



**Universidade de Coimbra
Faculdade de Ciências e Tecnologia
Departamento de Física**

Análise de Pigmentos por técnicas de Espectroscopia e Difracção de raios X

Dissertação de mestrado em Engenharia Física

Ana Fernandes

Orientada por Dr. Francisco P. S. C. Gil

Setembro 2011

Agradecimentos

Ao longo do desenvolvimento deste trabalho fui-me deparando com inúmeras dificuldades, contudo tive a sorte de estar rodeada por pessoas que sempre me apoiaram, quer nos bons quer nos maus momentos. Desta forma gostaria de agradecer:

Ao meu orientador, Dr. Francisco Gil, pelo apoio e pelo optimismo demonstrado sempre que algo não acontecia como o esperado.

Aos meus pais, que me ensinaram a ser a pessoa que sou e sempre me encorajaram a atingir os meus objectivos.

Ao João, pela paciência e compreensão durante estes anos e principalmente nos últimos meses.

À Joana, pela amizade e pela disponibilidade para me ajudar nestes últimos dias, desejando-lhe a melhor sorte para a nova etapa que se avizinha na sua vida.

Ao Gafeira, pela amizade e por ser a boa pessoa que é, nunca dizendo não aos amigos.

À Rita pelo companheirismo ao longo dos últimos dois anos.

Por último mas não menos importante, às Senhoras da Biblioteca do Departamento de Física, sempre bem-dispostas e prontas a ajudar e pelos seus irresistíveis rebuçados.

Resumo

Para o desenvolvimento das áreas de restauro e conservação tornou-se de extrema importância a análise das obras de arte com recurso a técnicas de análise diferentes e complementares. O estudo de pigmentos veio-se a revelar um instrumento de valor na caracterização de obras de arte, sendo uma mais-valia para a história da arte, uma vez que fornece informações relevantes sobre as obras.

Neste trabalho, foram feitos estudos de pigmentos e de algumas amostras de obras de arte com recurso a técnicas de análise não destrutivas (Espectroscopia micro-Raman e Fluorescência de raios-X) e destrutivas (Difracção de raios-X) para se obterem resultados sólidos.

O objectivo principal deste trabalho é a realização de uma base de dados para a aparelhagem de espectroscopia micro-Raman, de baixa resolução (cerca de 50 cm^{-1}), com base nos pigmentos comprados para mais tarde, ao analisar obras de arte, ser possível obter a sua composição.

Índice

1. Introdução	3
2. Métodos Experimentais	5
2.1 Espectroscopia Raman	5
2.1.1 Vantagens e limitações	11
2.1.2. Procedimentos experimentais	11
2.2 Difraccção de Raios X	14
2.2.1 Difraccção de Raios-X pelo método de pó	16
2.2.2 Vantagens e limitações	17
2.2.3 Procedimentos Experimentais	18
2.3 Fluorescência de Raios-X.....	19
2.3.1 Vantagens e limitações	23
2.3.2 Procedimentos experimentais	24
3. Resultados e Discussão	26
3.1 Pigmentos.....	26
3.1.1 Análise de pigmentos puros.....	27
4. Aplicações e Discussão	38
4.1 Análise de amostras da estátua de Nossa Senhora da Conceição	38
5. Conclusões.....	41
Anexos	43
I. Espectros Raman dos pigmentos puros	43
Azuis	43
Verdes	46
Pretos	48
Brancos.....	52
Amarelos	54
Vermelhos	58
II. Difractogramas de pó – Pigmentos puros.....	60
Azuis	60
Vermelhos	63

Verdes	64
Amarelos	66
Branco.....	70
Pretos	73
Aplicações – Amostras	77
III. Tabelas de Fluorescência de Raios X.....	79
Referências.....	83

Capítulo 1

Introdução

A análise de obras de arte com o auxílio de técnicas de análise diferentes e complementares, tornou-se essencial no desenvolvimento de áreas como conservação e restauro e história da arte, revelando informações importantes sobre as obras em estudo.

Durante pouco mais de dois séculos, quando era feito o estudo de uma obra de arte, não era dada a devida importância à análise dos pigmentos utilizados, fazendo os historiadores apenas uma breve referência nos documentos escritos, faltando informação relevante. Para os historiadores, o estudo dos pigmentos utilizados numa obra de arte não acrescentava qualquer tipo de informação sobre a obra. Este facto deve-se à dificuldade existente, na época, de comunicação entre historiadores e cientistas [1].

Até meados do século XX, os pigmentos eram estudados recorrendo à análise microquímica, que consiste em fazer reagir diversas soluções de forma ordenada com um pigmento e observar as mudanças de cor ou se o pigmento se dissolve. Actualmente recorre-se a outro tipo de técnicas como a Fluorescência de raios-X e a Espectroscopia Raman [1]. Dado o valor incalculável de algumas obras, as técnicas utilizadas devem ser não destrutivas ou em caso de impossibilidade devem ser pouco destrutivas, para não causar grandes danos. Devem também ser rápidas para ser possível efectuar a análise de vários objectos ou então de apenas um, mas em vários pontos.

Este trabalho irá focalizar-se no estudo de pigmentos puros e apresentará algumas aplicações deste tipo de análise nomeadamente no estudo de algumas amostras retiradas de obras de arte, em particular de uma estátua de Nossa Senhora da Conceição, pertencente ao Museu Nacional de Machado de Castro, em Coimbra, associada à oficina de Frei Cipriano da Cruz por Ana Freitas na sua dissertação de Mestrado em Conservação e Restauro pela FCTUC em Setembro de 2010 [2]. Não se apresentam fotografias completas desta obra por falta atempada de autorização prévia.

Um dos objectivos deste trabalho é a realização de uma base de dados própria para a aparelhagem de espectroscopia micro – Raman com que foi realizado este trabalho. O outro objectivo é adquirir experiência e conhecimento sobre as técnicas de análise utilizadas.

Esta dissertação encontra-se dividida em cinco capítulos:

No Capítulo 1 faz-se uma introdução ao tema da dissertação, onde se menciona o trabalho já realizado na área da análise de obras de arte e faz-se uma breve referência aos objectivos.

No Capítulo 2 descrevem-se as técnicas experimentais utilizadas ao longo deste trabalho, qual o seu princípio físico, as suas vantagens e desvantagens e as suas aplicações na área da análise de obras de arte. É também feita a descrição dos procedimentos experimentais adoptados.

No Capítulo 3 apresentam-se os resultados obtidos na análise de amostras de pigmentos puros, por espectroscopia micro-Raman e por difracção de raios-X, e a sua discussão.

O Capítulo 4 trata de uma aplicação das técnicas expostas no Capítulo 2. É neste capítulo que se encontram os resultados das amostras retiradas da obra de arte em estudo e também a sua discussão. Os resultados foram obtidos pela análise com difracção de raios-X e espectroscopia micro-Raman.

O Capítulo 5 contém um pequeno resumo das principais conclusões a reter deste trabalho, bem como o trabalho futuro.

Capítulo 2

Métodos Experimentais

2.1 Espectroscopia Raman

O fenómeno Raman ocorre quando existe difusão inelástica da radiação, por modos ópticos do sistema de átomos, onde há a troca de energia entre o fóton incidente e o sistema, activando os seus modos normais de vibração ou rotação. Como consequência, a frequência dos fótons incidentes e difundidos é diferente. As diferenças são iguais às frequências próprias dos modos vibracionais internos, modos rotacionais de alta frequência ou modos de rede [3].

Podem-se induzir variações na polarizabilidade eléctrica de um meio material, fazendo com que um campo electromagnético se propague nesse meio. Estas variações vão ser manifestadas na difusão da radiação.

Considerando apenas a contribuição vibracional dos conjuntos de átomos e moléculas do meio, apresenta-se uma pequena explicação dos processos que estão na origem da difusão Raman.

Com base na descrição clássica da interacção da radiação com a matéria, é possível descrever a componente eléctrica do campo electromagnético, $\vec{E}_{inc}(\vec{r}, t)$, em termos de uma onda monocromática e plana:

$$\vec{E}_{inc}(\vec{r}, t) = \vec{E} \cdot e^{-i(\omega t - \vec{k} \cdot \vec{r})} \quad (2.1.1)$$

onde $|\vec{k}| = k = \frac{2\pi}{\lambda}$, $\omega = kc$ e $|\vec{E}| = E$ são o vector de onda, a frequência angular e a amplitude de campo eléctrico, respectivamente, sendo c a velocidade da luz e λ o comprimento de onda da radiação.

Para se poder fazer a aproximação do campo local ao campo eléctrico da radiação incidente, admite-se que o sistema difusor não é muito denso.

O campo externo, interagindo com o sistema difusor, vai introduzir um momento dipolar eléctrico. A componente i do momento dipolar eléctrico, P_i , é função do campo eléctrico.

Tendo em consideração uma teoria de resposta linear pode-se escrever:

$$P_i(\vec{r}, t) = \sum_j \alpha_{ij} E_j(\vec{r}, t) i, j = x, y, z \quad (2.1.2)$$

onde α_{ij} são os elementos do tensor de polarizabilidade do meio, α (se o meio for isotrópico e homogêneo, α é escalar), E_j são as componentes do campo eléctrico (\vec{E}_{inc}). Sendo os elementos do tensor de polarizabilidade eléctrica função dos modos normais de vibração, podem ser expressos por uma expansão em série de potências, em ordem às coordenadas normais:

$$\alpha_{ij}(Q_k) = \alpha_{ij,0} + \sum_k \left(\frac{\partial \alpha_{ij}}{\partial Q_k} \right)_0 Q_k + \frac{1}{2} \sum_{k,l} \left(\frac{\partial^2 \alpha_{ij}}{\partial Q_k \partial Q_l} \right)_0 Q_k Q_l + \dots \quad (2.1.3)$$

onde Q_k é a coordenada normal k (no caso mais simples de uma molécula diatómica, Q é distância entre os núcleos), o índice 0 é relativo à configuração de equilíbrio e os somatórios estendem-se sobre todas as coordenadas normais do sistema [4].

Sabendo que, para luz visível, ultra-violeta ou infra-vermelha, a radiação incidente apresenta um comprimento de onda superior duas ordens de grandeza aos parâmetros da rede, que variam de 1 a 10 Å, pode ser desprezada a variação espacial do campo eléctrico, do ponto de vista do centro difusor. Pode-se descrever, como sendo um movimento harmónico, a variação espacial do campo eléctrico,

$$Q_k(t) = q_k \cdot e^{-i(\Omega_k t + \phi_k)} \quad (2.1.4)$$

Em que q_k é a amplitude do movimento da coordenada normal Q_k , Ω_k é a frequência angular e ϕ_k é a fase do movimento. Considerando a equação 2.1.3 e desprezando os termos de ordem superior a um, na resolução da equação 2.1.2 obtém-se a expressão representante de cada componente do momento dipolar induzido,

$$P_i(t) \cong \sum_j \left[\alpha_{ij,0} E_j \cdot e^{-i\omega t} + \sum_k \left(\frac{\partial \alpha_{ij}}{\partial Q_k} \right)_0 E_j q_k \cdot \frac{1}{2} \left(e^{-i[(\omega + \Omega_k)t + \phi_k]} + e^{-i[(\omega - \Omega_k)t + \phi_k]} \right) \right] \quad (2.1.5)$$

A equação 2.1.5 é constituída por três termos. O primeiro representa dipolos oscilantes induzidos irradiando luz de frequência ω . Trata-se da difusão elástica ou de Rayleigh. Os dipolos oscilantes induzidos que irradiam luz de frequência $\omega \pm \Omega_k$ são os associados à difusão inelástica Raman, isto se o modo normal for óptico. Quando a oscilação dos dipolos induzidos, que está desfasada em relação ao campo incidente, exhibe frequências superiores, $\omega + \Omega_k$,

trata-se da difusão Raman anti-Stokes, caso exiba frequências inferiores, $\omega - \Omega_k$, trata-se da difusão Raman Stokes.

Da equação 2.1.5 consegue-se retirar que apenas existe difusão Raman se a vibração do sistema for acompanhada por uma alteração da sua polarizabilidade.

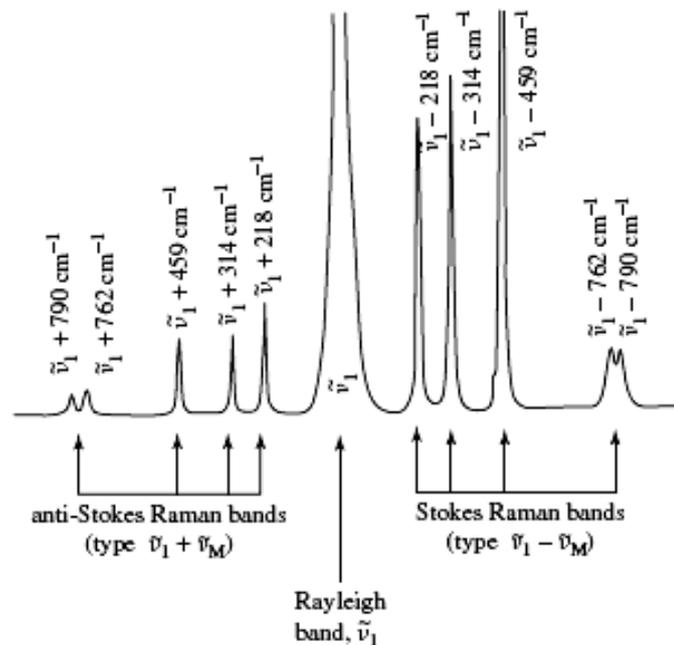


Figura 1: Espectro Raman e Rayleigh do tetracloreto de carbono líquido (CCl_4) excitado por um laser de íons de argônio (Ar^+) [4].

Uma vez que a maioria dos fótons incidentes sofrem difusão elástica, existe um pico mais intenso que os picos da difusão Raman que tem a mesma frequência da radiação incidente. As intensidades típicas da difusão Raman são apenas de 0,001% da intensidade da fonte, uma vez que apenas um em cada 10^7 fótons é difundido por efeito Raman [5].

Quando uma molécula se encontra no estado fundamental e absorve energia, transita para um estado excitado de vibração, resultando na emissão de radiação com menor poder energético que a fonte, difusão de Stokes. Quando uma molécula já se encontra num estado excitado, a dispersão dá-se para o nível fundamental e ocorre a emissão de radiação mais energética Anti - Stokes (figuras 1 e 2).

É usual nos espectros Raman o eixo horizontal vir em unidades de diferença entre números de onda, $\Delta\nu = \nu_m - \nu_1$, “desvio Raman”, onde ν_m é o número de onda da radiação difundida e ν_1 o número de onda da radiação incidente, com $\nu = \frac{1}{\lambda}$ em que λ é o comprimento de onda.

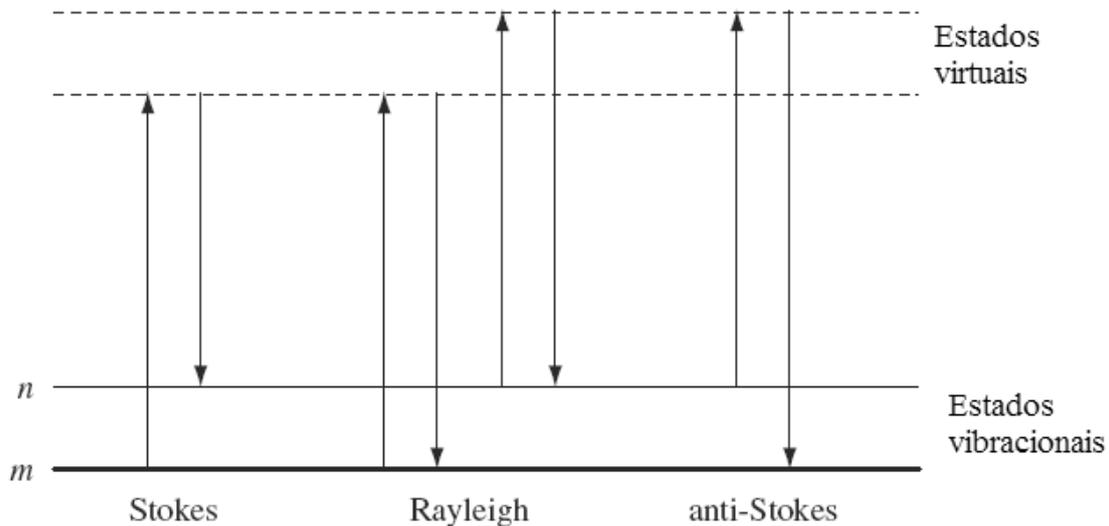


Figura 2: Diagrama dos níveis de energia dos processos de difusão Raman, adaptado da referência [5].

As intensidades da difusão de Stokes e Anti – Stokes são função da temperatura, de acordo com a teoria de Boltzman [6] e estão sujeitos à probabilidade ocupacional dos vários estados moleculares,

$$\frac{I_{Stokes}}{I_{Anti-Stokes}} = \left(\frac{\omega_0 - \Omega_k}{\omega_0 + \Omega_k} \right)^4 e^{\frac{2\hbar\Omega_k}{k_B T}} \quad (2.1.6)$$

Da equação 2.1.6, retira-se que a difusão de anti – Stokes é mais fraca, à temperatura ambiente, que a difusão Stokes. Isto deve-se ao facto da maioria da população se encontrar a ocupar o estado menos energético. A difusão que nos interessa é a de Stokes por ser a mais forte.

A intensidade da radiação difundida, na difusão Raman, é proporcional à quantidade de moléculas difusoras existentes na amostra, mesmo quando as intensidades de excitação são baixas.

A fluorescência tem uma presença constante nos espectros Raman e é uma limitação desta técnica de análise. Pode ser proveniente de impurezas nas amostras ou de características intrínsecas ao próprio material.

A radiação de fluorescência pode sobrepor-se à difusão Raman e é característica deste tipo de radiação um sinal de fundo contínuo, variável e com características pouco definidas. Em caso de sobreposição e de maior intensidade, pode esconder resultados da difusão Raman e comprometer a relação sinal – ruído, como é possível ver na figura 3. Na figura 4 pode-se ver que existe fluorescência, no entanto é possível observar picos característicos do material.

Existem já algumas formas de minimizar a fluorescência, embora nunca de forma totalmente eficaz [7]. A utilização de um comprimento de onda adequado pode diminuir os problemas causados pela fluorescência. Na espectroscopia Raman podem ser utilizados comprimentos de onda que passam pelo infravermelho, visível e ultravioleta. Experimentalmente, verifica-se que a fluorescência é máxima para o intervalo de comprimentos de onda entre 200 nm e 600 nm [8].

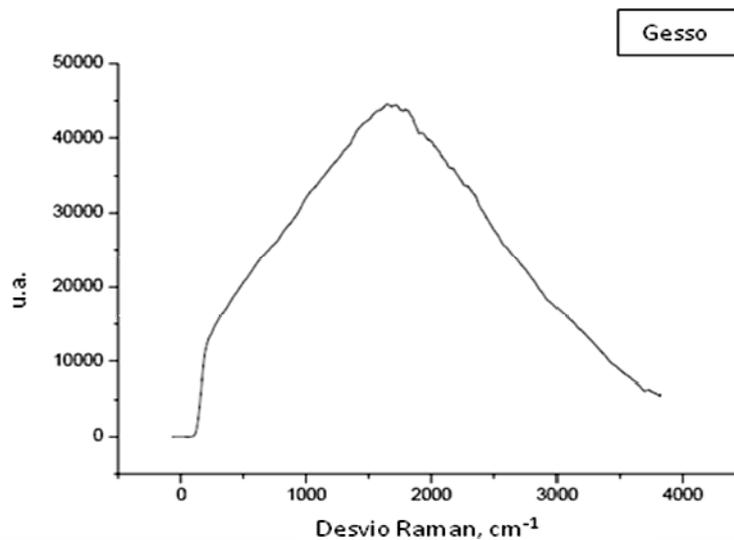


Figura 3: Espectro Raman do Gesso para um comprimento de onda incidente de $\lambda = 532 \text{ nm}$. Espectro com muita fluorescência onde não é possível identificar picos característicos.

Torna-se importante explicar como surge a fluorescência, uma vez que vem sempre associada nos espectros Raman. A representação dos níveis de energia associados à fluorescência e à difusão Raman encontra-se na figura 5, onde E_0 é o estado fundamental e E_1 e E_2 representam estados electrónicos excitados. Os subníveis de energia vibracional estão representados pelas linhas horizontais.

Qualquer que seja o tipo de radiação de excitação, a molécula vai fazer a transição de um nível de menor energia vibracional para um nível de maior energia vibracional, os dois no estado fundamental, existindo a emissão de radiação de difusão Raman, isto para a mesma diferença de energia vibracional do sistema.

Idealmente, a excitação com radiação NIR (Near Infrared), não é energética o suficiente para ser absorvida e provocar a transição para estados electrónicos excitados do sistema, sendo que a emissão de fluorescência é mínima.

Com irradiações de UV e visível, existe a emissão de radiação de fluorescência, devido à absorção electrónica (transição para estados electrónicos excitados). Apenas se verifica que a frequência da radiação de fluorescência (setas descendentes de cor vermelha) é próxima da frequência da radiação emitida por difusão Raman (setas descendentes de cor preta) quando a irradiação é feita com luz visível. Este processo dá origem a um sinal com um fundo intenso.

Um dos problemas para a espectroscopia Raman na variante da arte é a existência escassa de bases de dados, no entanto já existem alguns catálogos de referência de espectroscopia Raman sobre a análise de geomateriais e biomateriais de importância para a história da arte e arqueologia [7].

A análise de pigmentos, para a sua identificação, utilizados em obras de arte é mais uma das aplicações da espectroscopia Raman [8].

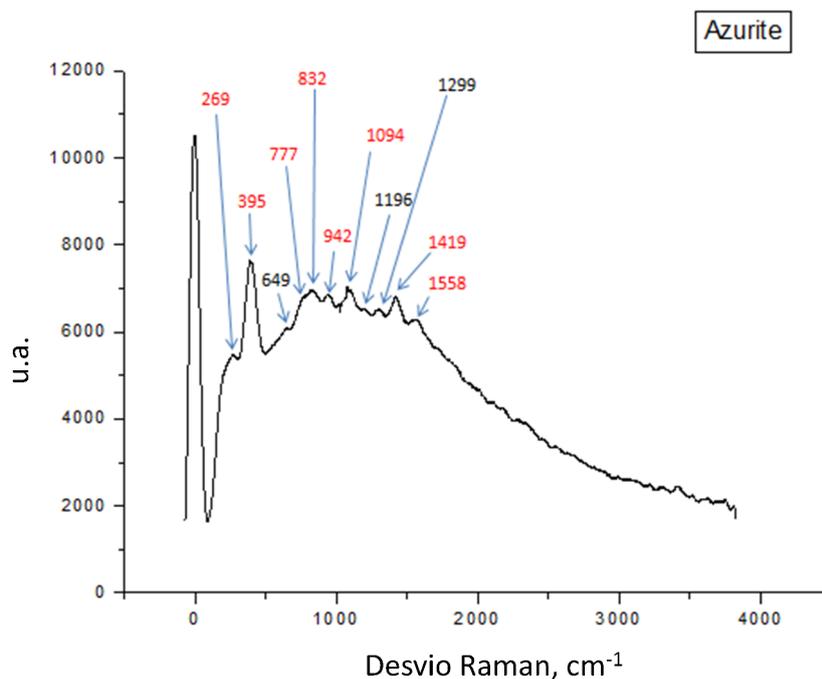


Figura 4: Espectro Raman da Azurite para um comprimento de onda incidente de 532 nm. A vermelho encontram-se os picos que também podem ser identificados nas referências [9], [10], [11].

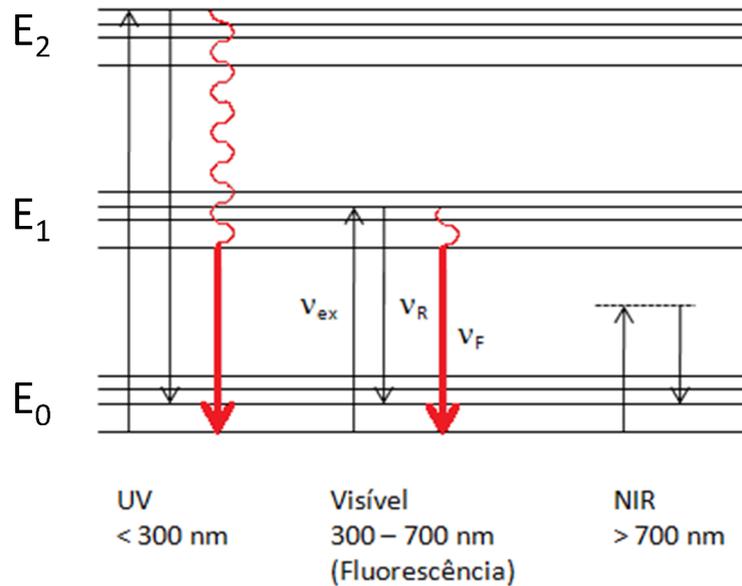


Figura 5: Diagramas de níveis de energia, mostrando as diferenças na emissão de radiação de fluorescência, que ocorrem quando se utiliza radiação de excitação na gama do UV, visível e NIR. As setas descendentes a vermelho referem-se à radiação de fluorescência e as setas descendentes a preto referem-se à radiação emitida por difusão Raman.

2.1.1 Vantagens e limitações

Tratando-se a Espectroscopia Raman de uma técnica não destrutiva, com facilidade de transporte da instrumentação de grande sensibilidade, torna-se um bom método de análise para este tipo de estudos. Contudo, esta técnica apresenta uma limitação, a fluorescência que alguns materiais apresentam para o comprimento de onda da radiação incidente podendo encobrir alguns dos picos existentes no espectro. Foi utilizado um laser de luz verde cuja utilização para alguns pigmentos não é razoável. Nesses casos seria necessário usar outros comprimentos de onda no estudo de alguns pigmentos. Para ultrapassar esta dificuldade é usual utilizar filtros ou uma outra técnica de análise. Como se trata de uma técnica relativamente recente na análise de obras de arte, existem ainda poucas bases de dados para o efeito. É por isso que o trabalho nesta dissertação foi desenvolvido, para a criação de uma base de dados de pigmentos para $\lambda = 532 \text{ nm}$.

2.1.2. Procedimentos experimentais

Para realizar a análise de uma amostra por espectroscopia micro-Raman, não é necessário efectuar qualquer tipo de preparação prévia.

Os constituintes de maior importância de um sistema micro – Raman são: um laser (fonte excitadora); selectores de comprimentos de onda, como filtros; sistema de detecção; sistema de iluminação da amostra e recolha da radiação emitida e uma unidade de controlo.

De uma forma genérica e segundo o esquema apresentado na figura 7 pode-se verificar que o feixe laser entra no espectrómetro, onde será colimado e filtrado. A existência de filtros é importante para a eliminação ou atenuação de componentes de frequências indesejáveis, ou apenas para atenuação do feixe laser que irá incidir na amostra. Assim, após a passagem pelo colimador, o feixe laser passa por um filtro de interferência, de seguida é encaminhado para a amostra e será focado com o auxílio da objectiva. A radiação, depois de incidir na amostra, é difundida e recolhida pela objectiva do microscópio, existindo retro – difusão.

O filtro *notch*, trata-se de um filtro de rejeição de banda, tem como objectivo a absorção da radiação de igual frequência à da radiação laser, a que é difundida elasticamente (difusão Rayleigh). A utilização deste tipo de filtro preferencialmente ao filtro *edge* tem a vantagem de ser mais pequeno e mais eficiente [12]. Por fim, a radiação é encaminhada para um monocromador, onde existe uma rede de difracção, dispersando-a. O registo da intensidade em função da frequência é feito por uma câmara CCD (Charged Coupled Device).

O equipamento de espectroscopia micro-Raman utilizado (figura 6) é composto por um laser de Nd:YAG, operando a 532 nm Suntech DPGL2100 ligado por fibra óptica a uma Micro-sonda para Raman Jasco RMP100, por sua vez ligada por fibra óptica a um espectrómetro Jobin-Yvon MicroHR. Tem uma resolução de cerca de 50 cm^{-1} . Neste equipamento existe à entrada um filtro de interferência, para evitar a passagem das linhas de plasma e apenas deixar passar as de excitação, e à saída o filtro utilizado é do tipo *edge*, apesar de um filtro *notch* apresentar as vantagens acima descritas. O filtro *edge* não elimina totalmente o pico da difusão de Rayleigh mas atenua-o. As vantagens da utilização deste filtro relativamente ao *notch* prendem-se com o custo (é cerca de dez vezes mais barato) e a sua duração superior. A desvantagem que este filtro apresenta, que não é crítica para a realização deste trabalho, é o facto de apenas deixar passar o lado Stokes do espectro e abaixo de aproximadamente 190 cm^{-1} não permite estudar os picos existentes.

Até chegar ao detector a luz passa por um monocromador.

Numa parte inicial do trabalho foram obtidos espectros de pigmentos puros e o procedimento foi igual para todos. Colocou-se uma pequena amostra do pigmento numa lâmina e posicionou-se o conjunto no suporte do microscópio. Foi feita a focagem e escolhida a melhor área de estudo. Após realizar estes passos permitiu-se a passagem do feixe laser, a radiação difundida foi adquirida pela objectiva do microscópio e enviada para o espectrómetro. A radiação difundida é dividida nas suas componentes de frequência pelas redes de difracção e o

detector recolhe os sinais que pertencem à mesma gama de frequências dentro dos limites da janela do detector no tempo de integração, que pode ser escolhido pelo utilizador. É importante que a potência que chega à amostra seja reduzida para que não haja danos provocados pelo laser utilizado.

A recolha dos espectros foi feita à temperatura ambiente, foram feitas duas leituras para todas as amostras e o tempo de integração foi variando de modo a poderem-se obter melhores espectros.

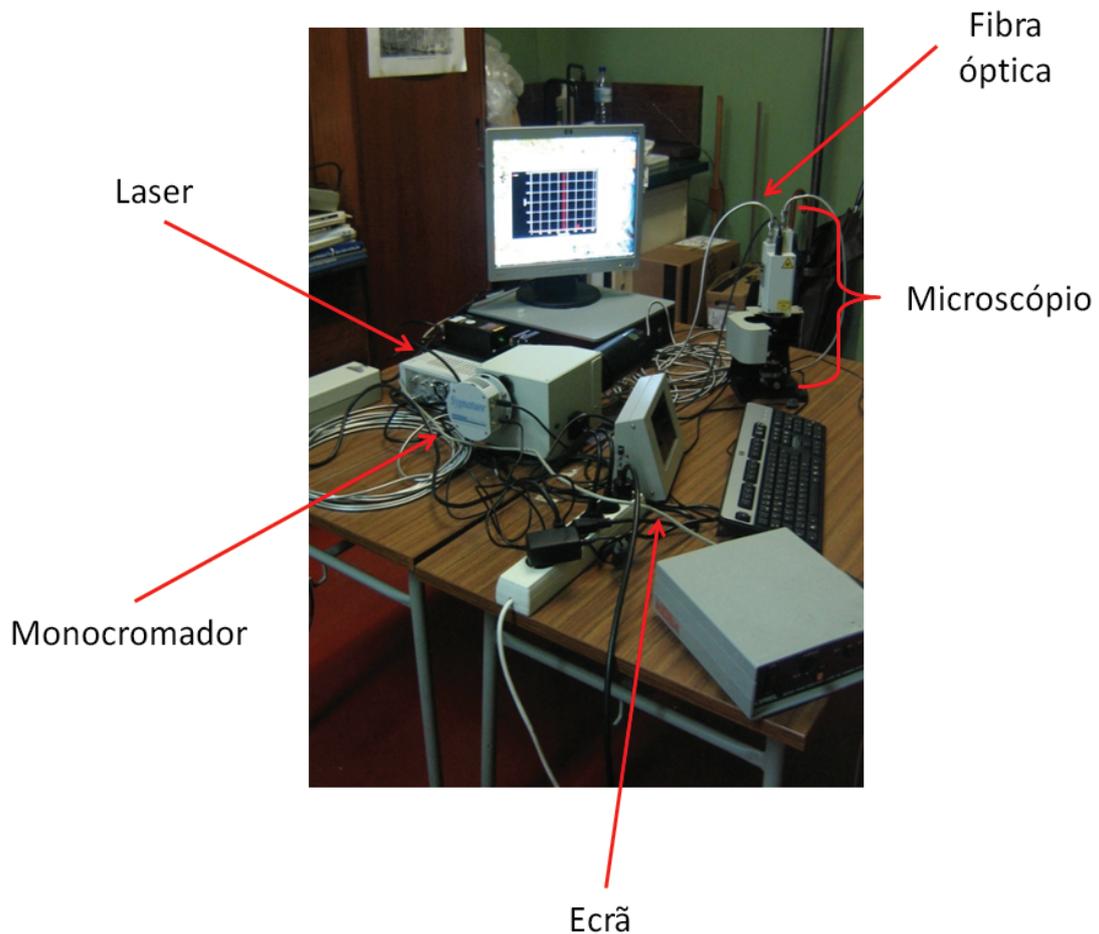


Figura 6: Instrumento micro-Raman utilizado neste trabalho

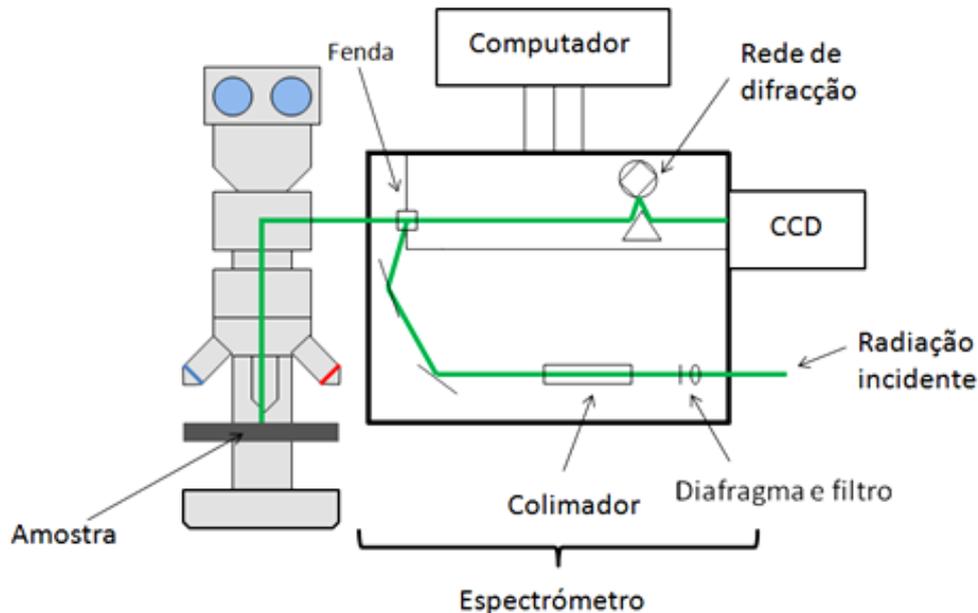


Figura 7: Esquema de um sistema micro-Raman e os seus principais constituintes.

2.2 Difracção de Raios X

A técnica de difracção de raios-X (DRX) é conhecida desde 1912, data de que é conhecido o primeiro diagrama de difracção de raios X para um cristal [13].

A difracção de raios-X é uma técnica muito utilizada no estudo de materiais em diversas áreas como a metalurgia, engenharia e as artes. Para além de permitir a identificação de materiais cristalinos também permite a identificação da sua estrutura cristalina e dos parâmetros que lhe estão associados.

