



Universidade do Estado do Rio de Janeiro

Centro de Tecnologia e Ciências

Instituto Politécnico

Marcelo Lemos da Silva

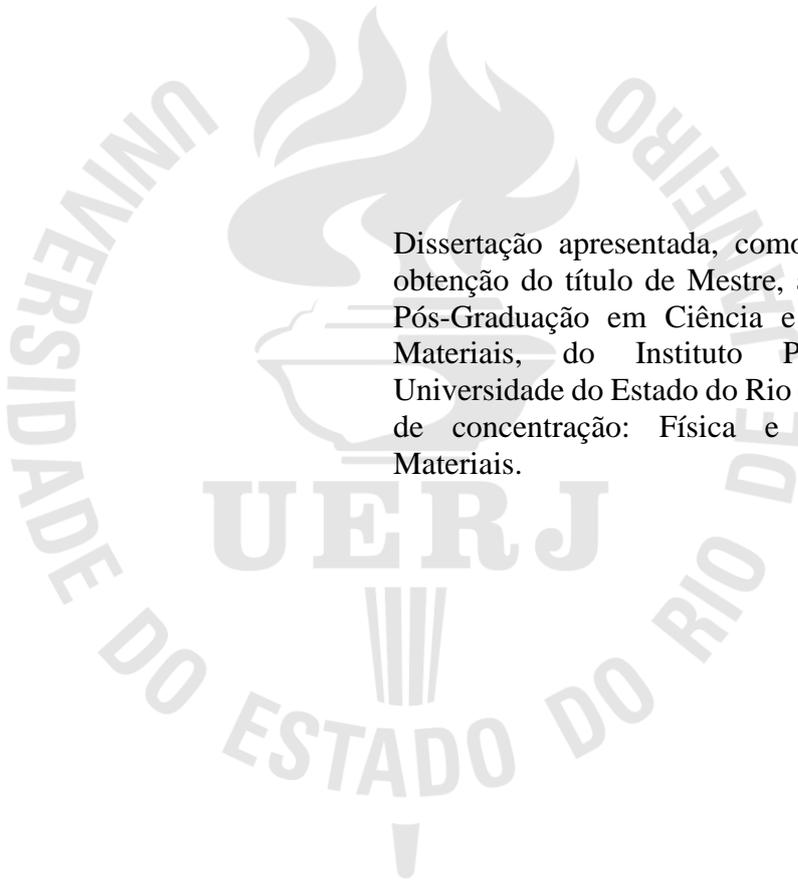
**Uso da técnica de EDXRF e microCT na análise de uma imagem de N. Sra.
da Imaculada Conceição**

Nova Friburgo

2021

Marcelo Lemos da Silva

**Uso da técnica de EDXRF e microCT na análise de uma imagem de N. Sra. da
Imaculada Conceição**



Dissertação apresentada, como requisito para obtenção do título de Mestre, ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais, do Instituto Politécnico, da Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Área de concentração: Física e Mecânica dos Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Joaquim Teixeira de Assis

Nova Friburgo

2021

CATALOGAÇÃO NA FONTE
UERJ/REDE SIRIUS/BIBLIOTECA CTC/E

S586 Silva, Marcelo Lemos da.
Uso da técnica de EDXRF e microCT na análise de uma imagem
de N. Sra. da Imaculada Conceição / Marcelo Lemos da Silva. – 2021.
57 f. : il.

Orientador: Joaquim Teixeira de Assis.
Dissertação (mestrado) - Universidade do Estado do Rio de
Janeiro, Instituto Politécnico.

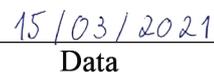
1. Testes não-destrutivos - Teses. 2. Fluorescência de raio X -
Teses. 3. Tomografia computadorizada – Teses. 4. Arqueometria -
Teses. 5. Arte sacra – Teses. I. Assis, Joaquim Teixeira de. II.
Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Instituto Politécnico. III.
Título.

CDU 620.179

Bibliotecária Cleide Sancho CRB7/5843

Autorizo, apenas para fins acadêmicos e científicos, a reprodução total ou parcial desta
dissertação, desde que citada a fonte.


