou misturados com os mesmos.

A quantidade significativa do elemento Ferro medida nessa região, indica que pode ter sido usada uma mistura de pigmento Amarelo Ocre o qual é à base de Fe (Fe₂O₃).

Embora não esperado, observa-se a presença do elemento Cromo (Cr) nessa região, assim como na região de douramento da placa Padrão de Douramento do CECOR. Para sanar essa dúvida realizou-se a medida de uma folhinha de ouro puro, semelhante àquela utilizada na região dourada do padrão de douramento e geralmente usada em regiões douradas de obras de arte. Após medida e análise da mesma pôde-se observar que a folha de ouro puro não continha o elemento Cromo, conforme pode ser visto no espectro da Figura 29. Realizou-se também a medida de uma amostra preparada somente com cola de coelho para verificar a possibilidade da existência de Cr na mesma, visto que é o tipo de cola que foi usada na preparação da placa. Após realizada a análise também observou-se que a mesma não continha o elemento Cromo. Sabendo que as folhas de ouro usadas para douramento são preparadas sobre uma superfície de couro, e que o couro é submetido a componentes que contém Cr durante o processo de curtume (KOETZ et. al, 1995), então a presença do Cr nessas regiões douradas deve ser proveniente de resíduos do mesmo acumulados no couro e que possivelmente ficaram nas folhas de ouro usadas nessas regiões.

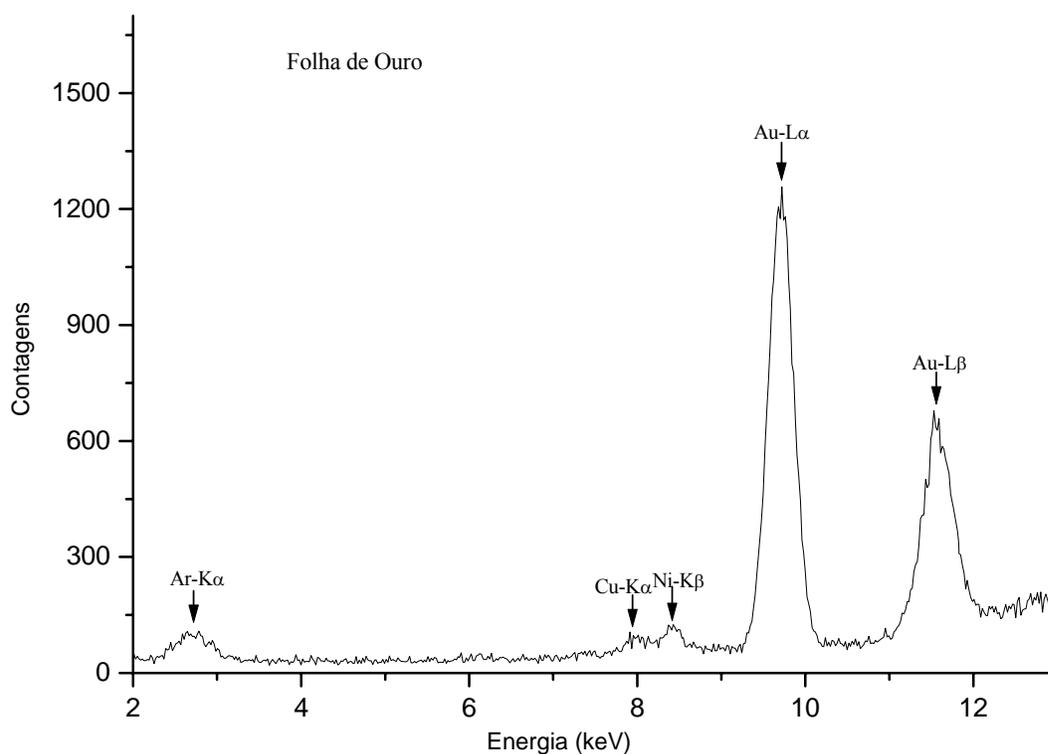


Figura 29- Espectro de uma folha de ouro puro. Tempo de excitação/detecção de 500s.

Na região da porta-1 (Tabela 35), pode-se perceber a presença significativa do elemento Ferro indicando ser um pigmento à base de Ferro- Ocre Castanho (Fe_2O_3).

Essa região apresenta fortemente as linhas do Zinco (Zn), indicando uma base de Branco de Zn (Óxido de Zinco- ZnO), assim como uma quantidade de Titânio (Ti), (Dióxido de Titânio - TiO_2) e Cálcio (Ca) (Carbonato de Cálcio- CaCO_3), sob as camadas dos pigmentos e/ou misturados com os mesmos.

Na região da porta-2 (Tabela 36), pode-se verificar a forte presença do elemento Ferro, o que indica que pode ter sido usada uma mistura de pigmentos à base de Ferro, como Ocre Vermelho (Fe_2O_3) ou Ocre Castanho (Fe_2O_3).

Nessa região verifica-se a forte presença das linhas do Cálcio (Ca), indicando uma base de Branco de Cálcio, (Carbonato de Cálcio- CaCO_3), assim como uma quantidade de Titânio (Ti), (Dióxido de Titânio - TiO_2) e Zinco (Zn), (Óxido de Zinco- ZnO), sob as camadas dos pigmentos e/ou misturados com os mesmos.

Através da Tabela 36 (porta-2 mancha), pode-se observar a presença expressiva do elemento Ferro, o que indica que pode ter sido usada uma mistura de pigmentos à base de Fe tais como Amarelo Ocre (Fe_2O_3) ou Ocre Vermelho (Fe_2O_3). E a presença do Cobre indica que deve existir uma mistura de pigmentos contendo este elemento.

Nessa região verifica-se a forte presença das linhas do Zinco (Zn), indicando uma base de Branco de Zinco (Óxido de Zinco- ZnO), assim como uma quantidade de Titânio (Ti), (Dióxido de Titânio - TiO_2) e Cálcio (Ca), (Carbonato de Cálcio- CaCO_3), sob as camadas dos pigmentos e/ou misturados com os mesmos.

De acordo com a análise realizada em todas as regiões medidas nos adereços de madeira da Coluna do Altar , pode-se observar a presença dos seguintes pigmentos, assim como os respectivos períodos em que se iniciou seu uso: Branco de Zinco (início de uso Séc. XVIII), Branco de Titânio (início de uso Séc. XX), Ocre amarelo (início de uso na antiguidade) e Ocre vermelho (início de uso na antiguidade),(PIGMENTOS, 2007).

6.1.9- Púlpito Lateral em Madeira

A Figura 30 apresenta o espectro obtido para a região dourada do Púlpito Lateral.

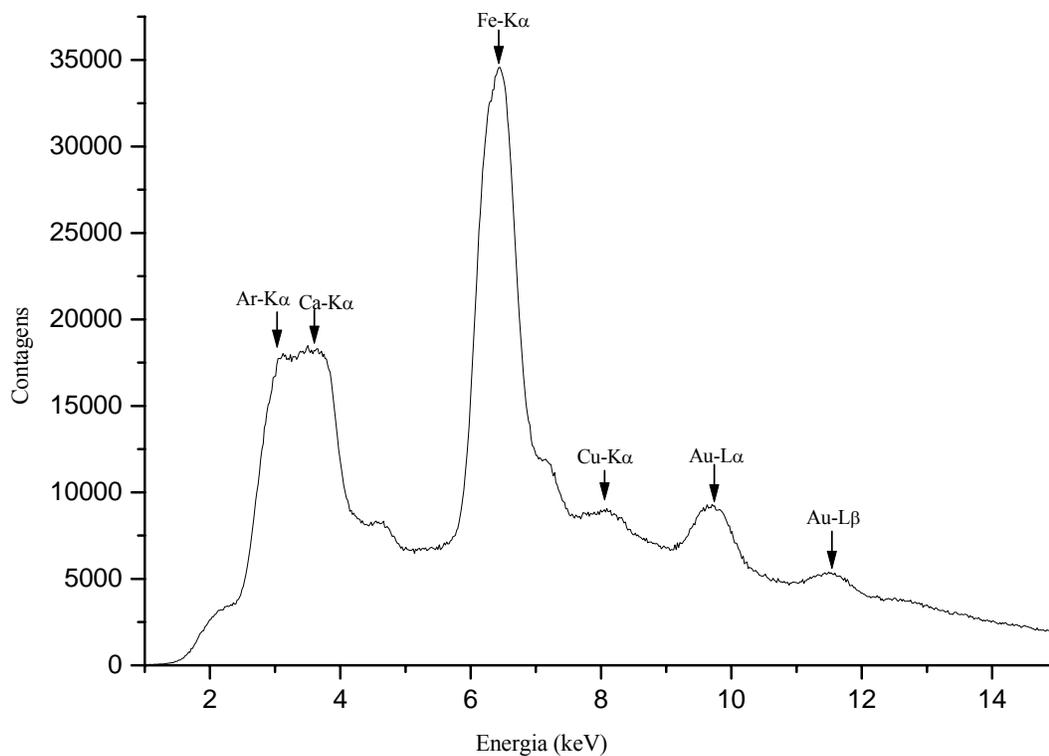


Figura 30- Espectro da região dourada do púlpito lateral. Tempo de excitação/detecção de 500s.