Os raios-X são produzidos quando electrões acelerados (ou fotões com energia suficiente) atingem a matéria. Um electrão (ou fotão) altamente energético pode atingir o átomo e remover um electrão que se encontra perto do núcleo, ficando o átomo ionizado. Quando a ionização de uma camada interna do átomo ocorre desta forma, um electrão de uma camada exterior pode reposicionar-se e ocupar o espaço existente na camada próxima do núcleo, resultando a emissão de raios-X característicos do átomo em questão. Existe um outro processo de desaceleração dos electrões de elevada energia, onde o electrão não colide com o átomo, apenas passa pelo forte campo eléctrico perto do núcleo, perdendo velocidade. A diminuição da energia, ΔE , do electrão e surgimento como um fotão X com frequência ν é descrita pela equação de Einstein [14],

$$h\nu = \Delta E \quad (2.2.1)$$

com h a constante de Planck.

Quando um material é irradiado com radiação X pode ocorrer a reflexão dos raios em todas as direcções ou em direcções preferenciais. Quando a reflexão ocorre em todas as direcções, trata-se de um material amorfo, quando a dispersão toma direcções preferenciais, para as quais existe interferência construtiva, estamos perante um material cristalino.

Na interacção da radiação X com a matéria, a difracção de raios-X só acontece para materiais cristalinos e com comprimento de onda da radiação incidente da mesma ordem de grandeza do espaçamento entre átomos. Pode ser descrita pela equação de Bragg, também conhecida por Lei de Bragg:

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad (2.2.2)$$

Onde n é a ordem de reflexão e trata-se de um número inteiro, λ é o comprimento de onda da radiação incidente, d é o espaçamento interplanar e θ é o ângulo de incidência do feixe nos planos. Isto é, para um cristal com espaçamento d e para um dado comprimento de onda, λ , as várias ordens de reflexão apenas acontecem para valores exactos do ângulo θ que satisfaçam a lei de Bragg (figura 8). Para outros ângulos, a reflexão não vai existir por haver interferência destrutiva.

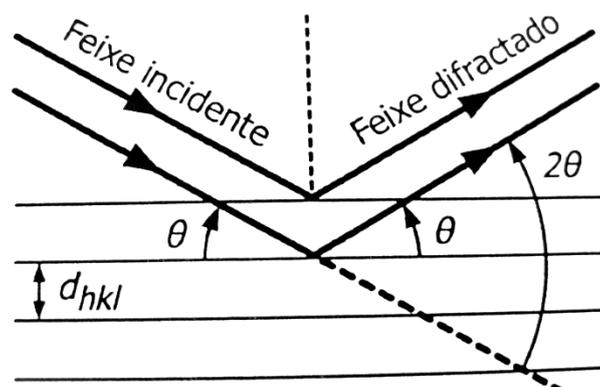


Figura 8: Interpretação geométrica da lei de Bragg.

Nas figuras 9 e 10 estão representados os difractogramas de um material cristalino e de um material amorfo, respectivamente. É possível observar que no material cristalino são visíveis os picos de difracção, bem diferenciados e com boa resolução. No que diz respeito ao material amorfo já não são visíveis picos de difracção, houve portanto interferência destrutiva.

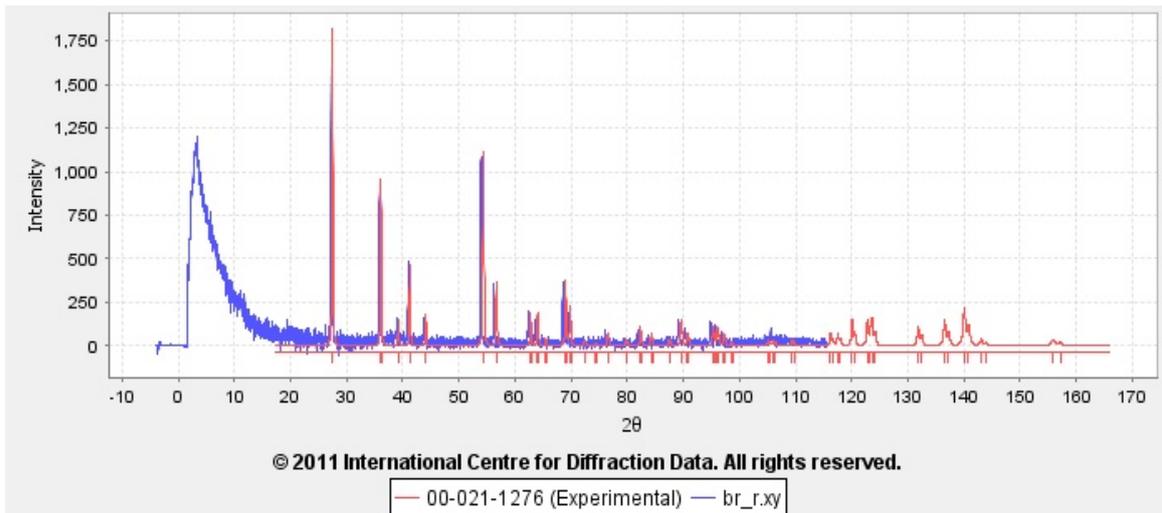


Figura 9: Diffractograma do Rutilo (a azul) e do seu correspondente na base de dados [15] (a vermelho)

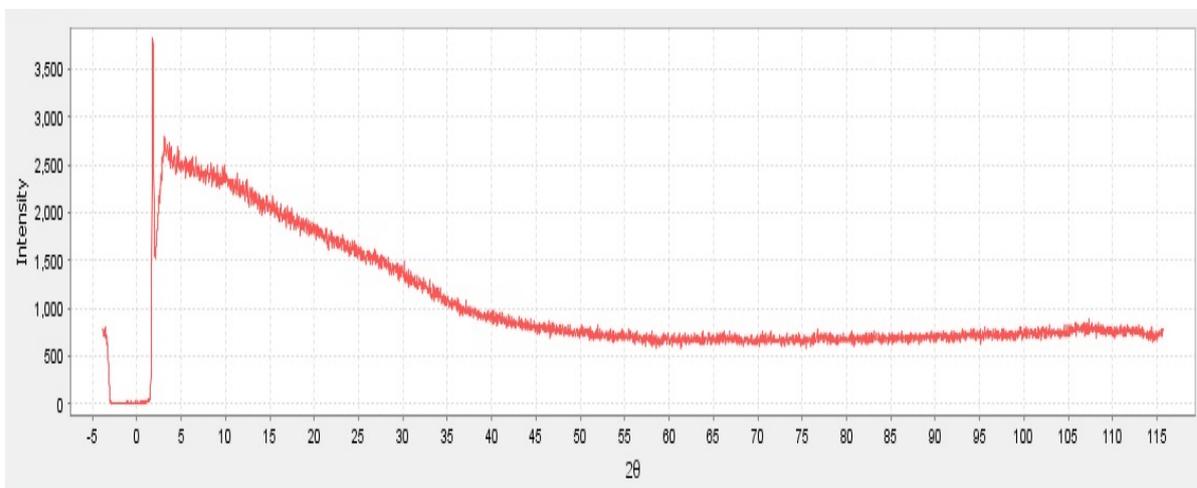


Figura 10: Diffractograma do Esmalte, material amorfo.

2.2.1 Difracção de Raios-X pelo método de pó

Os raios X são produzidos num tubo como o ilustrado na figura 11, onde estão representados os seus principais componentes: ânodo, cátodo, filamento e o alvo. O tubo funciona em vácuo, habitualmente é de vidro e no seu interior encontram-se o ânodo e o cátodo. Para evitar que a radiação se espalhe o tubo é colocado dentro de um invólucro de chumbo que contém um orifício deixando apenas passar a radiação de uma forma controlada. O filamento quando aquecido liberta electrões que se vão deslocar até ao ânodo e embater num alvo onde serão libertados fotões X.

A difracção de raios-X pelo método de pó consiste na obtenção de um espectro de difracção de raios-X quando sobre a amostra policristalina é feito incidir um feixe monocromático. Neste

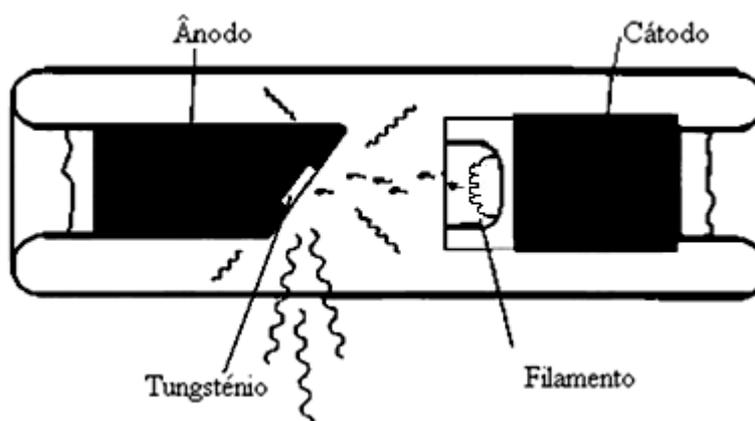


Figura 11: Forma simplificada de um tubo de Raios-X.

tipo de geometria, o raio incidente passa por um filtro para selecção da radiação desejada e é colimado por um sistema *pinhole*. A radiação vai incidir na amostra cilíndrica e as secções dos vários cones de difracção serão captados pelo sensor de geometria circular. Com este tipo de sensor é possível adquirir raios difractados numa gama angular superior à conseguida com outros tipos de detectores. O que varia nesta técnica é o ângulo de incidência da radiação na amostra, uma vez que esta roda em torno de si própria.

Desta forma, com a amostra reduzida a pequenos grãos e não tendo orientações preferenciais, pode-se obter um difractograma como o obtido para todas as sobreposições dos padrões para as orientações existentes num cristal. Uma vez que a amostra se deve encontrar sob a forma de pó ou policristalina, trata-se de uma técnica destrutiva.

Na figura 12, F representa o filtro, C representa o colimador, X representa a amostra e P representa o filme fotográfico que no caso deste trabalho é substituído por um sensor curvo.

2.2.2 Vantagens e limitações

Com esta técnica torna-se possível conhecer as fases existentes numa amostra cristalina, uma vez que este tipo de materiais tem distâncias interplanares características. Para auxiliar esta tarefa recorre-se à comparação dos resultados com bases de dados próprias e já existentes.

A utilização de um detector curvo, neste caso o CPS – 120, tem a vantagem de possibilitar a recolha de espectros de difracção em intervalos de tempo mais pequenos (alguns minutos) e permite observar alterações estruturais em tempo real. Outras vantagens da utilização deste tipo de geometria, Debye – Scherrer, passam pelo uso de pequenas quantidades de amostra em pó, pela abrangência quase total de todas as reflexões produzidas pelo constituinte da

amostra e apresenta relativa simplicidade do aparelho e da técnica requerida para manuseá-lo.

As amostras utilizadas nesta técnica, devem ser transformadas em pó e inseridas num pequeno capilar, cujo diâmetro varia entre 0,1 mm e 0,5 mm, fazendo com que se trate de uma técnica destrutiva.

Esta técnica, aplicada à área do presente estudo, apresenta algumas limitações como a quantidade da amostra presente e apenas ser viável para materiais cristalinos, no entanto trata-se de um bom método de análise para a confirmação de resultados já obtidos com outras técnicas. Uma outra limitação é a impossibilidade de realizar análise fora do laboratório.

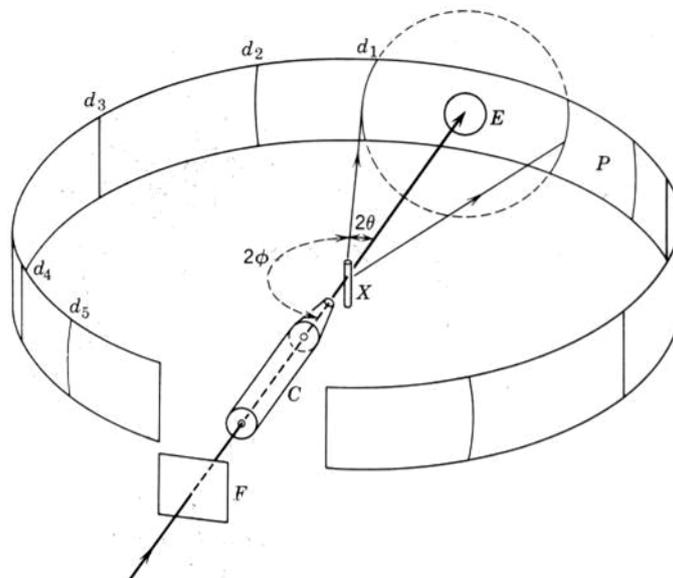


Figura 12: Estrutura geométrica da técnica Debye-Scherrer [14].

2.2.3 Procedimentos Experimentais

Foi utilizado um difractómetro de pó, ENRAF NONIUS FR590 (figura 13), com geometria Debye – Scherrer. Este difractómetro é constituído por um gerador de alta tensão, uma ampola de raios-X de cobre, um monocromador de cristal de quartzo, um detector curvo CPS – 120 para registar simultaneamente os feixes difractados numa área de 120° e um goniómetro rotativo.

O porta amostras existente tem a capacidade de rodar sobre si próprio provocando a inexistência de direcções preferenciais dos cristais. O goniómetro possibilita a existência de movimentos de translação da amostra em duas direcções ortogonais. Para efectuar o alinhamento da amostra utiliza-se uma luneta que se encontra fixa ao goniómetro, que possui parafusos para a movimentação do porta amostras.

O detector CPS -120 contém um cátodo dividido em tiras onde cada uma constitui um canal de detecção. O ânodo do detector é uma lâmina de aço inoxidável que se encontra localizada no círculo goniométrico. O detector está ligado a um sistema electrónico que controla as condições de aquisição e trata o sinal recolhido.

As condições de operação para a recolha dos difractogramas dos pigmentos puros foram 45 kV e 45 mA para o gerador de alta tensão e os tempos de aquisição foram variando de amostra para amostra.

O procedimento foi o mesmo para todas as amostras. Como os pigmentos já se encontravam em pó, não foi necessário qualquer tipo de preparação prévia. Introduziram-se as amostras dos pigmentos em capilares de 0,3 mm de diâmetro e colocaram-se no difractómetro de raios-X. Todos os difractogramas foram obtidos à temperatura ambiente e a radiação utilizada foi de $\text{Cu K}\alpha_1$ com $\lambda = 1.5405981 \text{ \AA}$.

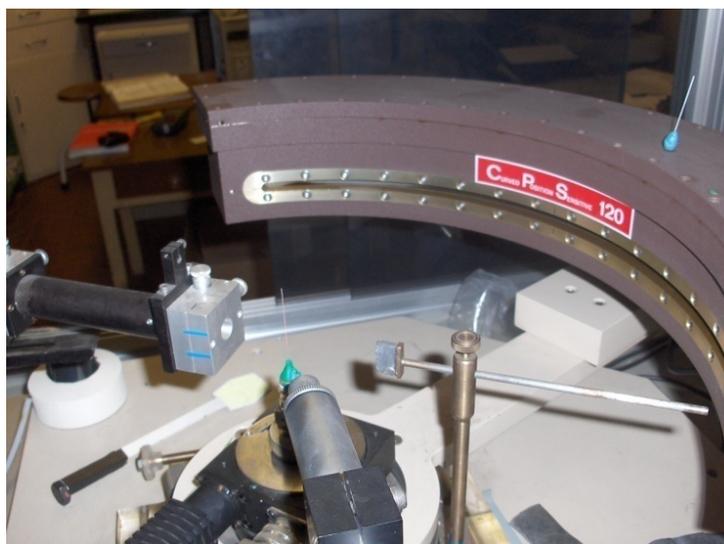


Figura 13: Difractómetro de raios-X pelo método de pó utilizado neste trabalho.

2.3 Fluorescência de Raios-X

Não foi usada esta técnica no presente estudo. Contudo, pela sua grande utilização em estudos de obras de arte, faz sentido ser aqui mencionada e descrita.

Das inúmeras técnicas de análise existentes, a fluorescência de raios-X (FRX) é das mais utilizadas nos laboratórios de pesquisa industriais [16]. Trata-se de uma técnica capaz de analisar amostras no estado líquido, sólido ou em pó. Uma vez que não depende da forma

química em que os elementos se encontram presentes, é fácil obter resultados directos da composição elementar [16].

A fluorescência de raios-X é uma técnica que permite conhecer as concentrações de praticamente todos os elementos da tabela periódica. É muito utilizada para a análise dos constituintes das obras de arte, como pigmentos, vidros, marfim, tinta de manuscritos, vernizes, também é utilizada na análise de olaria, cerâmica e de moedas [17] (figura 14).

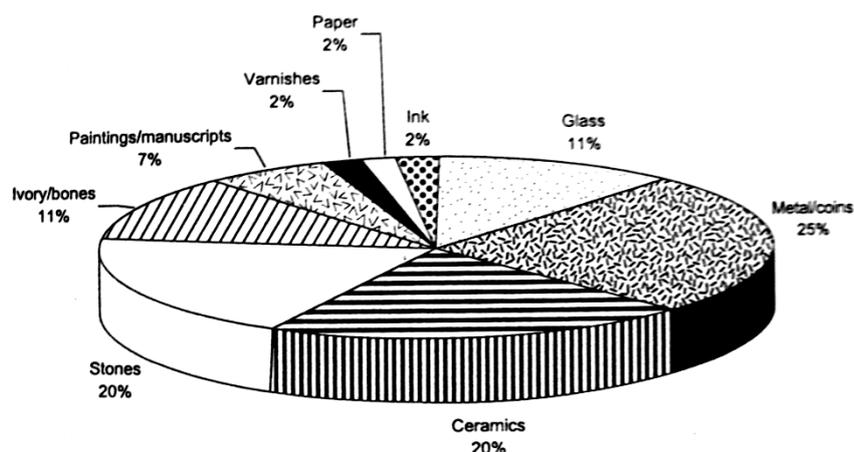


Figura 14: Importância relativa (1995 - 1998) dos diferentes campos de aplicação da fluorescência de raios X na arqueologia e história da arte [17].

A fluorescência de raios-X é criada a partir do bombardeamento de um alvo por radiação altamente energética, raios-X (30 KeV) ou raios γ (100 KeV), provocando a ionização dos níveis internos dos átomos que constituem a amostra. Existem duas formas do átomo se rearranjar e voltar ao estado fundamental, quando uma das suas camadas internas foi ionizada, transições radiativas ou transições não radiativas.

Nas transições radiativas (figura 15) dá-se a deslocação de um electrão de um nível exterior preenchendo a lacuna existente num nível mais interno. Desta forma, vão-se preenchendo as lacunas sucessivamente formadas pela deslocação dos electrões dos níveis mais externos com a emissão de um fóton X. A ocupação das lacunas dá-se num curto espaço de tempo da ordem dos 10^{-15} s [16]. Para colmatar a lacuna resultante do rearranjo, o átomo liga-se a um electrão livre do meio e regressa ao seu estado inicial. Neste processo é libertado um fóton.

Nas transições não radiativas (figura 16), dá-se também o rearranjo do átomo acompanhada da emissão de um electrão, electrão Auger, e não de radiação X. Neste caso o átomo fica duplamente ionizado, uma vez que há a emissão de mais um electrão, electrão este que tem o excesso de energia recebida pelo átomo sob a forma de energia cinética.

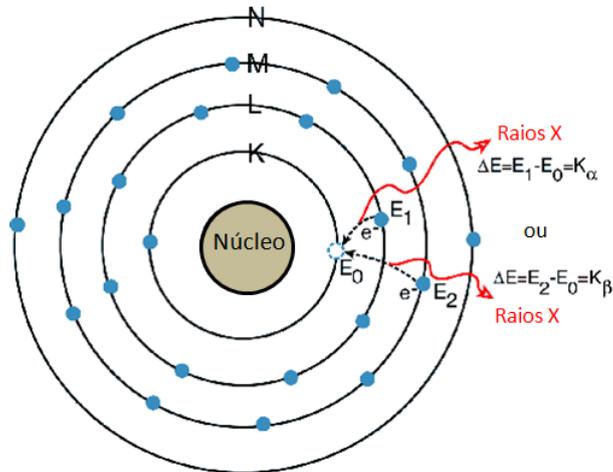


Figura 15: Transição com emissão de radiação característica do material. É possível observar a emissão de radiação α (quando a transição é feita da camada L para a K) e a emissão de radiação β (quando a transição é feita da camada M para a K).

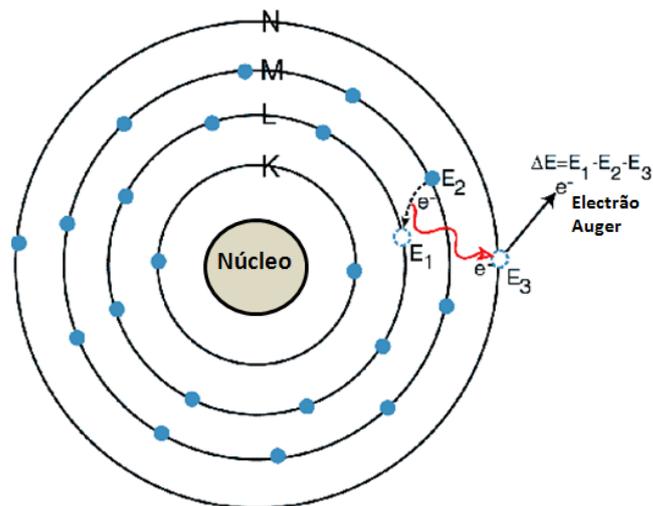


Figura 16: Transição não radiativa. Emissão de um electrão Auger. Primeiro dá-se a ionização por remoção de um electrão do cerne, em segundo lugar dá-se a relaxação por decaimento de um electrão e por último dá-se a emissão de um electrão Auger.

Cada elemento emite raios-X com uma energia específica que caracteriza o elemento.

A ionização pode também ser provocada pelo bombardeamento do alvo com partículas carregadas e aceleradas. Neste tipo de ionização são necessárias condições laboratoriais especiais, como a utilização de um acelerador de partículas e o ambiente, onde vai ser colocada a amostra a ser ionizada, ter de se encontrar num estado de alto vácuo (10^{-8} Torr). É comum utilizar prótons, pois relativamente aos electrões não apresentam fundo contínuo. As energias envolvidas neste tipo de processo são superiores às envolvidas na ionização por electrões dada a elevada massa das partículas.

Este fenómeno, a ionização por partículas carregadas, depende da energia incidente da partícula e da energia de ligação do electrão ao átomo. No caso das duas partículas apresentarem valores de velocidade semelhantes a probabilidade do átomo ficar ionizado é máxima.

Com a aplicação de energia cinética suficiente, tanto a radiação como as partículas são capazes de penetrar nos átomos e retirar electrões às camadas internas. Depois da saída dos electrões o átomo torna-se energeticamente instável, os electrões das camadas exteriores vão ocupar os espaços livres e dá-se a emissão da diferença de energia entre as camadas envolvidas no processo de transição. Estas transições entre camadas (figura 17) são regidas pelas regras de selecção da teoria quântica [18].

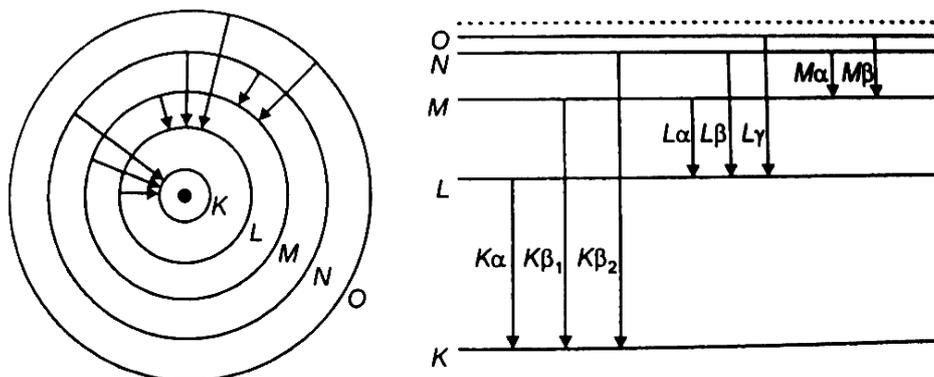


Figura 17: Esquema das transições dos electrões para diferentes camadas envolvendo a emissão de raios-X [17].

O comprimento de onda dos raios-X emitidos depende do nº atómico, Z, do átomo excitado e para raios-X característicos a dependência do seu comprimento de onda com o nº atómico é descrita pela lei de Moseley.

$$\lambda = \frac{k_1}{(Z-k_2)^2} \quad (2.3.1)$$

onde λ o comprimento de onda, k_1 e k_2 são constantes e Z o nº atómico.

À excepção do hidrogénio e do hélio, que não têm espectro em raios-X, pode ser feita análise quantitativa e qualitativa a todos os outros elementos usando esta técnica. Os comprimentos de onda ou as energias dos raios-X emitidos permitem identificar os elementos presentes na amostra enquanto a intensidade dos sinais individuais é proporcional à concentração dos elementos.

Trata-se de uma técnica não destrutiva e permite a identificação de vários elementos em simultâneo.

Os primeiros espectrómetros portáteis de fluorescência de raios-X foram inicialmente desenvolvidos para a metalurgia e utilizavam um radionuclídeo como fonte, mas eram limitados pela dimensão excessiva do feixe incidente devido às baixas intensidades de excitação. Os espectrómetros portáteis de fluorescência de raios-X mais recentes contêm tubos de raios-X de baixa potência arrefecidos a ar, detectores sem a necessidade de arrefecimento a azoto líquido e câmaras de deriva de silício [19].

2.3.1 Vantagens e limitações

Para o estudo de obras de arte, este método torna-se vantajoso pois permite uma análise da obra no local sem a necessidade de extrair amostras, deixando-a intacta e disponível para outro método de análise, permitindo uma análise mais rápida. Outra das vantagens deste método é conseguir identificar elementos com concentrações vestigiais [17].

As principais limitações prendem-se com a dificuldade em fazer análises quantitativas precisas a peças sem qualquer preparação pois este método sofre de efeito matriz, em que os restantes elementos que rodeiam a matriz amostral podem intensificar ou absorver o sinal de emissão [20], tornando-o num efeito indesejável e de difícil correcção.

A energia de excitação poder ser vista como uma limitação neste tipo de técnica de análise, uma vez que a ionização das camadas mais internas dos átomos varia com o tipo de energia incidente. Isto é, com um determinado tipo de energia apenas vamos conseguir obter informações das camadas K de uma gama específica de átomos. Contudo, mesmo com uma energia de excitação inferior é possível detectar o átomo a partir das transições de energias inferiores das camadas mais externas como a L ou a M (ver anexo III).

As condições de funcionamento também influenciam os resultados deste tipo de técnica (em vácuo é possível obter outras transições que não são possíveis obter quando o ambiente de funcionamento não é controlado).



Figura 18: Aparelho de fluorescência de raios-X.

2.3.2 Procedimentos experimentais

A figura 18 representa um sistema portátil composto por um tubo de raios-X AMP- TEK (Eclipse IV) e um detector de raios-X, XR – 100CR. Este aparelho funciona com uma geometria a 45°, evitando as reflexões directas. O tubo de raios-X, tem corrente e tensão variáveis e tem uma fonte de alimentação de 45 kV/50 μ A. O detector XR – 100CR é de silício e é arrefecido por efeito de Peltier, existe uma conversão directa em tensão eléctrica das diferenças de calor. Tem uma resolução que varia de 145 eV até 230 eV para 5,9 keV (^{55}Fe). O limite da gama de energias de excitação é de aproximadamente 30 keV. Este sistema, pertencente ao Instituto Politécnico de Tomar, foi usado em estudos executados no âmbito de projectos de investigação em curso no Centro de Estudos de Materiais por Difracção de Raios-X, onde o presente trabalho foi desenvolvido.

A figura 19 representa um espectro típico de fluorescência de raios-X, estando nas abcissas representada a energia e nas ordenadas a intensidade. A intensidade dos picos está relacionada com a concentração dos elementos presentes na amostra.

A sua utilização é relativamente fácil, sendo apenas necessário apontar a aparelhagem para o local em estudo e aguardar uns segundos.

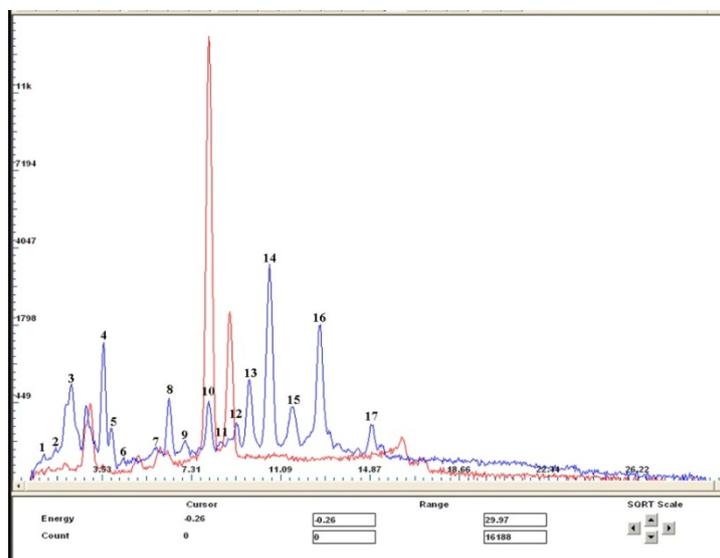


Figura 19: Espectro de fluorescência de raios-X de amostra retirada de uma obra de arte, contendo ouro (picos 13 e 15).

Capítulo 3

Resultados e Discussão

Para analisar as amostras de obras de arte com a aparelhagem de espectroscopia micro-Raman disponível, é necessária uma base de dados de pigmentos (para esta aparelhagem). A análise destes pigmentos servirá como guia para desvendar a constituição de cada amostra analisada.

A necessidade da criação de uma base de dados própria surgiu da sua inexistência para aparelhagens de espectroscopia micro-Raman de baixa resolução, como é o caso da utilizada neste estudo. As características da aparelhagem de espectroscopia micro-Raman são apresentadas na secção 2.1.2.

Actualmente, as bases de dados consultadas são todas para aparelhagens de alta resolução e para comprimentos de onda de excitação acima do da aparelhagem ao nosso dispor, esta apenas possui um laser de comprimento de onda de 532 nm. Como foi dito na secção 2.1, a fluorescência é máxima para valores de comprimento de onda dos 200 nm aos 600 nm. A fluorescência impossibilita o estudo de alguns pigmentos e amostras, uma vez que mascara os picos de menor intensidade.

Para tornar o estudo mais consistente, os pigmentos foram também analisados através de difracção de raios-X, pelo método de pó. O difractómetro utilizado e as suas características encontram-se especificados na secção 2.2.3.

3.1 Pigmentos

Os pigmentos são materiais de natureza inorgânica de origem natural ou artificial e são analisados sob a forma de pó muito fino. Na sua aplicação são utilizados juntamente com um aglutinante, como óleo ou clara de ovo (no caso de algumas pinturas antigas) [21]. Estes são encontrados em diferentes tipos de obras de arte, como pinturas em tela, em paredes, em manuscritos ou em esculturas pintadas.

Uma pintura pode conter apenas uma ou várias camadas de tinta. Normalmente, é aplicada uma camada e a segunda camada é aplicada quando a anterior já secou, e este processo pode ser repetido algumas vezes. A pintura geralmente é finalizada com uma camada de verniz.

Desde a antiguidade que se conhecem materiais, naturais e artificiais, de grande estabilidade não sofrendo alterações com a temperatura, a humidade e a luz. Podem ser encontrados

pigmentos na sua forma natural ou artificial, por vezes distinguíveis pela quantidade de impurezas [19].

3.1.1 Análise de pigmentos puros

Os pigmentos analisados foram adquiridos à Kremer Pigmente GMBH & Co.KG. Foram adquiridos pigmentos azuis, vermelhos, verdes, amarelos, brancos e pretos que se acredita serem puros. Os pigmentos foram analisados recorrendo à espectroscopia micro-Raman e à difracção de raios-X pelo método de pó.

A composição dos pigmentos inorgânicos é bem conhecida e torna-se possível a sua identificação com base nos seus constituintes nas correctas proporções, para isso é necessário proceder à sua identificação. Após a obtenção dos espectros e difractogramas, estes são comparados com bases de dados para que se possam identificar os seus constituintes, a identificação é feita através correspondência entre picos dos espectros e dos difractogramas, respectivamente.

Com base no conhecimento dos pigmentos presentes numa obra é possível determinar, de forma aproximada, a data de criação da mesma, uma vez que são conhecidas as épocas em que foram utilizados muitos dos pigmentos.

Os dados obtidos depois da utilização da aparelhagem de espectroscopia micro-Raman na análise dos pigmentos estão resumidos nas seguintes tabelas, organizadas pela cor dos pigmentos. Em cada uma estão representados o nome, o tempo de integração (tempo em que a mostra está a ser irradiada pelo laser), a abreviatura dada, o número de leituras efectuadas para obter o espectro e os picos que são possíveis de observar. A sublinhado encontram-se os picos que coincidem com os picos do espectro do mesmo pigmento existente nas referências [9], [10], [11]. Os espectros de cada pigmento encontram-se nas figuras do Anexo I.

Foi também realizada a análise dos pigmentos por difracção de raios-X, pelo método de pó, e os resultados apresentam-se nos difractogramas das figuras do Anexo II.

Nos espectros Raman dos pigmentos é essencial que a fluorescência existente, um fenómeno competitivo com o fenómeno Raman, seja baixa o suficiente para que seja possível a identificação dos picos sem existir perda de informação. A fluorescência muito alta pode mascarar por completo picos menos intensos, no entanto se a fluorescência for elevada e não mascarar os picos, a análise dos espectros é passível de ser realizada.

Não se apresenta aqui qualquer tabela de identificação dos picos nos difractogramas dos pigmentos pela sua grande quantidade. Em vez dessa abordagem, apresentam-se em anexo os difractogramas, para cada caso, sobrepostos do pigmento e dos compostos da base de dados.

A tabela 1 apresenta-nos o resumo dos dados obtidos para os pigmentos azuis através de espectroscopia micro-Raman.

Tabela 1 – Análise Raman para os pigmentos Azuis usando uma excitação de $\lambda = 532 \text{ nm}$; os picos que se encontram a sublinhado também constam nas referências [9],[10],[11], para futura comparação.

Nome	Abreviatura	Nº de leituras	Tempo de integração (s)	Picos identificados (cm^{-1})
Esmalte	Az-S	2	30	-
Azurite	Az-A	2	60	<u>269</u> ; <u>395</u> ; 649; <u>777</u> ; <u>832</u> ; <u>942</u> ; <u>1094</u> ; 1196; 1299; <u>1419</u> ; <u>1558</u>
Lazurite	Az-L	2	30	<u>293</u> ; <u>554</u> ; <u>835</u> ; 984; <u>1100</u> ; 1307; 1411; 1637; 1813; 1929; 2175
Ultramarino	Az-U	2	30	268; 550; 817; 1099; 1368; 1646; 1902; 2179; 2439; 2730; 3255
Azul da Prússia	Az-P	2	60	<u>267</u> ; <u>524</u> ; 750; 919; 1173; 1427; 1532; 1856; <u>2150</u> ; 2405; 2657
Cerúleo	Az-C	2	50	213; 364; <u>520</u> ; <u>662</u> ; 1194; 1542; 3647

Para os pigmentos Azuis da tabela 1 observa-se que o tempo de integração varia entre os 30 s e os 60 s.