Assinatura


Data

Marcelo Lemos da Silva

Uso da técnica de EDXRF e microCT na análise de uma imagem de N. Sra. da Imaculada Conceição

Dissertação apresentada como requisito parcial para obtenção do título de Mestre, ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais do Instituto Politécnico, da Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Área de Concentração: Física e Mecânica dos Materiais, Linha de Pesquisa: Caracterização por Técnicas de Raios-X

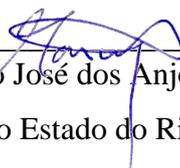
Aprovada em 25 de fevereiro de 2021.

Banca examinadora:



Prof. Joaquim Teixeira de Assis, D.Sc. (Orientador)

Instituto Politécnico - UERJ



Prof. Marcelino José dos Anjos, D.Sc.

Universidade do Estado do Rio de Janeiro - IFADT/UERJ



Prof. Davi Ferreira de Oliveira, D.Sc.

Universidade Federal do Rio de Janeiro - COPPE/UFRJ

Nova Friburgo

2021

DEDICATÓRIA

À minha mãe, pelo imenso apoio em toda a minha trajetória,
de suma importância em minha jornada acadêmica.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus primeiramente, por me dar forças e sabedoria para sempre seguir em busca desse objetivo, que sem dúvidas é uma grande conquista para mim. Também gostaria de expressar minha gratidão a todos os meus familiares.

Gostaria de realizar um agradecimento em especial para minha mãe Tereza Cristina e para meu pai Luiz Fernandes, que me deram todo o suporte necessário ao longo da minha trajetória pessoal e acadêmica. Sem eles certamente não seria possível este grande passo.

Ao meu irmão Luiz Junior o meu “muito obrigado”, sempre estive ao meu lado, ajudando em tudo que eu precisei, sou muito grato. E a minha tia Regina que sempre estive na caminhada junto comigo, me ajudando das mais diversas formas.

Minha gratidão aos amigos de faculdade e mestrado que sempre me apoiaram e contribuíram e muito para que eu conseguisse alcançar esta vitória.

Deixo um agradecimento em especial ao meu orientador Joaquim Teixeira de Assis, que muito me ajudou ao longo de todo o projeto. Sempre muito prestativo e presente para ajudar em todas as etapas de pesquisa ou dúvidas.

Não poderia deixar de agradecer o Colégio Anchieta, em especial ao reitor e diretor geral, padre Luiz Antonio de Araújo Monnerat, por acreditar e confiar no nosso trabalho e ceder a peça para estudos. Agradeço também o Laboratório de Instrumentação Eletrônica e Técnicas Analíticas (Instituto de Física Armando Dias Tavares - UERJ) e o Laboratório de Instrumentação Nuclear (COPPE/UFRJ) pela grande colaboração com minha pesquisa e aquisição de dados.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.

O único homem que está isento de erros é aquele que não arrisca acertar.

Albert Einstein

RESUMO

SILVA, Marcelo Lemos da. Uso da técnica de EDXRF e microCT na análise de uma imagem de N. Sra. da Imaculada Conceição. 2021. 57 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Materiais) – Instituto Politécnico, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Nova Friburgo, 2021.

Ao longo do tempo, cada vez mais a preservação e restauração do patrimônio histórico está em evidência. O estudo de peças históricas remete a história de um local ou país, já que traz consigo inúmeras informações sobre tradições e saberes da cultura de um determinado povo. Esses estudos em questão, na maioria das vezes apresentam uma alta interdisciplinaridade, em busca da caracterização de uma peça, já que ciência e história estão em conjunto neste caso. Através da caracterização de artefatos históricos é possível em muitos casos, mensurar em qual período o artefato foi concebido, identificar as técnicas utilizadas pelo artista, fornecer dados para um possível processo de restauro, além de auxiliar na identificação de possíveis falsificações em obras valiosas. Neste trabalho, duas técnicas de caracterização não-destrutivas foram utilizadas: fluorescência de raios X (XRF) e microtomografia de raios X (microCT), de modo a caracterizar uma obra sacra, que representa a figura de Nossa Senhora da Imaculada Conceição. Foram selecionados e analisados 30 pontos para realizar as medidas de fluorescência de raios X na peça, na busca de identificar os pigmentos utilizados. Foi possível identificar camadas de tinta sobrepostas, a presença de ouro em alguns ornamentos, e a identificação do uso de pigmentos não mais utilizados atualmente, como vermilion, que deixou de ser utilizado por artistas desde o século XIX. As imagens geradas pela microCT foram utilizadas na análise de toda a parte estrutural da peça, seus pontos de fixação, técnicas utilizadas pelo artista, foi também possível observar áreas de vazio presentes na peça. Os resultados obtidos através da metodologia proposta apresentaram uma alta eficiência, ressaltando a relevância das técnicas citadas na caracterização de artefatos históricos.