As Tabelas 38 a 41 apresentam respectivamente, os valores das áreas medidas nas regiões de madeira (região dourada, região dourada mais escura, região descascada, região mancha amarelada da região descascada) do Púlpito Lateral, e os respectivos desvios (σ) dados pelo AXIL para cada elemento.

Tabela 38- Valores das áreas líquidas medidas nos três pontos da região dourada do púlpito lateral, e os respectivos desvios (σ) dados pelo AXIL para cada elemento.

Região Dourada							
Elementos	Linhas	1		2		3	
		Áreas Líquidas	σ	Áreas Líquidas	σ	Áreas Líquidas	σ
K	K_{∞}	75846	10631	144712	10469	96127	6752
	K_{β}	9871	1384	18833	1362	12510	879
Ca	K_{∞}	560850	4362	487096	4603	361029	2994
	K_{β}	77591	603	67388	637	49947	414
Ti	K_{∞}	154970	1078	106317	1159	84333	1114
	K_{β}	28954	1021	22754	1023	18490	970
Fe	K_{∞}	1130148	1735	997933	1746	928571	1690
	K_{β}	162315	1473	141459	1597	111525	1461
Cu	K_{∞}	23341	1279	118835	1548	43173	1333
	K_{β}	3158	173	16080	210	5842	180
Au	L_{∞}	72078	897	66325	969	124454	1049
	L_{β}	5243	914	3348	1030	15404	1101

Tabela 39- Valores das áreas líquidas medidas nos três pontos da região dourada mais escura do púlpito lateral, e os respectivos desvios (σ) dados pelo AXIL para cada elemento.

Região Dourada Mais Escura							
Elementos	Linhas	1		2		3	
		Áreas Líquidas	σ	Áreas Líquidas	σ	Áreas Líquidas	σ
K	K_{∞}	187062	2939	89093	2006	5392	1037
	K_{β}	24344	383	11595	261	702	135
Ca	K_{∞}	22657	1275	36116	759	851	486
	K_{β}	3134	176	4997	105	118	67
Ti	K_{∞}					6875	433
	K_{β}					8166	442
Fe	K_{∞}	142498	938	90907	795	40135	631
	K_{β}	35850	1025	11560	942	5435	1037
Cu	K_{∞}	2798456	2712	2745870	2535	1302936	1970
	K_{β}	378260	367	371547	343	176302	267
Zn	K_{∞}	263552	1930	369220	1581	187831	1535
	K_{β}	36411	267	51009	218	25950	212

Tabela 40- Valores das áreas líquidas medidas nos três pontos da região descascada do púlpito lateral, e os respectivos desvios (σ) dados pelo AXIL para cada elemento.

Região Descascada							
Elementos	Linhas	1		2		3	
		Áreas Líquidas	σ	Áreas Líquidas	σ	Áreas Líquidas	σ
Fe	K_{∞}	20272	878	87428	1756	24169	974
	K_{β}	2782	120	12000	241	3317	134
Zn	K_{∞}	3235013	2923	3418193	6209	1611207	3043
	K_{β}	446930	404	472237	858	222595	420
Au	L_{∞}	205188	2343	299942	5094	299447	2399
	L_{β}	174918	3829	395943	9267	285934	3392
Pb	L_{∞}	195003	2824	383623	6013	261074	2771
	L_{β}	110092	1594	216581	3395	147394	1564

Tabela 41- Valores das áreas líquidas medidas nos três pontos da região descascada de uma mancha amarelada do púlpito lateral, e os respectivos desvios (σ) dados pelo AXIL para cada elemento.

Região		Descascada		Mancha Amarelada			
		1		2		3	
Elementos	Linhas	Áreas Líquidas	σ	Áreas Líquidas	σ	Áreas Líquidas	σ
K	K_{α}	59226	2143	96673	1776	105403	2471
	K_{β}	7708	279	12581	231	13717	322
Ca	K_{α}	35992	1394	104813	1641	30492	1862
	K_{β}	4979	193	14501	227	4218	258
Fe	K_{α}	65191	1076	127035	1260	86097	1248
	K_{β}	8948	148	17436	173	11817	171
Zn	K_{α}	2107264	3576	2954713	3873	2606027	4141
	K_{β}	291127	494	408206	535	360033	572
Au	L_{α}	241357	3953	246291	3587	231998	4400
	L_{β}	163050	5445	260742	5131	265939	6264

Na região dourada do púlpito (Tabela 38), pode-se verificar uma grande quantidade de ouro, o que indica que essa região foi dourada à base deste elemento.

A presença do Cu é devida à utilização de uma folha feita com uma liga de Au e Cu.

Essa região apresenta fortemente as linhas do Cálcio (Ca), indicando uma base de Branco de Cálcio, (Carbonato de Cálcio- CaCO_3), assim como uma quantidade de Titânio (Ti), (Dióxido de Titânio - TiO_2), sob as camadas dos pigmentos e/ou misturados com os mesmos.

A quantidade significativa do elemento Ferro medida nessa região, indica que pode ter sido usada uma mistura de pigmento Amarelo Ocre o qual é à base de Fe (Fe_2O_3).

Na Tabela 39 (região dourada mais escura do púlpito), pode-se verificar uma grande quantidade de Cobre (Cu) e a ausência do Ouro (Au), o que indica que a cor dourada se deve à presença do Cu.

Essa é uma região que tinha folhas de Au por baixo, em sua pintura original, e foi repintada com purpurina, e a purpurina é composta por partículas de cobre (Cu), (RIZZO, 2007).

Essa região apresenta fortemente as linhas do Zinco (Zn), indicando uma base de Branco de Zn (Óxido de Zinco-ZnO), assim como uma quantidade de Cálcio (Ca), (Carbonato de Cálcio (CaCO₃) e uma pequena quantidade de Titânio (Ti), (Dióxido de Titânio - TiO₂), sob as camadas dos pigmentos e/ou misturados com os mesmos.

A presença significativa do elemento Ferro indica também que pode ter sido usada uma mistura de pigmento Amarelo Ocre, o qual é à base de Fe (Fe₂O₃).

Através da Tabela 40 (região descascada), pode-se verificar uma grande quantidade de ouro, o que indica que essa região foi dourada à base de ouro.

E a presença expressiva do elemento Ferro indica também que pode ter sido usado uma mistura de pigmento Amarelo Ocre o qual é à base de Fe (Fe₂O₃).

Essa região apresentou claramente as linhas do chumbo (Pb), indicando uma base de Branco de Chumbo, (Carbonato de Chumbo -2PbCO₃.Pb(OH)₂), assim como uma quantidade de Zinco(Zn), (Óxido de Zinco-ZnO), sob as camadas dos pigmentos e/ou misturados com os mesmos.

Na região descascada-mancha (Tabela 41), pode-se observar a presença significativa de ouro, o que indica que essa região foi dourada à base do respectivo elemento, assim como uma quantidade expressiva de Ferro o que indica também que pode ter sido usado uma mistura de pigmento Amarelo Ocre, o qual é à base de Fe (Fe₂O₃).

Essa região apresenta fortemente as linhas do Zinco (Zn), indicando uma base de Branco de Zn (Óxido de Zinco-ZnO), assim como uma quantidade de Cálcio (Ca),(Carbonato de Cálcio (CaCO₃), sob as camadas dos pigmentos e/ou misturados com os mesmos.

De acordo com a análise realizada em todas as regiões medidas no Púlpito Lateral de madeira, pode-se observar a presença dos seguintes pigmentos, assim como os respectivos períodos em que se iniciou seu uso: Carbonato de Cálcio (início de uso na antiguidade), Branco de Titânio (início de uso Séc. XX), Branco de Zinco (início de uso Séc. XVIII) e Ocre amarelo (início de uso na antiguidade), (PIGMENTOS, 2007).

A Tabela 42 mostra um resumo dos pigmentos encontrados em todas as esculturas de madeira analisadas, e o período de início de uso dos mesmos, (PIGMENTOS, 2007), (GETTENS, et.al, 1966).

Tabela 42- Amostras analisadas, pigmentos encontrados e início de uso desses pigmentos

AMOSTRAS	PIGMENTOS ENCONTRADOS	INÍCIO DE USO DOS PIGMENTOS
Santa Luzia	Sulfato de Cálcio Branco de Zinco Branco de Titânio Vermilion Ocre vermelho Ocre amarelo Azurite Azul da Prússia	Antiguidade Séc. XVIII Séc. XX Antiguidade – Séc. XVIII Antiguidade Antiguidade Séc. XV – XVIII Séc. XVIII
São Roque	Sulfato de Cálcio Branco de Chumbo Ocre amarelo Ocre castanho	Antiguidade Antiguidade – Séc. XIX Antiguidade Antiguidade
Virgem	Marrom úmbria Vermelho de Cromo Amarelo de Cromo Branco de Titânio Sulfato de Cálcio Branco de Chumbo Branco de Zinco Verde Cromio	Antiguidade Séc. XIX 1803 Séc. XX Antiguidade Antiguidade – Séc. XIX Séc. XVIII 1850
Beato Ângelo D'Acri	Marrom úmbria Branco de Zinco Branco de Titânio Carbonato de Cálcio	Antiguidade Séc. XVIII Séc. XX Antiguidade
São Benedito	Marrom úmbria Sulfato de Cálcio Branco de Zinco Branco de Titânio	Antiguidade Antiguidade Séc. XVIII Séc. XX
Coluna do altar	Branco de Zinco Branco de Titânio Ocre amarelo Ocre vermelho	Séc. XVIII Séc. XX Antiguidade Antiguidade
Púlpito	Carbonato de Cálcio Branco de Titânio Branco de Zinco Ocre amarelo	Antiguidade Séc. XX Séc. XVIII Antiguidade

6.1.10- Esculturas em Terracota

Não era o objetivo desse trabalho medir e analisar esculturas em terracota, mas surgiu a oportunidade de medir duas esculturas denominadas Descida da Cruz-Pietá e Nossa Senhora, que pareceram ser interessantes. Então, realizou-se as medidas das mesmas, cujos resultados são mostrados nas tabelas dos Anexos II e III, respectivamente.