O espectro obtido para o Esmalte (figura 23) não apresenta muita fluorescência e mesmo assim não se conseguem identificar picos característicos.

Apesar de já se suspeitar que o Esmalte fosse um material amorfo, isto é, não apresenta uma estrutura cristalina e uma vez analisado com difracção de raios-X não apresenta picos visíveis e diferenciados do ruído. Foi feito o teste através de DRX, que confirmou as suspeitas: o

diffractograma (figura 60), efectivamente não apresentava picos visíveis e diferenciados do ruído.

Os espectros da Azurite e Lazurite (ver figuras 22 e 26 respectivamente) apresentam alguma fluorescência (linha de base elevada), no entanto identificam-se picos característicos destes pigmentos (embora não na sua totalidade). Foi possível confirmar que o pigmento comprado é de facto Azurite, pelo método de espectroscopia micro-Raman e por Difracção de raios-X (figura 58), pois verifica-se a existência de picos característicos no espectro Raman e existe uma correspondência entre os diffractogramas do pigmento e do existente na base de dados [15]. No espectro Raman deste pigmento (figura 22) identificam-se os picos característicos, na sua maioria coincidentes com os picos do espectro do mesmo pigmento existente nas referências [9], [10], [11]. Pela análise de difracção de raios-X é possível observar que existe uma correspondência muito forte para os picos de maior intensidade, que caracterizam a Azurite, quando comparados os diffractogramas do pigmento adquirido e o existente na base de dados [15] (figura 58). Através da análise por difracção de raios-X da Lazurite (figura 57), verifica-se que existe uma correspondência entre alguns dos picos do diffractograma deste pigmento e o seu correspondente na base de dados [15].

Para o Azul da Prússia, o espectro Raman obtido (figura 24) apresenta pouca fluorescência e alguns picos com relevância. São visíveis picos que não constam na base de dados que podem resultar de impurezas ou do facto de o laser utilizado não ter o mesmo comprimento de onda que o dos documentos consultados, evidenciando deste modo uns picos e mascarando outros. Através da difracção de raios-X (figura 55) os resultados não são muito diferentes, uma vez que existem correspondências entre picos do diffractograma da base de dados e o do pigmento analisado, contudo existem alguns picos onde a correspondência não é verificada, mais uma vez, devido à presença de impurezas.

Relativamente ao Ultramarino, o espectro (figura 25) apresenta picos bem definidos e pouca fluorescência, embora não seja possível identificar picos característicos quando comparados com bases de dados de Raman. Na difracção de raios-X (figura 59) verifica-se que os picos característicos encontram-se na sua totalidade, no entanto um pouco deslocados para a direita, possivelmente fruto de uma falha de calibração.

Para o pigmento Cerúleo não existem muitos picos bem definidos no espectro Raman e não apresenta muita fluorescência (figura 27). Identificam-se picos característicos coincidentes com os existentes noutras bases de dados. Este pigmento quando analisado com difracção de raios-X (figura 56), apresenta os mesmos problemas que o Ultramarino, um ligeiro desvio dos picos relativamente aos presentes na base de dados, que se pensa ser devido a uma falha de

calibração. Apresenta ainda variados picos que não têm correspondência, revelando a falta de pureza deste material.

A tabela 2 apresenta-nos o resumo dos dados obtidos para os pigmentos vermelhos através de espectroscopia micro-Raman.

Tabela 2 - Análise Raman para os pigmentos Vermelhos usando uma excitação de $\lambda = 532 \text{ nm}$; os picos que se encontram a sublinhado também constam nas referências [9],[10],[11], para futura comparação.

Nome	Abreviatura	Nº de leituras	Tempo de integração (s)	Picos identificados (cm^{-1})
Vermelhão	Vm-V	2	60	<u>259</u> ; <u>356</u> ; 654
Vermelho de chumbo	Vm-RL	2	10	251; <u>327</u> ; 424; <u>543</u> ; 714; 1082; 1650
Hematite	Vm-H	2	60	<u>284</u> ; <u>411</u> ; <u>633</u> ; 1100; 1308; 1537

Pode-se verificar que os tempos de integração para os pigmentos vermelhos analisados variam entre os 10 s e os 60 s.

O espectro Raman obtido para o Vermelhão (figura 52) apresenta alguma fluorescência, no entanto podem-se identificar picos característicos e alguns deles de acordo com as bases de dados existentes.

Analisando o espectro do Vermelho de Chumbo (figura 53) verifica-se a existência de muita fluorescência. É possível identificar picos bem definidos havendo alguns que também se identificam, mas menos evidentes. Existem também correspondências entre dois dos picos presentes no espectro e os picos existentes em espectros de bases de dados [9], [10], [11] e que se encontram a sublinhado na tabela 2 e a vermelho na figura 53.

O espectro da Hematite (figura 54) não apresenta muita fluorescência e identificam-se picos característicos deste pigmento.

Todos os difractogramas dos pigmentos vermelhos apresentam uma correspondência muito boa com os difractogramas respectivos da base de dados [15] (ver anexo II, figuras 61, 62 e 63).

A tabela 3 apresenta-nos o resumo dos dados obtidos para os pigmentos Verdes através de espectroscopia micro-Raman.

Tabela 3 - Análise Raman para os pigmentos Verdes usando uma excitação de $\lambda = 532 \text{ nm}$; os picos que se encontram a sublinhado também constam nas referências [9],[10],[11], para futura comparação.

Nome	Abreviatura	Nº de leituras	Tempo de integração (s)	Picos identificados (cm^{-1})
Terra Verde	Vd-GE	2	10	342; 420; <u>513</u> ; 595; 719; 1440; 1611; 1723; 1814
Malaquite	Vd-M	2	60	<u>194</u> ; <u>268</u> ; <u>435</u> ; <u>531</u> ; <u>743</u> ; <u>1076</u> ; 1369; <u>1491</u> ; 1651; 1832; 3274; 3364
Óxido de Crómio	Vd-CO	2	60	<u>310</u> ; <u>551</u> ; 829; 950; 1077; 1185; 1297; 1377; 1444
Verdigris	Vd-V	2	60	207; 313; 701; <u>945</u> ; <u>1422</u> ; <u>1574</u> ; <u>2932</u> ; <u>3021</u>

Os pigmentos Verdes apresentam tempos de integração não muito variados, apenas o Terra Verde tem um tempo de integração de 10 s ao contrário dos restantes, que apresentam tempos de integração de 60 s.

O espectro Raman do pigmento Terra Verde (figura 28) apresenta muita fluorescência, sendo no entanto possível observar vários picos. O pico localizado em 513 cm^{-1} tem correspondência com os existentes na base de dados para este pigmento. Pela difracção de raios-X não foi possível obter uma correspondência perfeita (figura 65), uma vez que o Terra Verde (hidrosilicato de Fe, Mg, Al, K) é uma mistura e cada um tem a sua composição.

A Malaquite (figura 30) apresenta um bom espectro, sendo possível observar picos bem definidos e na sua maioria coincidentes com os da base de dados. Pela análise por difracção de raios-X (figura 66) vê-se que existe uma correspondência muito boa entre os difractogramas, experimental e da base de dados.

No espectro Raman do Óxido de Crómio (figura 31) identificam-se picos existentes na base de dados e outros não. É um espectro que apresenta pouca fluorescência. Por difracção de raios-X (figura 64) não se conseguiu obter correspondência.

No que diz respeito ao espectro Raman do Verdigris (figura 29), existe uma protuberância à volta dos 1100 cm^{-1} devido à sensibilidade de alguns pixéis da CCD. O espectro não apresenta muita fluorescência e é possível identificar picos bem definidos correspondendo na sua maioria com os da base de dados [9], [10], [11] a sublinhado na tabela 3 e a vermelho na figura 29. A análise por difracção de raios-X (figura 67) revela alguma impureza na constituição deste

pigmento dada a existência de alguns picos não correspondentes com os do difractograma da base de dados [15].

A tabela 4 apresenta-nos o resumo dos dados obtidos para os pigmentos Amarelos através de espectroscopia micro-Raman.

O espectro Raman do Amarelo de Chumbo e Estanho (figura 47) não apresenta muita fluorescência e identificam-se picos com correspondência nas referências [9], [10], [11]. Pela análise do difractograma (figura 69) observa-se a correspondência com o difractograma da base de dados [15], contudo existem picos sem correspondência e há muito ruído.

O Amarelo de Cádmio apresenta um espectro Raman (figura 45) com muita fluorescência, os picos possíveis de identificar não são muito bem definidos, contudo dos seis picos possíveis de identificar, três encontram-se na base de dados. Relativamente ao difractograma (figura 71) a correspondência com o da base de dados é perfeita.

Tabela 4 - Análise Raman para os pigmentos Amarelos usando uma excitação de $\lambda = 532 \text{ nm}$; os picos que se encontram a sublinhado também constam nas referências [9],[10],[11], para futura comparação.

Nome	Abreviatura	Nº de leituras	Tempo de integração (s)	Picos identificados (cm^{-1})
Amarelo de Chumbo e Estanho	Am-Lt	2	20	-
Amarelo de Cádmio	Am-Cd	2	1	<u>299</u> ; <u>599</u> ; <u>1516</u> ; 2180; 2301; 2360
Amarelo Cobalto	Am-Co	2	10	<u>179</u> ; <u>274</u> ; 581; <u>821</u> ; 1105; <u>1326</u> ; 1624; 2145
Massicot	Am-M	2	2	176; <u>289</u> ; <u>397</u> ; 720; 788; 909
Ocre Amarelo	Am-Oc	2	1	1435; 1557; 1645; 1715; 1810; 1923; 1996; 2174; 2291
Ocre Laranja	Am-MO	2	60	<u>290</u> ; <u>399</u> ; <u>484</u> ; 657; 1061; 1283; 1605
Ouro Pimenta	Am-Or	2	5	<u>195</u> ; <u>342</u> ; 600; 680
Amarelo de Crómio	Am-Ch	2	3	<u>363</u> ; <u>838</u> ; 1674; 1804

O espectro Raman do Amarelo de Cobalto (figura 51) não apresenta muita fluorescência e identificam-se oito picos bem definidos dos quais quatro têm correspondência com dos da base de dados [9], [10], [11] a sublinhado na tabela 4 e a vermelho na figura 51. Relativamente à análise por difracção de raios-X (figura 73) não foi encontrado qualquer tipo de correspondência.

O espectro do Massicot (figura 44) apresenta alguns picos bem definidos e pouca fluorescência, dois dos picos identificados encontram-se também na base de dados [9], [10], [11] a sublinhado na tabela 4 e a vermelho na figura 44. Por difracção de raios-X verifica-se que existe correspondência entre o difractograma experimental e o da base de dados (figura 68), contudo o difractograma apresenta alguns picos de menor relevância que não apresentam correspondência.

O Ocre Amarelo apresenta um espectro Raman (figura 48) com muita fluorescência e os picos identificados não se encontram na base de dados. Relativamente à análise por difracção de raios-X (figura 75) não foi possível obter uma correspondência total.

Para o Ocre Laranja, o espectro Raman (figura 49) apresenta alguma fluorescência e identificam-se picos dos quais três, a sublinhado na tabela e a vermelho na figura 49, também aparecem na base de dados. Não foi encontrada correspondência na base de dados de difracção de raios-X para este pigmento (figura 74).

O pigmento Ouro Pimenta apresenta um espectro Raman fraco (figura 46), pois não contém muitos picos comparativamente ao espectro apresentado na base de dados, embora com pouca fluorescência. Identificam-se dois picos que estão na base de dados, a sublinhado na tabela 4 a vermelho na figura 46, e outros dois que não estão contidos. Pela difracção de raios-X (figura 72) é possível verificar que existe um pequeno desvio dos picos, evitando uma correspondência perfeita, tal como em difractogramas anteriores, possivelmente devido a um erro na calibração. Independentemente deste desvio encontram-se picos que não estão contidos no difractograma da base de dados, indicando a presença de impurezas.

O espectro Raman do Amarelo de Crómio (figura 50) apresenta alguma fluorescência, é possível identificar picos definidos e dois constam na base de dados consultada, a sublinhado na tabela 4 e a vermelho na figura 50. O difractograma deste pigmento (figura 70) apresenta uma correspondência perfeita com o difractograma da base de dados.

A tabela 5 apresenta-nos o resumo dos dados obtidos para os pigmentos Brancos através de espectroscopia micro-Raman.

Os pigmentos brancos em geral apresentam espectros Raman com muita fluorescência, à excepção do Rutilo e do Branco de Zinco. O tempo de integração para este grupo de pigmentos variou entre os 2 s e os 60 s. Para alguns, ao variar o tempo de integração e alguns

Tabela 5 - Análise Raman para os pigmentos Brancos usando uma excitação de $\lambda = 532 \text{ nm}$; os picos que se encontram a sublinhado também constam nas referências [9],[10],[11], para futura comparação.

Nome	Abreviatura	Nº de leituras	Tempo de integração (s)	Picos identificados (cm^{-1})
Gesso	Br-G	2	2	-
Calcite	Br-C	2	2	<u>1099</u>
Branco de zinco	Br-ZW	2	60	318; <u>429</u> ; 581; 645; 980; 1127
Rutilo	Br-R	2	3	<u>244</u> ; <u>444</u> ; <u>609</u> ; 1456; 1603; 1814
Branco de Chumbo	Br-LW	2	25	193; 325; <u>412</u> ; <u>600</u> ; <u>682</u> ; <u>839</u> ; <u>1052</u> ; 1387; 1641; 1722; 1811; 3530
Sulfato de Chumbo	Br-LS	2	25	187; 368; <u>428</u> ; <u>606</u> ; 723; 833; 868; <u>964</u> ; <u>1067</u> ; 1094; 1457

picos faziam-se sobressair, existindo também aqueles que independentemente da variação do tempo de integração não acontecia nada e o espectro acabava por saturar.

No caso do gesso não foi possível identificar um único pico, no espectro Raman (figura 3), devido à excessiva fluorescência que os mascarou. Na difração de raios-X (figura 79) a análise tornou-se mais proveitosa uma vez que foi possível obter uma correspondência com o difractograma da base de dados [15], embora com alguns picos não coincidentes revelando impurezas, pois os picos de maior relevância coincidem todos.

Para a Calcite, apesar da fluorescência apresentada no espectro Raman (figura 43), foi possível identificar um pico e ter correspondência com o da base de dados [9], [10], [11]. Trata-se de um espectro fraco no que diz respeito à identificação de picos, isto é, os picos são pouco evidentes. Na difração de raios-X (figura 80) é notório um ligeiro desvio em todos os picos, que mais uma vez pode ser devido a um erro na calibração.

O espectro do Branco de Zinco (figura 42) tem pouca fluorescência, dois dos picos identificados são bem definidos e um deles encontra-se na base de dados. A análise por difração de raios-X (figura 81) apresenta o mesmo problema que a Calcite, um desvio dos picos em relação aos picos do difractograma existente na base de dados.

O Rutilo apresenta um espectro Raman (figura 41) onde foi possível identificar seis picos, três dos quais constam na base de dados. Embora com um ligeiro desvio, os picos presentes no

diffractograma experimental (figura 77) estão todos contidos no diffractograma da base de dados [15].

O Branco de Chumbo apresenta um espectro Raman (figura 40) com muita fluorescência, contudo foi possível identificar picos característicos e cinco deles constam na base de dados. No diffractograma deste pigmento (figura 76) também se verifica o ligeiro desvio dos picos relativamente ao diffractograma da base de dados e ainda se observam picos que não têm qualquer tipo de correspondência, mais uma vez fruto de impurezas contidas no pigmento.

Para o Sulfato de Chumbo (figura 39), foi possível identificar picos, embora não muito bem definidos devido à fluorescência deste pigmento. Neste espectro identificaram-se picos que também existem na base de dados. No caso da difracção de raios-X (figura 78) verifica-se que este pigmento não é puro. Como alguns dos Brancos analisados, existe um desvio dos picos do diffractograma experimental para o da base de dados [15].

A tabela 6 apresenta-nos o resumo dos dados obtidos para os pigmentos Pretos através de espectroscopia micro-Raman.

Tabela 6 - Análise Raman para os pigmentos Pretos usando uma excitação de $\lambda = 532 \text{ nm}$; os picos que se encontram a sublinhado também constam nas referências [9],[10],[11], para futura comparação.

Nome	Abreviatura	Nº de leituras	Tempo de integração (s)	Picos identificados (cm^{-1})
Galena	Pr-G	2	60	318; 472; 662; 871; 995; 1351; 1597; 1819; 1934
Negro de Marfim	Pr-I	2	60	307; 369; 466; 658; <u>1371</u> ; <u>1581</u> ; 1863; 1973
Negro de Ossos	Pr-B	2	60	494; 651; 841; 1358; 1585; 1729; 1818
Negro de Fumo	Pr-L	2	60	201; 387; 648; 822; 1131; <u>1369</u> ; <u>1583</u> ; 2029; 2337
Grafite	Pr-Gr	2	60	279; 650; 830; 1347; <u>1580</u> ; 1836; 2693
Negro de Marte	Pr-M	2	60	329; 496; 592; 666; 871; 962; 1148; 1307; 1436
Magnetite	Pr-Mg	2	60	365; 659; 1527

O tempo de integração para todos os pigmentos pretos foi de 60 s.

O pigmento Galena apresenta um espectro Raman (figura 34) com alguma fluorescência, podem-se identificar picos mas nenhum deles coincide com os da base de dados [9], [10], [11]. A difração de raios-X (figura 84) permite identificar algumas impurezas, pois existem picos sem qualquer correspondência com o difractograma existente na base de dados [15], apresentando os restantes picos uma correspondência muito forte.

O espectro Raman para o Negro de Marfim (figura 33) apesar de apresentar alguma fluorescência é possível identificar picos e existem dois que coincidem com os do espectro da base de dados [9], [10], [11]. Relativamente à difração de raios-X, verificou-se que o Negro de Marfim é amorfo (figura 87), pois não apresentou picos diferenciados do ruído.

É possível identificar picos no espectro Raman do Negro de Ossos (figura 35), embora nenhum deles faça parte dos picos existentes nos espectros da base de dados [15]. Com a difração de raios-X verifica-se uma correspondência com a maioria dos picos do difractograma experimental (a azul na figura 85) e o difractograma da base de dados (a preto na figura 85).

O espectro do Negro de Fumo (figura 36) não apresenta muita fluorescência, identificam-se picos e dois apresentam correspondência com a base de dados. Pela análise do difractograma deste pigmento (figura 88), verifica-se a ausência de picos diferenciados do ruído, podendo dizer-se que se trata de um material amorfo.

No espectro da Grafite (figura 37) existe uma protuberância em torno dos 1100 cm^{-1} proveniente da sensibilidade de alguns pixéis da CCD e por isso, não pode ser considerada como pico. O espectro apresenta pouca fluorescência e identificam-se picos característicos deste pigmento, sendo um deles identificado também nos documentos utilizados como base de dados [9], [10], [11]. Analisando o difractograma experimental (figura 83) é observável que a correspondência não é totalmente perfeita com o difractograma da base de dados, contudo a maioria dos picos de maior intensidade estão presentes.

O espectro do Negro de Marte (figura 38) apresenta também a protuberância por volta dos 1100 cm^{-1} e pouca fluorescência. Os picos que se conseguem identificar não estão presentes nos espectros existentes na base de dados. O difractograma deste pigmento (figura 82) apresenta para os picos de maior relevância um desvio, provavelmente causado por um erro na calibração, impossibilitando uma correspondência perfeita.

Relativamente à Magnetite, o espectro Raman (figura 32) apresenta a protuberância referida anteriormente e no mesmo local (1100 cm^{-1}), a fluorescência é pouca e apenas foram identificados três picos. Na análise por difração de raios-X vê-se que existe correspondência entre picos do difractograma experimental (figura 86) e do contido na base de dados, apesar

dos picos do difractograma do pigmento não estarem totalmente evidenciados, necessitando de maior tempo à exposição dos raios-X para que os picos se tornem mais evidenciados.

Concluindo, os pigmentos são na sua maioria puros, apresentando alguns maior fluorescência no estudo por espectroscopia micro-Raman como é o caso dos pigmentos brancos. A sua maioria apresentou boas correspondências com as bases de dados consultadas [9],[10],[11] e [15].

Capítulo 4

Aplicações e Discussão

O estudo de obras de arte é uma das aplicações das técnicas de análise faladas neste trabalho. Estudar os pigmentos através das mesmas técnicas pode ser considerado um complemento na análise de obras de arte.

As amostras analisadas neste trabalho foram retiradas da escultura de Nossa Senhora da Conceição, pertencente ao Museu Nacional de Machado de Castro, em Coimbra, associada à oficina de Frei Cipriano da Cruz por Ana Freitas na sua dissertação de Mestrado em Conservação e Restauro pela FCTUC em Setembro de 2010 [2]. Não se apresentam fotografias completas desta obra por falta atempada de autorização prévia. O seu estudo recai na descoberta da constituição dos pigmentos utilizados. As técnicas utilizadas no estudo foram difracção de raios-X pelo método de pó, e Espectroscopia micro-Raman.

4.1 Análise de amostras da estátua de Nossa Senhora da Conceição

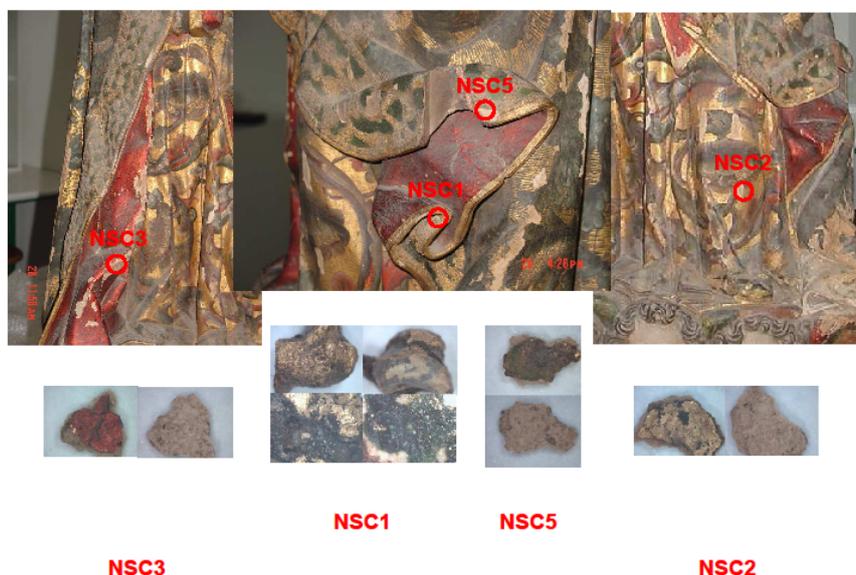


Figura 20 - Amostras recolhidas da estátua de Nossa Senhora da Conceição (NSC1 – zona de dourado sobre areia, NSC2 – zona dourada sobre verde, NSC3 – zona vermelha sobre dourado, NSC5 – zona verde sobre dourado)

Das amostras estudadas (NSC1, NSC2, NSC3 e NSC5), apenas a NSC3 foi submetida a análise Raman e difracção de raios-X, sendo as restantes apenas submetidas à análise por difracção de

raios-X, sendo a análise por espectroscopia micro-Raman das restantes amostras deixada para trabalho futuro.

Na tabela 7 estão representados o nome da amostra, o número de leituras e o tempo de integração necessários para a obtenção do espectro Raman. Os picos identificados e que têm correspondência com os existentes nas referências [9], [10], [11] estão a sublinhado.

Tabela 7 – Análise Raman da amostra número 3 da estátua da Nossa Senhora da Conceição (NSC3); os picos que se encontram a sublinhado também se encontram nas referências [9], [10], [11].

Nome	Nº de leituras	Tempo de integração (s)	Picos identificados (cm^{-1})
NSC3	2	15	<u>282</u> ; 512; <u>619</u> ; <u>670</u>

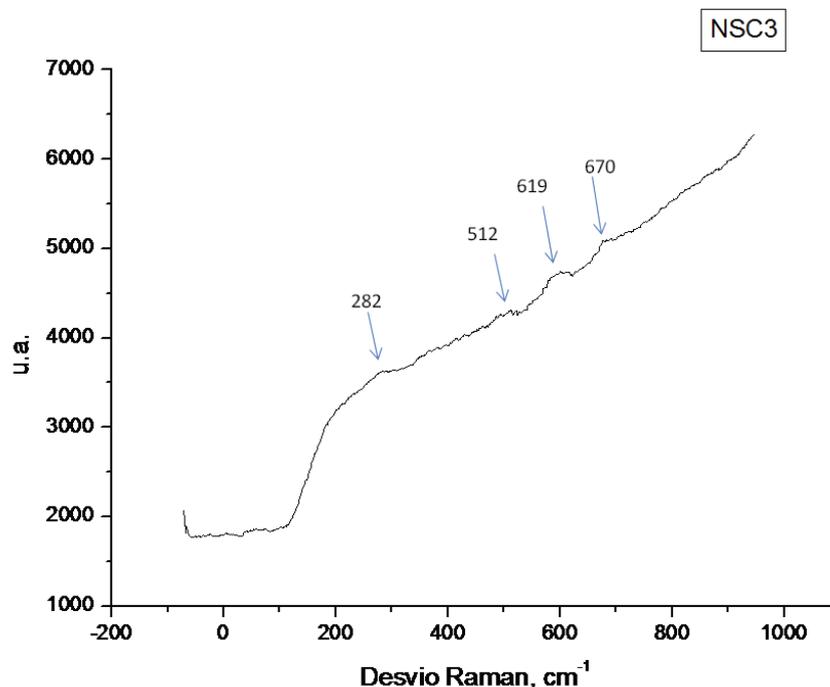


Figura 21: Espectro Raman da amostra NSC3 com uma radiação de excitação de 532 nm.

Pela observação do espectro representado na figura 21, observa-se que os picos não se encontram muito evidenciados, sendo a causa disso a fluorescência. Comparando o espectro com os espectros dos documentos utilizados como base de dados [9], [10], [11], verifica-se que o pico correspondente ao número de onda 282 cm^{-1} pertence à Calcite, os picos correspondentes aos números de onda 619 cm^{-1} e 670 cm^{-1} pertencem ao Gesso. O pico localizado nos 512 cm^{-1} poderá pertencer ao pigmento Terra Verde uma vez que com a

aparelhagem utilizada foi possível identificar um pico muito próximo deste localizado nos 513 cm^{-1} . Tratando-se de uma amostra maioritariamente vermelha, recorreu-se à análise por difracção de raios-X. O difractograma respectivo é apresentado no anexo II, figura 91.

Com base na difracção de raios-X podemos confirmar de facto a presença de Gesso. Verificaram-se outros componentes desta amostra como o Ouro, o Quartzo e a Platenerite (PbO_2) que se trata de um pigmento preto e de Hematite beta (Fe_2O_3), pigmento avermelhado. A presença de Calcite e do Terra Verde não foi verificada, o pigmento Hematite poderia explicar a cor vermelha da amostra, mas os picos mais importantes não se encontram presentes e a intensidade dos que apresentam correspondência é muito reduzida.

Para as amostras, NSC2, NSC3 e NSC5 foi possível identificar na sua constituição Quartzo, Gesso e Ouro. O Gesso está mais presente nas amostras NSC2, NSC3 e NSC5. O Ouro existe em maior quantidade na amostra NSC3 e em menor quantidade nas amostras NSC2 e NSC5.

A amostra NSC1 contém Quartzo na sua composição, podendo justificar a existência de areias. Ao longo da análise dos difractogramas das amostras NSC2 e NSC5 foi descoberto que as duas amostras diferem muito pouco em termos de composição.

Capítulo 5

Conclusões

Esta dissertação foi realizada com o objectivo de enriquecer o trabalho que tem sido desenvolvido na análise de obras de arte. Através do estudo e análise dos vários pigmentos, que compõem as obras de arte, é possível identificar a constituição e aferir várias particularidades de cada uma. Neste trabalho, a construção de uma base de dados, dos diferentes pigmentos, para a aparelhagem de espectroscopia micro-Raman do laboratório com um laser de 532 nm, era o ponto fulcral. A inexistência da base de dados para as condições referidas constituía uma falha, principalmente para futuras análises de obras de arte com esta mesma aparelhagem.

Aquando da construção da base de dados dos pigmentos, constatou-se que alguns dos pigmentos comprados à Kremer Pigmente GMBH & Co.KG, que se acreditava serem puros, afinal apresentam impurezas. Este aspecto tem de ser tomado em conta nas próximas análises para que não sejam feitas conclusões precipitadas, na constituição e outras características, das obras de arte.

A base de dados de pigmentos, criada nesta tese, é constituída por pigmentos das diferentes cores, tais como, os azuis, os vermelhos, os verdes, os amarelos, os brancos e os pretos.

Para a espectroscopia micro-Raman: os pigmentos azuis, à excepção do Esmalte, apresentaram espectros com picos bem definidos, e alguns deles com correspondência aos espectros existentes nas referências [9], [10], [11]; os espectros dos pigmentos vermelhos apresentam muita fluorescência no geral, contudo em todos pode ser feita a identificação de picos com correspondência nas referências [9], [10], [11]; nos pigmentos verdes é de referir a presença de impurezas e da protuberância perto dos 1100 cm^{-1} para o Verdigris; os pigmentos amarelos no geral encontram-se dentro dos parâmetros, têm espectros com picos definidos e com correspondência na base de dados Raman [9], [10], [11]. De referir que no espectro do Ocre Amarelo não se identificam picos que também estejam presentes nas referências; os pigmentos brancos apresentam muita fluorescência nos espectros Raman, e não foi possível identificar picos no espectro do Gesso; finalmente, para os pigmentos pretos Negro de fumo e Negro de marfim não existe muita correspondência entre os picos dos espectros Raman com os espectros das respectivas referências.

Para a difracção de raios-X: os pigmentos azuis, excepto o Esmalte (material amorfo), apresentam todos correspondência com os difractogramas existentes na base de dados de difracção de raios-X; nos pigmentos vermelhos todos os difractogramas apresentam uma correspondência muito forte com os da base de dados de difracção de raios-X [15]; nos pigmentos verdes há uma falta de correspondência com os difractogramas da base de dados de difracção de raios X [15] para os pigmentos Terra Verde e Óxido de Crómio; os pigmentos amarelos têm correspondência na base de dados de difracção de raios-X [15], excepto o Amarelo Cobalto; os pigmentos brancos têm também correspondência na base de dados de difracção de raios X; os pigmentos pretos, à excepção do Negro de fumo e do Negro de marfim, apresentam boa correspondência com a base de dados de raios-X [15].

Em suma: os pigmentos Esmalte, Negro de fumo e Negro de marfim são amorfos; e de todos os pigmentos, os brancos são os que contêm mais impurezas.

No caso de amostras retiradas de obras de arte é muito difícil obter um espectro que apresente picos bem definidos e evidenciados da fluorescência, uma vez que se trata de misturas de pigmentos (normalmente em pouca quantidade) e dada a fluorescência de que muitos pigmentos apresentam para o comprimento de onda de 532 nm, utilizado na nossa aparelhagem Raman.

Da análise feita às amostras da escultura de Nossa Senhora da Conceição (NSC) conclui-se que apresentam na sua constituição Quartzo, Gesso, Ouro e Calcite. A presença de Gesso foi comprovada por espectroscopia micro-Raman e por difracção de raios-X para a amostra NSC3. Ainda para esta amostra, a espectroscopia micro-Raman, revelou a presença de Calcite e possivelmente Terra Verde. O pico localizado nos 512 cm^{-1} poderá pertencer ao pigmento Terra Verde uma vez que com a aparelhagem utilizada foi possível identificar um pico muito próximo deste localizado nos 513 cm^{-1} . Tratando-se de uma amostra maioritariamente vermelha, recorreu-se à análise por difracção de raios-X. Através da difracção de raios X pelo método de pó, conclui-se que a presença do Ouro é mais forte nesta amostra (NSC3a) que, como já foi referido, trata-se de uma parte da amostra (NSC3).

Não foi possível identificar a origem da cor vermelha da amostra NSC3, tanto por espectroscopia micro-Raman como por difracção de raios-X. Na constituição da amostra NSC1a, a presença de Quartzo é um forte indício da presença de areias que o escultor terá utilizado para modificar a textura.

No futuro dever-se-á proceder à análise das amostras NSC1, NSC2 e NSC5 por espectroscopia micro-Raman ou outra técnica de análise, para observar a consistência dos resultados obtidos por difracção de raios-X e melhorar a informação disponível sobre a estátua.

Anexos

I. Espectros Raman dos pigmentos puros

Em todos os espectros é notório um pico inicial com intensidade superior aos picos Raman, este pico é referente à difusão elástica e tem a mesma frequência da radiação incidente.

Azuis

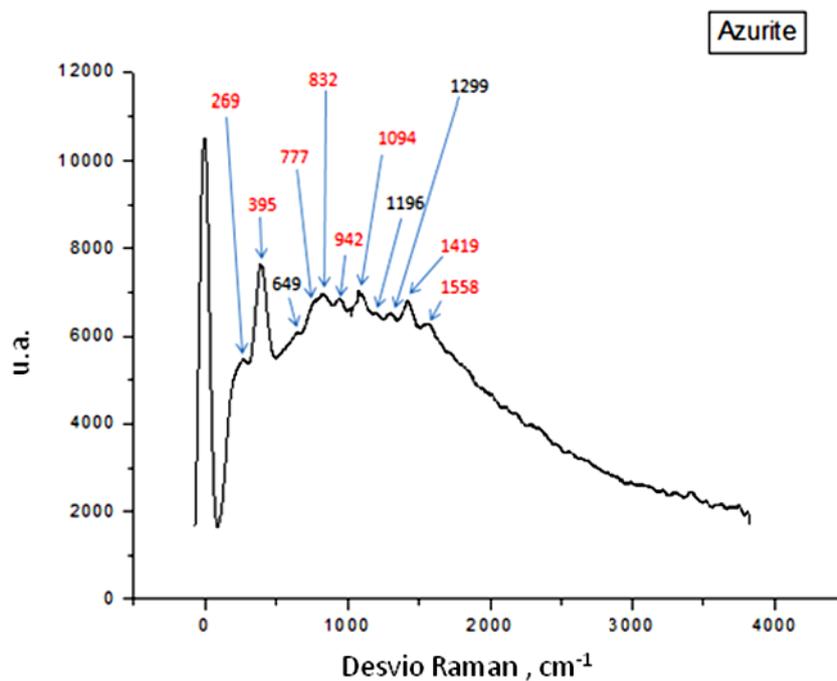


Figura 22: Espectro Raman da Azurite obtido com um comprimento de onda de excitação de 532 nm. A vermelho encontram-se os picos que também constam nas referências [9], [10], [11].