Palavras-chave: Arqueometria. Caracterização de materiais. Fluorescência de raios X. Microtomografia computadorizada. Raios X.

ABSTRACT

SILVA, Marcelo Lemos da. Use of the EDXRF and microCT technique in the analysis of an image of “N. Sra. Da Imaculada Conceição”. 2021. 57 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Materiais) – Instituto Politécnico, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Nova Friburgo, 2021.

Over time, the preservation and restoration of historic heritage is increasingly in evidence. The study of historical pieces refers to the history of a place or country, since it brings with it information about traditions and knowledge of the culture of a specific people. These studies in question, most of the times present a high interdisciplinarity, in search of the characterization of a piece, since science and history are together in this case. Through the characterization of historical artifacts it is possible in many cases to measure in which period the artifact was conceived, to identify the techniques used by the artist, to provide data for a possible restoration process, in addition to assisting in the identification of possible forgery in valuable works. In this work, two non-destructive characterization techniques were used: X-ray fluorescence (XRF) and X-ray microtomography (microCT), in order to characterize a sacred work, which represents the figure of “Nossa Senhora da Imaculada Conceição”. 30 points were selected and determined to perform as X-ray fluorescence measurements on the piece, to identify the pigments used. It was possible to identify overlapping layers of paint, the presence of gold in some ornaments, and the identification of the use of pigments no longer used today, such as vermilion, which has ceased to be used by artists since the 19th century. The images generated by microCT were used in the analysis of the entire structural part of the piece, its correction points, techniques used by the artist, it was also possible to observe the empty areas present in the piece. The results obtained through the alternative methodology are highly efficient, highlighting the achievement of the techniques mentioned in the characterization of historical artifacts.

Keywords: Archeometry. Characterization of materials. X-ray Fluorescence. Computed microtomography. X ray.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Diagrama de emissão das linhas de raios X de um átomo. Linhas K e L	25
Figura 2 - Esquema de funcionamento de um sistema ED-XRF	27
Figura 3 - Princípio de funcionamento de um sistema de tomografia computadorizada	31
Figura 4 - Visão frontal e traseira da imagem	33
Figura 5 - Visão das laterais da imagem	34
Figura 6 - Base da imagem	35
Figura 7 - Dimensões principais da imagem em centímetro	35
Figura 8 - Medição da massa da imagem	36
Figura 9 - Topo da imagem	36
Figura 10 - Pontos escolhidos para fluorescência de raios X	38
Figura 11 - Peça posicionada para ensaio com ARTAX 200	39
Figura 12 - Vtomex M CT (GE)	40
Figura 13 - Rosto da imagem	42
Figura 14 - Veste da imagem	43
Figura 15 - Região inferior da peça	44
Figura 16 - Destaque região descascada na base da peça	45
Figura 17 - Espectro presença de Hg	46
Figura 18 - Região descascada na região do véu	46
Figura 19 - Estrela na região do véu	47
Figura 20 - Espectro presença de Au	48
Figura 21 - Comparação das estrelas	48
Figura 22 - Espectro presença de Cr	49
Figura 23 - Análise das espécies de madeiras utilizadas	50
Figura 24 - Regiões de vazio na peça	50
Figura 25 - Pontos de fixação da peça	51

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Parâmetros operacionais do Artax 200	39
Tabela 2 - Parâmetros operacionais do Vtomex M	41

SUMÁRIO

	INTRODUÇÃO	12
1	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	15
2	FUNDAMENTOS TEÓRICOS	20
2.1	Tubo de raios X	20
2.2	Fluorescência de raios X	22
2.2.1	<u>Fluorescência de raios X por dispersão de energia</u>	25
2.3	Microtomografia computadorizada	27
2.3.1	<u>Funcionamento de um sistema de tomografia computadorizada</u>	29
3	MATERIAIS E MÉTODOS	33
3.1	A imagem	33
3.2	Ensaio de fluorescência de raios X	37
3.2.1	<u>ARTAX 200</u>	37
3.2.2	<u>Metodologia ARTAX 200</u>	38
3.3	Ensaio de microtomografia computadorizada	40
3.3.1	<u>Vtomex M</u>	40
4	RESULTADOS	42
4.1	Resultados da fluorescência de raios X	42
4.2	Resultados da microtomografia computadorizada	49
	CONCLUSÃO	53
	REFERÊNCIAS	54