Através das Tabelas do Anexo II (Escultura em Terracota-Descida da Cruz, Pietá), pode-se observar na região véu azul, a presença dos pigmentos brancos (branco de Chumbo, sulfato de Cálcio e dióxido de Titânio), identificados pelos elementos Pb, Ca, S e Ti. Pode-se verificar também a presença do Mn, indicando que pode ter sido usado um pigmento à base deste elemento; assim como, a presença de Cr o que indica que pode ter sido usado uma mistura de pigmentos à base destes elementos.

A terracota é rica em óxido de Ferro, portanto o óxido de Fe medido nessa e nas demais regiões das esculturas em terracota (exceto na região do cabelo nas duas esculturas), se deve à composição original da pasta cerâmica e não devido à pigmentação.

Na região “véu detalhes dourados” pode-se verificar uma grande quantidade de ouro, o que indica que essa região foi dourada à base deste elemento. Observa-se também os pigmentos brancos (sulfato de Cálcio, branco de Chumbo, e dióxido de Titânio); identificados pelos elementos Ca, S, Pb e Ti. O Cobre medido nessa e nas demais regiões deve ser um contaminante menor do sistema de medidas.

Nas regiões base verde escuro e verde claro percebe-se a presença dos elementos Cr e Mn , o que indica que provavelmente tenha sido usado uma mistura dos pigmentos verde cromio ($\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3 + \text{PbCrO}_4$) e pigmentos que continham Mn. Observa-se também os pigmentos brancos (dióxido de Titânio, sulfato de Cálcio e branco de Chumbo), identificados pelos elementos Ti, Ca, S e Pb. Os elementos detectados nas duas regiões verdes são os mesmos, mas suas áreas líquidas variam nas respectivas regiões.

Nas regiões olho e face pode-se verificar a presença dos elementos Mn, Cr, e Hg, o que indica que deve ter sido usado uma mistura de pigmentos tais como o pigmento à base de Mn e pigmentos contendo os demais elementos. Observa-se também os pigmentos brancos (sulfato de Cálcio, branco de Chumbo e dióxido de Titânio), identificados pelos elementos Ca, S, Pb e Ti. Os elementos detectados em ambas as regiões são os mesmos, mas suas áreas líquidas variam nas respectivas regiões.

Na região veste clara pode-se observar os pigmentos brancos (branco de Chumbo, sulfato de Cálcio e dióxido de Titânio), identificados pelos elementos Pb, Ca, S e Ti. Pode-se verificar também a presença do Mn indicando que pode ter sido usado o pigmento à base deste elemento; assim como, a presença de Cr indicando uma possível mistura de pigmentos à base de Cr, tais como Amarelo Cromio (PbCrO_4).

Na região da base oca da escultura pode-se verificar a presença dos elementos Fe, K, Ca e Ti. O que indica que esses elementos devem fazer parte da composição da terracota, pois essa região apresentava a coloração própria da terracota nua.

Nas regiões do cabelo e da costela do Cristo, pode-se observar os pigmentos brancos (branco de Chumbo, sulfato de Cálcio e dióxido de Titânio), identificados pelos elementos Pb, Ca, S e Ti. Na região do cabelo, pode-se verificar a presença do elemento Fe, em grande quantidade, e o elemento Mn, o que mostra que nesta região o Fe é devido à pigmentação e que pode ter sido utilizado o pigmento à base de óxido de Fe e Mn ($\text{Fe}_2\text{O}_3\text{MnO}_2$); assim como, a presença de Cr indicando uma provável mistura de pigmentos à base desses elementos. Na região da costela, verifica-se a presença de Hg, indicando que provavelmente nessa região usou-se também pigmento contendo Hg. Os elementos detectados em ambas as regiões são os mesmos (exceto Hg), mas suas áreas líquidas variam nas respectivas regiões.

Através das Tabelas do Anexo III (Escultura em Terracota -Nossa Senhora), pode-se verificar na região manto dourado, a presença de ouro, o que indica que essa região foi dourada à base deste elemento. Observa-se também os pigmentos brancos (óxido de Zinco, sulfato de

Cálcio, dióxido de Titânio e branco de Chumbo; identificados pelos elementos Zn, Ca, S, Ti e Pb. Nota-se também a presença do elemento Hg, o que indica que pode ter sido usado uma mistura de pigmentos contendo Hg. Uma outra explicação para seu aparecimento nessa região, é a de que se tenha excitado as regiões vizinhas, região do manto vermelho, a qual estava muito próxima da região do manto dourado.

Na região manto azul, pode-se notar a presença dos pigmentos brancos (óxido de Zinco, sulfato de Cálcio e dióxido de Titânio; identificados pelos elementos Zn, Ca, S e Ti.

Na região flor dourada da base, pode-se verificar a presença de ouro, o que indica que essa região foi dourada à base do mencionado elemento. Observa-se também os pigmentos brancos (óxido de Zinco, sulfato de Cálcio, dióxido de Titânio e branco de Chumbo); identificados pelos elementos Zn, Ca, S, Ti e Pb.

Na região do cabelo, pode-se observar os pigmentos brancos (sulfato de Cálcio, óxido de Zinco, branco de Chumbo, e dióxido de Titânio), identificados pelos elementos, Ca, S, Zn, Pb e Ti. Pode-se verificar também uma grande quantidade de Fe e a presença de Hg, o que indica que pode ter sido usado uma mistura dos pigmentos Ocre Castanho o qual é à base de Fe (Fe_2O_3), juntamente com um pigmento contendo Hg. O nível de Cu observado nesta região indicaria também a presença de um pigmento à base deste elemento, fato que não pudemos explicar com base na literatura consultada.

Na região do rosto pele, pode-se notar a presença dos pigmentos brancos (óxido de Zinco, sulfato de Cálcio e dióxido de Titânio), identificados pelos elementos Zn, Ca, S e Ti.

Na região do braço pele, pode-se observar a presença dos pigmentos brancos (óxido de Zinco e sulfato de Cálcio), identificados pelos elementos Zn, Ca e S.

Na região dourada da base, pode-se detectar os pigmentos brancos (óxido de Zinco, sulfato de Cálcio, branco de Chumbo e dióxido de Titânio) identificados pelos elementos Zn, Ca, S, Pb e Ti.

6.2- ANÁLISE QUANTITATIVA

6.2.1- Placas Preparadas- MAE

As Tabelas (ANEXO IV), apresentam os valores das áreas médias dos três pontos medidos, o desvio padrão da média e as razões K_{α}/K_{β} ou L_{α}/L_{β} para cada elemento nas placas preparadas fundo branco, pigmento azul e pigmento vermelho, respectivamente.

As medidas das placas preparadas tiveram a finalidade de se observar o comportamento das razões de intensidades de emissão de fluorescência para verificar a possibilidade de calcular as espessuras de camadas de pigmentos em algumas das amostras medidas.

Comparando os valores das razões de intensidades K_{α}/K_{β} ou L_{α}/L_{β} para os elementos Ca, Fe, Zn e Ba medidos nas placas, com os valores de referência das razões de intensidades de emissão de fluorescência (K_{α}/K_{β} ou L_{α}/L_{β}) para os respectivos elementos puros (Ca-7,81; Fe-7,46; Zn-7,41 e Ba-1,1), (SALEM, et.al, 1974), pode-se observar que houve uma variação nas razões medidas em relação ao valor de referência. Isso indica que houve atenuação, portanto isso deve permitir o cálculo da espessura das camadas de pigmentos.

6.2.2- Padrão de Douramento- CECOR

A Tabela 43 apresenta os valores das áreas médias dos três pontos medidos, o desvio padrão da média e as razões K_{α}/K_{β} ou L_{α}/L_{β} para cada elemento nas regiões: madeira pura, branca e vermelha do padrão de douramento. A Tabela 44 mostra os valores das áreas médias dos três pontos medidos nas 8 fatias da região dourada do padrão de douramento e o desvio padrão da média (σ) das respectivas medidas. E a Tabela 45 apresenta os valores das razões das áreas K_{α}/K_{β} ou L_{α}/L_{β} para todos os elementos medidos nas 8 fatias da região dourada do padrão de douramento, assim como a média das razões das respectivas medidas e desvio padrão da média (σ).