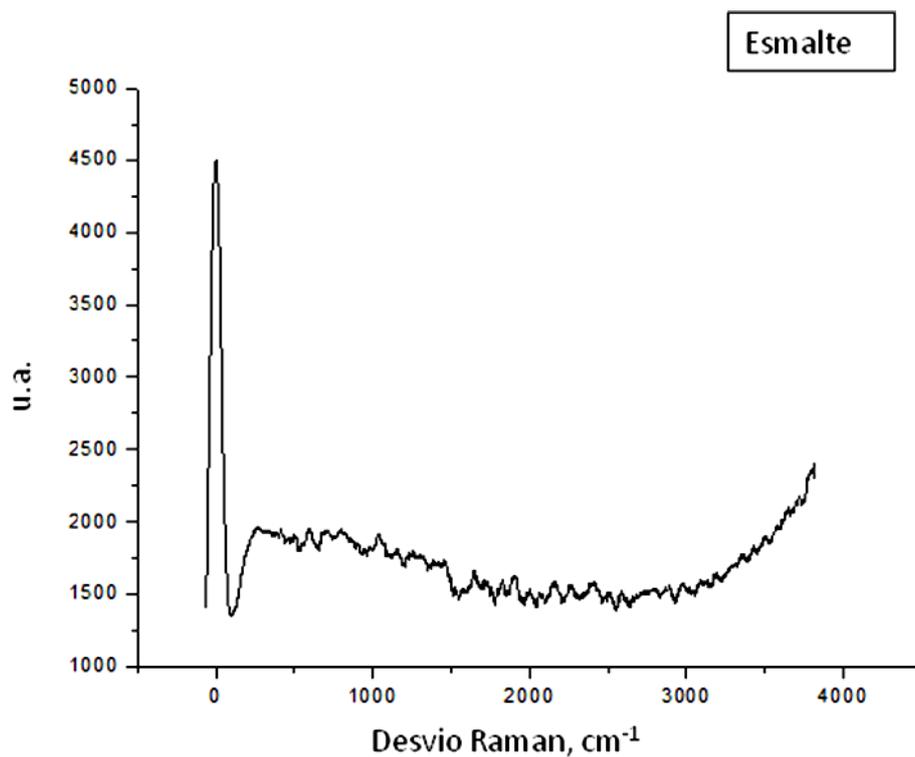


Figura 23: Espectro Raman do Esmalte obtido com um comprimento de onda de excitação de 532 nm.

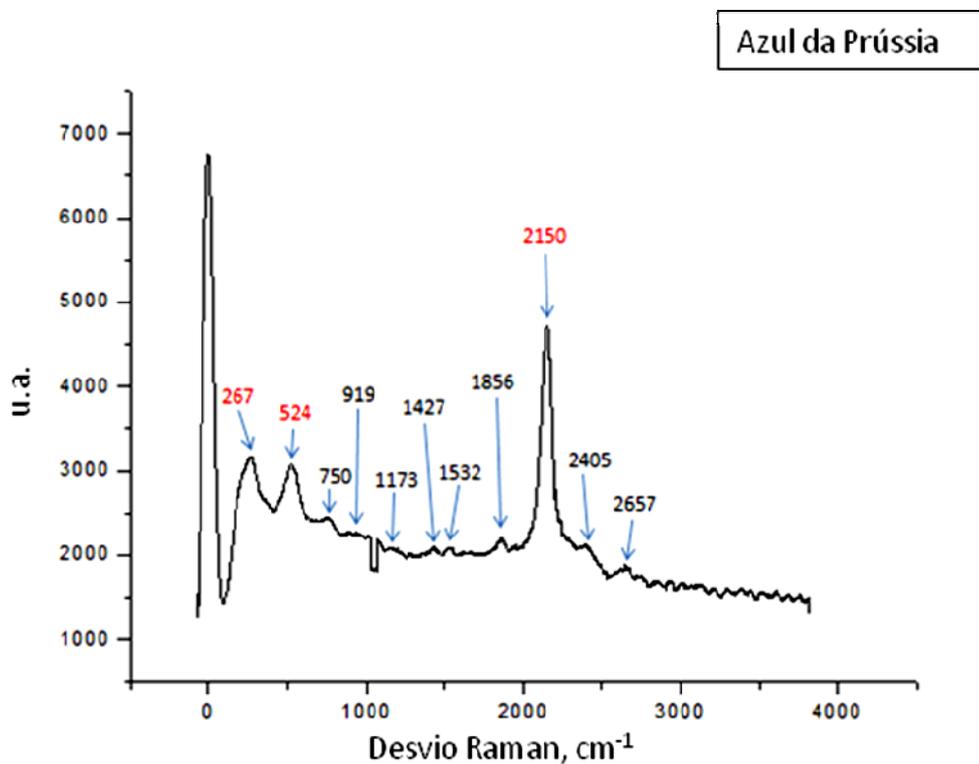


Figura 24: Espectro Raman do Azul da Prússia obtido com um comprimento de excitação de 532 nm. A vermelho encontram-se os picos que também constam nas referências [9], [10], [11].

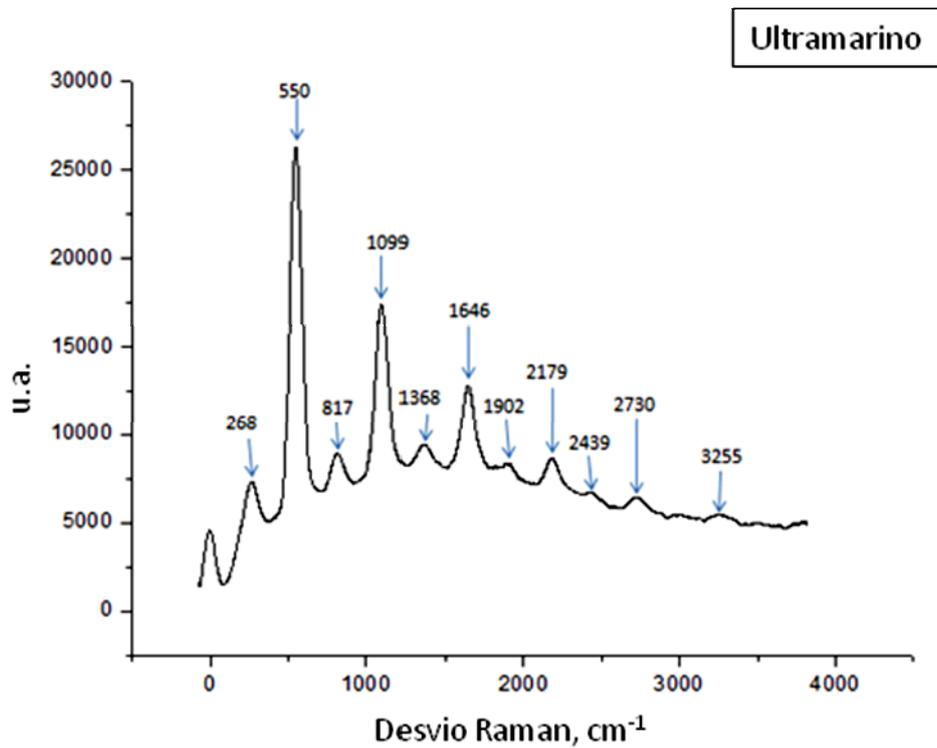


Figura 25: Espectro do Ultramarino obtido com um comprimento de onda de excitação de 532 nm.

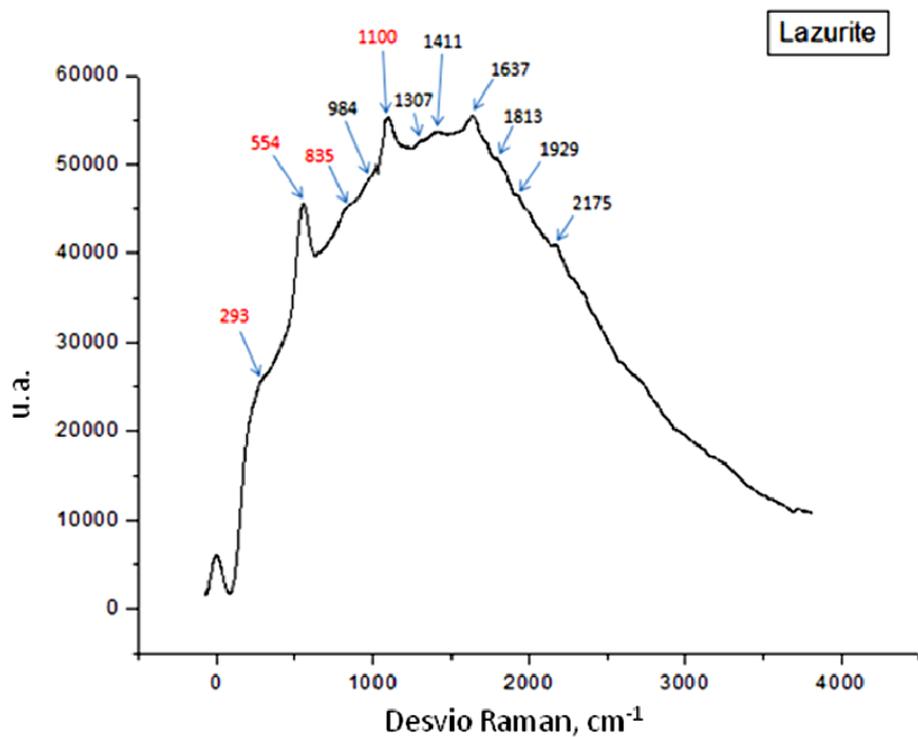


Figura 26: Espectro Raman da Lazurite obtido com um comprimento de onda de excitação de 532 nm. A vermelho encontram-se os picos que também constam nas referências [9], [10], [11].

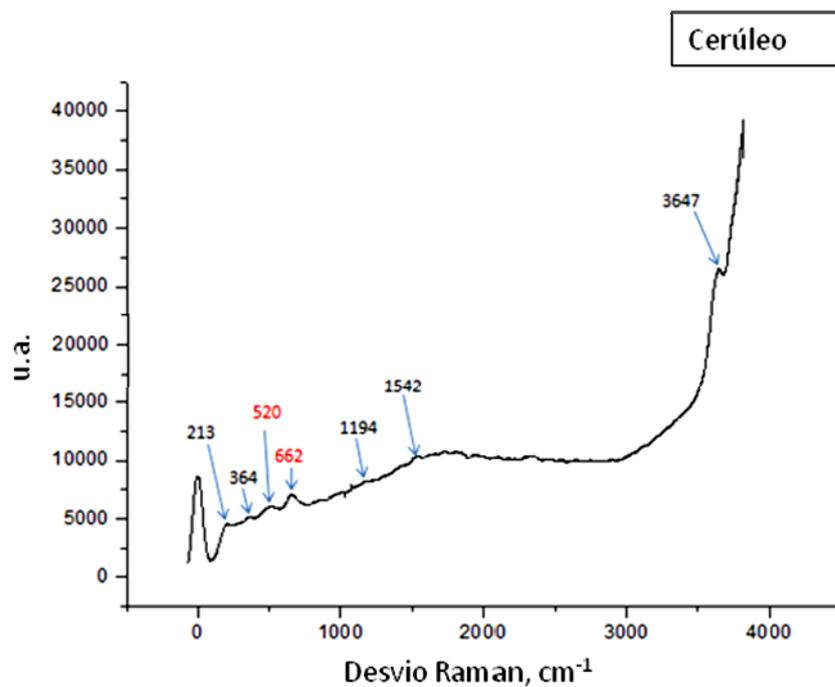


Figura 27: Espectro Raman do Cerúleo obtido com um comprimento de onda de excitação de 532 nm. A vermelho encontram-se os picos que também constam nas referências [9], [10], [11].

Verdes

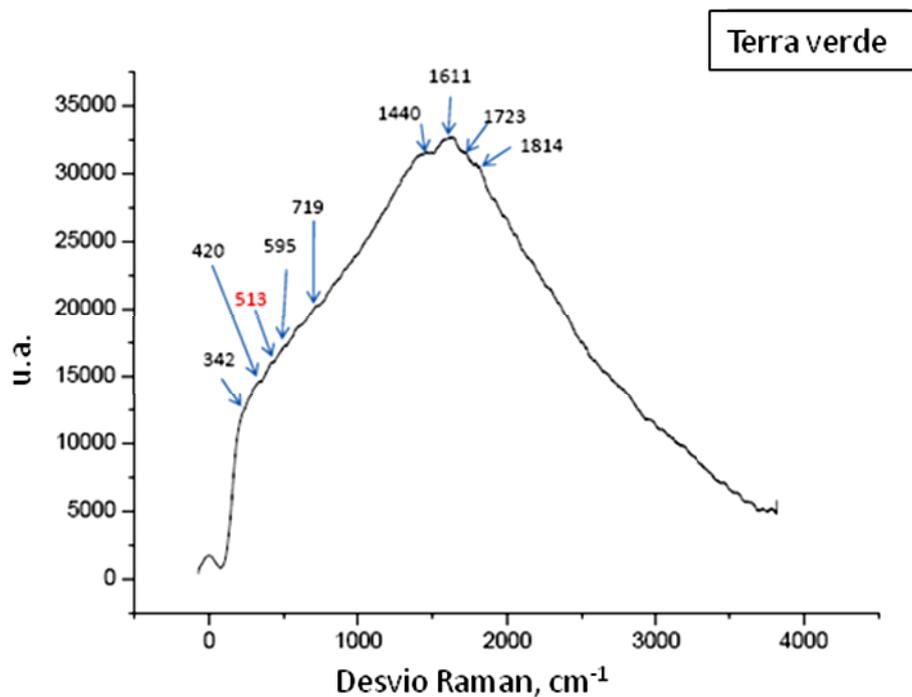


Figura 28: Espectro Raman do Terra Verde obtido com um comprimento de onda de excitação de 532 nm. A vermelho encontram-se os picos que também constam nas referências [9], [10], [11].

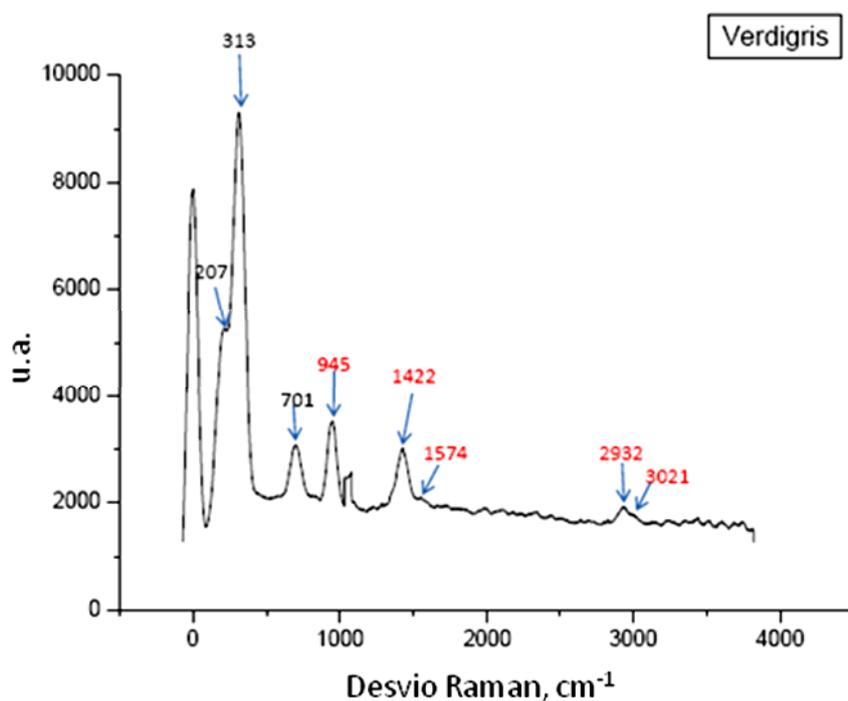


Figura 29: Espectro Raman do Verdigris obtido com um comprimento de onda de excitação de 532 nm. A vermelho encontram-se os picos que também constam nas referências [9], [10], [11].

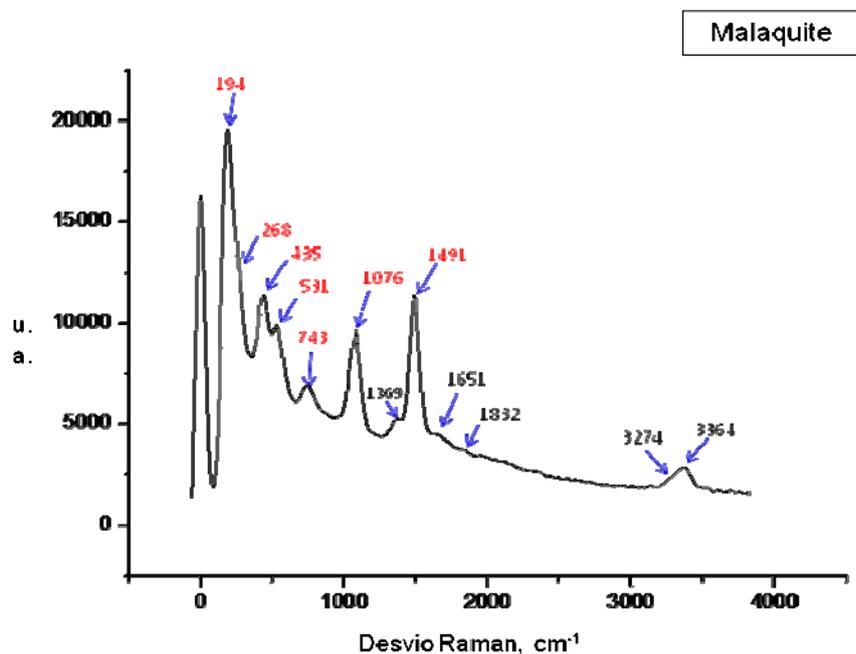


Figura 30: Espectro da Malaquite obtido com um comprimento de onda de excitação de 532 nm. A vermelho encontram-se os picos que também constam nas referências [9], [10], [11].

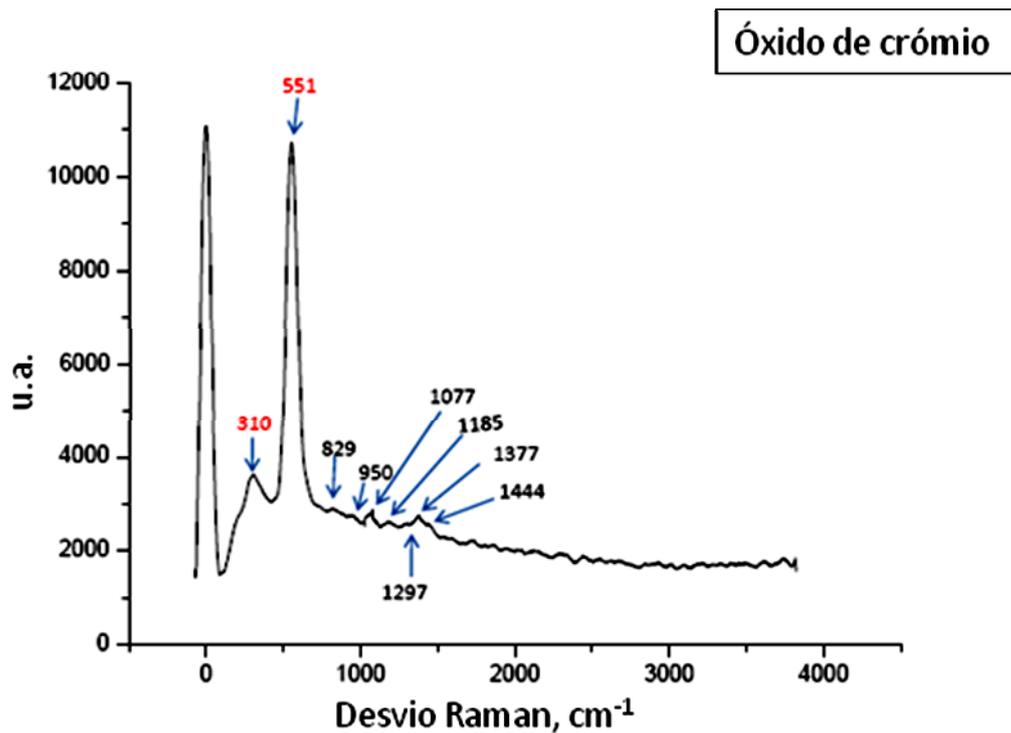


Figura 31: Espectro do Óxido de Crómio obtido com um comprimento de onda de excitação de 532 nm. A vermelho encontram-se os picos que também constam nas referências [9], [10], [11].

Pretos

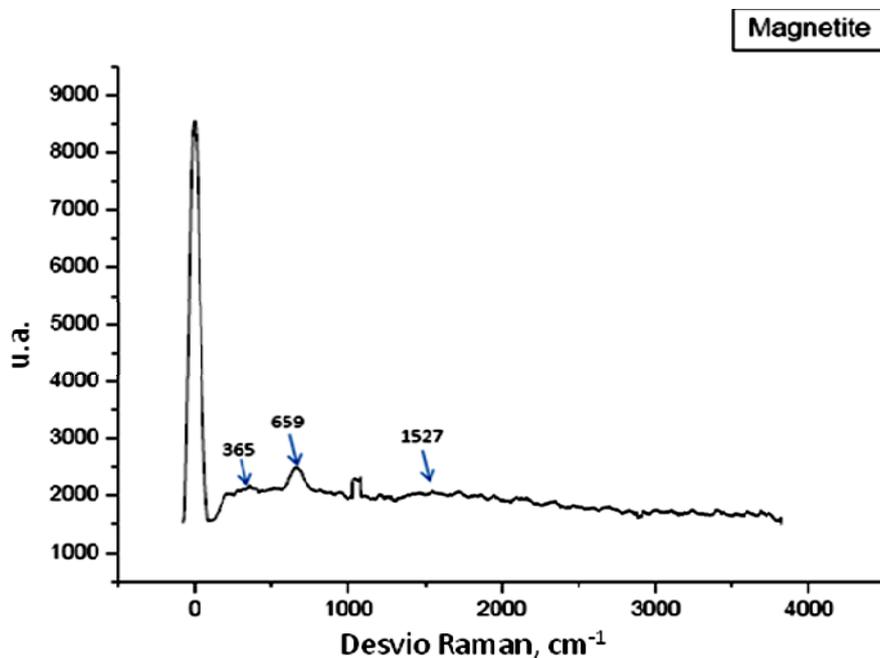


Figura 32: Espectro Raman da Magnetite obtido com um comprimento de onda de excitação de 532 nm.

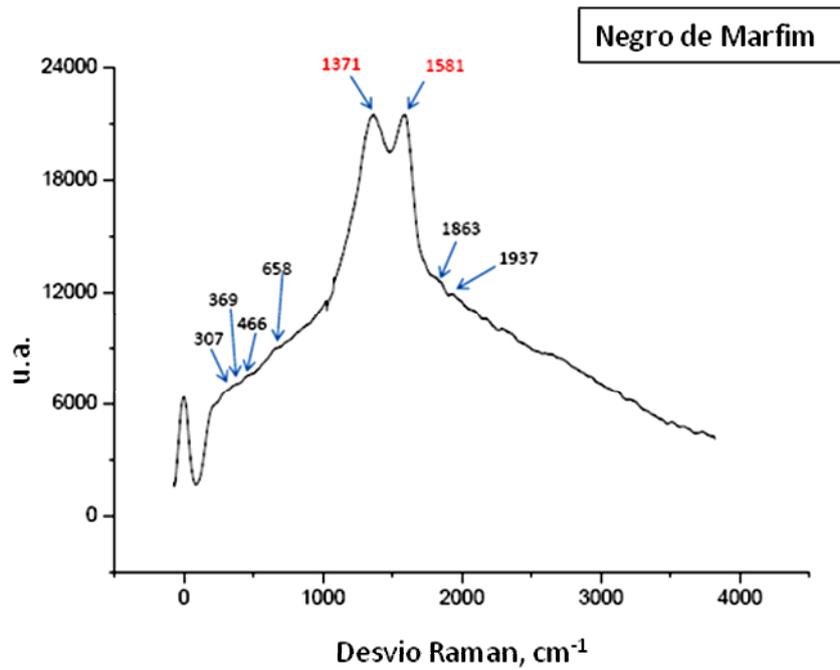


Figura 33: espectro Raman do Negro de Marfim obtido com um comprimento de onda de excitação de 532 nm. A vermelho encontram-se os picos que também constam nas referências [9], [10], [11].

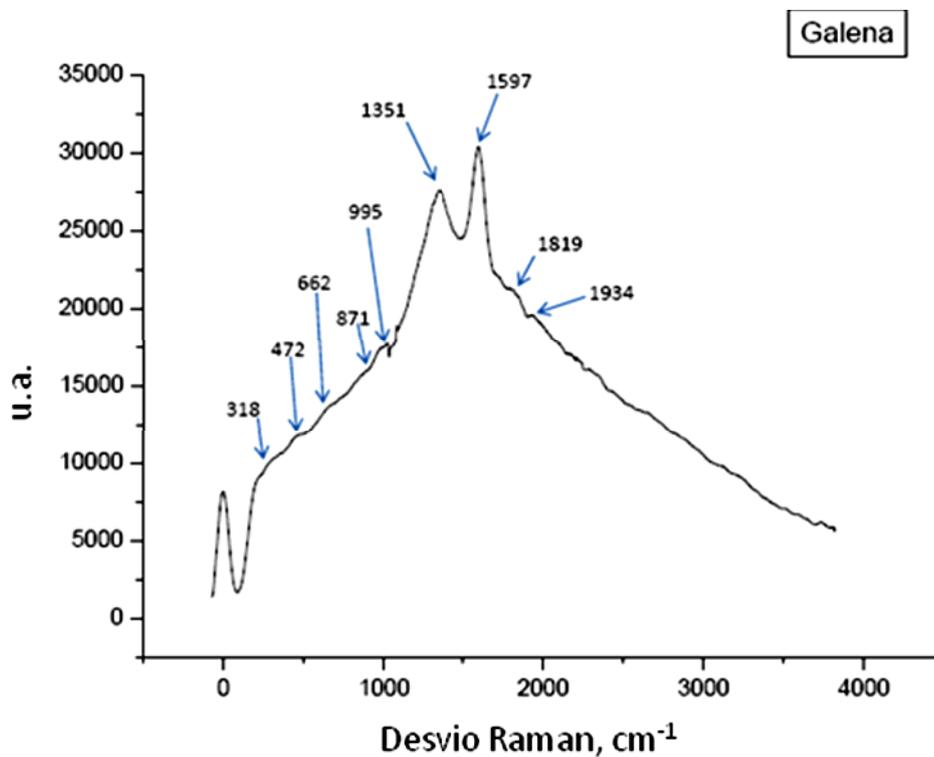


Figura 34: Espectro Raman do Galena obtido com um comprimento de onda de excitação de 532 nm.

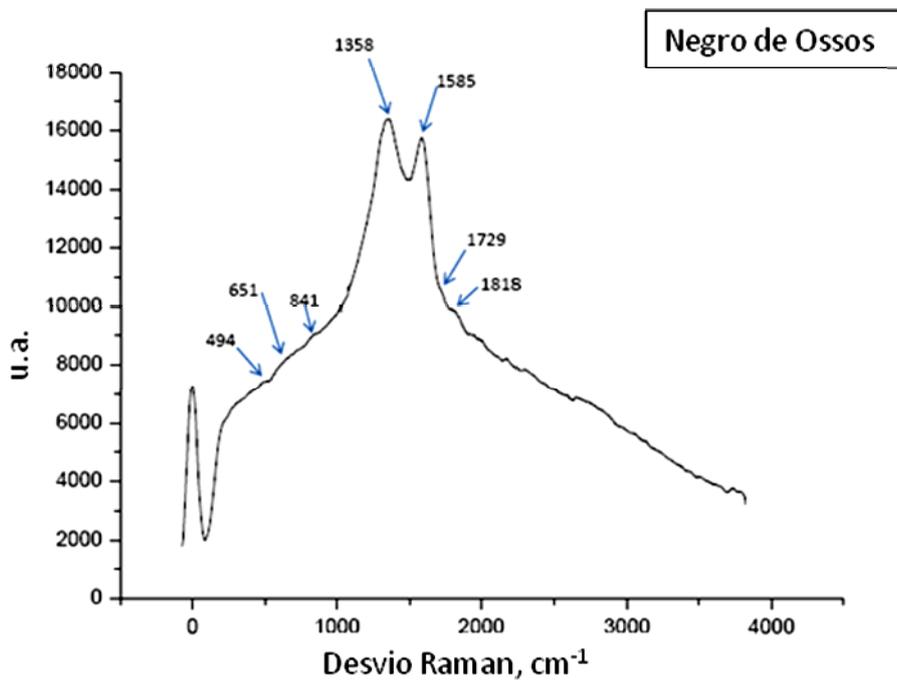


Figura 35: Espectro Raman do Negro de Ossos obtido com um comprimento de onda de excitação de 532 nm.

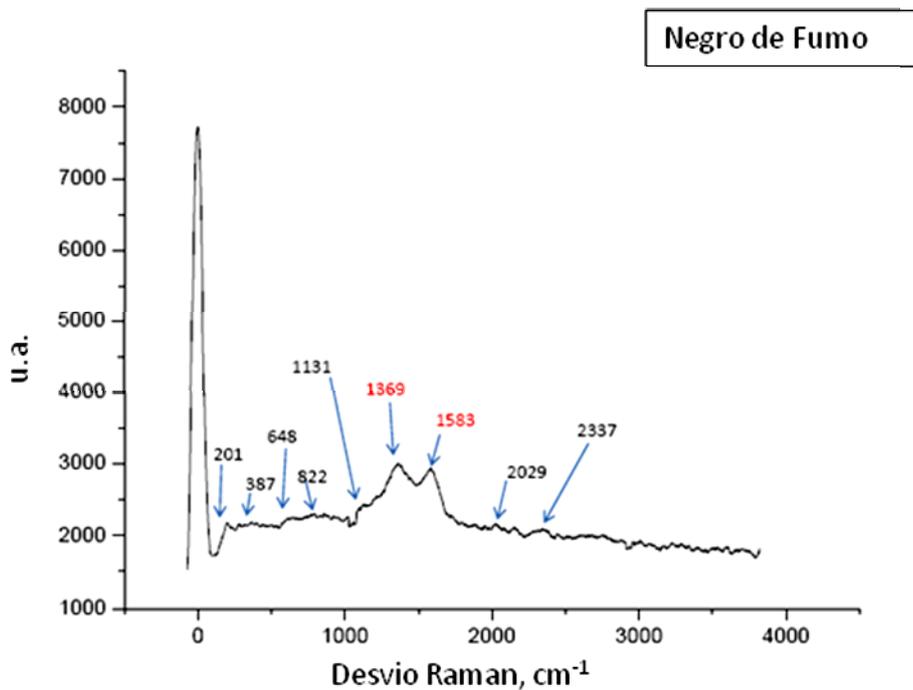


Figura 36: Espectro Raman do Negro de Fumo obtido com um comprimento de onda de excitação de 532 nm. A vermelho encontram-se os picos que também constam nas referências [9], [10], [11].

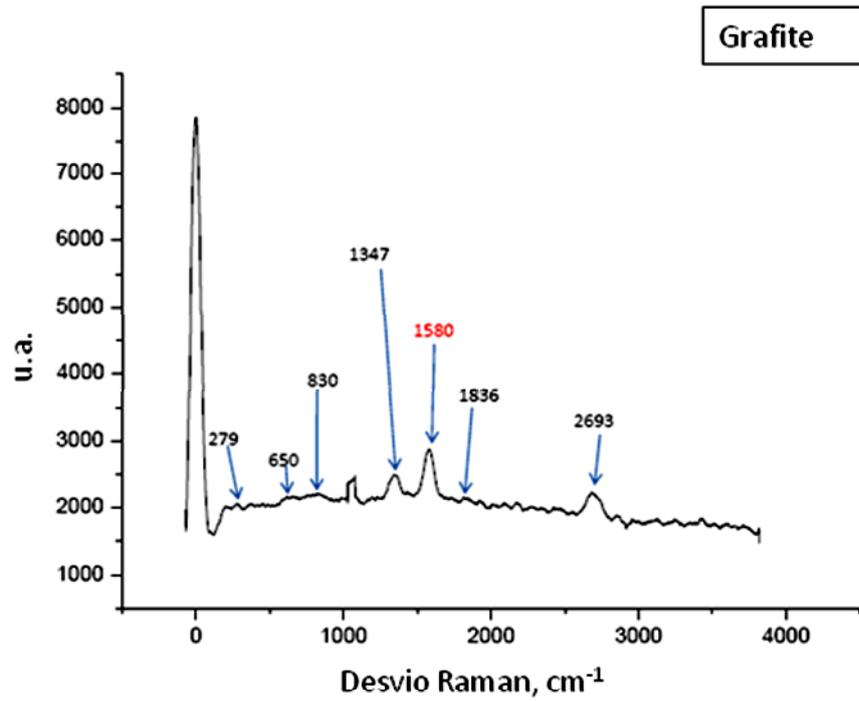


Figura 37: Espectro Raman da Grafite obtido com um comprimento de onda de excitação de 532 nm. A vermelho encontram-se os picos que também constam nas referências [9], [10], [11].

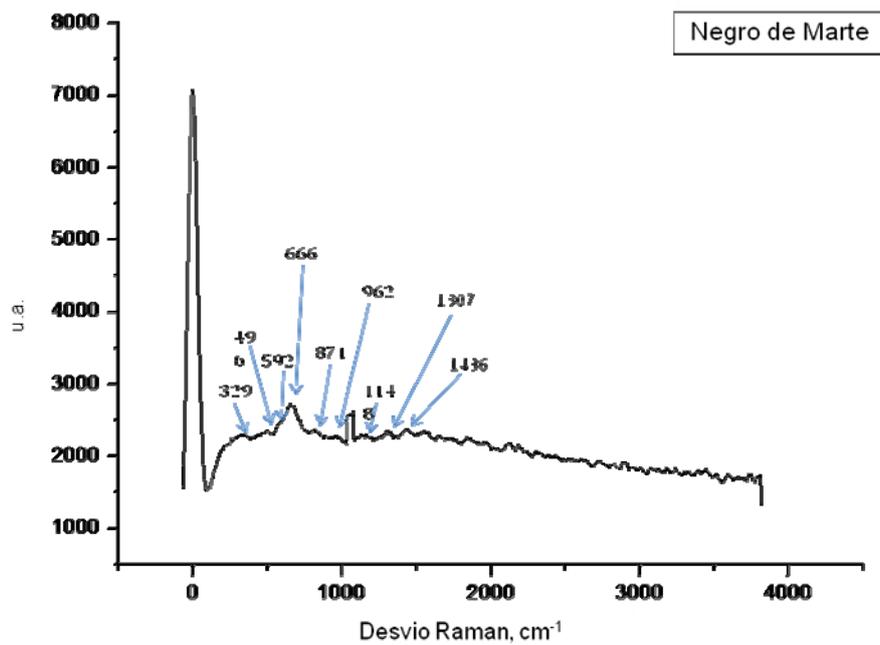


Figura 38: Espectro Raman do Negro de Marte obtido com um comprimento de onda de excitação de 532 nm.