INTRODUÇÃO

O interesse pelo estudo de peças históricas cresce, peças de arte e artefatos arqueológicos despertam cada vez mais o entusiasmo da comunidade científica. Pesquisas e os mais diversos tipos de estudos têm sido desenvolvidos na tentativa de revelar informações acerca destas peças de épocas passadas. Esse tipo de estudo, na maioria das vezes, envolve as mais diversas áreas de conhecimento trabalhando de forma conjunta, em busca de caracterizar uma única peça. Cada vez mais a área da caracterização de materiais tem se desenvolvido e sendo aplicado no estudo de peças com alto valor histórico e também para os mais diversos fins, como no setor da indústria, na identificação de ligas comerciais e no campo de pesquisa (NEIVA; DRON, 2008).

Quando se trata em especial da caracterização de peças históricas, a utilização de técnicas de caracterização se torna imprescindível para um estudo profundo da peça em questão. Já que com o auxílio desta ferramenta, é possível revelar muitas informações sobre a peça, como o período em que o objeto foi concebido, sua procedência e técnicas de fabricação utilizadas, e avaliar a integridade estrutural da peça. Além disso, pode apoiar na identificação de falsificações e na avaliação da conservação e intervenções de restauração (SANCHES et al., 2019).

Neste trabalho foram utilizadas duas técnicas de caracterização não-destrutivas, a fluorescência de raios X (XRF), e a microtomografia de raios X (microCT) que utiliza os mesmos princípios da tomografia de raios X só que focado para a análise de pequenas amostras. Essas duas técnicas de caracterização em questão têm sido cada vez mais utilizadas na análise de artefatos históricos. Tanto de forma isolada, ou seja, aplicada somente uma única técnica para caracterizar um objeto ou de forma conjunta, em que mais de uma técnica é utilizada para caracterizar a amostra em questão. Na literatura é muito comum encontrar estudos que utilizam diversas técnicas de caracterização para caracterizar uma única peça (VAVRIK et al., 2019).

Tanto a XRF, quanto a microCT fazem uso dos princípios de produção de raios X descobertos pelo físico alemão Wilhelm Conrad Roentgen (CHOMICKI, 1996), no final do século XIX. Todo o estudo de Roentgen foi de grande valia para o desenvolvimento de diversas áreas, pois, todo o conhecimento adquirido acerca dos raios X possibilitou não somente um grande avanço na área da medicina, mas também em outras áreas que em um primeiro momento Roentgen talvez nem imaginasse, como para a identificação de ligas metálicas comerciais,

análises na indústria farmacêutica, caracterização de peças históricas e outras diversas áreas em que essas técnicas puderam ser aplicadas, graças ao desenvolvimento de novos equipamentos e técnicas partindo da descoberta de Roentgen (SILVA, 2002).

As técnicas de caracterização denominadas não-destrutivas, consistem na realização de ensaios que não irão provocar nenhum tipo de dano a peça estudada. O objeto a ser estudado não necessita de nenhuma preparação prévia ao ensaio. Nenhum fragmento necessita ser retirado da peça para análise. Quando tratamos de peças de alto valor histórico, a maioria dos ensaios realizados são do tipo não-destrutivo, já que não é desejável nenhum dano a peça estudada, a mesma prevalece com todos os aspectos preservados de antes do ensaio.

Os ensaios de caracterização citados a cima, foram realizados em uma imagem católica que representa a figura de Nossa Senhora da Imaculada Conceição. Sua nomenclatura é originária do latim, *mácula*, que significa mancha, como a igreja católica trata esta imagem como sendo um retrato de uma mulher sem a mancha de qualquer tipo de pecado, daí nasce o termo Imaculada. No momento em que tomamos posse da peça para as devidas pesquisas e ensaios, não se tinha muitas informações acerca da santa em questão, tanto com respeito a idade da peça, tão pouco de sua origem ou de qualquer espécie de trabalho de restauração realizado. O curador da peça, acreditava que a mesma nunca havia sido submetida a nenhum tipo de processo de restauro.