Tabela 43- Valores das áreas médias dos 3 pontos medidos nas regiões: madeira pura, branca e vermelha do padrão de douramento. Desvio padrão da média (σ) das respectivas regiões e razões das áreas K_{α}/K_{β} ou L_{α}/L_{β} para cada elemento.

Elementos	Linhas	MADEIRA PURA			REGIÃO BRANCA			REGIÃO VERMELHA		
		Área	σ	Razões	Área	σ	Razões	Área	σ	Razões
		Líquida		das áreas	Líquida		das áreas	Líquida		das áreas
		Média		K_{α}/K_{β}	Média		K_{α}/K_{β}	Média		K_{α}/K_{β}
				ou L_{α}/L_{β}			ou L_{α}/L_{β}			ou L_{α}/L_{β}
S	K_{∞}	8562	395	12,3	43858	1872	12,3			
	K_{β}	697	32		3571	152				
Ca	K_{∞}	39732	1138	7,2	156359	3032	7,2	17292	7471	7,2
	K_{β}	5496	158		21631	419		2392	1034	
Ti	K_{∞}							4645	371	7,2
	K_{β}							639	51	
Cr	K_{∞}	222	131	7,4						
	K_{β}	30	17							
Mn	K_{∞}				1596	74	7,2	9343	394	7,2
	K_{β}				220	10		1286	54	
Fe	K_{∞}	2956	203	7,3	2671	253	7,3	160647	7972	7,3
	K_{β}	406	28		366	35		22049	1094	
Co	K_{∞}				1713	236	7,3			
	K_{β}				235	32				
Zn	K_{∞}	1215	468	7,2						
	K_{β}	168	65							
Pb	L_{α}							140	38	1,7
	L_{β}							79	21	

Tabela 44- Valores das áreas médias dos 3 pontos medidos nas 8 fatias da região dourada do padrão de douramento. Desvio padrão da média (σ) das respectivas medidas.

Elementos	Linhas	1ª Fatia		2ª Fatia		3ª Fatia		4ª Fatia		5ª Fatia		6ª Fatia		7ª Fatia		8ª Fatia	
			σ														
S	K $_{\alpha}$	6377	885	1248	338	8424	1763	7153	1444	6901	1125	7145	1227	5440	352	6446	374
	K $_{\beta}$	509	79	102	27	686	143	583	118	562	91	582	100	443	29	525	30
K	K $_{\alpha}$	4570	766	3886	669	5534	603	5136	646	5727	676	6112	1106	4998	731	5213	502
	K $_{\beta}$	595	99	506	87	728	78	668	84	746	88	796	144	651	95	679	65
Ca	K $_{\alpha}$	4016	1660	1314	589	926	535	1189	509	1003	317	376	168	441	255	338	195
	K $_{\beta}$	556	230	182	82	128	74	165	70	139	44	52	23	61	35	47	27
Ti	K $_{\alpha}$	3988	1436	1897	815	840	184	1216	95	1874	194	1421	244	1010	269	727	115
	K $_{\beta}$	548	197	261	112	116	25	167	13	258	27	196	33	139	37	100	16
Cr	K $_{\alpha}$	1442	959	2325	1342	1343	677	3750	708	3478	579	1966	122	1269	308	1101	13
	K $_{\beta}$	192	128	310	179	179	90	499	95	470	77	262	16	169	41	147	2
Mn	K $_{\alpha}$	4033	434	3988	452	2292	1292	4458	857	8178	1031	5639	1112	3639	499	3217	241
	K $_{\beta}$	555	60	549	62	315	178	614	118	1126	142	776	153	501	69	443	33
Fe	K $_{\alpha}$	76564	12813	73167	13147	57599	15468	70093	15230	77288	15362	68884	14085	63715	7945	57690	9545
	K $_{\beta}$	10509	1758	10042	1804	7906	2123	9621	2090	10608	2108	9455	1933	8745	1090	7918	1310
Au	L $_{\alpha}$	6358	1175	6844	1716	9186	816	6211	568	6823	404	6399	482	5972	523	5844	303
	L $_{\beta}$	3835	708	4128	1035	5740	492	3746	342	4115	244	3859	291	3602	315	3525	182
Pb	L $_{\alpha}$	728	152	765	176	1037	141	792	95	762	26	813	45	735	121	778	87
	L $_{\beta}$	411	86	402	99	585	79	447	54	430	14	459	26	416	69	440	49

Tabela 45- Valores das razões das áreas K $_{\alpha}$ /K $_{\beta}$ ou L $_{\alpha}$ /L $_{\beta}$ para todos os elementos medidos nas 8 fatias da região dourada do padrão de douramento. Média das razões das respectivas medidas e desvio padrão da média (σ).

Elementos	1ª Fatia	2ª Fatia	3ª Fatia	4ª Fatia	5ª Fatia	6ª Fatia	7ª Fatia	8ª Fatia	Média	σ
	K $_{\alpha}$ /K $_{\beta}$ ou L $_{\alpha}$ /L $_{\beta}$									
S	12,53	12,23	12,27	12,27	12,27	12,28	12,28	12,28	12,30	0,03
K	7,68	7,67	7,60	7,68	7,68	7,68	7,68	7,68	7,67	0,01
Ca	7,22	7,21	7,23	7,21	7,22	7,23	7,23	7,19	7,22	0,01
Ti	7,28	7,27	7,24	7,28	7,26	7,25	7,27	7,27	7,26	0,01
Cr	7,51	7,50	7,50	7,51	7,40	7,50	7,51	7,49	7,49	0,01
Mn	7,27	7,26	7,28	7,26	7,26	7,27	7,26	7,26	7,26	0,01
Fe	7,28	7,28	7,28	7,28	7,29	7,28	7,29	7,29	7,28	0,01
Au	1,65	1,66	1,60	1,66	1,66	1,66	1,66	1,66	1,65	0,01
Pb	1,77	1,90	1,77	1,77	1,77	1,77	1,77	1,77	1,79	0,02

Foram realizadas medidas nas 8 fatias dessa região, calculou-se as razões para cada fatia, as médias das mesmas e calculou-se o desvio padrão da média das 8 fatias medidas.

Comparando também na placa padrão de douramento os valores das razões de intensidades K_{α}/K_{β} ou L_{α}/L_{β} para os elementos medidos na placa, com os valores de referência das razões de intensidades de emissão de fluorescência (K_{α}/K_{β} ou L_{α}/L_{β}) para os respectivos elementos puros (SALEM, et.al, 1974), pode-se verificar que houve uma variação nas razões medidas em relação ao valor de referência. Isso indica que houve atenuação, portanto isso deve permitir o cálculo da espessura das camadas de pigmentos. Então, calculou-se a espessura da camada de ouro para a região dourada da placa padrão de douramento. Também calculou-se a espessura da camada de ouro nas regiões douradas do Adereço da Coluna do Altar Mor e do Púlpito Lateral da Igreja Imaculada Conceição.

Para o cálculo das espessuras utilizou-se a equação 13, cujos coeficientes de atenuação foram obtidos através do software WinXCOM (GERWARD, et. al, 2001), e são mostrados na Figura 31.

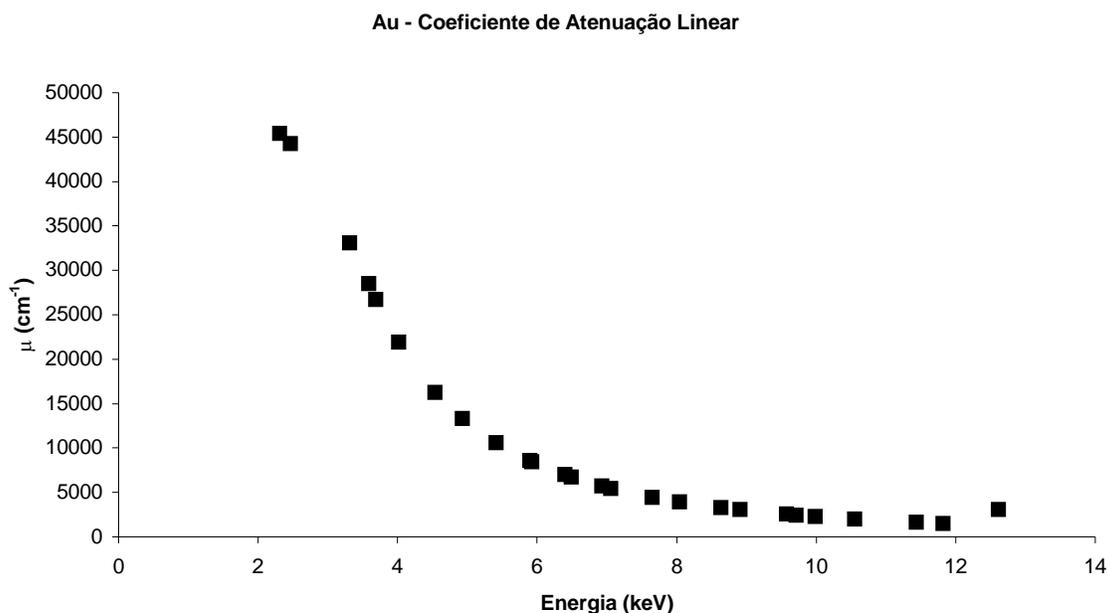


Figura 31- Coeficiente de atenuação linear do ouro.