Branco

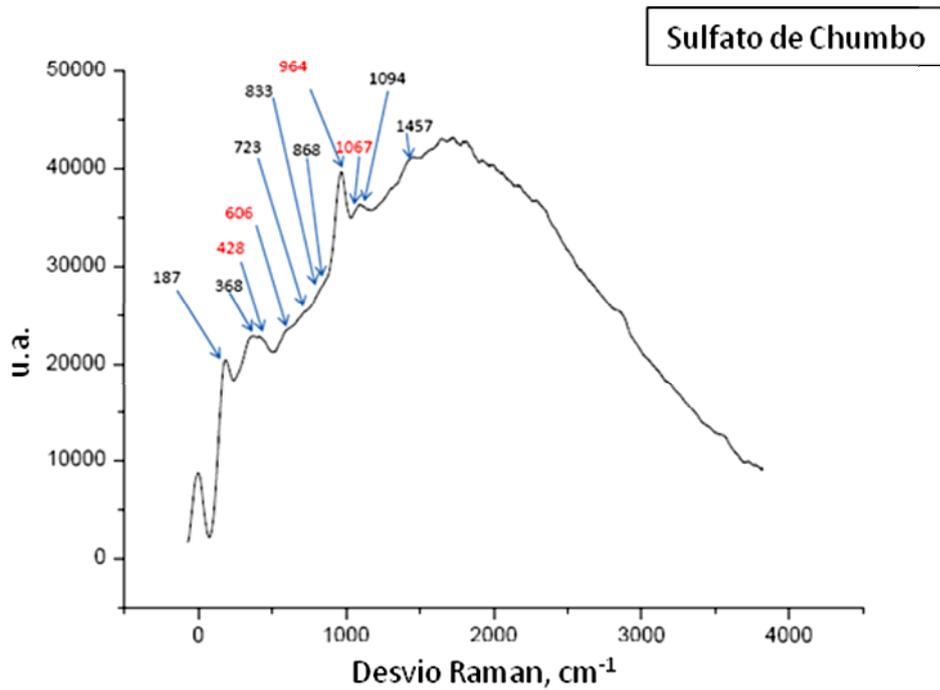


Figura 39: Espectro Raman do Sulfato de Chumbo obtido com um comprimento de onda de excitação de 532 nm. A vermelho encontram-se os picos que também constam nas referências [9], [10], [11].

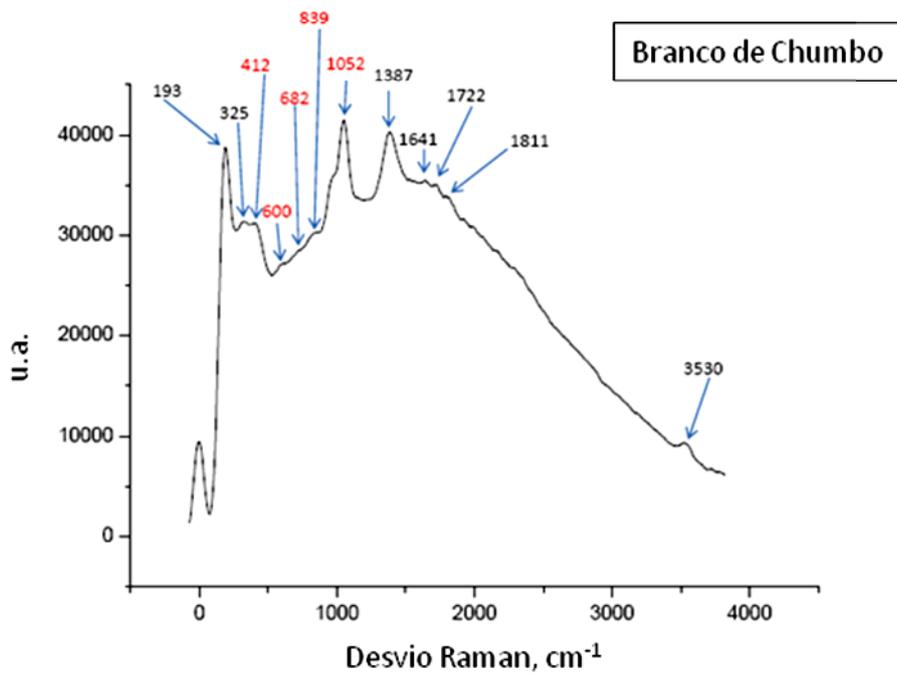


Figura 40: Espectro Raman do Branco de Chumbo obtido com um comprimento de onda de excitação de 532 nm. A vermelho encontram-se os picos que também constam nas referências [9], [10], [11].

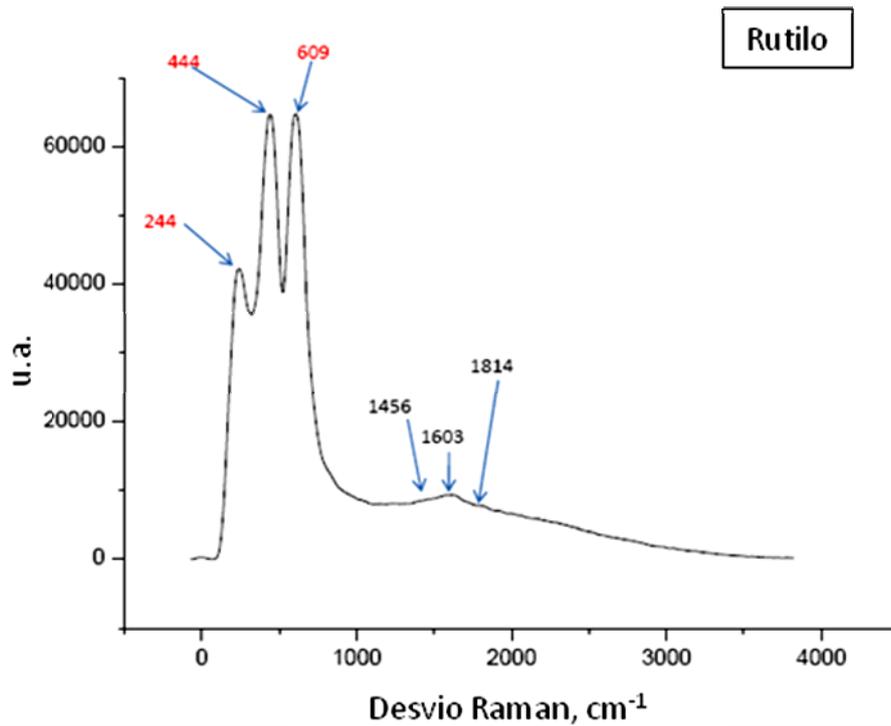


Figura 41: Espectro Raman do Rutilo obtido com um comprimento de onda de excitação de 532 nm. A vermelho encontram-se os picos que também constam nas referências [9], [10], [11].

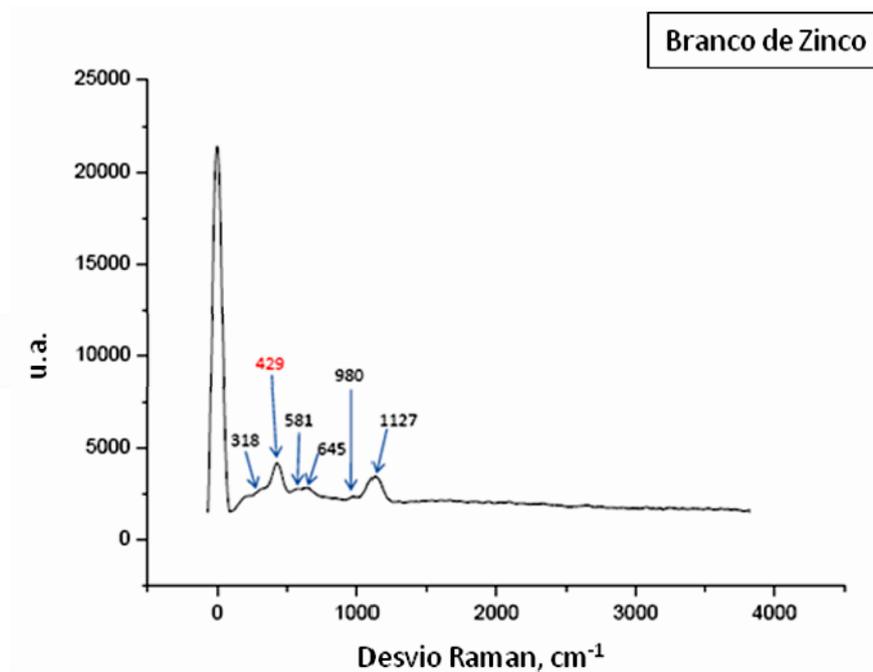


Figura 42: Espectro Raman do Branco de Zinco obtido com um comprimento de onda de excitação de 532 nm. A vermelho encontram-se os picos que também constam nas referências [9], [10], [11].

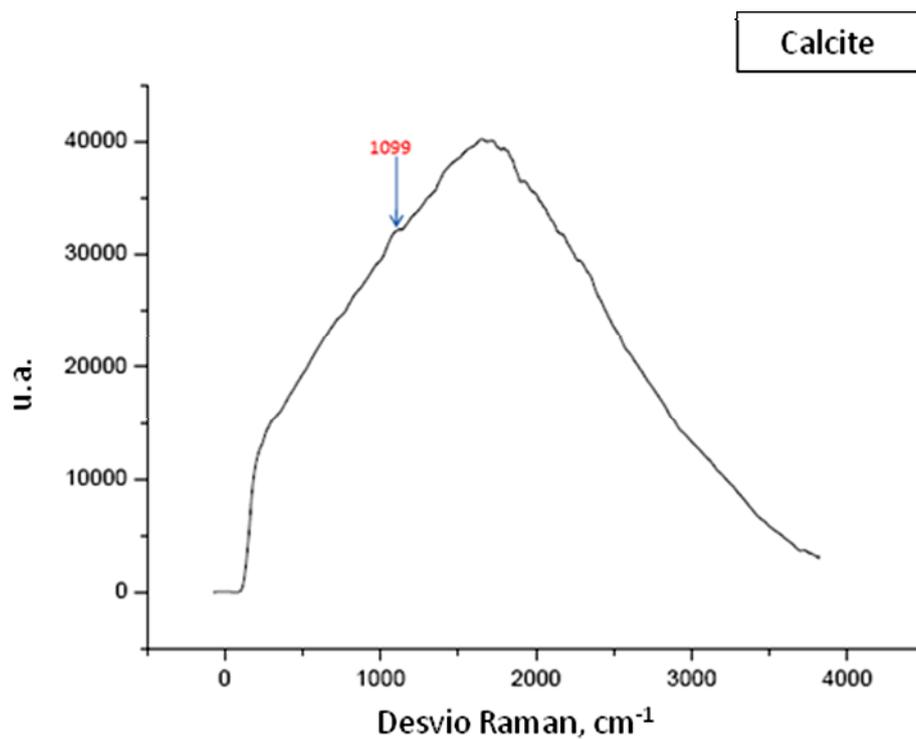


Figura 43: Espectro Raman da Calcite obtido com um comprimento de onda de excitação de 532 nm. A vermelho encontra-se o pico que também consta nas referências [9], [10], [11].

Amarelos

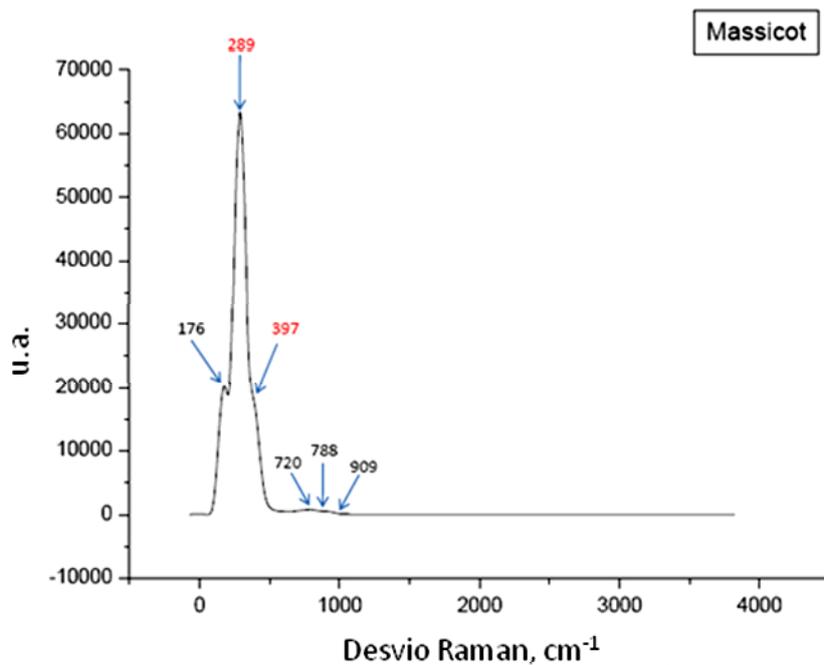


Figura 44: Espectro Raman do Massicot obtido com um comprimento de onda de excitação de 532 nm. A vermelho encontram-se os picos que também constam nas referências [9], [10], [11].

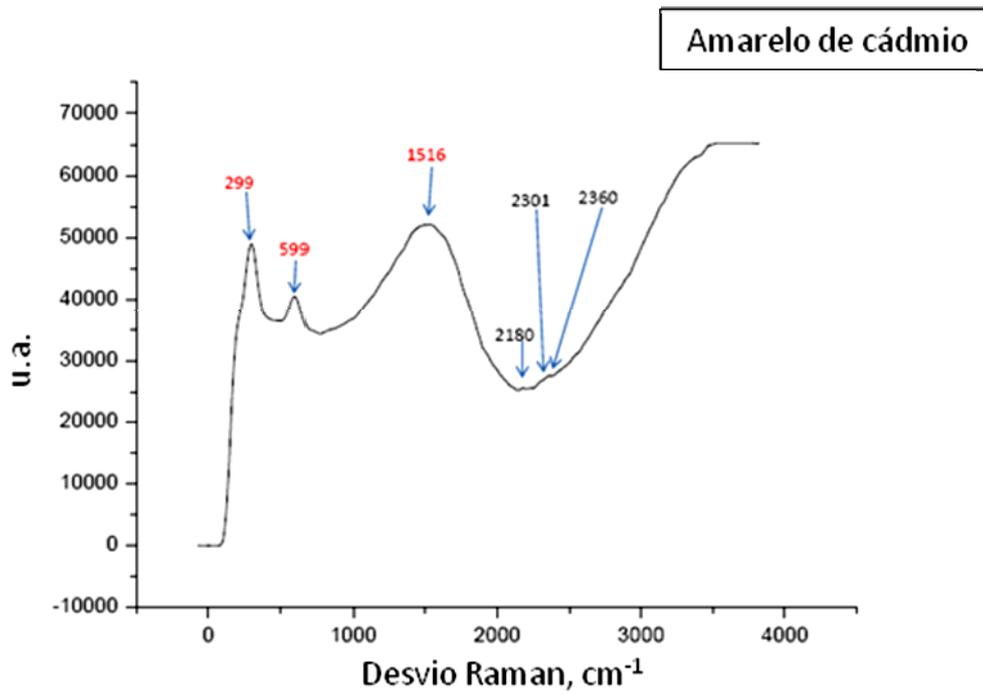


Figura 45: Espectro Raman do Amarelo de Cádmio obtido com um comprimento de onda de excitação de 532 nm. A vermelho encontram-se os picos que também constam nas referências [9], [10], [11].

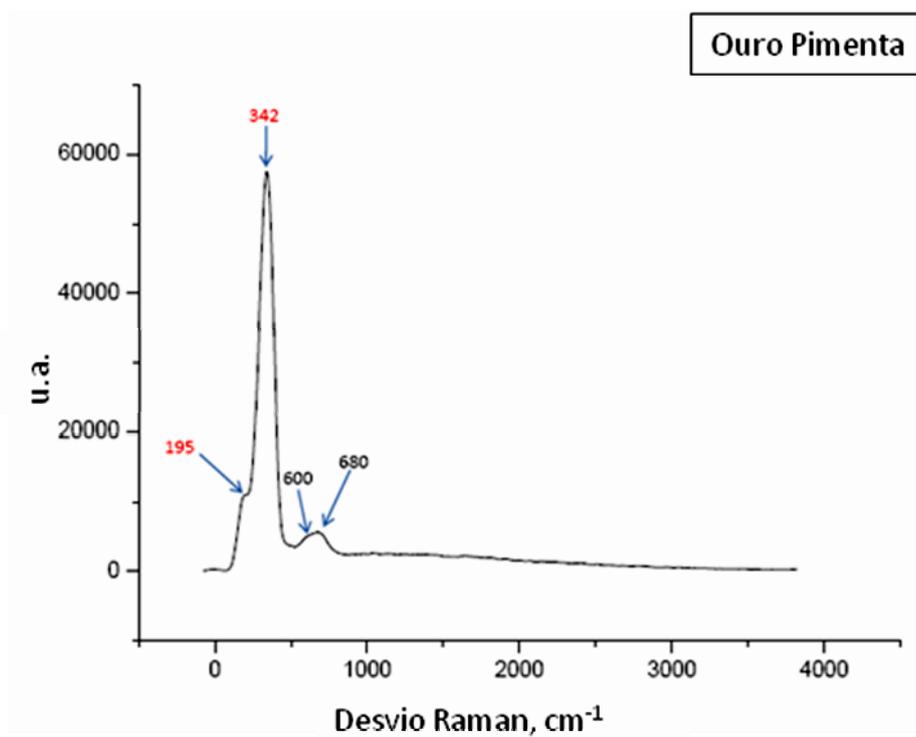


Figura 46: Espectro Raman do Ouro Pimenta obtido com um comprimento de onda de excitação de 532 nm. A vermelho encontram-se os picos que também constam nas referências [9], [10], [11].

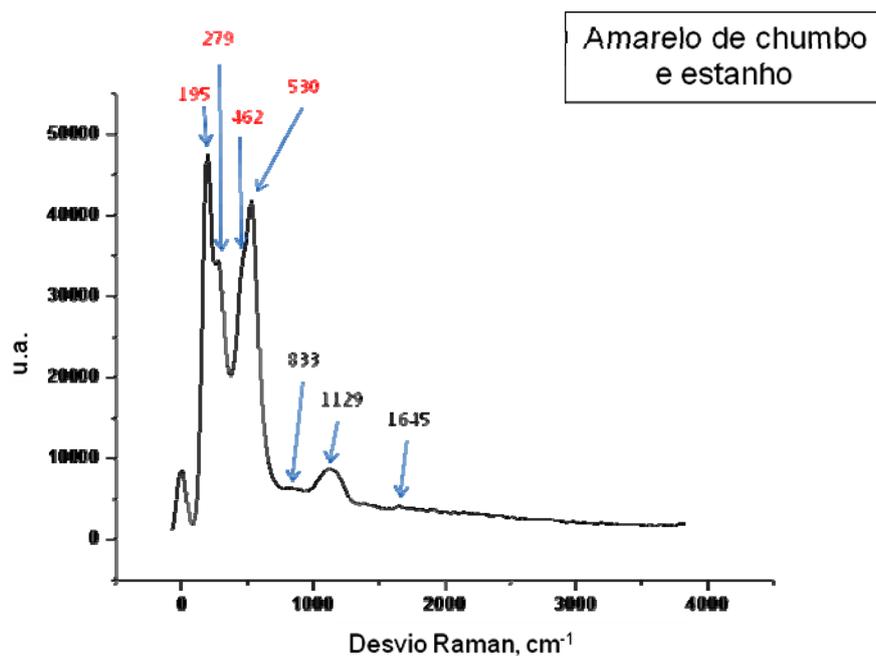


Figura 47: Espectro Raman do Amarelo de Chumbo e Estanho obtido com um comprimento de onda de excitação de 532 nm. A vermelho encontram-se os picos que também constam nas referências [9], [10], [11].

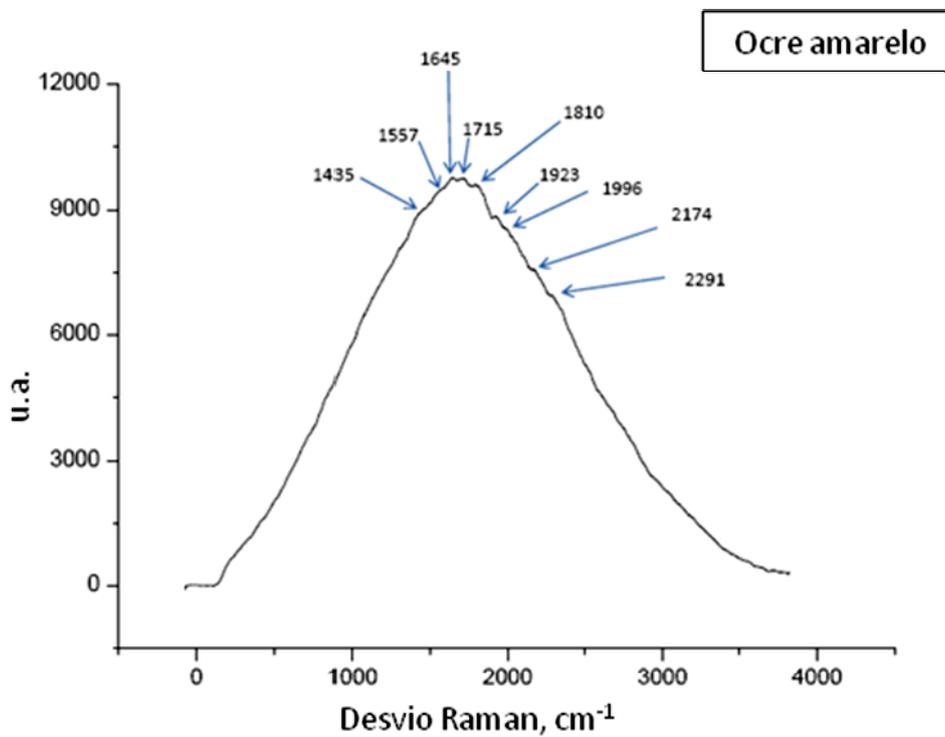


Figura 48: Espectro Raman do Ocre Amarelo obtido com um comprimento de onda de excitação de 532 nm.

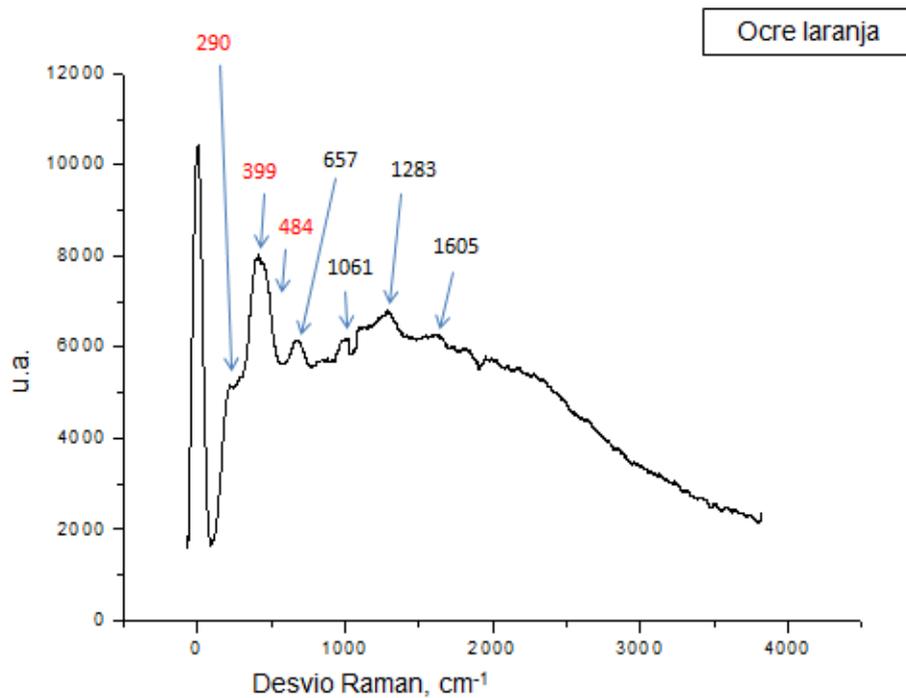


Figura 49: Espectro Raman do Ocre Laranja obtido com um comprimento de onda de excitação de 532 nm. A vermelho encontram-se os picos que também constam nas referências [9], [10], [11].

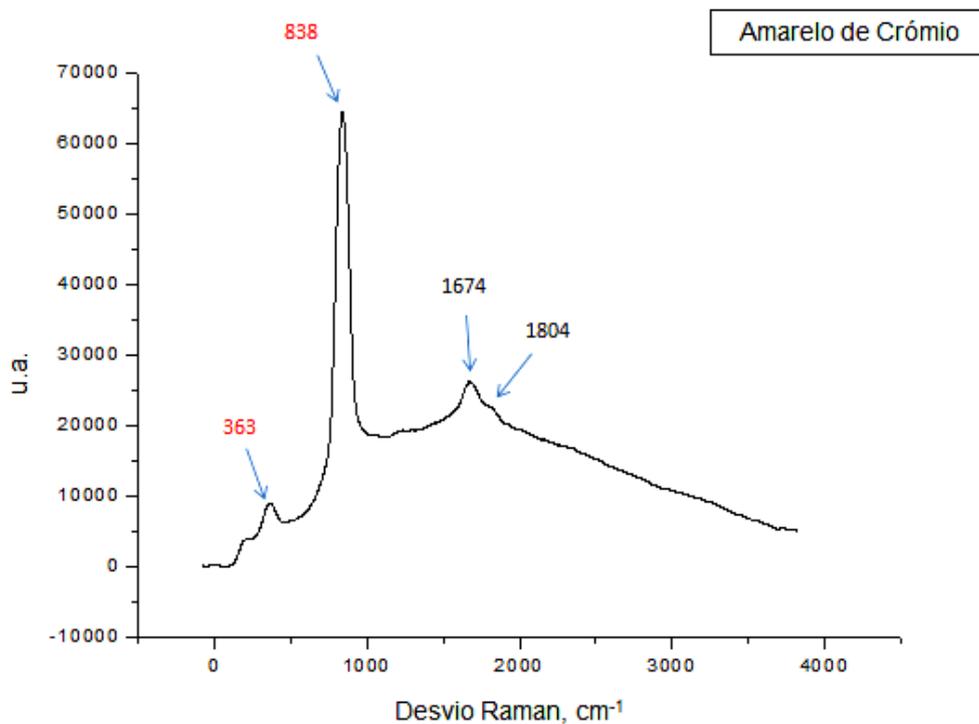


Figura 50: Espectro Raman do Amarelo de Crómio obtido com um comprimento de onda de excitação de 532 nm. A vermelho encontram-se os picos que também constam nas referências [9], [10], [11].

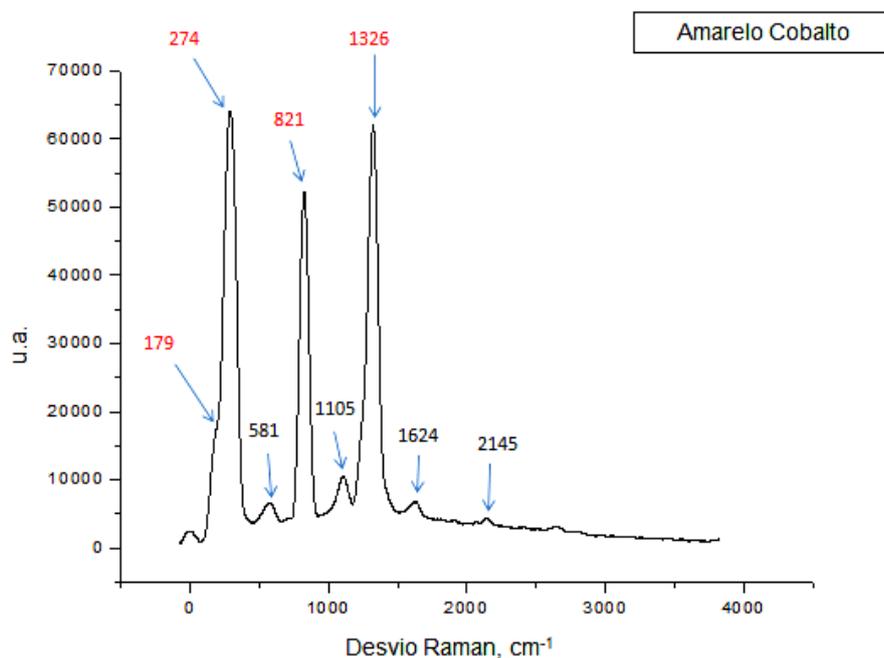


Figura 51: Espectro do Amarelo Cobalto obtido com um comprimento de onda de excitação de 532 nm. A vermelho encontram-se os picos que também constam nas referências [9], [10], [11].

Vermelhos

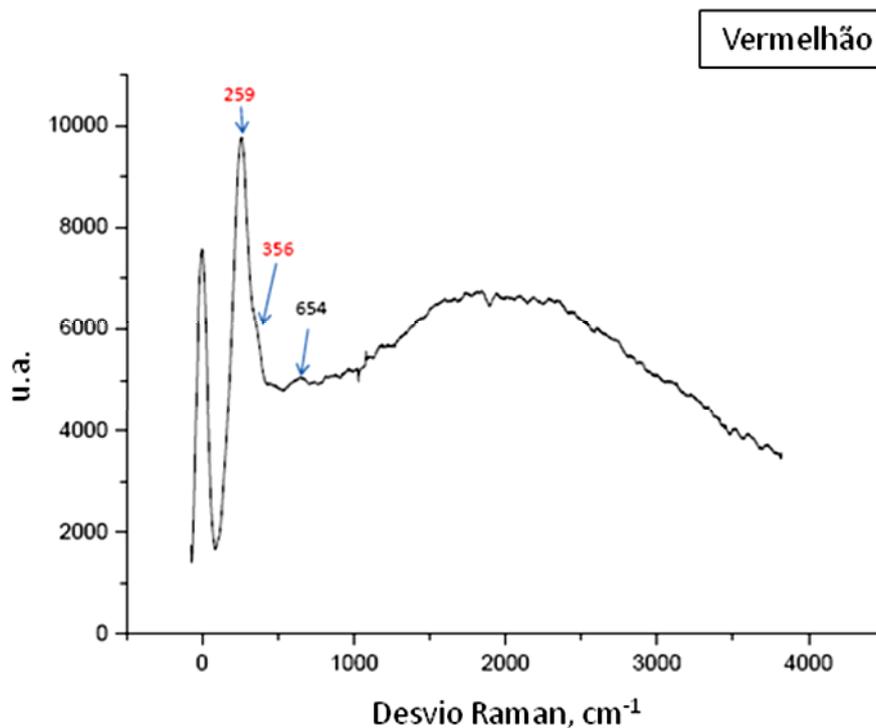


Figura 52: Espectro Raman do Vermelhão obtido com um comprimento de onda de excitação de 532 nm. A vermelho encontram-se os picos que também constam nas referências [9], [10], [11].

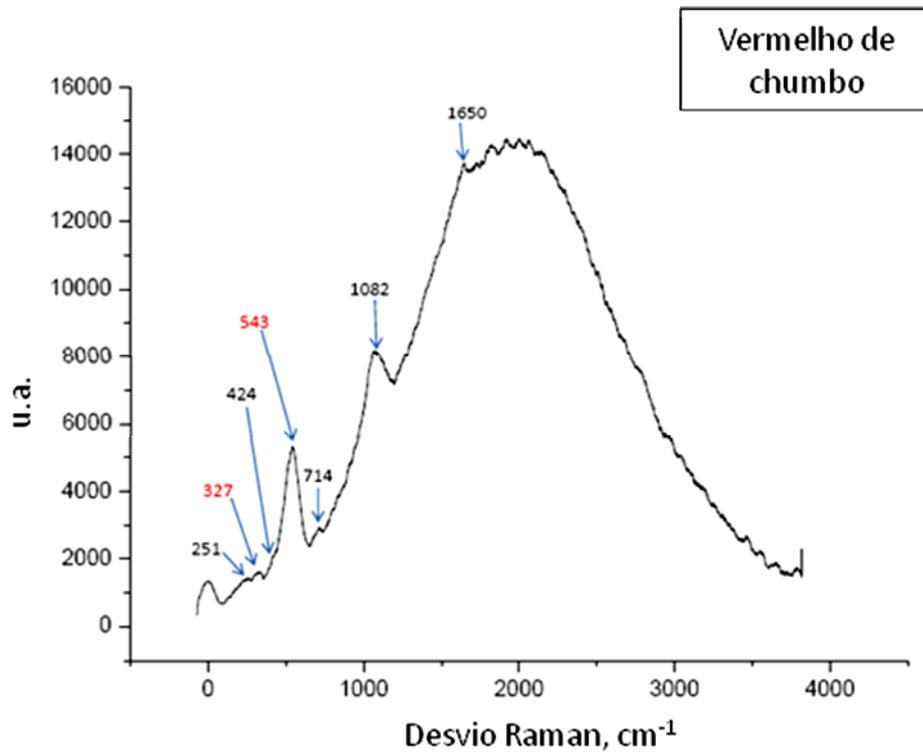


Figura 53: Espectro Raman do Vermelho de Chumbo obtido com um comprimento de onda de excitação de 532 nm. A vermelho encontram-se os picos que também constam nas referências [9], [10], [11].

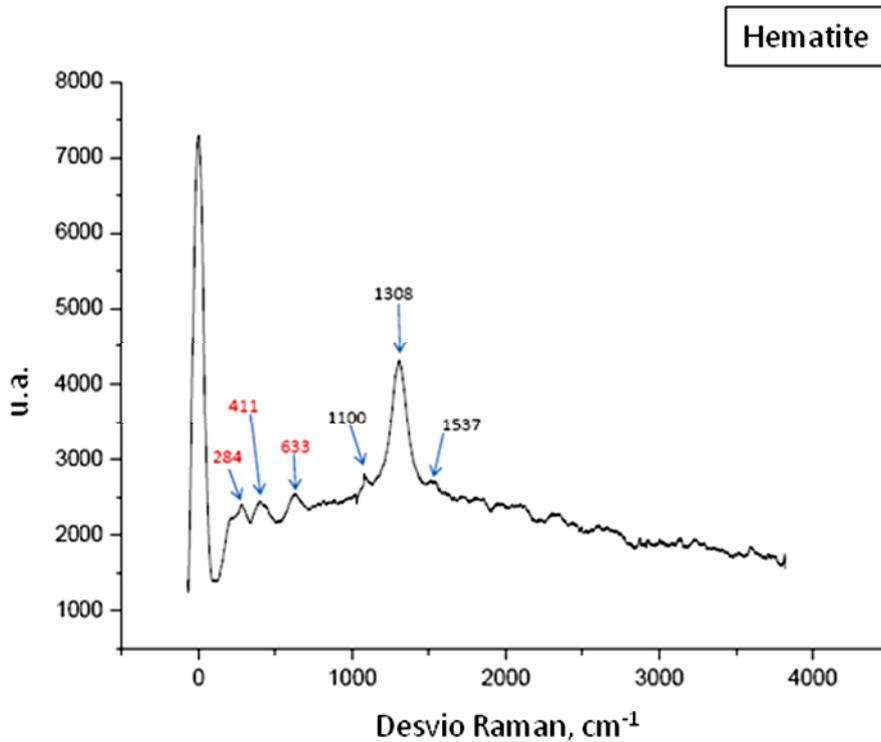


Figura 54: Espectro Raman da Hematite obtido com um comprimento de onda de excitação de 532 nm. A vermelho encontram-se os picos que também constam nas referências [9], [10], [11].