A peça foi disponibilizada pelo Colégio Anchieta, localizado na cidade de Nova Friburgo, no estado do Rio de Janeiro, o colégio conta com um grande acervo de peças históricas, como quadros, peças sacras, ferramentas e equipamentos laboratoriais datados do século XIX. Trata-se de um colégio jesuíta fundado em 12 de abril de 1886, que teve o início das suas atividades na casa-grande da antiga Fazenda do Morro Queimado, local de alta relevância histórica no contexto da concepção de Nova Friburgo como cidade.

Objetivo

Dentro do cenário exposto, o trabalho tem por objetivo utilizar as técnicas não-destrutivas de fluorescência de raios X (XRF) e de microtomografia computadorizada (microCT) para caracterizar uma imagem da Imaculada Conceição. Identificando e analisando os elementos químicos presentes nos pigmentos utilizados, como também uma averiguação

acerca de toda a parte estrutural da peça, como seus pontos de fixação ou possíveis presenças de pontos de ocios, ou de falhas.

Organização do trabalho

No capítulo 1 uma revisão bibliográfica é realizada, apresentando e comentando acerca de estudos e aplicações das técnicas de fluorescência de raios X e microtomografia computadorizada, técnicas essas de caracterização não-destrutivas.

O capítulo 2 apresenta a fundamentação teórica das técnicas utilizadas, com um pouco de seu histórico de desenvolvimento, áreas de aplicabilidade, e os princípios de funcionamento que possibilitam a obtenção dos resultados.

O capítulo 3 destina-se a apresentação dos materiais e métodos, a imagem a ser estudada será apresentada, com suas características principais como dimensões, massa, avarias visíveis destacadas. Os equipamentos utilizados serão indicados, bem como suas características principais e princípios de funcionamento também. E toda a rotina dos ensaios serão detalhados.

O capítulo 4 apresenta os resultados obtidos através da aplicação das duas técnicas de caracterização utilizadas, com a análise dos mesmos.

O capítulo 5 a conclusão do trabalho é realizada, destacando os dados mais importantes obtidos durante o estudo, eficiência das técnicas empregadas e a sugestão de trabalhos futuros.

1 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

A seguir são comentados e apresentados alguns trabalhos da literatura que fazem uso de técnicas de caracterização aplicadas a peças históricas, destacando as técnicas de fluorescência de raios X (**X-Ray Fluorescence**) e as técnicas de microtomografia de raios X (microCT).

Bona (2007) se utilizou da técnica de fluorescência de raios X, fazendo uso de um EDX-900, da Shimadzu Corporation, para realizar um estudo arqueométrico das cerâmicas tupiguarani encontradas em sítios arqueológicos na região central do Rio Grande do Sul, Brasil. Fazendo um trabalho de caracterização de todas as amostras. No total foram analisadas 120 amostras de 7 diferentes sítios arqueológicos, e foi possível através da utilização da técnica, identificar as semelhanças e as diferenças entre as peças. Com a análise química foi possível observar que algumas daquelas peças pareciam ter sido fabricadas utilizando a mesma matéria-prima daquela região ou que possa ter ocorrido alguma espécie de troca, ou escambo na época.

Neiva (2008), utilizou a técnica de espectroscopia de Fluorescência de Raios X para a caracterização de peças metálicas históricas, produzidas na primeira siderúrgica brasileira, do Museu de Arqueologia e Etnologia da USP. Todos os procedimentos para caracterização das peças são apresentados, assim como o histórico da descoberta dos raios X, na busca da identificação de outros possíveis elementos presentes em menor quantidade nas ligas de ouro-cobre-prata das amostras estudadas de peças pré-hispânicas. O espectrômetro utilizado nos ensaios se mostrou de alta eficácia para identificar e quantificar os elementos médios e pesados, e também na identificação dos elementos minoritários presentes nas peças pré-hispânicas.

Mizuno (2010) caracterizou uma antiga máscara de madeira que havia sido descoberta na cidade de Yatsushiro, na província de Kumamoto, no Japão utilizando microtomografia computadorizada. Estima-se que a peça data do final do século XVI. Mas havia algumas preocupações, em confirmar a origem do artefato, já que a mesma poderia ser uma das máscaras Hahoe, confeccionadas na Coreia. Logo a identificação da madeira tornou-se uma questão fundamental para responder às preocupações mencionadas. Para tal ensaio, foi realizada uma microtomografia por raios X síncrotron no SPring-8 (Japão) para identificação da madeira. A configuração experimental permitiu visualizar qualquer amostra de madeira com uma resolução especial de 0,5 μm , valor tal que permite explorar a maioria dos recursos anatômicos para identificação de madeira, com isso puderam identificar a madeira utilizada e constatar que

provavelmente a máscara não tem uma origem japonesa, e sim coreana. Já que a madeira utilizada neste artefato não era empregada em peças japonesas, somente em peças coreanas.