A Figura 32 mostra o coeficiente de atenuação linear do ouro para as energias das linhas K do Ca, Ti e Fe.

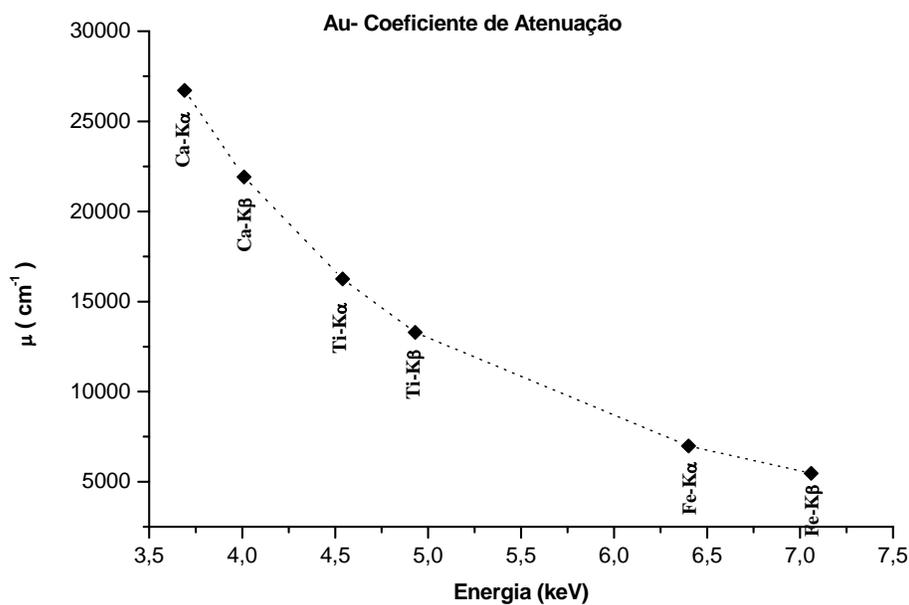


Figura 32- Coeficiente de atenuação linear (μ) do Au X Energia. (Os valores das energias das linhas K α e K β mostrados no gráfico foram extraídas da Tabela X-Ray Emission Energies (keV)).

As Figuras 33 e 34 apresentam respectivamente, as razões K para o Ca e o Fe em função da espessura do ouro. Em destaque colorido estão os valores medidos para os casos em discussão.

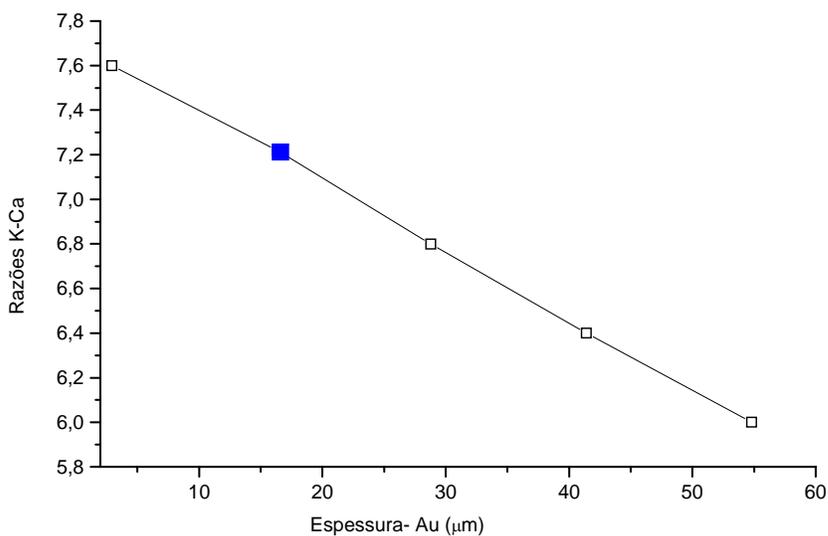


Figura 33- Razões K- Ca X Espessura do Au para o Padrão de Douramento.

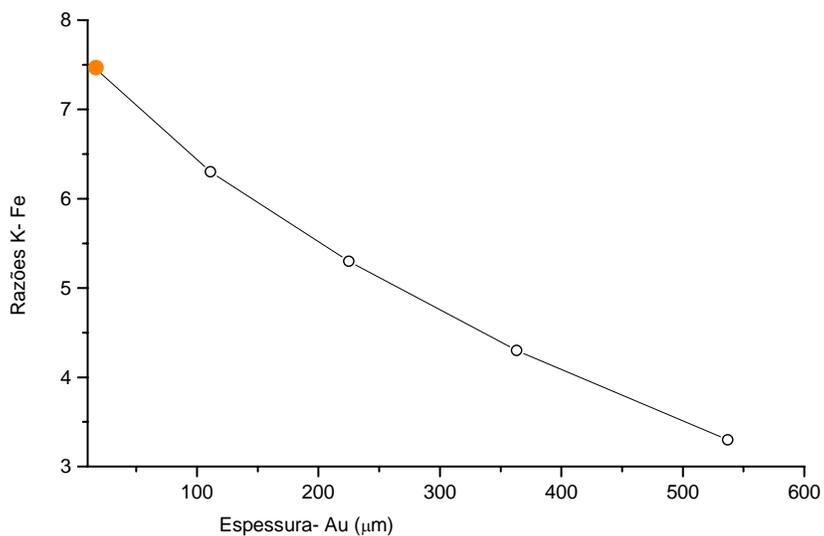


Figura 34- Razões K- Fe X Espessura do Au para o Padrão de Douramento.

As Tabelas 46 a 48 mostram os valores das razões de intensidades K_{α}/K_{β} ou L_{α}/L_{β} de referência e medidos, assim como as estimativas das espessuras da camada de ouro e os desvios propagados, para as regiões douradas: padrão de douramento, adereço da coluna do altar mor e púlpito lateral, respectivamente.

Tabela 46- Valor de referência das razões de intensidades de emissão de fluorescência (K_{α}/K_{β} ou L_{α}/L_{β}) dos elementos puros , valores medidos, e as estimativas da espessura da camada de ouro assim como os respectivos desvios, sobre as camadas dos elementos (Ca, Ti e Fe) na Região Dourada do Padrão de Douramento do CECOR.

Região Dourada do Padrão de Douramento CECOR			
Elementos	K_{α}/K_{β} Referência	K_{α}/K_{β} Medidos	Espessura (μm)
Ca	7,81	7,22	$16,34 \pm 0,28$
Ti	7,52	7,26	$11,88 \pm 0,46$
Fe	7,46	7,28	$16,08 \pm 0,90$

Tabela 47- Valor de referência das razões de intensidades de emissão de fluorescência (K_{α}/K_{β} ou L_{α}/L_{β}) dos elementos puros , valores medidos, e as estimativas da espessura da camada de ouro assim como os respectivos desvios, sobre as camadas dos elementos (Ti, Fe e Zn) na Região Dourada do Adereço da Coluna do Altar Mor.

Região Dourada do Adereço da Coluna do Altar Mor			
Elementos	K_{α}/K_{β} Referência	K_{α}/K_{β} Medidos	Espessura (μm)
Ti	7,52	1,26	603 ± 13
Fe	7,46	3,43	511 ± 67
Zn	7,41	7,31	18 ± 50

Tabela 48- Valor de referência das razões de intensidades de emissão de fluorescência (K_{α}/K_{β} ou L_{α}/L_{β}) dos elementos puros , valores medidos, e as estimativas da espessura da camada de ouro assim como os respectivos desvios, sobre as camadas dos elementos (Ca, Ti e Fe) na Região Dourada do Púlpito Lateral.

Região Dourada do Púlpito Lateral			
Elementos	K_{α}/K_{β} Referência	K_{α}/K_{β} Medidos	Espessura (μm)
Ca	7,81	7,23	$16,05 \pm 0,29$
Ti	7,52	4,86	147 ± 17
Fe	7,46	7,44	2 ± 39

Para a região dourada do padrão de douramento, as três determinações independentes da espessura da camada de ouro forneceram resultados compatíveis entre si, resultando em um valor médio de $14,77 \pm 0,55 \mu\text{m}$. Já para a região dourada do adereço da coluna do altar mor, obteve-se resultados compatíveis para duas determinações, cujo valor médio da espessura é de $557 \pm 43 \mu\text{m}$. Nessa medida observa-se que houve um desvio muito grande para o elemento Zn, que não foi considerado para o cálculo do valor médio. Para a região dourada do púlpito, verifica-se que houve uma discrepância entre os valores obtidos, não sendo possível atribuir um valor médio consistente.

A grande dificuldade para se obter dados consistentes em uma mesma amostra, pode ser devida a heterogeneidade dos pontos, como rugosidade e forma geométrica das mesmas, o que dificultava muito a aquisição de dados em alguns destes pontos.