II. Difractogramas de pó – Pigmentos puros

Azuis

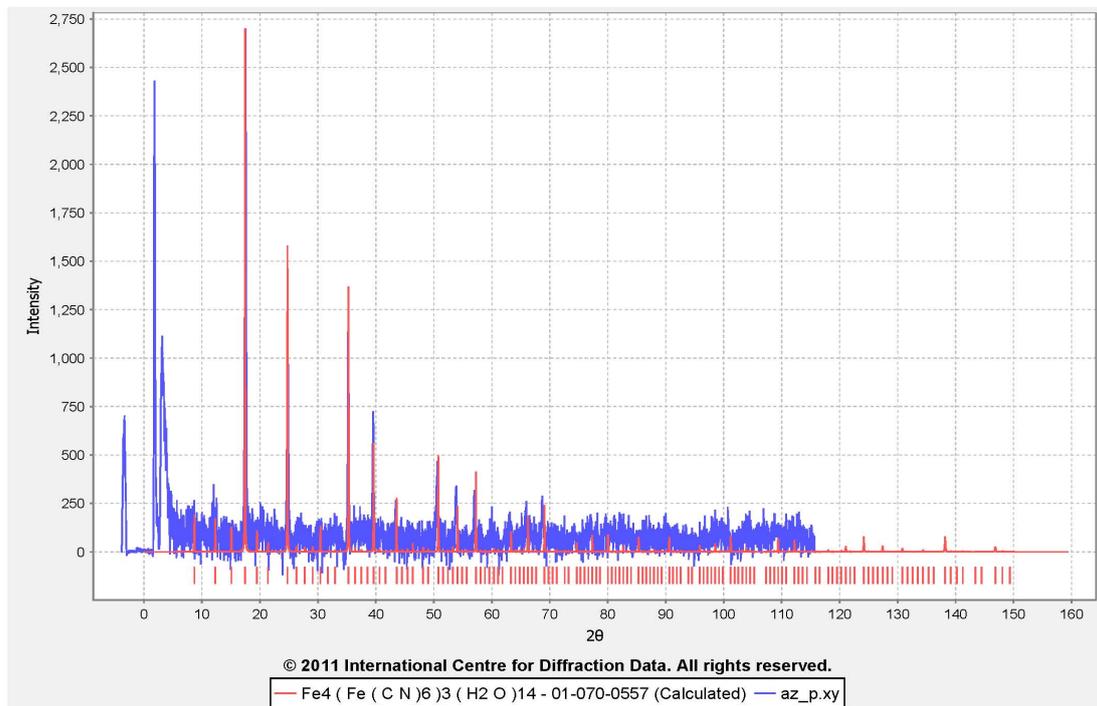


Figura 55: Difractograma do Azul da Prússia (a azul) e do seu correspondente em [15] (a vermelho).

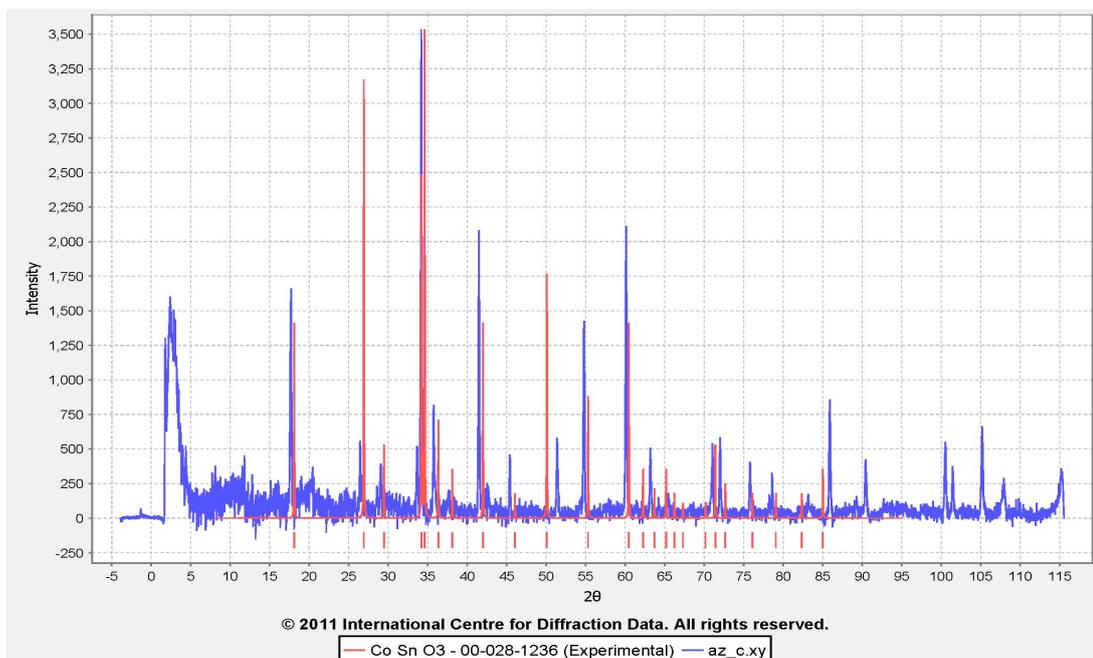


Figura 56: Difractograma do Cerúleo (a azul) e do seu correspondente em [15] (a vermelho).

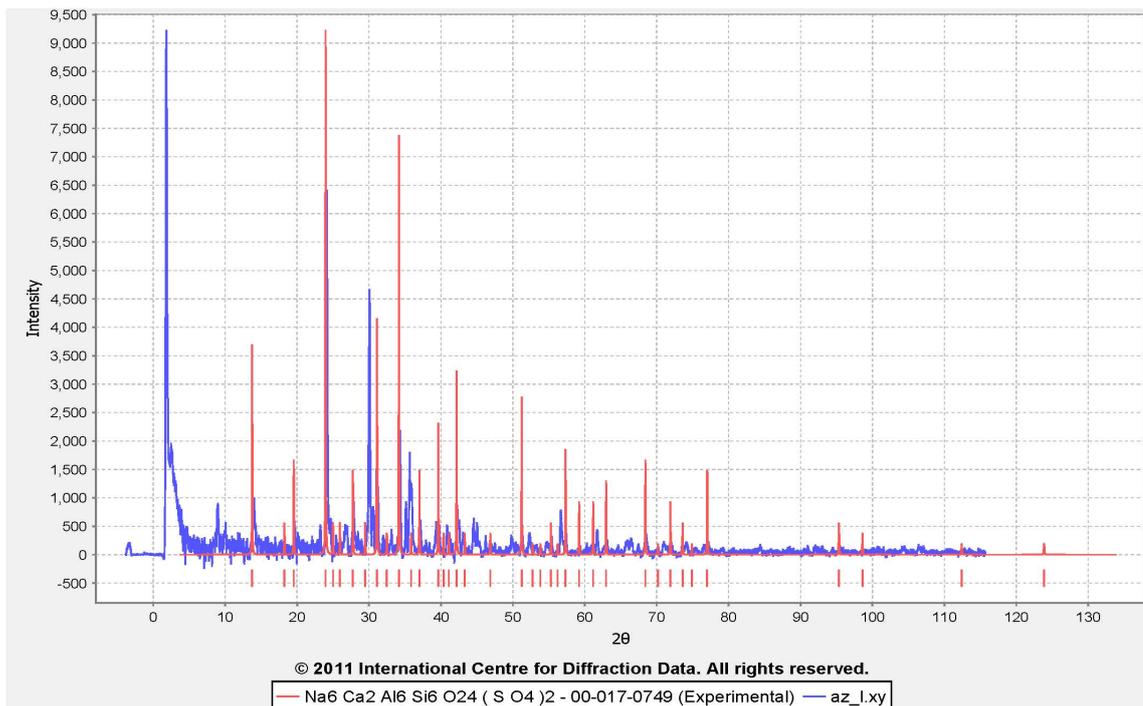


Figura 57: Diffractograma da Lazurite (a azul) e do seu correspondente em [15] (a vermelho).

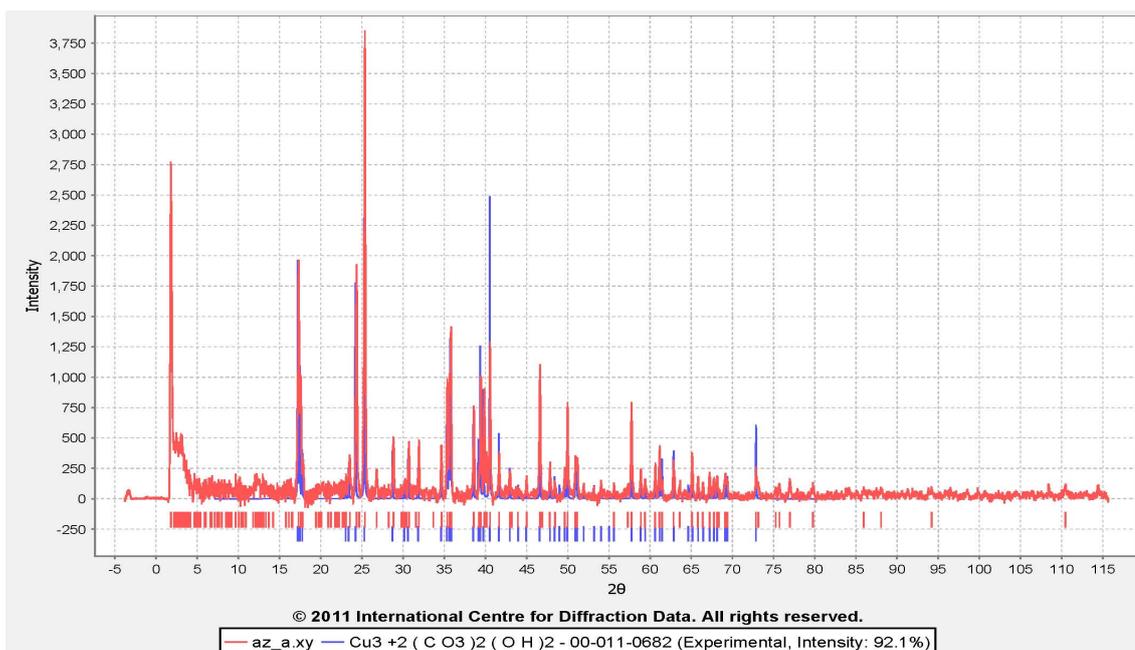


Figura 58: Diffractograma da Azurite (a vermelho) e do seu correspondente em [15] (a azul).

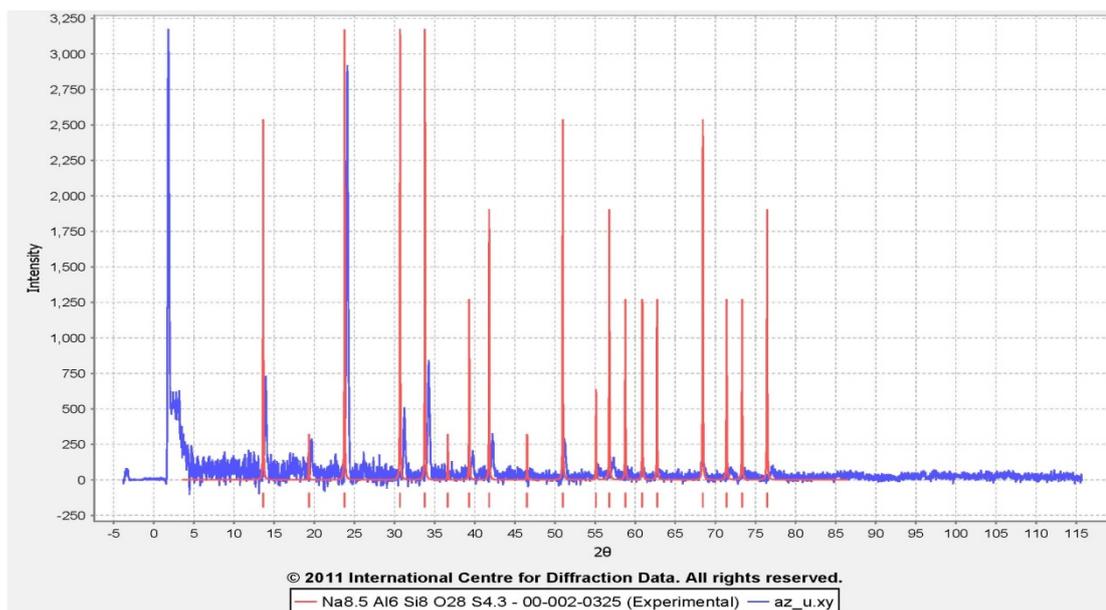


Figura 59: Difractograma do Ultramarino (a azul) e do seu correspondente em [15] (a vermelho).

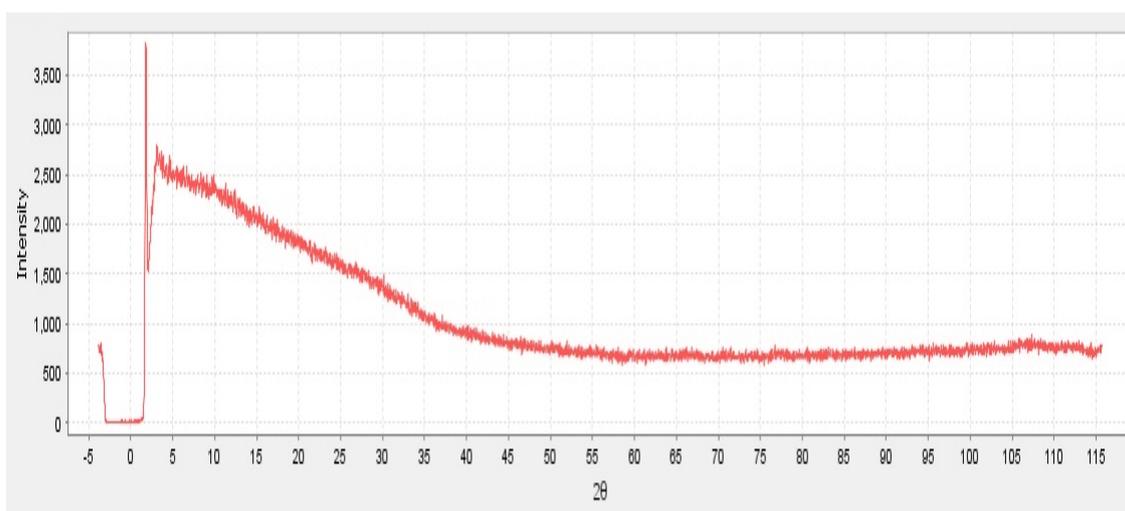


Figura 60: Difractograma do Esmalte.

Vermelhos

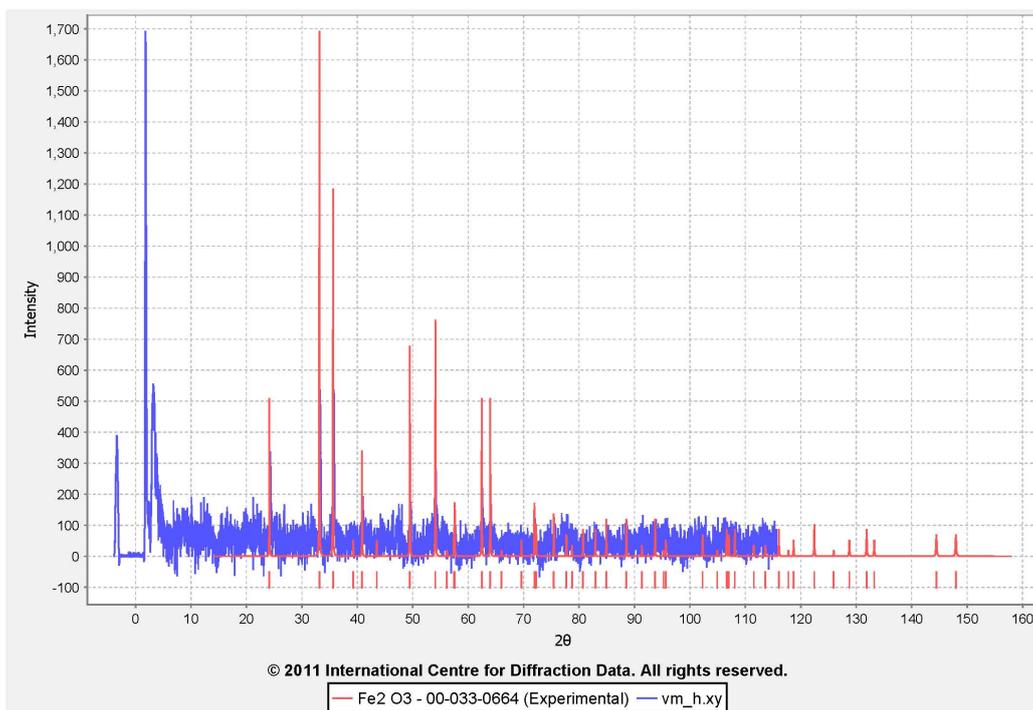


Figura 61: Difractograma da Hematite (a azul) e do seu correspondente em [15] (a vermelho).

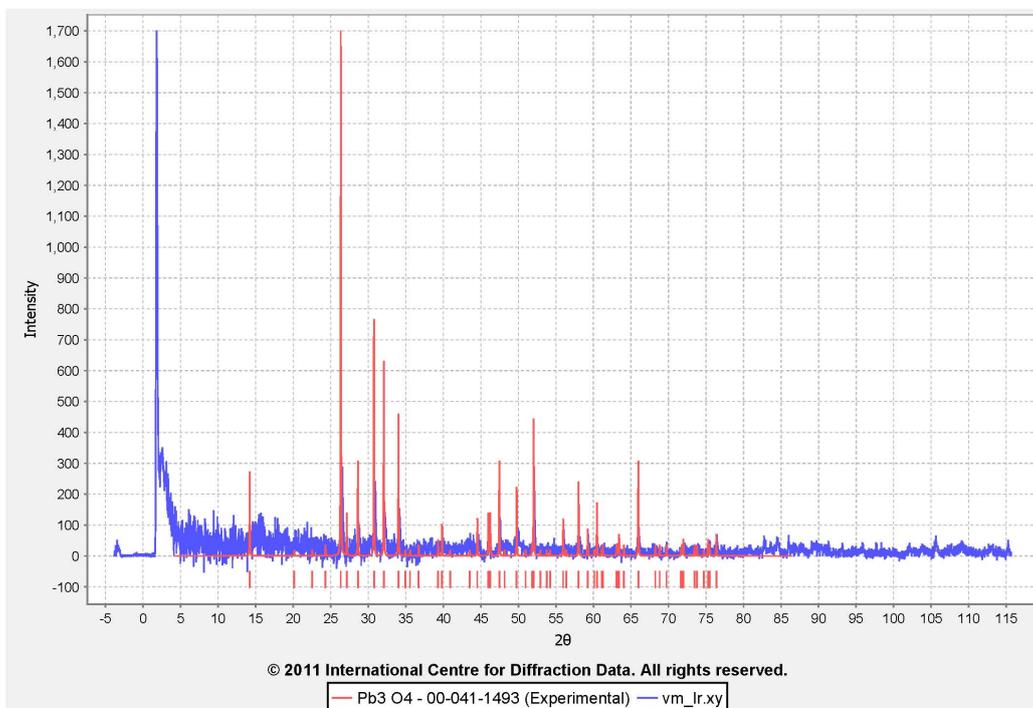


Figura 62: Difractograma do Vermelho de Chumbo (a azul) e do seu correspondente na [15] (a vermelho).

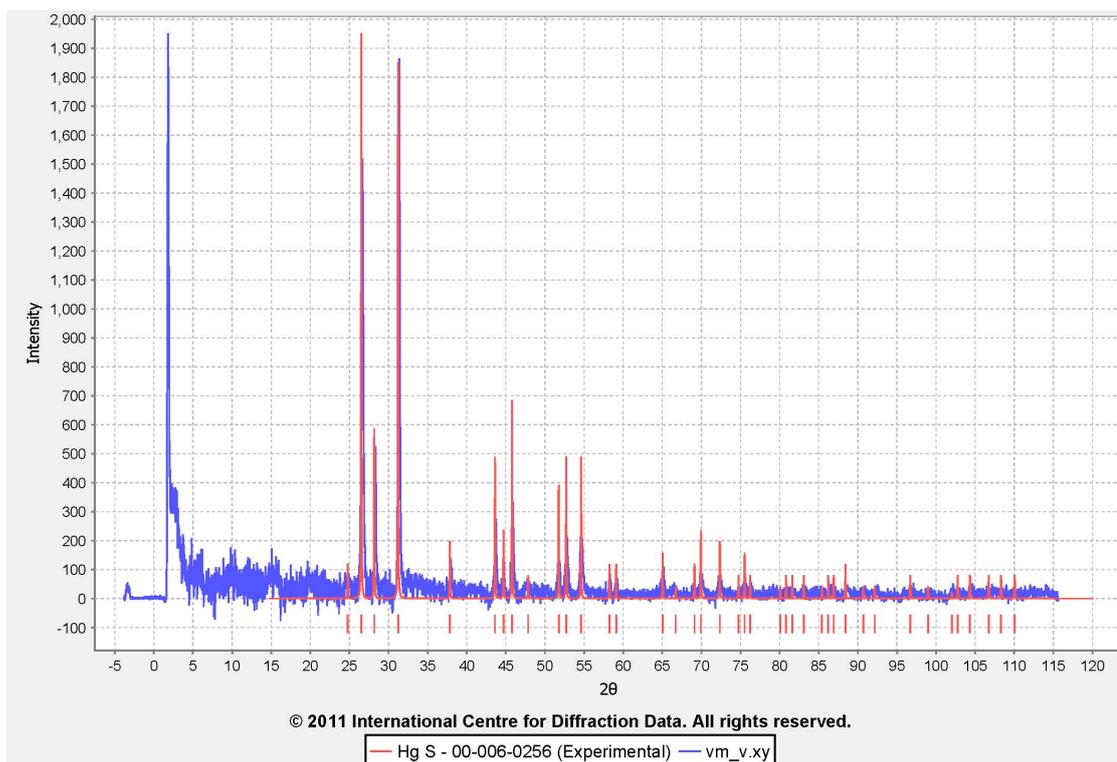


Figura 63: Difractograma do Vermelho (a azul) e do seu correspondente na [15] (a vermelho).

Verdes

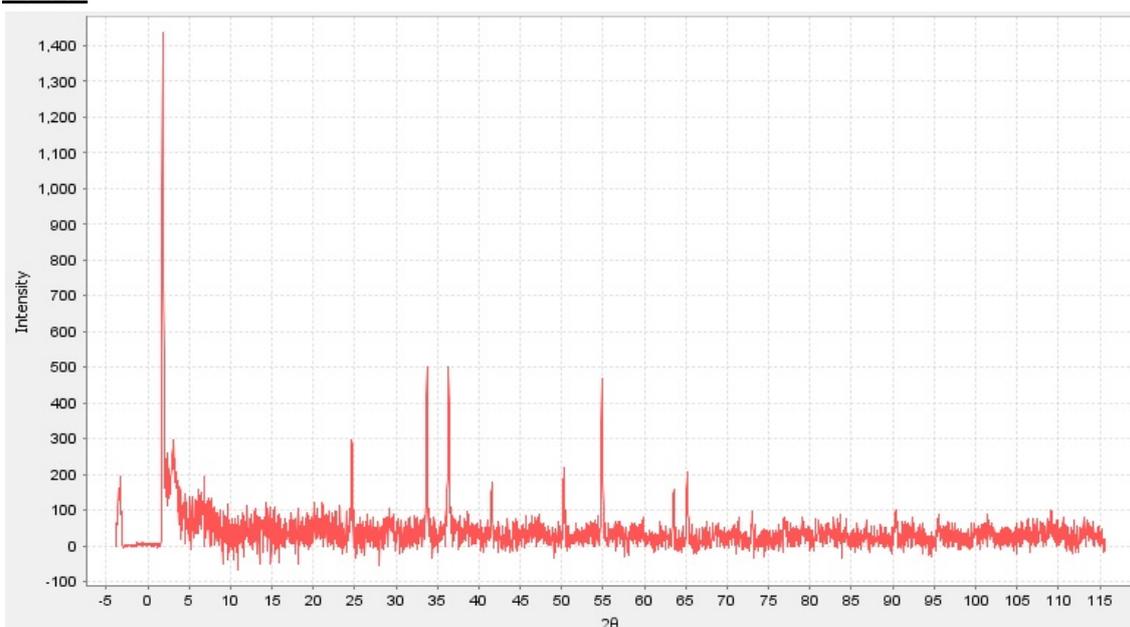


Figura 64: Difractograma do Óxido de Crómio.

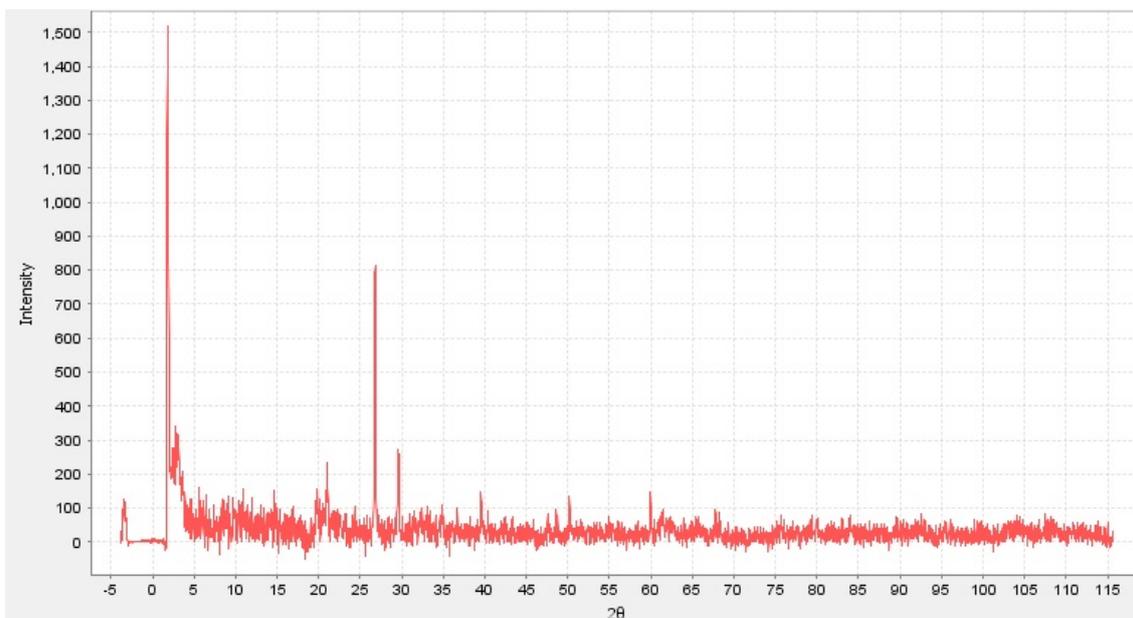


Figura 65: Diffractograma do Terra Verde.

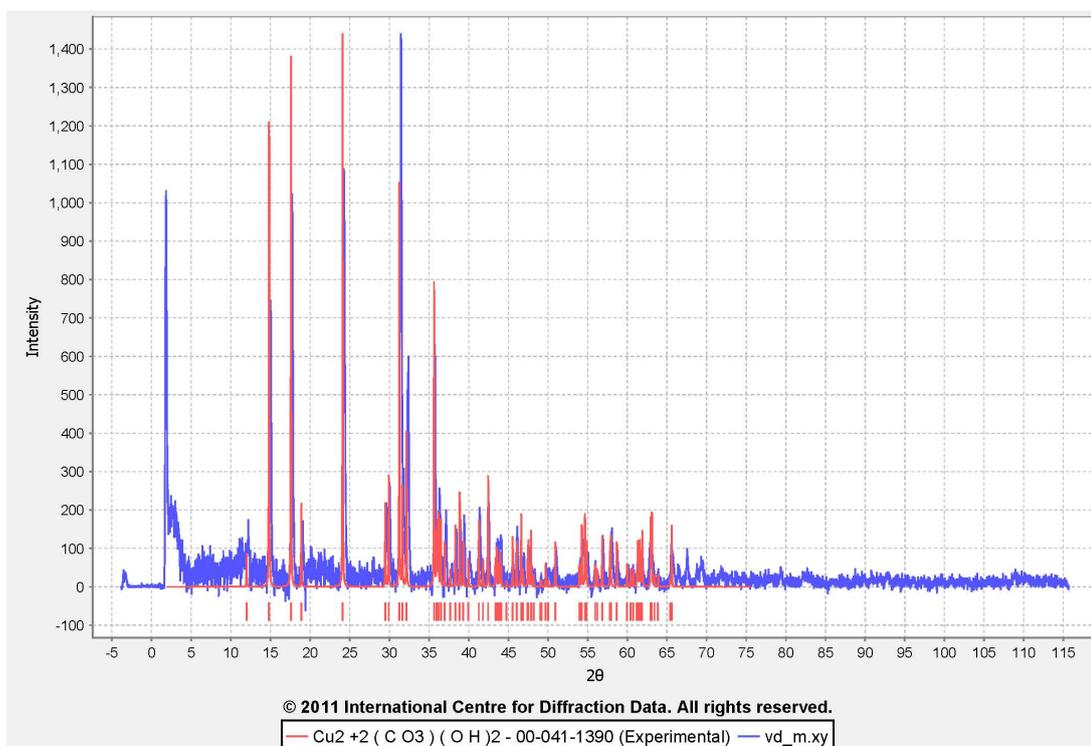


Figura 66: Diffractograma da Malaquite (a azul) e do seu correspondente em [15] (a vermelho).

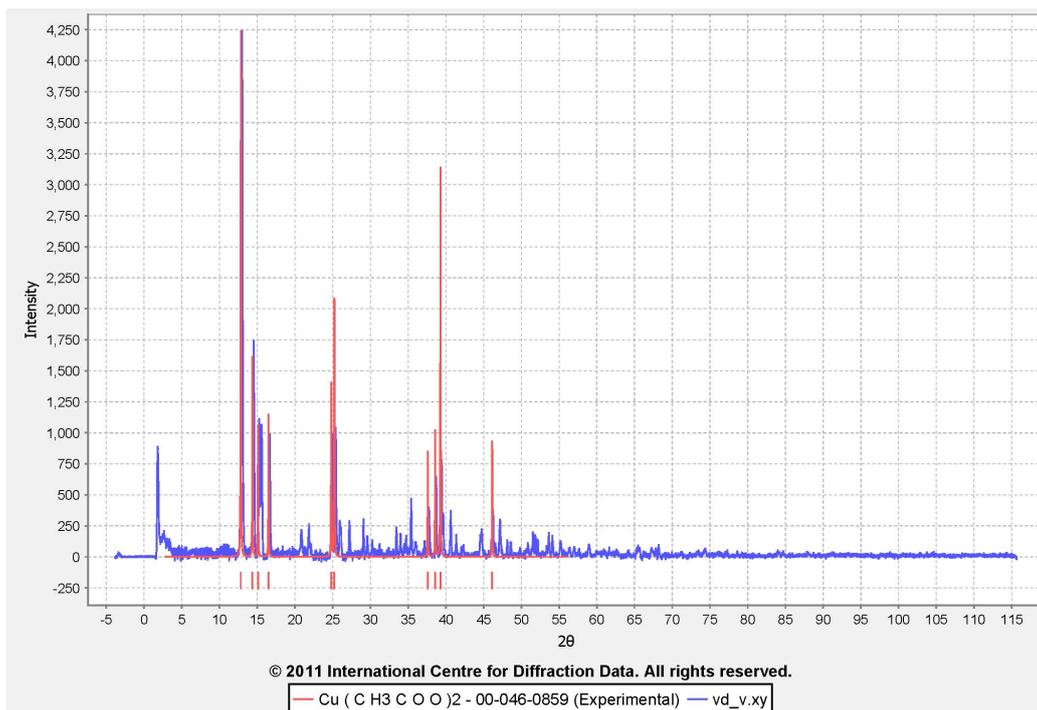


Figura 67: Difractograma do Verdigris (a azul) e do seu correspondente em [15] (a vermelho).

Amarelos

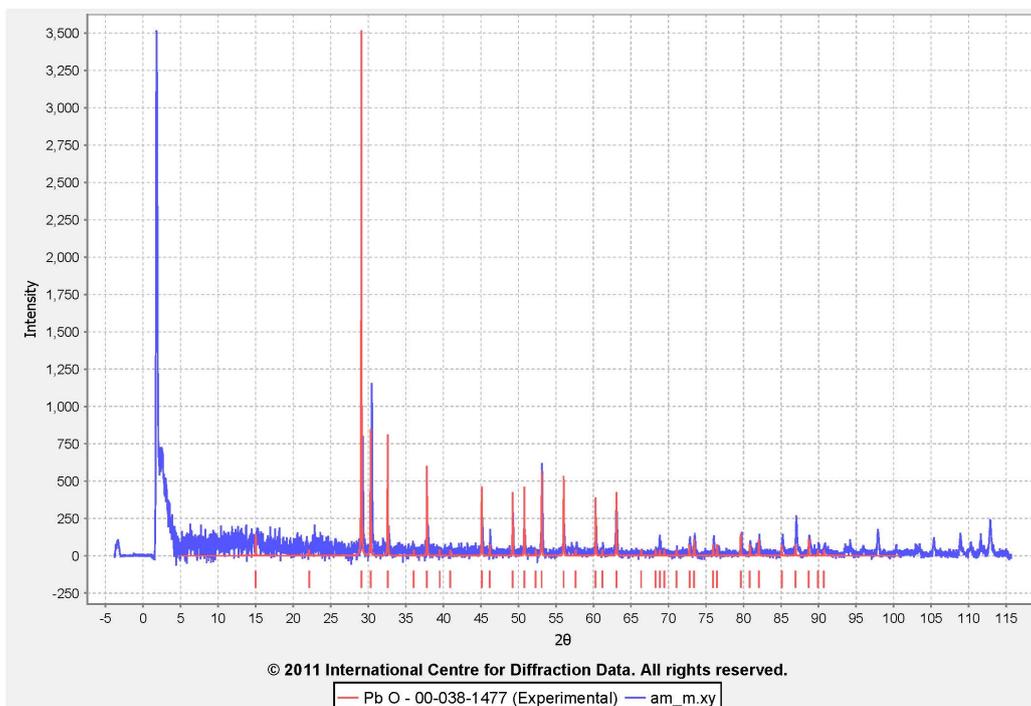


Figura 68: Difractograma do Massicot (a azul) e do seu correspondente em [15] (a vermelho).

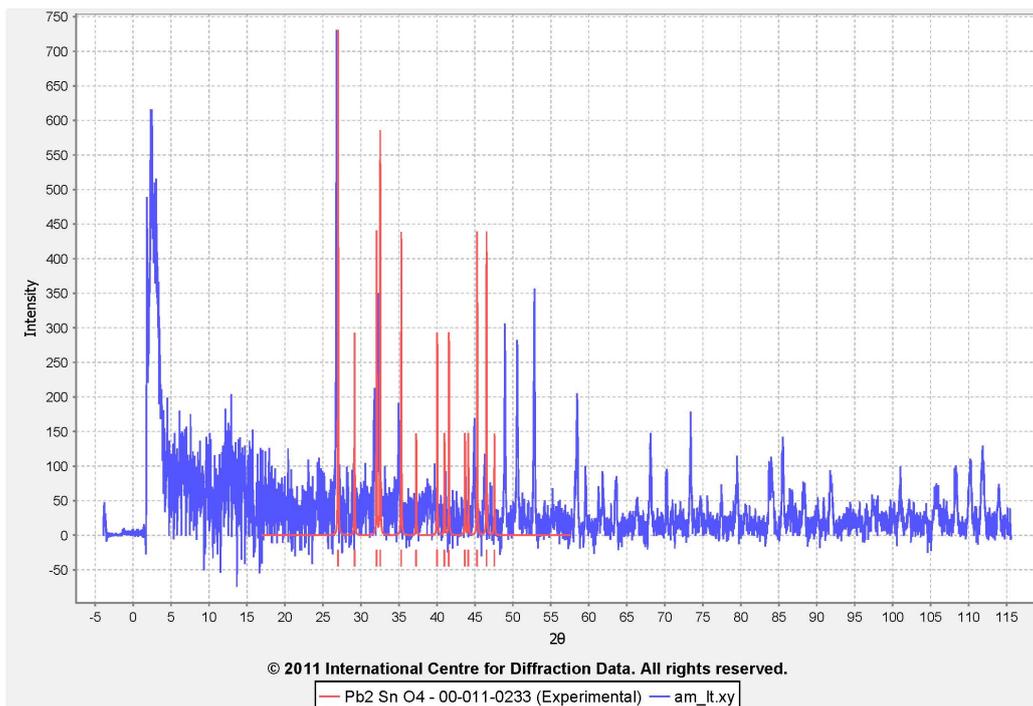


Figura 69: Difractograma do Amarelo de Chumbo e estanho (a azul) e do seu correspondente em [15] (a vermelho).