Sodini (2012) realiza a análise estrutural de instrumentos de cordas históricos (Séc. XVIII), realizando ensaios não-destrutivos, já que a maioria dessas peças tem um alto valor histórico e comercial, para tal ensaio foi utilizada a técnica de microtomografia por raios X. Foi utilizado um detector de alta resolução, desenvolvido pelo Instituto Nacional de Física Nuclear da Itália (INFN), o Picasso, um detector microfaixas de silício, semelhante aos normalmente utilizados em experimentos de física de alta energia. No entanto, nesse em particular, é utilizado uma configuração “edge-on”, ou seja, com os fótons colidindo com o lado fino do sensor. O intuito do estudo foi buscar entender os aspectos estruturais como características morfológicas desses valiosos instrumentos, também para a detecção de danos internos e reparos, e determinação da autenticidade em instrumentos de alta qualidade. Essas informações são de grande interesse para luthiers, restauradores e curadores para um conhecimento mais profundo das características acústicas e dos procedimentos de conservação relacionados a violinos e violas antigos. A técnica apresentou uma grande relevância no campo de avaliação e definição de protocolos de restauração e conservação de instrumentos de grande importância histórica, artística e econômica.

Manso (2013) realizou a quantificação elementar de um documento em papel histórico, utilizando um espectrômetro de fluorescência de raios X portátil, mapeando 10 pontos de estudo na amostra. Os cálculos quantitativos foram realizados utilizando o *software WinAxil*. E para este fim a técnica obteve informações sobre a composição elementar do papel, que provaram ser essencial não apenas em sua identificação, mas também para fins de conservação. Para melhorar ainda mais os resultados para estes fins de análise, está em desenvolvimento um banco de dados de amostra padrão de papéis históricos.

Fontana (2014) descreve um estudo para a identificação de pigmentos históricos, com o auxílio da técnica de fluorescência de raios X. Já que a maioria das tintas utilizadas em peças históricas é constituída na maioria das vezes por pigmentos inorgânicos, puros ou mistos, espalhados na superfície utilizando diferentes agentes aglutinantes. Além de identificar os elementos constituintes da tinta, com a técnica é possível revelar as técnicas utilizadas, tal como misturas de pigmentos, essa identificação é crucial para a conservação de obras históricas, tanto quanto para um possível trabalho de restauração seguindo os padrões originais da forma mais

fiel possível. Com a técnica utilizada ainda foi possível a autenticação por meio de datação relativa.

Voorde (2015) testa a aplicação de um novo sistema móvel disponível comercialmente que combina difração de raios X e fluorescência de raios X em um só sistema. O que permite a análise elementar e a identificação de fases simultaneamente, com um estudo de caso sobre identificação de pigmentos e um exemplo ilustrativo para a análise de letras impressas em liga de chumbo. Os resultados mostram que este instrumento portátil disponível comercialmente pode identificar as principais fases cristalinas de maneira não destrutiva.

Withau (2016) utiliza a microtomografia computadorizada por raios X para o estudo de artefatos australianos históricos de madeira, por ser tratar de uma técnica não invasiva e rápida. Para poder caracterizar esses artefatos, os táxons de madeira precisam ser identificados, e os elementos microscópicos da estrutura do xilema precisam ser observados, e os métodos convencionais de microscopia utilizados geralmente requerem corte físico, o que não era desejado por se tratar de peças com valor histórico e que a forma deveria ser preservada. E descreve o uso da microtomografia de raios X na identificação de cada artefato.

Machado (2017) realizou a análise microestrutural utilizando microtomografia computadorizada de quatro fragmentos cerâmicos encontrados em sítios arqueológicos localizados na bacia do Purus, no estado do Acre, Brasil. Já que danos devem ser evitados nos artefatos arqueológicos em estudo, a não destrutividade é um requisito essencial para os métodos científicos que operam neste campo de pesquisa. A análise estrutural é importante no caso de estudo das cerâmicas, pois, os produtos de cerâmica adquirem suas propriedades características durante o processo de fabricação. A microCT permitiu também a análise quantitativa da porosidade total e medição do comprimento das inclusões das peças, permitindo uma comparação, e conseguindo mensurar a origem das mesmas.