Trata-se de estimativa da espessura dentro dos desvios envolvidos, mas também com a aproximação de usarmos as razões de emissão como base para o cálculo da espessura, em relação à razão modificada pela camada que se deseja calcular. Entretanto, a razão de emissão real já deve ser um pouco modificada pela auto-atenuação na própria camada onde ocorre a emissão. Para calcular essa diferença teria que se levar em consideração cálculos envolvendo a matriz dessa camada, o que é bastante complicada. Nos poucos casos encontrados na literatura, como por exemplo (CESAREO, 2003), isto não é realizado.

Não há dados da literatura para comparar os valores com os obtidos neste trabalho. Apenas a título de ilustração pode-se citar os seguintes dados:

- CESAREO, 2003; mediu a espessura de ouro em halos dourados de afrescos de Giotto em Pádua, obtendo o valor de $1,6 \pm 0,5 \mu\text{m}$.
- TABACNICKS, 2007; realizou a medida da espessura de uma folha de ouro puro atualmente usada em douramento, no LAMFI/IFUSP, utilizando a técnica RBS (Rutherford Backscattering), e obteve um valor de $0,154 \pm 0,008 \mu\text{m}$.

7- CONCLUSÕES

Foi possível analisar os pigmentos presentes nas esculturas e adereços de madeira policromada e também nas esculturas de terracota.

Verificou-se a possibilidade da aplicação da metodologia de razões K_{α}/K_{β} ou L_{α}/L_{β} para estudar a estratigrafia das camadas de pigmentos das amostras em estudo.

O sistema EDXRF portátil mostrou-se eficiente para as referidas medidas, e as diversas situações geométricas das amostras analisadas foram testadas fornecendo bons resultados.

8- REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

BIRAL, A. R.; *Radiações ionizantes para médicos físicos e leigos*. Editora Insolar Ltda, Cap.-3, p.40-41, 2002.

BIRKS, L. S. – X-ray spectrochemical analysis. In: ELVING, P. J. & KOLTHOFF, I. M. – *Chemical Analysis – A series of monographs on Analytical Chemistry and its applications*. New York, Interscience Publishers, v. 11, 143 p., 1969.

CESAREO, R. – *Non-destructive EDXRF analysis of the golden haloes of Giotto's frescos in the Chapel of the Scrovegni in Padua*, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, B 211, p.133-137, 2003.

COSTA, E. C. S.- *Medidas semi-quantitativas e quantitativas por EDXRF da composição elementar de pigmentos em madeira policromada*. Dissertação (Mestrado em Física), Londrina-PR, 2005. páginas 98.

CUNHA LIMA, S., 2007- Comunicação Privada.

ESPEN, V. P.; NULLENS, H.; ADAMS, F. - Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, 142 .243p., 1977.

GERWARD, N.; GUILBERT, J. K. B.; LEVRING, H. – *X-Ray absorption in matter. Reengineering XCOM* – Radiation Phys. And Chem. v. 60, p. 23-24, 2001.

GETTENS, R. J AND STOUT, G.L.- *Painting Materials A short encyclopaedia*. Dover Publications, New York, 333p. 1966.

IAEA. *Radioisotope X-ray fluorescence spectrometry*. Vienna, International Atomic Energy Agency. Technical Reports Series, número 115, p.102, 1970.

JENKINS, R.; GOULD, R. W.; GEDCKED, D. – *Quantitative X-ray Spectrometry*. M. Dekker, New York, 1995. Cap.8-p.299-320.

KAPLAN, I. – *Física Nuclear*. Editora Guanabara Dois S. A, Rio de Janeiro, 624 p. , 1978.

KNOLL, G. F. – *Radiation Detection and Measurements* . second edition, John Wiley & Sons, cap.13, p. 444-477, 1989.

KOETZ, P. R; FARIA, O. L. V; NUNES, W. A. – *Tratamento de Efluentes Homogeneizados de Curtume por Digestão Anaeróbia em Reatores de Fluxo Ascendente*. Ver. Bras. de Agrociência , v.1, nº 1, 1995.

MANTLER, M.; SCHREINER, M. *X-Ray Fluorescence Spectrometry in Art and Archaeology*, X-Ray Spectrometry, v. 29, p.3-17, 2000.

MOIOLI, P.; & SECCARONI, C. – *Analysis of Art Objects Using a Portable X-Ray Fluorescence Spectrometer*, X-Ray Spectrometry, v.29, p.48-52, 2000.

NASCIMENTO FILHO, V. F. – *Técnicas analíticas nucleares na pesquisa agropecuária: Fluorescência de raios X e Ativação neutrônica*. Centro de Energia Nuclear na Agricultura/CENA-ESALQ/USP, Piracicaba p.1-24, 1993.

NIELMEIYER,C.;BRISAUD,I.; CALLIGARO,T.; DEMORTIER,G.; HAUTOJÄRVI,A.; MÄDER,M.; MARTINOT,L.; SCHREINER,M.; TUURNALA,T.; WEBER,G.- *Paintings-a Challenge for XRF and PIXE Analysis*, X-Ray Spectrometry, v.29, p.101-110, 2000.

OKUNO, EMICO – *Radiação: Efeitos, Riscos e Benefícios*. Editora Guanabara Dois S.A. – Rio de Janeiro – cap. 15 – p.327-368, 1978.

Pigmentos. Disponível em: <http://webexhibits.org/pigments/indiv/history/naplesyellow.html>. e <http://ciarte.no.sapo.pt/material/pigmento/links.htm>- Acesso em 20/05/07.

RIZZO, M., 2007- Comunicação Privada.

SALEM, S.R.I.; PANOSSIAN, S.L.; KRAUSE, R.A.- *At Data Nucl. Data Tables*, 14, 91, 1974.

SIEGBAHN, K.; - *Alpha, beta and gamma-ray spectroscopy*. North Holland, v.1, p. 37-77, 1968.

SZÖKEFALVI-NAGY,Z.; DEMETER,I.; KOCSONYA,A.;KOVÁCS,I.- *Non-destructive XRF analysis of paintings*, *Instruments and Methods in Physics Research B*, v. 226, p.53-59, 2004.

TABACNICKS, M., 2007- Comunicação Privada.

TAUHATA, L.; - *Radiações Nucleares: Usos e Cuidados* – Comissão Nacional de Energia Nuclear (CNEN) –SP, 1984.

TERTIAN, R. & CLAISSE, F. – *Principles of Quantitative X-Ray Fluorescence Analysis*. London, Heyden & Son Ltda. 385p. ,1982.

ANEXO I- Pigmentos Certificados em forma de pó pertencentes ao CECOR

PIGMENTOS AZUIS

76				88			
Elementos	Linhas	Áreas líquidas	Desvio padrão	Elementos	Linhas	Áreas líquidas	Desvio padrão
Fe	K _α	3263	137	Fe	K _α	3344	141
Ni	K _α	4730	137	Co	K _α	23929	217
Cu	K _α	42671	251	Ni	K _α	1154	129
76-Azurite, natural extra fine grind (2CuCO ₃ ,Cu(OH) ₂)				88-Cobalt blue, dark (CoO.Al ₂ O ₃)			
90				80			
Elementos	Linhas	Áreas líquidas	Desvio padrão	Elementos	Linhas	Áreas líquidas	Desvio padrão
Ti	K _α	14700	217	Al	K _α	371	224
V	K _α	6995	202	Ti	K _α	48844	274
Mn	K _α	1597	144	Fe	K _α	1020	122
Fe	K _α	973	135	Co	K _α	9066	162
Ni	K _α	1710	132	Zn	K _α	6844	154
Cu	K _α	759	104	80-Cobalt blue, turquoise, light			
Zn	K _α	730	101	105			
90-Manganese cerulean blue (Ba(MnO ₄) ₂ + BaSO ₄)				Elementos	Linhas	Áreas líquidas	Desvio padrão
				Ca	K _α	1583	140
				Fe	K _α	2346	134
				Ni	K _α	3021	129
				Cu	K _α	26188	217
				105-Heliogen blue PB15			

PIGMENTOS AMARELOS

145				147			
Elementos	Linhas	Áreas líquidas	Desvio padrão	Elementos	Linhas	Áreas líquidas	Desvio padrão
S	K _α	4812	181	S	K _α	4698	270
Fe	K _α	2659	154	Ti	K _α	2349	156
Ni	K _α	2515	156	Fe	K _α	1419	137
Zn	K _α	1586	166	Ni	K _α	1231	131
Cd	K _α	23	19	Sb	L _α	1590	105
145- Cadmium yellow # 8, medium dark (CdS)				147- Naples yellow, contains lead/toxic (Pb ₃ (SbO ₄) ₂)			

148			
Elementos	Linhas	Áreas	Desvio
		líquidas	padrão
S	K _α	4741	170
Ca	K _α	2771	135
Cr	K _α	8186	153
Fe	K _α	1687	127
Ni	K _α	1534	126
Zn	K _α	459	107
Pb	L _α	2037	80
148- Chrome yellow, reddish, contains lead (PbCrO₄)			

PIGMENTOS BRANCOS

6			
Elementos	Linhas	Áreas	Desvio
		líquidas	padrão
S	K _α	9460	211
Fe	K _α	1605	133
Ni	K _α	1115	134
Pb	L _α	3221	93

6- Lead sulfate (PbSO₄.PbO)