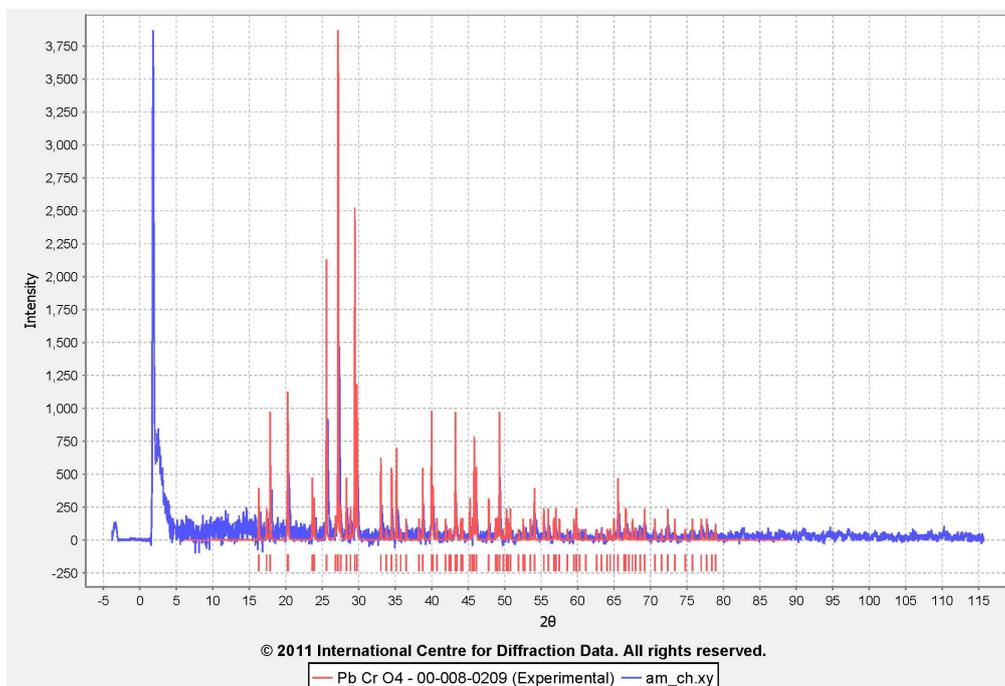


Figura 70: Difractograma do Amarelo de Crómio (a azul) e do seu correspondente em [15] (a vermelho).

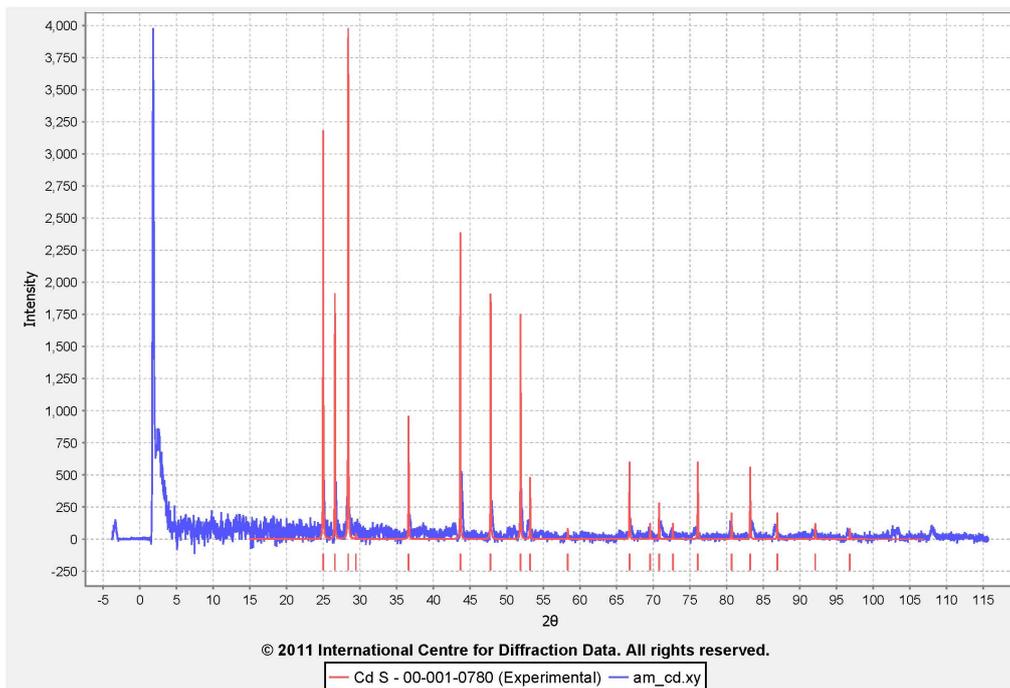


Figura 71: Difractograma do Amarelo de Cádmio (a azul) e do seu correspondente em [15] (a vermelho).

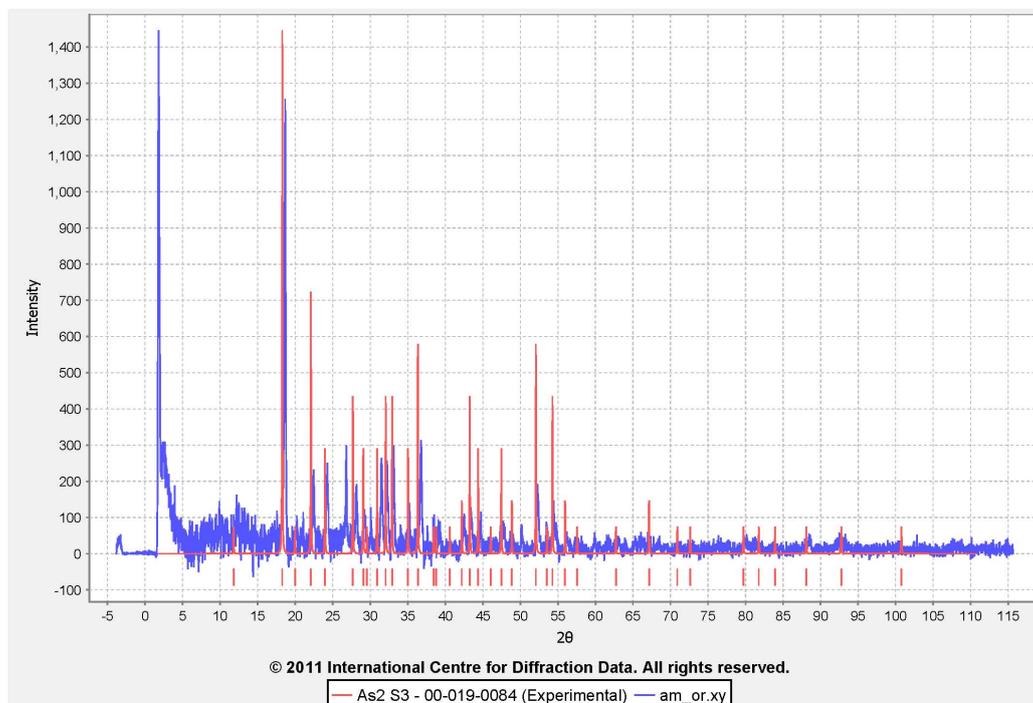


Figura 72: Difractograma do Ouro Pimenta (a azul) e do seu correspondente em [15] (a vermelho).

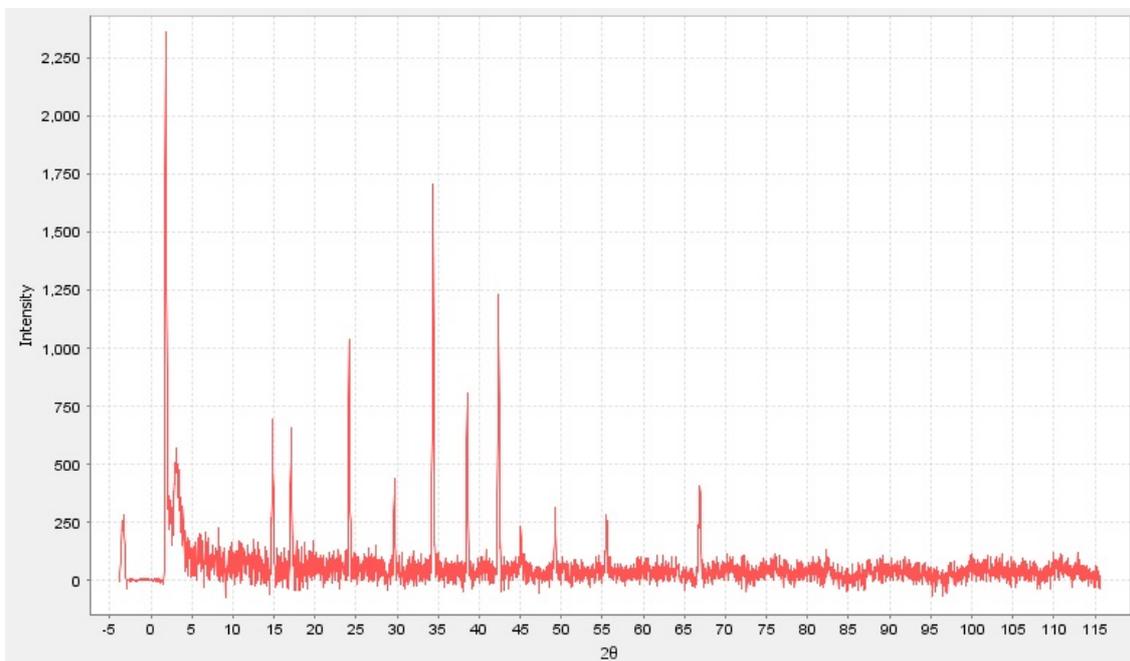


Figura 73: Diffractograma do Amarelo de Cobalto.

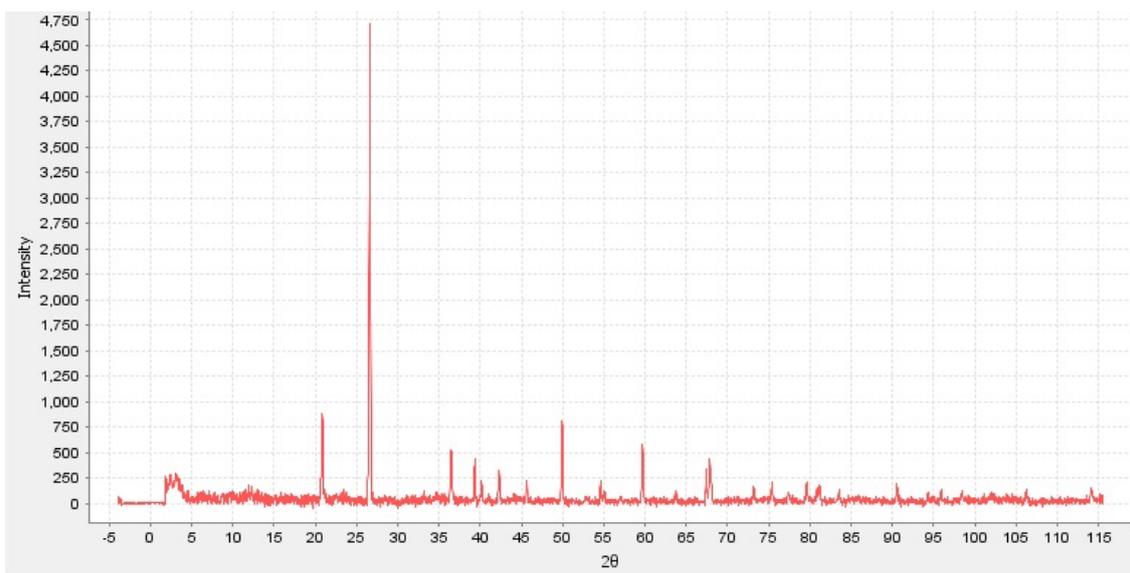


Figura 74: Diffractograma do Ocre Laranja.

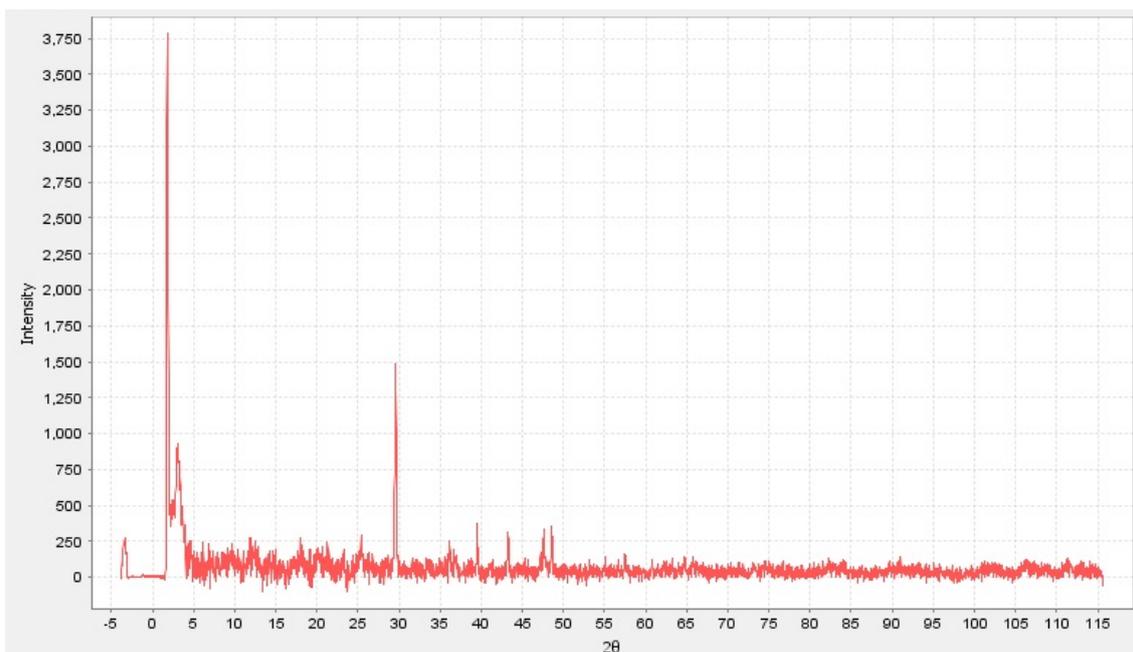


Figura 75: Difractograma do Ocre Amarelo.

Branco

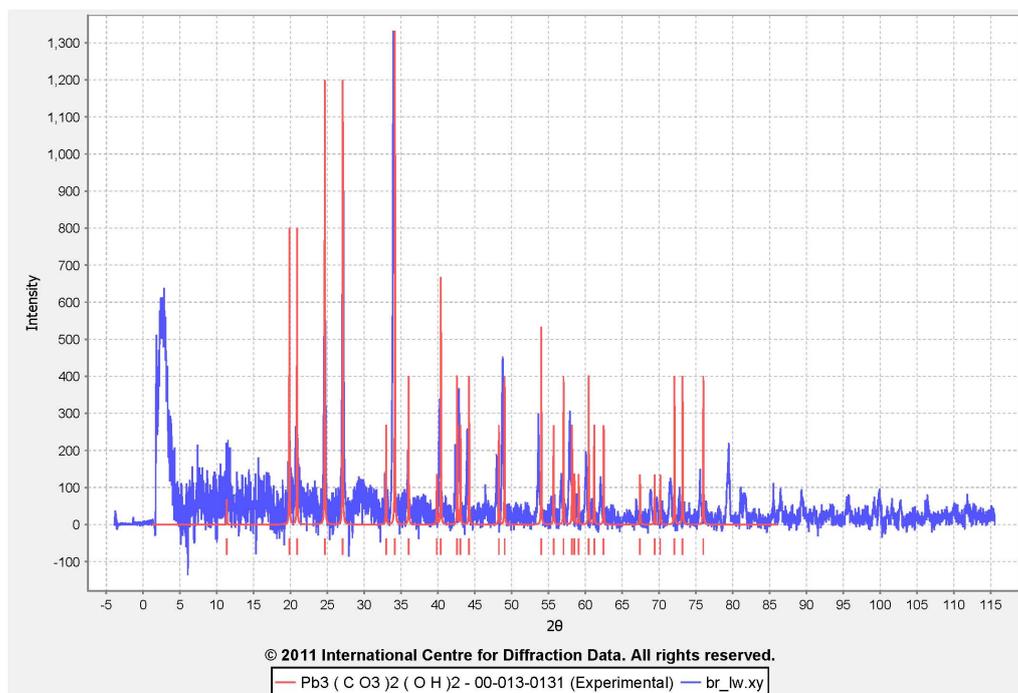


Figura 76: Difractograma do Branco de Chumbo (a azul) e do seu correspondente em [15] (a vermelho).

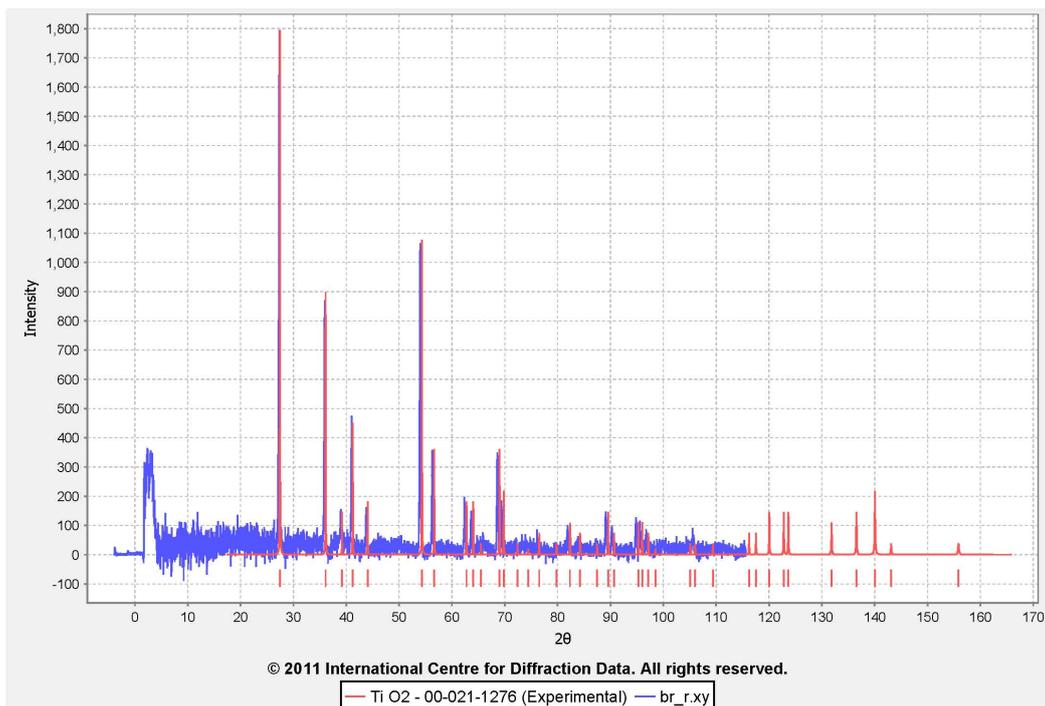


Figura 77: Difractograma do Rutilo (a azul) e do seu correspondente em [15] (a vermelho).

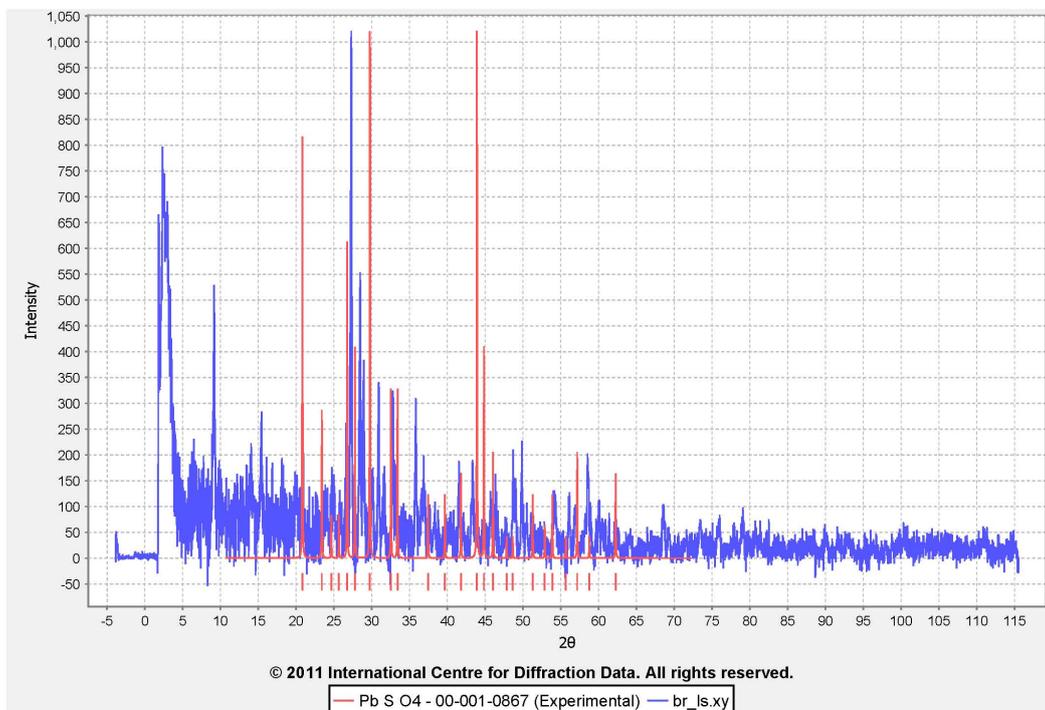


Figura 78: Difractograma do Sulfato de Chumbo (a azul) e do seu correspondente em [15] (a vermelho).

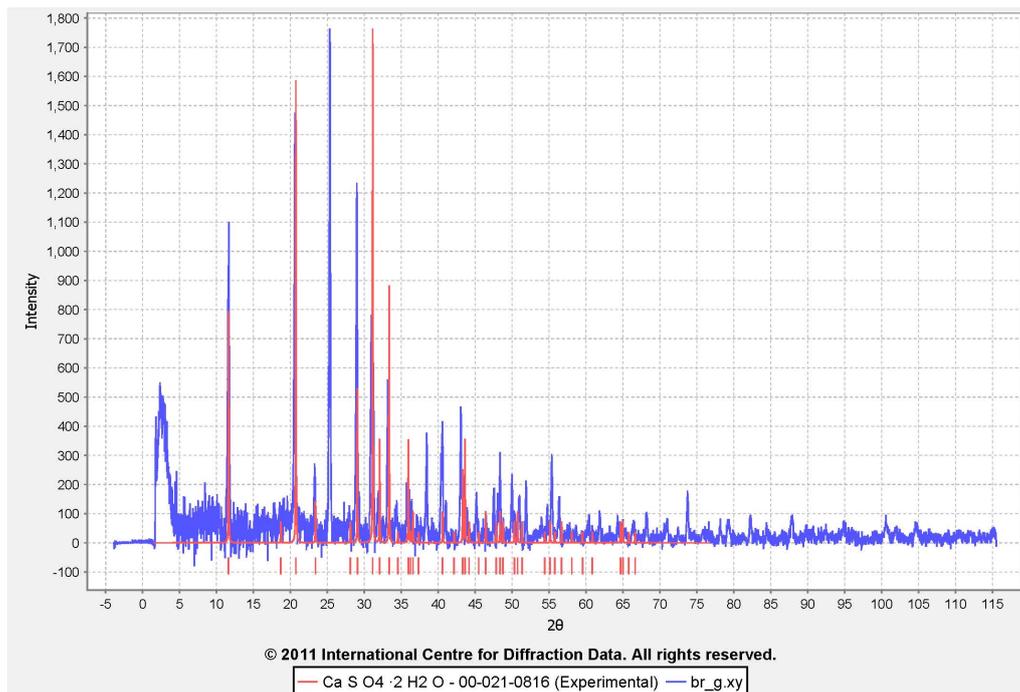


Figura 79: Difractograma do Gesso (a azul) e do seu correspondente em [15] (a vermelho).

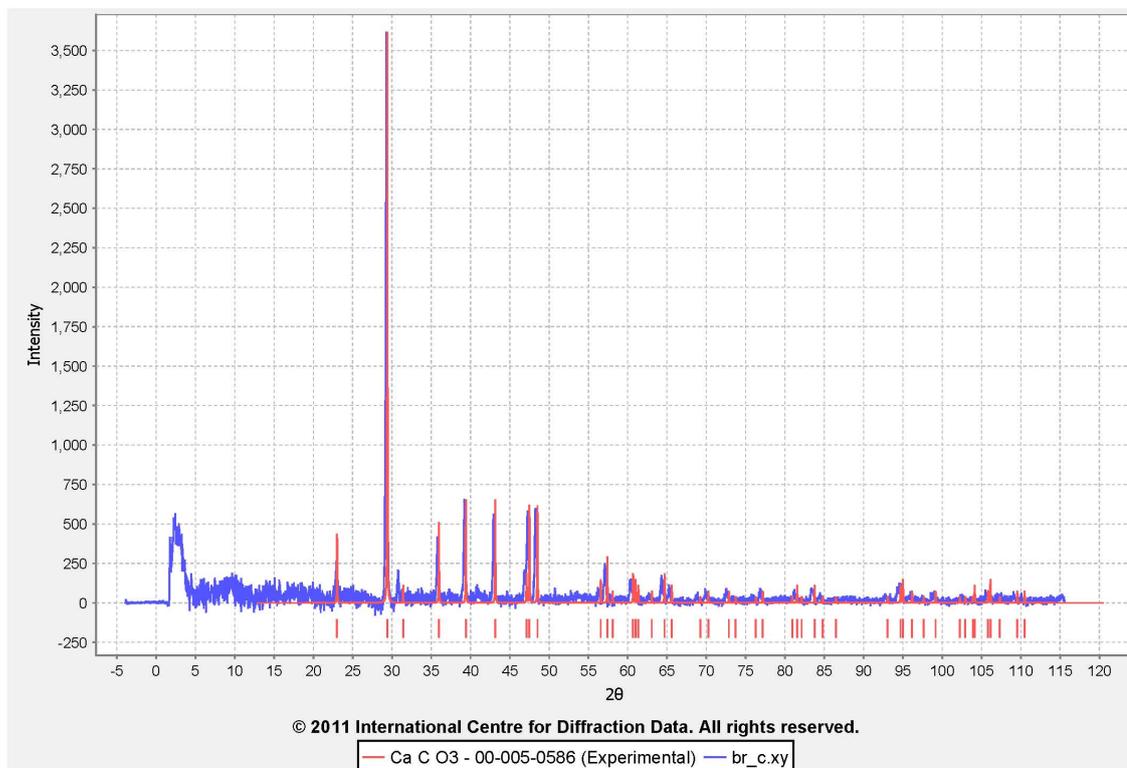


Figura 80: Difractograma da Calcite (a azul) e do seu correspondente em [15] (a vermelho).

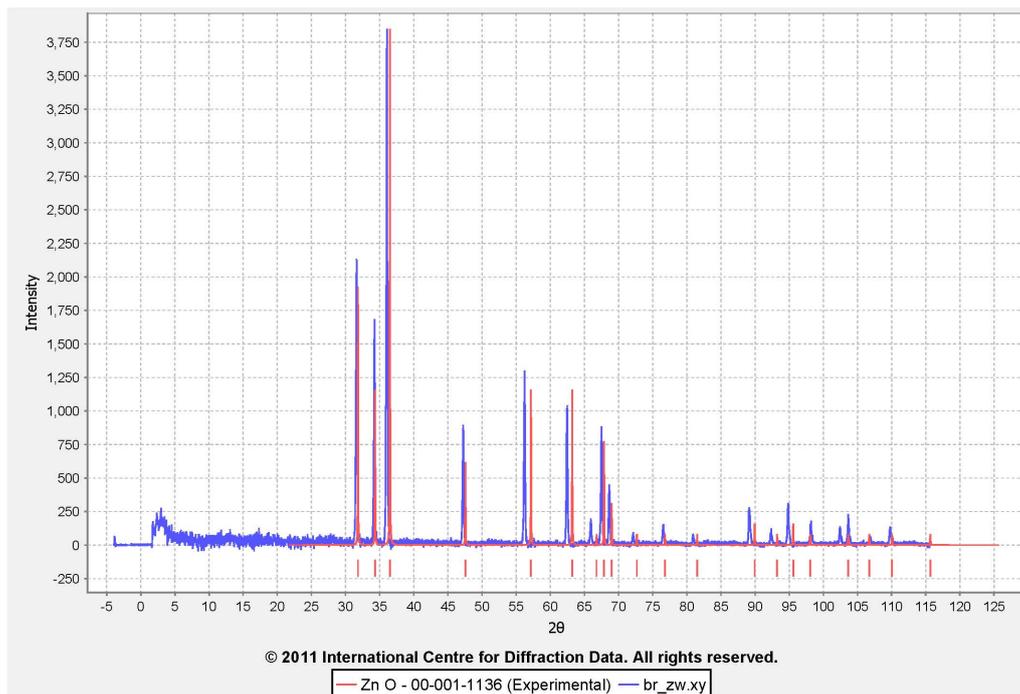


Figura 81: Difratograma do Branco de Zinco (a azul) e do seu correspondente em [15] (a vermelho).

Pretos

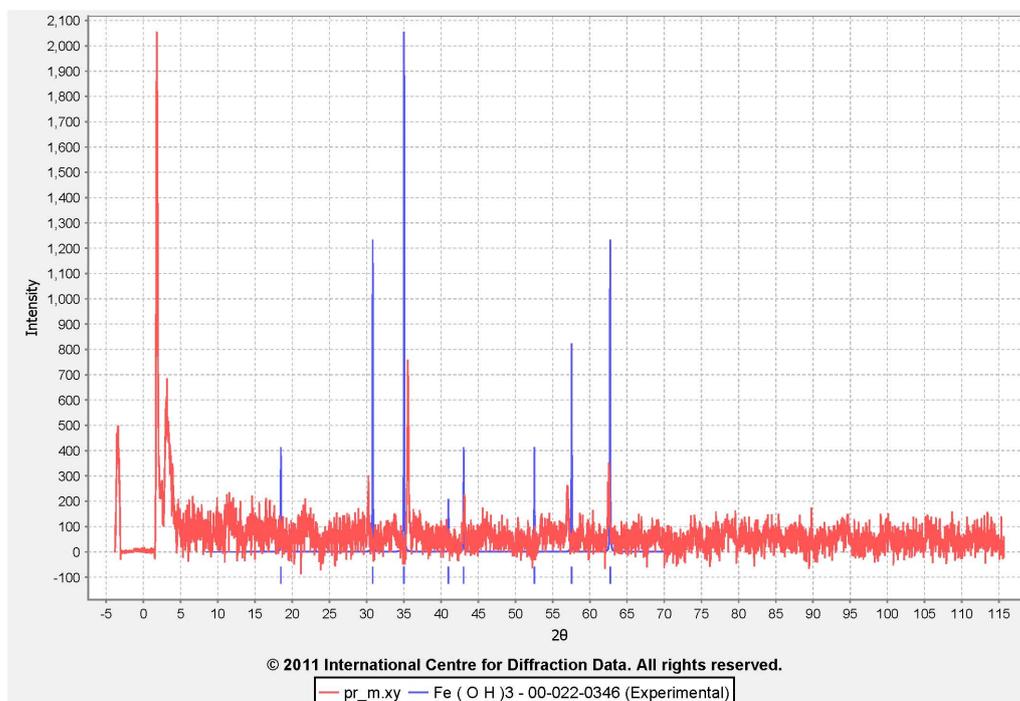


Figura 82: Difratograma do Negro de Marte (a vermelho) e do seu correspondente em [15] (a azul).

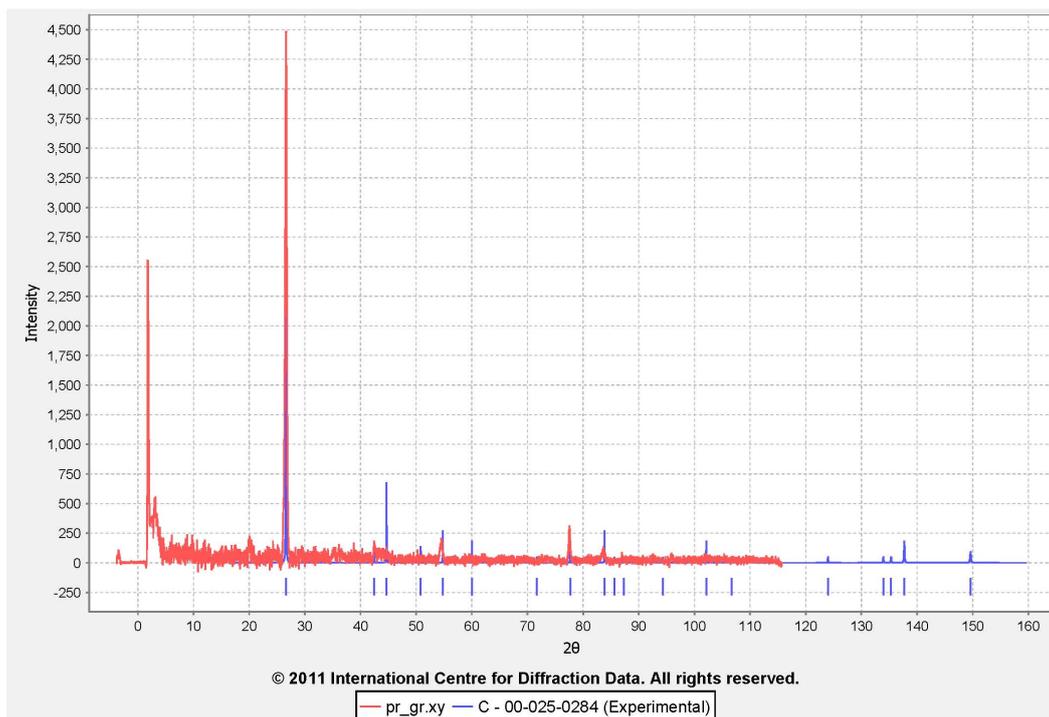


Figura 83: Difractograma da Grafite (a vermelho) e do seu correspondente em [15] (a azul).