8			
Elementos	Linhas	Áreas	Desvio
		líquidas	padrão
Fe	K _α	1382	164
Ni	K _α	2922	165
Cu	K _α	5221	167
Zn	K _α	47561	303

8- Zinc White, lead-free (ZnO)

9			
Elementos	Linhas	Áreas	Desvio
		líquidas	padrão
Ti	K _α	71873	329
Fe	K _α	1533	131
Ni	K _α	2617	128
Zn	K _α	996	112

9- Titanium white, rutil RCI66 (TiO₂)

PIGMENTOS LARANJA

29			
Elementos	Linhas	Áreas	Desvio
		líquidas	padrão
Cr	K _α	15935	389
Fe	K _α	13069	443
Ni	K _α	13606	482
Zn	K _α	8015	425
Pb	L _α	4113	235

29- Chromate of lead (PbCrO)

39			
Elementos	Linhas	Áreas	Desvio
		líquidas	padrão
Fe	K _α	4275	243
Ni	K _α	3700	230
Zn	K _α	2227	275

39- Cadmium orange, #2 vermilion (Cd(S,Se) CdS)

157			
------------	--	--	--

Elementos	Linhas	Áreas	Desvio
		líquidas	padrão
Ti	K _α	18731	226
Fe	K _α	1655	141
Ni	K _α	2241	137
Zn	K _α	1351	123
157- Titanium orange			

PIGMENTOS MARRONS

95				99			
Elementos	Linhas	Áreas	Desvio	Elementos	Linhas	Áreas	Desvio
		líquidas	padrão			líquidas	padrão
Ti	K _α	60	100	Fe	K _α	2005	121
V	K _α	425	100	Ni	K _α	1703	120
Mn	K _α	16506	167	Zn	K _α	969	108
Fe	K _α	16763	189	Se	K _α	3088	117
Ni	K _α	1426	90				
95-Manganese brown, german				99- Cadmium brown			

109			
Elementos	Linhas	Áreas	Desvio
		líquidas	padrão
Cr	K _α	1263	139
Mn	K _α	4253	151
Fe	K _α	56227	302
109- Iron oxide mars brown 610, light			

PIGMENTO VIOLETA

PIGMENTO OCRE

58				119			
Elementos	Linhas	Áreas	Desvio	Elementos	Linhas	Áreas	Desvio
		líquidas	padrão			líquidas	padrão
Fe	K _α	4235	232	Mn	K _α	2419	142
Ni	K _α	3392	258	Fe	K _α	22769	235
Zn	K _α	1873	278	Zn	K _α	578	94
58- Ultramarine violet, reddish				119- Dark ochre, german			

PIGMENTOS PRETOS

167				169			
Elementos	Linhas	Áreas	Desvio	Elementos	Linhas	Áreas	Desvio
		líquidas	padrão			líquidas	padrão
S	K _α	550	175	Mn	K _α	4456	140
Mn	K _α	44965	266	Fe	K _α	54642	283

Fe	K _α	1445	158
Ni	K _α	537	107
Zn	K _α	476	86

167- Manganese black**169- Iron oxide black (Fe₃O₄)****PIGMENTOS VERDES**

62				67			
Elementos	Linhas	Áreas	Desvio	Elementos	Linhas	Áreas	Desvio
		líquidas	padrão			líquidas	padrão
Fe	K _α	2471	160	Cr	K _α	46669	252
Ni	K _α	5367	176	Fe	K _α	681	104
Cu	K _α	110954	374	Ni	K _α	769	86
				Zn	K _α	343	56

62- Verdigris, synthetic (Cu(C₂H₃O₂)₂·2Cu(OH)₂)**67- Chrome oxide opaque (Cr₂O₃)**

69				73			
Elementos	Linhas	Áreas	Desvio	Elementos	Linhas	Áreas	Desvio
		líquidas	padrão			líquidas	padrão
Ti	K _α	5183	201	Ti	K _α	5316	173
Mn	K _α	2975	178	Fe	K _α	1004	150
Fe	K _α	7160	196	Ni	K _α	1495	145
Co	K _α	17045	233	Zn	K _α	3586	453
Cu	K _α	5604	180				
Zn	K _α	377	157				

69- Cobalt green
(CoO.nZnO)**73- Cadmium green, light****PIGMENTOS VERMELHOS**

47				44			
Elementos	Linhas	Áreas	Desvio	Elementos	Linhas	Áreas	Desvio
		líquidas	padrão			líquidas	padrão
Ca	K _α	6736	179	Cr	K _α	4819	161
Ti	K _α	2010	152	Fe	K _α	1828	149
Fe	K _α	1328	138	Ni	K _α	2075	155
Ni	K _α	1718	145	Pb	L _α	1198	90
Zn	K _α	703	117				

47- Alizarine crimson, dark**44- Chromate of lead**

103			
Elementos	Linhas	Áreas	Desvio
		líquidas	padrão
S	K _α	4442	198
Fe	K _α	1386	128

Ni	K _α	878	124
Zn	K _α	56	109
Hg	L _α	3140	94
103- Vermilion light, toxic (HgS)			

ANEXO II- Esculturas em Terracota- Descida da Cruz , Pietá

REGIÃO VÉU AZUL

Elementos	Linhas	Áreas líquidas	Desvio padrão
S	K_{α}	34235	462
	K_{β}	2787	38
Ca	K_{α}	42813	582
	K_{β}	5923	81
Ti	K_{α}	39805	423
	K_{β}	31590	352
Cr	K_{α}	11136	298
	K_{β}	1483	40
Mn	K_{α}	8200	266
	K_{β}	1129	37
Fe	K_{α}	75124	432
	K_{β}	10311	59
Ni	K_{α}	9458	309
	K_{β}	1300	42
As	K_{α}	83312	561
	K_{β}	12260	82
Pb	L_{α}	54810	378
	L_{β}	30944	213

REGIÃO VÉU DETALHES DOURADO

Elementos	Linhas	Áreas líquidas	Desvio padrão
S	K_{α}	28943	303
	K_{β}	2357	25
Ca	K_{α}	40507	443
	K_{β}	5604	61
Ti	K_{α}	25995	305
	K_{β}	17461	273
Fe	K_{α}	43660	322
	K_{β}	5992	44
Ni	K_{α}	7230	232
	K_{β}	994	32
Cu	K_{α}	4634	225
	K_{β}	583	30
As	K_{α}	62305	452
	K_{β}	9169	66
Au	L_{α}	3680	182
	L_{β}	2220	109
Pb	L_{α}	36580	303
	L_{β}	20652	171

REGIÃO BASE VERDE ESCURO

Elementos	Linhas	Áreas líquidas	Desvio padrão
S	K_{α}	32033	345
	K_{β}	2608	28
Ca	K_{α}	44320	582
	K_{β}	6131	81
Ti	K_{α}	95401	574
	K_{β}	63687	461
Cr	K_{α}	11111	350
	K_{β}	1480	47
Mn	K_{α}	11921	318
	K_{β}	1641	44

REGIÃO BASE VERDE CLARO

Elementos	Linhas	Áreas líquidas	Desvio padrão
S	K_{α}	46398	408
	K_{β}	3778	33
Ca	K_{α}	42411	629
	K_{β}	5867	87
Ti	K_{α}	112763	610
	K_{β}	74931	495
Cr	K_{α}	15347	382
	K_{β}	2044	51
Mn	K_{α}	8839	340
	K_{β}	1216	47

Fe	K _α	68968	439		Fe	K _α	60571	449
	K _β	9466	60			K _β	8314	62
Ni	K _α	9373	273		Ni	K _α	12053	316
	K _β	1289	38			K _β	1657	44
Cu	K _α	4038	240		Cu	K _α	4076	279
	K _β	546	32			K _β	551	38
As	K _α	63503	460		As	K _α	87533	546
	K _β	9345	68			K _β	12882	80
Pb	L _α	34742	293		Pb	L _α	49347	354
	L _β	19614	166			L _β	27860	200

REGIÃO OLHO ESCURO

Elementos	Linhas	Áreas líquidas	Desvio padrão
S	K _α	16023	354
	K _β	1305	29
Ca	K _α	42751	570
	K _β	5914	79
Ti	K _α	4534	301
	K _β	4455	272
Cr	K _α	5793	284
	K _β	772	38
Mn	K _α	9150	273
	K _β	1259	38
Fe	K _α	55327	404
	K _β	7594	56
Ni	K _α	10717	313
	K _β	1474	43
Cu	K _α	946	295
	K _β	128	40
As	K _α	38917	450
	K _β	5727	66
Hg	L _α	2981	233
Pb	L _α	21873	259
	L _β	12349	174

REGIÃO FACE PELE

Elementos	Linhas	Áreas líquidas	Desvio padrão
S	K _α	3049	207
	K _β	248	17
Ca	K _α	18498	424
	K _β	2559	59
Ti	K _α	4564	242
	K _β	4619	226
Cr	K _α	3947	226
	K _β	526	30
Mn	K _α	6065	212
	K _β	835	29
Fe	K _α	32209	304
	K _β	4421	42
Ni	K _α	7268	229
	K _β	999	31
Cu	K _α	1119	205
	K _β	151	28
As	K _α	19087	297
	K _β	2809	44
Hg	L _α	1245	154
Pb	L _α	9660	202
	L _β	5454	114

REGIÃO VESTE CLARA

Elementos	Linhas	Áreas líquidas	Desvio padrão
S	K_{α}	9716	277
	K_{β}	791	23
Ca	K_{α}	23209	424
	K_{β}	3211	59
Ti	K_{α}	9967	266
	K_{β}	7282	230
Cr	K_{α}	4269	217
	K_{β}	569	29
Mn	K_{α}	4728	202
	K_{β}	651	28
Fe	K_{α}	35584	304
	K_{β}	4884	42
Ni	K_{α}	5162	236
	K_{β}	710	32
Cu	K_{α}	928	225
	K_{β}	126	31
As	K_{α}	38941	382
	K_{β}	5731	56
Au	L_{α}	8120	186
	L_{β}	4898	112
Hg	L_{α}	1838	183
Pb	L_{α}	23310	275
	L_{β}	13160	155

REGIÃO BASE OCA DA ESCULTURA

Elementos	Linhas	Áreas líquidas	Desvio padrão
K	K_{α}	36473	731
	K_{β}	4747	95
Ca	K_{α}	57516	577
	K_{β}	7957	80
Ti	K_{α}	12153	254
	K_{β}	1671	35
Fe	K_{α}	185685	615
	K_{β}	25486	84
Ni	K_{α}	3723	261
	K_{β}	512	36
Cu	K_{α}	1208	214
	K_{β}	163	29

REGIÃO CABELO ESCURO DO CRISTO

Elementos	Linhas	Áreas líquidas	Desvio padrão
S	K_{α}	4321	203
	K_{β}	352	17
Ca	K_{α}	69650	505
	K_{β}	9636	70
Ti	K_{α}	1947	261
	K_{β}	294	256
Cr	K_{α}	537	278
	K_{β}	72	37
Mn	K_{α}	13758	288
	K_{β}	1893	40

REGIÃO COSTELAS DO CRISTO

Elementos	Linhas	Áreas líquidas	Desvio padrão
S	K_{α}	35182	500
	K_{β}	2865	41
Ca	K_{α}	38886	573
	K_{β}	5380	79
Ti	K_{α}	23485	365
	K_{β}	21480	306
Cr	K_{α}	12346	275
	K_{β}	1644	37
Mn	K_{α}	10218	253
	K_{β}	1406	35

Fe	K_{α}	194720	598		Fe	K_{β}	60156	393
	K_{β}	26726	82			K_{α}	8257	54
Ni	K_{α}	4949	273		Ni	K_{β}	10204	317
	K_{β}	680	38			K_{α}	1403	44
As	K_{α}	20228	316		As	K_{β}	93115	581
	K_{β}	2977	47			K_{α}	13703	85
Pb	L_{α}	5624	209		Hg	L_{α}	2465	246
	L_{β}	3175	118		Pb	L_{α}	58002	392
						L_{β}	32746	221

ANEXO III- Esculturas em Terracota- Nossa Senhora

REGIÃO MANTO DOURADO

Elementos	Linhas	Áreas líquidas	Desvio padrão
S	K_{α}	12042	299
	K_{β}	980	24
Ca	K_{α}	203311	727
	K_{β}	28127	101
Ti	K_{α}	19900	340
	K_{β}	6942	268
Fe	K_{α}	290059	655
	K_{β}	39812	90
Ni	K_{α}	403	337
	K_{β}	55	46
Cu	K_{α}	3543	342
	K_{β}	479	46
Zn	K_{α}	284867	692
	K_{β}	39355	96
Au	L_{α}	5889	227
	L_{β}	3551	137
Hg	L_{α}	3298	256
	L_{β}	1111	247
Pb	L_{α}	4596	194
	L_{β}	2595	109

REGIÃO MANTO AZUL

Elementos	Linhas	Áreas líquidas	Desvio padrão
S	K_{α}	20740	305
	K_{β}	1689	25
Ca	K_{α}	243729	867
	K_{β}	33719	120
Ti	K_{α}	7974	371
	K_{β}	1011	287
Fe	K_{α}	196608	579
	K_{β}	26985	79
Zn	K_{α}	520365	923
	K_{β}	71891	127

REGIÃO FLOR DOURADA-BASE

Elementos	Linhas	Áreas líquidas	Desvio padrão
S	K_{α}	6932	251
	K_{β}	564	20
Ca	K_{α}	100344	550
	K_{β}	13882	76
Ti	K_{α}	10462	265
	K_{β}	3926	217
Fe	K_{α}	172889	512
	K_{β}	23730	70
Ni	K_{α}	3805	286
	K_{β}	523	39
Cu	K_{α}	1216	277
	K_{β}	165	37

REGIÃO CABELO ESCURO

Elementos	Linhas	Áreas líquidas	Desvio padrão
S	K_{α}	3393	322
	K_{β}	3137	298
Ca	K_{α}	133681	631
	K_{β}	18494	87
Ti	K_{α}	9302	330
	K_{β}	148	269
Fe	K_{α}	986992	1034
	K_{β}	135468	142
Ni	K_{α}	14397	323
	K_{β}	1980	45
Cu	K_{α}	8042	312
	K_{β}	1088	42

Zn	K_{α}	321390	680		Zn	K_{α}	83858	455
	K_{β}	44401	94			K_{β}	11585	63
Au	L_{α}	4690	190		Hg	L_{α}	37828	377
	L_{β}	2829	115			L_{β}	3188	378
Pb	L_{α}	963	151		Pb	L_{α}	11406	258
	L_{β}	544	85			L_{β}	6439	146

REGIÃO ROSTO PELE

Elementos	Linhas	Áreas líquidas	Desvio padrão
S	K_{α}	1983	222
	K_{β}	161	18
Ca	K_{α}	65569	474
	K_{β}	9071	66
Ti	K_{α}	5687	249
	K_{β}	901	220
Fe	K_{α}	227901	565
	K_{β}	31280	78
Ni	K_{α}	1161	277
	K_{β}	160	38
Zn	K_{α}	650971	887
	K_{β}	89934	123

REGIÃO BRAÇO PELE

Elementos	Linhas	Áreas líquidas	Desvio padrão
S	K_{α}	1625	199
	K_{β}	132	16
Ca	K_{α}	51481	439
	K_{β}	7122	61
Fe	K_{α}	80719	377
	K_{β}	11079	52
Ni	K_{α}	5937	250
	K_{β}	816	34
Cu	K_{α}	15501	278
	K_{β}	2097	38
Zn	K_{α}	503302	780
	K_{β}	69533	108

REGIÃO DOURADA-BASE

Elementos	Linhas	Áreas líquidas	Desvio padrão
S	K_{α}	12439	310
	K_{β}	1013	25
Ca	K_{α}	159753	670
	K_{β}	22101	93
Ti	K_{α}	6691	305
	K_{β}	1202	253
Fe	K_{α}	40732	334
	K_{β}	5591	46
Ni	K_{α}	3006	288
	K_{β}	413	40
Zn	K_{α}	600885	891
	K_{β}	83015	123
Pb	L_{α}	11066	239
	L_{β}	6247	135

ANEXO IV- Placas Preparadas (fundo branco, pigmento azul e pigmento vermelho).

FUNDO BRANCO				
Elementos	Linhas	Área Líquida Média	Desvio Padrão da Média	Razões das áreas K_{α}/K_{β} ou L_{α}/L_{β}
K	K_{∞}	26263	7469	7,7
	K_{β}	3418	972	
Ca	K_{∞}	2226656	231205	7,2
	K_{β}	308049	31986	
Zn	K_{∞}	3765	2136	7,2
	K_{β}	520	295	

PIGMENTO AZUL				
Elementos	Linhas	Área Líquida Média	Desvio Padrão da Média	Razões das áreas K_{α}/K_{β} ou L_{α}/L_{β}
Cr	K_{∞}	4177	154	7,5
	K_{β}	556	21	
Fe	K_{∞}	13086	496	7,3
	K_{β}	1796	68	
Co	K_{∞}	3035627	30754	7,3
	K_{β}	416816	4223	
Zn	K_{∞}	4360	402	7,2
	K_{β}	602	56	

PIGMENTO VERMELHO				
Elementos	Linhas	Área Líquida Média	Desvio Padrão da Média	Razões das áreas K_{∞}/K_{β} ou L_{∞}/L_{β}
S	K_{∞}	251474	8550	12,2
	K_{β}	20476	696	
K	K_{∞}	113167	13226	7,7
	K_{β}	14728	1721	
Cr	K_{∞}	7914	916	7,5
	K_{β}	1054	122	
Fe	K_{∞}	8220	606	7,3
	K_{β}	1128	83	
Cu	K_{∞}	9276	1032	7,3
	K_{β}	1255	140	
Zn	K_{∞}	150468	8425	7,2
	K_{β}	20788	1164	
Se	K_{∞}	255247	11368	6,3
	K_{β}	40416	1800	
Ba	L_{∞}	63743	3731	1,6
	L_{β}	38981	2282	