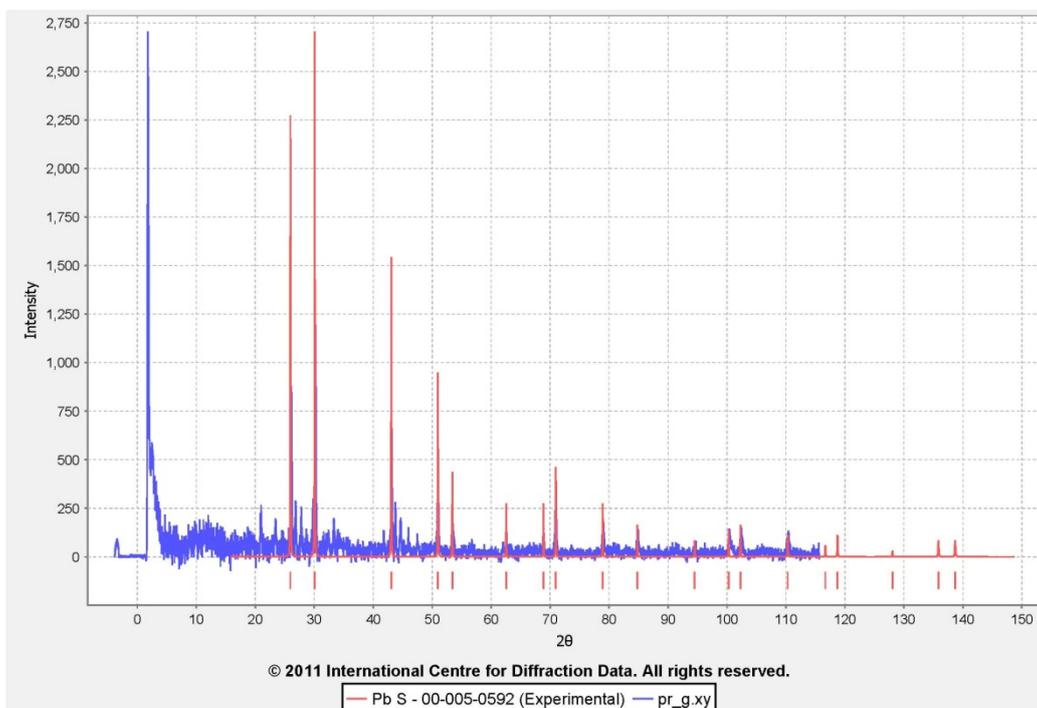


Figura 84: Difractograma da Galena (a azul) e do seu correspondente em [15] (a vermelho).

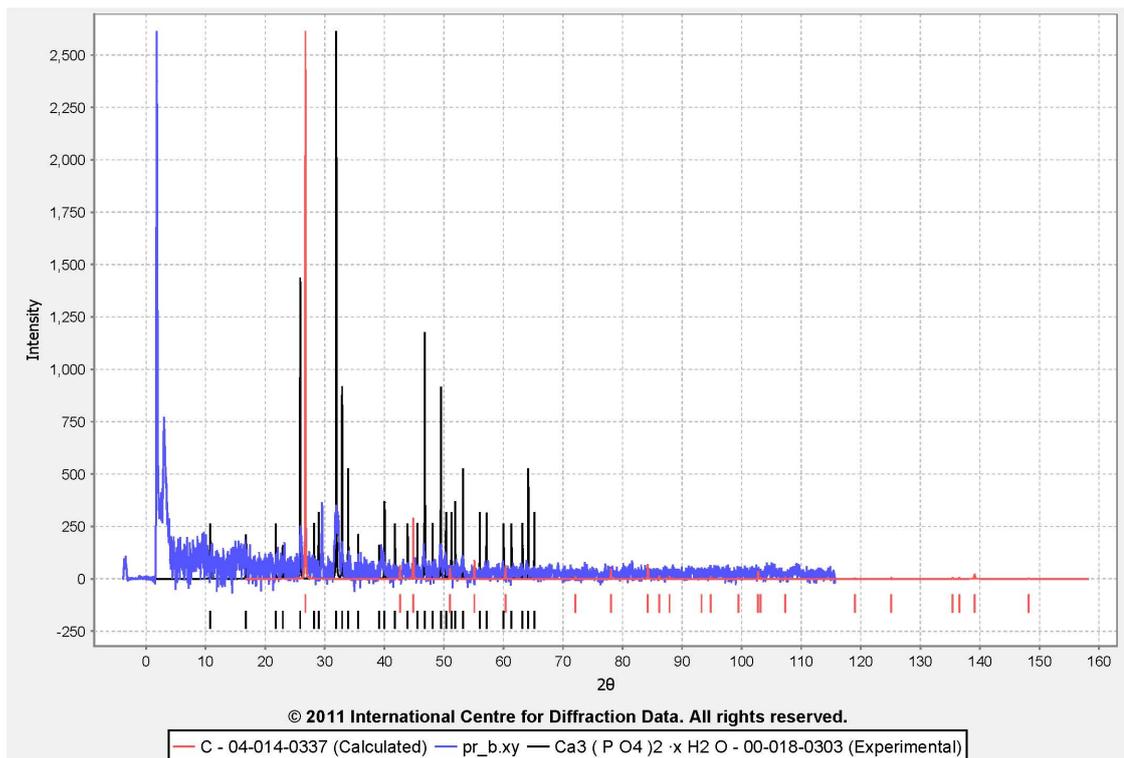


Figura 85: Difractograma do Negro de ossos (a azul) e do seu correspondente em [15] (a vermelho).

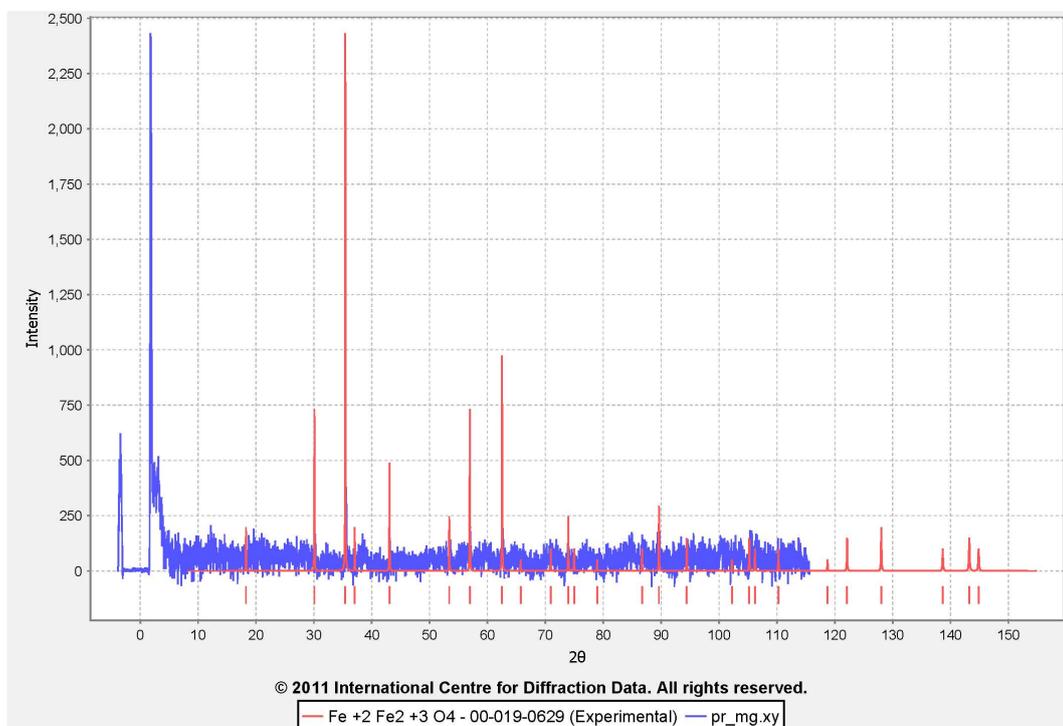


Figura 86: Difractograma da Magnetite (a azul) e do seu correspondente em [15] (a vermelho).

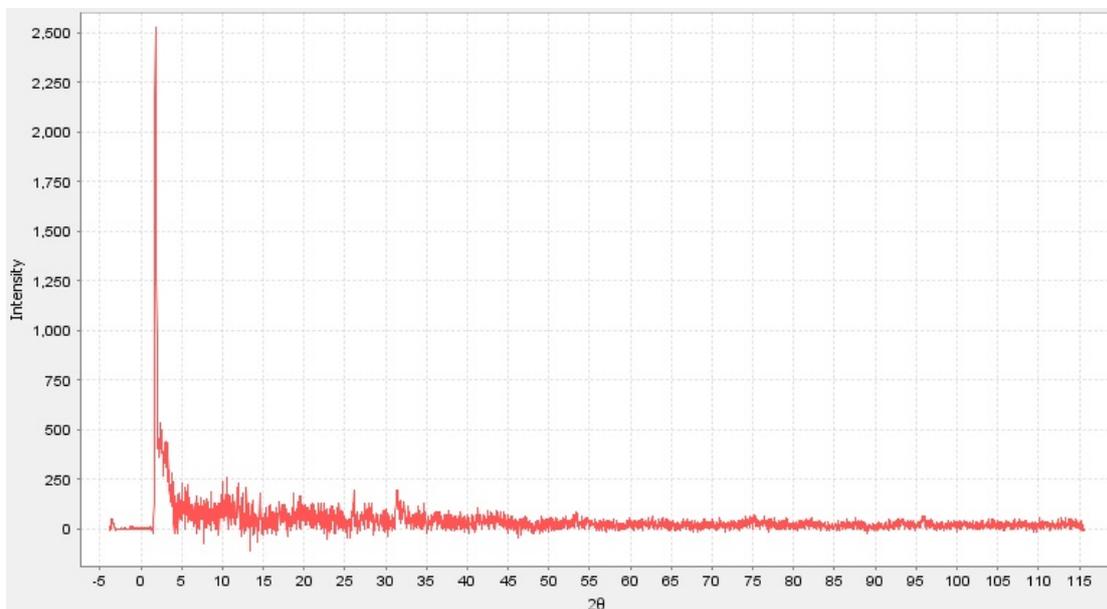


Figura 87: Difractograma do Negro de Marfim

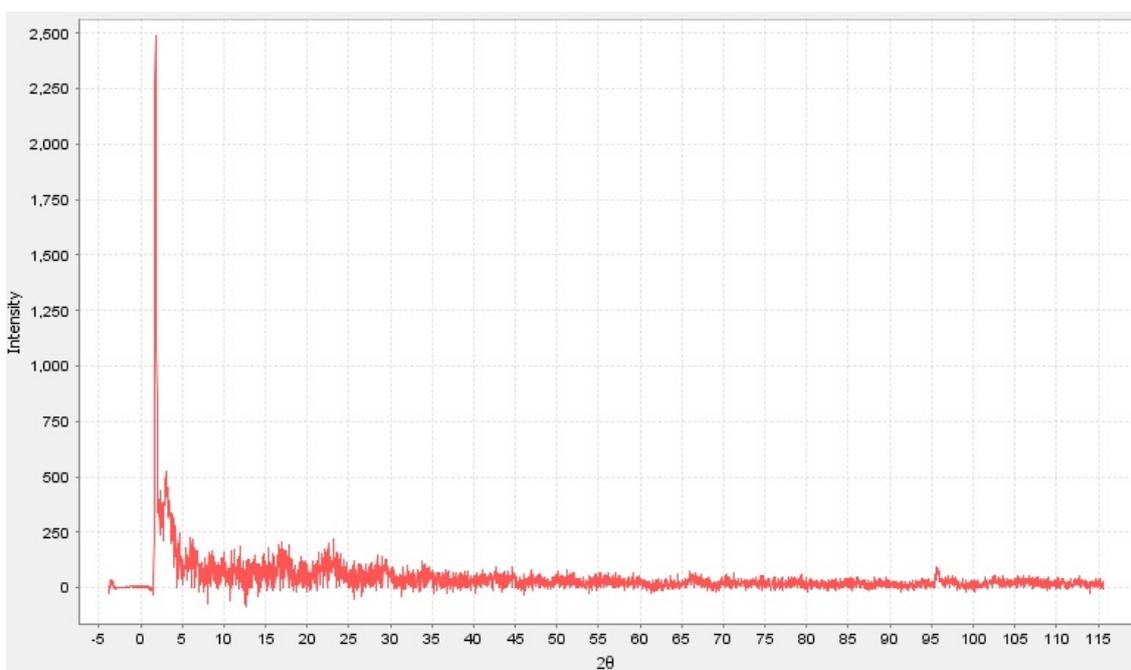


Figura 88: Difractograma do Negro de Fumo.

Aplicações – Amostras

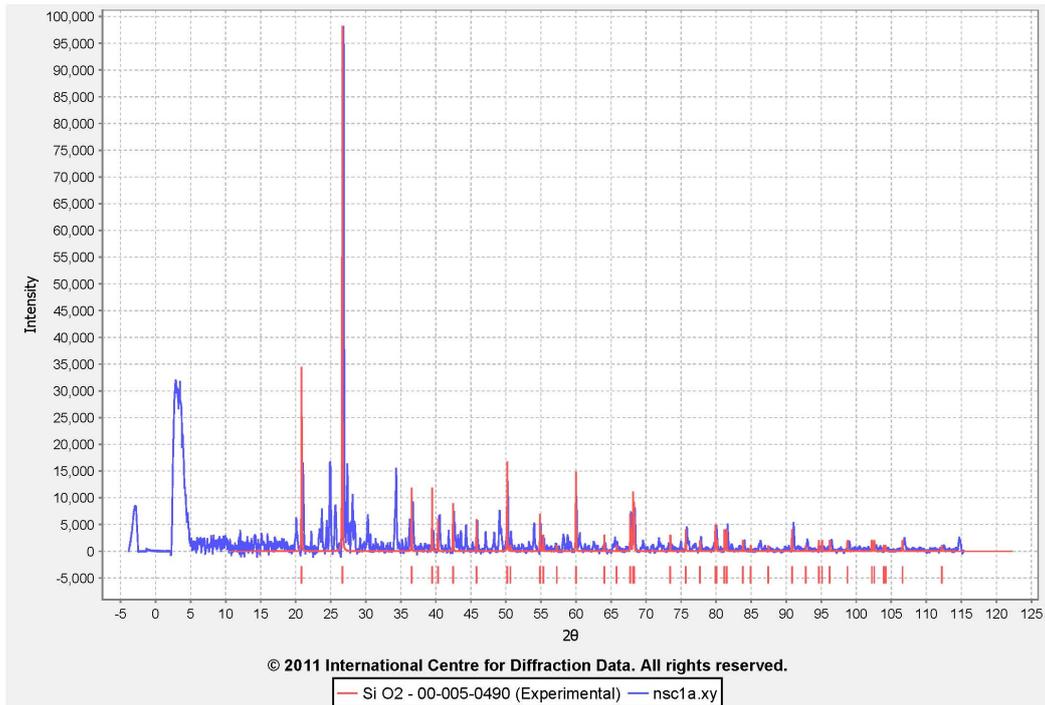


Figura 89: NSC 1. Difractograma da amostra número 1 retirada da estátua Nossa Senhora Conceição (NSC1a), a azul. Na mesma figura encontra-se o difractograma do Quartzo (a vermelho) para comparação.

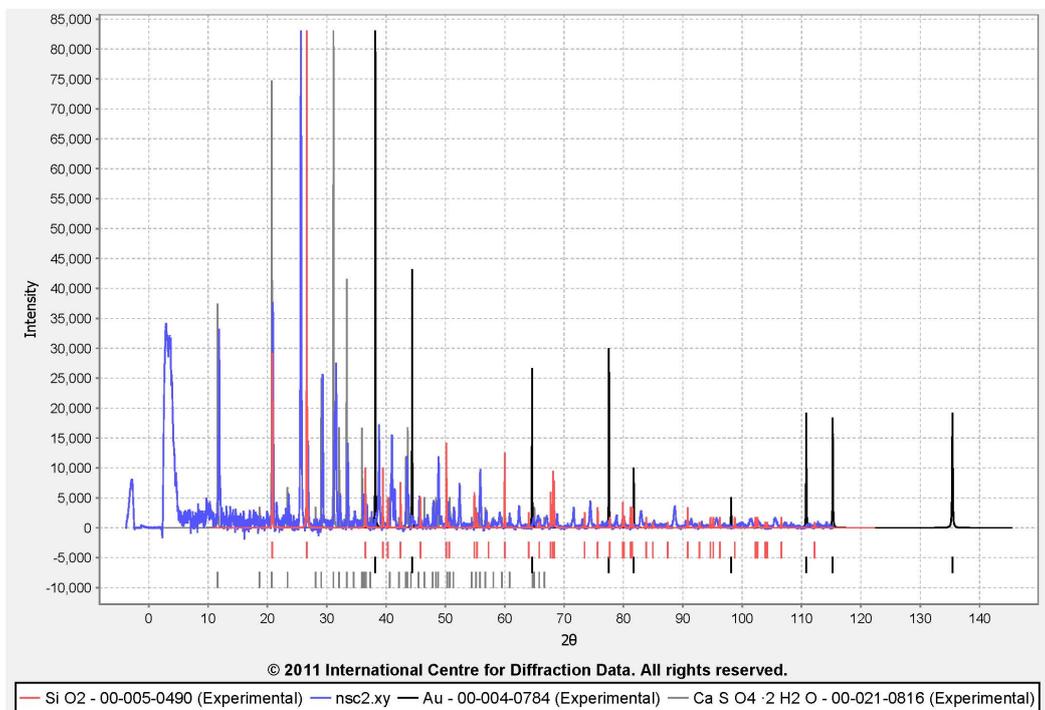


Figura 90: NSC2. Difractograma da amostra número 2 retirada da estátua da Nossa Senhora da Conceição (NSC2), a azul. Na mesma figura encontram-se os difractogramas do Ouro (a preto), Quartzo (a vermelho) e Gesso (a cinzento) para comparação.

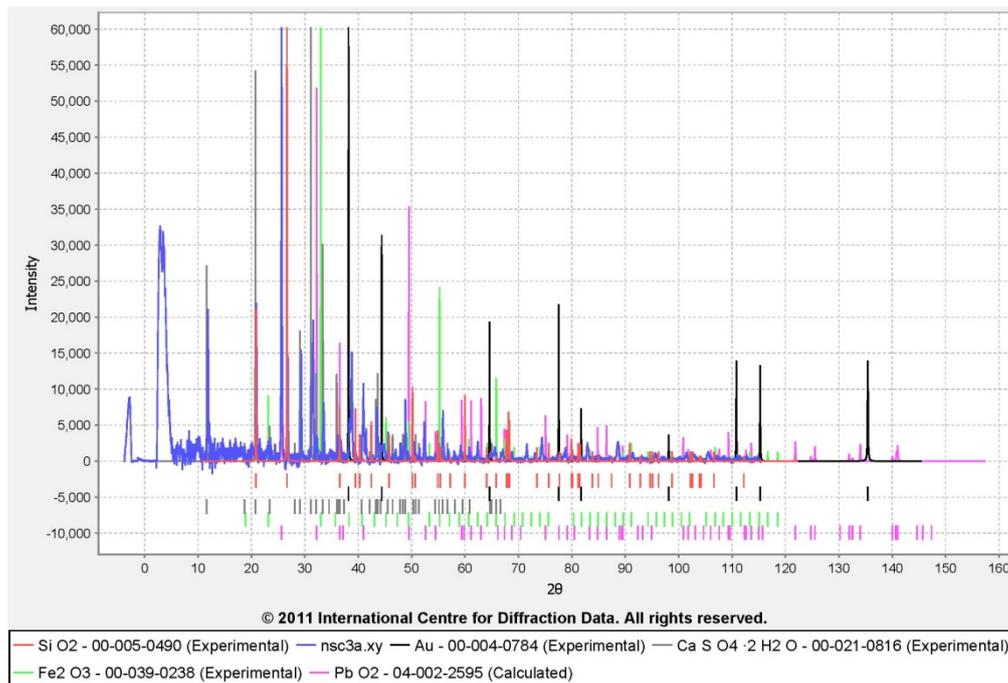


Figura 91: NSC3a. Difractograma da amostra número 3a retirada da estátua da Nossa Senhora da Conceição (NSC3a), a azul. Na mesma figura encontram-se os difractogramas do Quartzo (a vermelho), Ouro (a preto), Gesso (a cinzento), Óxido de ferro (a verde) e Óxido de chumbo (a lilás).

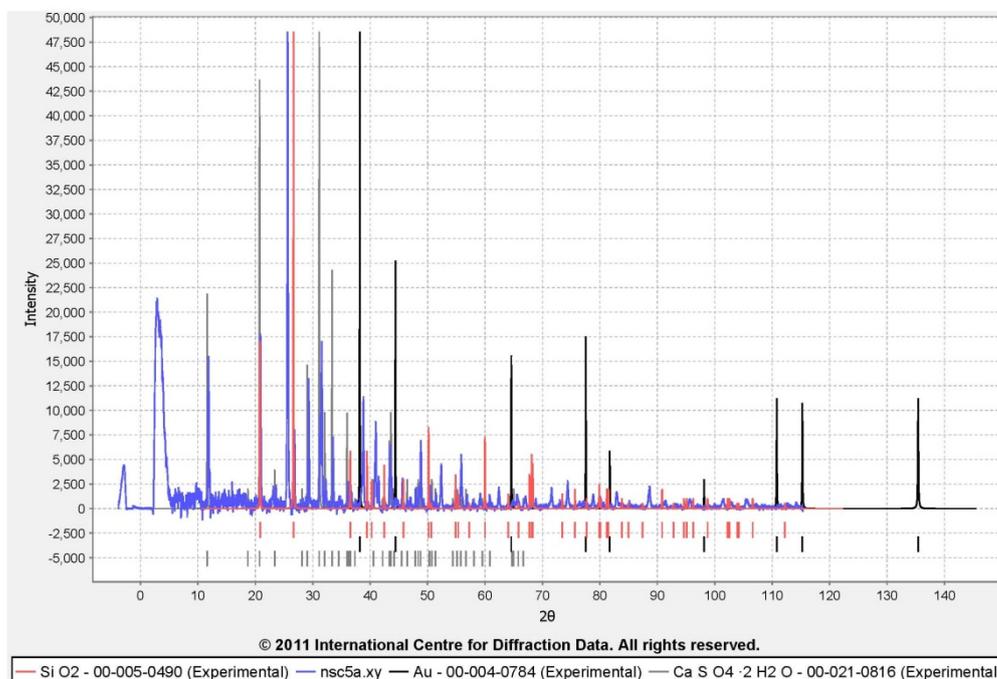


Figura 92: NSC5. Difractograma da amostra número 5 retirada da estátua da Nossa Senhora da Conceição (NSC5a), a azul. Na mesma figura encontram-se os difractogramas do Quartzo (a vermelho), Ouro (a preto), Gesso (a cinzento).

III. Tabelas de Fluorescência de Raios X



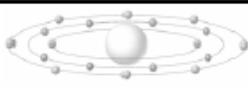


Table of X-ray Emission Lines

1/3

Energies (in keV) of the principal K, L and M x-ray emission lines are shown for elements ^{11}Na to ^{92}U . Lines shown in grey are not detectable by the XGT instruments.

Element	$K_{\alpha 1}$	$K_{\alpha 2}$	K_{β}	$L_{\alpha 1}$	$L_{\alpha 2}$	$L_{\beta 1}$	$L_{\beta 2}$	L_{γ}	M_{α}
^{11}Na sodium	1.04	1.04	1.07						
^{12}Mg magnesium	1.25	1.25	1.30						
^{13}Al aluminium	1.48	1.49	1.56						
^{14}Si silicon	1.74	1.74	1.84						
^{15}P phosphorus	2.01	2.01	2.14						
^{16}S sulfur	2.31	2.31	2.46						
^{17}Cl chlorine	2.62	2.62	2.81						
^{18}Ar argon	2.96	2.96	3.19						
^{19}K potassium	3.31	3.31	3.59						
^{20}Ca calcium	3.69	3.69	4.01	0.34	0.34	0.35			
^{21}Sc scandium	4.09	4.09	4.46	0.40	0.40	0.40			
^{22}Ti titanium	4.51	4.50	4.93	0.45	0.45	0.46			
^{23}V vanadium	4.95	4.94	5.43	0.51	0.51	0.52			
^{24}Cr chromium	5.41	5.41	5.95	0.57	0.57	0.58			
^{25}Mn manganese	5.90	5.89	6.49	0.64	0.64	0.65			
^{26}Fe iron	6.40	6.39	7.06	0.71	0.71	0.72			
^{26}Co cobalt	6.93	6.92	7.65	0.78	0.78	0.79			
^{28}Ni nickel	7.48	7.46	8.26	0.85	0.85	0.87			
^{29}Cu copper	8.05	8.03	8.91	0.93	0.93	0.95			
^{30}Zn zinc	8.64	8.62	9.57	1.01	1.01	1.03			
^{31}Ga gallium	9.25	9.22	10.26	1.10	1.10	1.12			
^{32}Ge germanium	9.89	9.86	10.98	1.19	1.19	1.22			
^{33}As arsenic	10.54	10.51	11.73	1.28	1.28	1.32			
^{34}Se selenium	11.22	11.18	12.50	1.38	1.38	1.42			
^{35}Br bromine	11.92	11.88	13.29	1.48	1.48	1.53			
^{36}Kr krypton	12.65	12.60	14.11	1.59	1.59	1.64			

HORIBA JOBIN YVON www.jobinyvon.com/xray

Explore the future **HORIBA**



HORIBAJOBIN YVON
World Leader in Micro-Analysis



Table of X-ray Emission Lines

2/3

Element	$K_{\alpha 1}$	$K_{\alpha 2}$	K_{β}	$L_{\alpha 1}$	$L_{\alpha 2}$	$L_{\beta 1}$	$L_{\beta 2}$	L_{γ}	M_{α}	
³⁷ Rb	rubidium	13.40	13.34	14.96	1.69	1.69	1.75			
³⁸ Sr	strontium	14.17	14.10	15.84	1.81	1.80	1.87			
³⁹ Y	yttrium	14.96	14.88	16.74	1.92	1.92	2.00			
⁴⁰ Zr	zirconium	15.78	15.69	17.67	2.04	2.04	2.12	2.22	2.30	
⁴¹ Nb	niobium	16.62	16.52	18.62	2.17	2.16	2.26	2.37	2.46	
⁴² Mo	molybdenum	17.48	17.37	19.61	2.29	2.29	2.39	2.52	2.62	
⁴³ Tc	technetium	18.37	18.25	20.62	2.42	2.42	2.54	2.67	2.79	
⁴⁴ Ru	ruthenium	19.28	19.15	21.66	2.56	2.55	2.68	2.84	2.96	
⁴⁵ Rh	rhodium	20.22	20.07	22.72	2.70	2.69	2.83	3.00	3.14	
⁴⁶ Pd	palladium	21.18	21.02	23.82	2.84	2.83	2.99	3.17	3.33	
⁴⁷ Ag	silver	22.16	21.99	24.94	2.98	2.98	3.15	3.35	3.52	
⁴⁸ Cd	cadmium	23.17	22.98	26.10	3.13	3.13	3.32	3.53	3.72	
⁴⁹ In	indium	24.21	24.00	27.28	3.29	3.28	3.49	3.71	3.92	
⁵⁰ Sn	tin	25.27	25.04	28.49	3.44	3.44	3.66	3.90	4.13	
⁵¹ Sb	antimony	26.36	26.11	29.73	3.60	3.60	3.84	4.10	4.35	
⁵² Te	tellurium	27.47	27.20	31.00	3.77	3.76	4.03	4.30	4.57	
⁵³ I	iodine	28.61	28.32	32.29	3.94	3.93	4.22	4.51	4.80	
⁵⁴ Xe	xenon	29.78	29.46	33.62	4.11					
⁵⁵ Cs	caesium	30.97	30.63	34.99	4.29	4.27	4.62	4.94	5.28	
⁵⁶ Ba	barium	32.19	31.82	36.38	4.47	4.45	4.83	5.16	5.53	
⁵⁷ La	lanthanum	33.44	33.03	37.80	4.65	4.63	5.04	5.38	5.79	0.83
⁵⁸ Ce	cerium	34.72	34.28	39.28	4.84	4.82	5.26	5.61	6.05	0.83
⁵⁹ Pr	praseodymium	36.03	35.55	40.75	5.03	5.01	5.49	5.85	6.32	0.93
⁶⁰ Nd	neodymium	37.36	36.85	42.27	5.23	5.21	5.72	6.09	6.60	0.98
⁶¹ Pm	promethium	38.72	38.17	43.83	5.43	5.41	5.96	6.34	6.89	
⁶² Sm	samarium	40.12	39.52	45.41	5.64	5.61	6.21	6.59	7.18	1.08
⁶³ Eu	europium	41.54	40.90	47.04	5.85	5.82	6.46	6.84	7.48	1.13
⁶⁴ Gd	gadolinium	43.00	42.31	48.70	6.06	6.03	6.71	7.10	7.79	1.19
⁶⁵ Tb	terbium	44.48	43.74	50.38	6.27	6.24	6.98	7.37	8.10	1.24
⁶⁶ Dy	dysprosium	46.00	45.21	52.11	6.50	6.46	7.25	7.64	8.42	1.29

HORIBAJOBIN YVON

Explore the future

www.jobinyvon.com/xray

HORIBA



Table of X-ray Emission Lines

3/3

Element	$K_{\alpha 1}$	$K_{\alpha 2}$	K_{β}	$L_{\alpha 1}$	$L_{\alpha 2}$	$L_{\beta 1}$	$L_{\beta 2}$	L_{γ}	M_{α}
⁶⁷ Ho holmium	47.55	46.70	53.88	6.72	6.68	7.53	7.91	8.75	1.35
⁶⁸ Er erbium	49.13	48.22	55.68	6.95	6.91	7.81	8.19	9.09	1.41
⁶⁹ Tm thulium	50.74	49.77	57.52	7.18	7.13	8.10	8.47	9.43	1.46
⁷⁰ Yb ytterbium	52.39	51.35	59.37	7.42	7.37	8.40	8.76	9.78	1.52
⁷¹ Lu lutetium	54.07	52.97	61.28	7.66	7.60	8.71	9.05	10.14	1.58
⁷² Hf hafnium	55.79	54.61	63.23	7.90	7.84	9.02	9.35	10.52	1.64
⁷³ Ta tantalum	57.53	56.28	65.33	8.15	8.09	9.34	9.65	10.90	1.71
⁷⁴ W tungsten	59.32	57.98	67.24	8.40	8.34	9.67	9.96	11.29	1.78
⁷⁵ Re rhenium	61.14	59.72	69.31	8.65	8.59	10.01	10.28	11.69	1.84
⁷⁶ Os osmium	63.00	61.49	71.41	8.91	8.84	10.36	10.60	12.10	1.91
⁷⁷ Ir iridium	64.90	63.29	73.56	9.18	9.10	10.71	10.92	12.51	1.98
⁷⁸ Pt platinum	66.83	65.11	75.75	9.44	9.36	11.07	11.25	12.94	2.05
⁷⁹ Au gold	68.80	66.99	77.98	9.71	9.63	11.44	11.58	13.38	2.12
⁸⁰ Hg mercury	70.82	68.90	80.25	9.99	9.90	11.82	11.92	13.83	2.20
⁸¹ Tl thallium	72.87	70.83	82.58	10.27	10.17	12.21	12.27	14.29	2.27
⁸² Pb lead	74.97	72.80	84.94	10.55	10.45	12.61	12.62	14.76	2.35
⁸³ Bi bismuth	77.11	74.81	87.34	10.84	10.73	13.02	12.98	15.25	2.42
⁸⁴ Po polonium	79.29	76.86	89.80	11.13	11.02	13.45	13.34	15.74	
⁸⁵ At astatine	81.52	78.95	92.30	11.43	11.30	13.88		16.25	
⁸⁶ Rn radon	83.78	81.07	94.87	11.73	11.60	14.32		16.77	
⁸⁷ Fr francium	86.10	83.23	97.47	12.03	11.90	14.77	14.45	17.30	
⁸⁸ Ra radium	88.47	85.43	100.13	12.34	12.20	15.24	14.84	17.85	
⁸⁹ Ac actinium	90.88	87.67	102.85	12.65	12.50	15.71		18.41	
⁹⁰ Th thorium	93.35	89.95	105.61	12.97	12.81	16.20	15.62	18.98	3.00
⁹¹ Pa protactinium	95.87	92.29	108.43	13.29	13.12	16.70	16.02	19.57	3.08
⁹² U uranium	98.44	94.67	111.30	13.61	13.44	17.22	16.43	20.17	3.17

Referências

- [1] “Para que serve à história da arte a identificação dos pigmentos utilizados numa pintura?”, disponível em: <http://ciarte.no.sapo.pt/textos/html/artis5.htm>. Última consulta em: 28/12/2010.
- [2] Ana Maria de Oliveira Freitas, "Estudo e intervenção de conservação e restauro em duas esculturas de madeira policromadas do Séc. XVII", Dissertação de Mestrado em Conservação e Restauro, FCTUC, 2010.
- [3] Ueno Y, Ajito K. Analytical terahertz spectroscopy. *Analytical Sciences*, 24 (2), 185 - 192, 2008.
- [4] Long DA. *The Raman Effect: A Unified Treatment of the Theory of Raman Scattering by Molecules*. John Wiley & Sons, 2002.
- [5] Smith E., Dent G. *Modern Raman Spectroscopy, A Practical Approach*. Wiley.
- [6] Joaquim Agostinho Gomes Moreira. *Estrutura, dinâmica e transições de fase do arseniato de betaína*. PhD thesis, Universidade do Porto, 2000.
- [7] Armer M.S., editor. *Raman Spectroscopy for soft Matter Applications*. Wiley, 2009.
- [8] Weber W.H., Merlin R., editor. *Raman Scattering in Materials Science*. Springer, 2000.
- [9] Bouchard M., Smith D.C., Catalogue of 45 reference Raman spectra of minerals concerning research in art history or archaeology, especially on corroded metals and coloured glass, *Spectrochimica Acta Part A*, 59, 2247 – 2266, 2003.
- [10] Bell Ian M., et al, Raman spectroscopic library of natural and synthetic pigments (pre -~ 1850 AD), *Spectrochimica Acta Part A*, 53, 2159 – 2179, 1997.
- [11] Burgio, Lucia, Clark, Robin J.H., Library of FT-Raman spectra of pigments, minerals, pigment media and varnishes, and supplement to existing library of Raman spectra of pigments with visible excitation. *Spectrochimica Acta Part A*, 57, 1491 – 1521, 2001.

- [12] Smith Ewen, Dent Geoffrey, *Modern Raman Spectroscopy – A Practical Approach*, John Wiley & Sons, Ltd, 2005.
- [13] J.P. Eberhart, *Analyse structurale et chimique des matériaux*, Dunod, 1997.
- [14] Klug Harold P., Alexander Leroy E., *X-Ray Diffraction Procedures*, John Wiley & Sons, Inc., 1954.
- [15] Base de dados de difracção de raios-X método de pó PDF4+ 2009 RDG4.0905 de International Centre for Diffraction Data (ICDD), usando a interface ICDD DDView+ 4.9.0.5..
- [16] Russ, John C., *Elemental Xray analysis of materials: EXAM methods*, EDAX Laboratories Division, EDAX International, 1972.
- [17] Ciliberto Enrico e Spoto Giuseppe, *Modern Analytical Methods in Art and Archaeology*, John Wiley & Sons, Inc, 2000.
- [18] Povh Bogdan, et al, *Particles and nuclei An introduction to the physical concepts*, 5ª Edição, Springer, 2006.
- [19] Beckhoff B., et al, *Handbook of Practical X-Ray Fluorescence Analysis*, Springer, 2006.
- [20] Nagata, Noemi et al, *Métodos matemáticos para correcção de interferências espectrais e efeitos interelementos na análise quantitativa por fluorescência de raios X*, *Quim.Nova*, 24 (4), 531 – 539, 2001.
- [21] “O que dá cor a uma pintura?”, disponível em: <http://ciarte.no.sapo.pt/faq/cor.html>.
Última consulta em: 20/08/2011.