Beaugnon (2019) utiliza a técnica de microtomografia de raios X para realizar o estudo de estuques de gesso, que tem grande importância na arquitetura histórica, mas que apesar de sua importância e difusão, receberam pouca atenção nos estudos de materiais do patrimônio cultural. Graças a técnica é possível realizar a análise microestrutural sem nenhum dano a peça. O trabalho apresenta uma nova metodologia para estudos dessas peças de gesso, realizando uma medição da relação entre gesso e água, e caracterização da morfologia do pó de gesso, com esta metodologia é possível até mesmo identificar a técnica utilizada pelo artista no momento da

criação. Apresentando resultados promissores na aplicação da microtomografia de raios X no estudo de peças históricas de gesso.

Braekmans (2019) utilizou a espectrometria portátil de XRF na caracterização de estatuetas egípcias do final do Império Médio, compostas de argila não queimada, coberta de inscrições, que é mantida no Royal Museums of Art and History (RMAH) em Bruxelas, Bélgica. O autor com auxílio da espectrometria portátil de XRF conseguiu realizar a caracterização da amostra *in situ*, com os elementos principais identificados.

Franquelo (2019) utilizou técnicas de espectrometria de raios X para um estudo detalhado acerca de peças de couro decorativas espanholas do século XII a XIV. Com o objetivo de datar as peças e avaliar a técnica artística utilizada, tal como a preparação de couro ou as fibras utilizadas para enchimento, realizando a caracterização dos pigmentos e realizando a diferenciação entre os materiais originais e os adicionados ao longo de sua história. O estudo realizado permitiu uma datação precisa dos diferentes materiais utilizados nas peças, conseguindo também identificar os materiais adicionados posteriormente, nas intervenções de restauração.

Freitas (2019) aplica fluorescência de raios X, entre outras técnicas, para análise de uma escultura policromada brasileira. Realizado em uma peça católica que representa São João Evangelista, datada do início do século XVIII, onde micro amostras foram retiradas e analisadas. Com a técnica foi possível a caracterização dos materiais utilizados na escultura. Foi possível verificar que algumas tonalidades foram produzidas pela mistura de pigmentos, e também confirmar a datação da peça.

Machado (2019) utilizou a técnica de microtomografia computadorizada por raios X para analisar artefatos arqueológicos metálicos. Os artefatos arqueológicos metálicos têm características específicas que os diferenciam das outras classes de materiais devido às transformações que lhes ocorrem, principalmente eletroquímicas. Dessa forma, um processo chamado corrosão, começando na superfície dos artefatos, alterando os metais em óxidos, sulfatos, carbonatos ou outros compostos que podem resultar em modificações substanciais em sua morfologia, por exemplo. Tal técnica de caracterização foi importante, pois, através dela foi possível avaliar a estrutura dos artefatos, bem como quantificar a perda de material causada por corrosão. Tais resultados forneceram dados significativos sobre essas peças históricas, o que é importante para um diagnóstico preciso sobre seu estado de conservação, sendo uma ferramenta útil para preservar a morfologia do artefato coletado.

Sanchez (2019) utilizou técnicas de espectroscopia XRF para caracterização de uma estátua de Nossa Senhora da Conceição Aparecida. A análise de fluorescência de raios X foi

realizada em 66 pontos distribuídos por toda a peça, como na estrutura da madeira e na camada de pigmento, por exemplo. Caracterização dos pigmentos nas obras de arte e no patrimônio cultural é importante, pois, permite revelar muitas informações como as características do período em que o objeto foi feito, sua procedência e fabricação técnica. Com a aplicação da técnica conseguiu identificar todos os elementos dos pigmentos utilizados.

Vavrik (2019) combinou as técnicas de fluorescência de raios X e de tomografia computadorizada de raios X para caracterizar esculturas históricas de madeira, essas peças de alto valor histórico em questão, eram decoradas utilizando uma técnica denominada policromia, que consiste em decorar com uma variedade de cores utilizando a combinação das cores primárias para obter novas cores. Por essas peças serem muito antigas, é muito comum que muitos desses artefatos tenham sofrido algum processo de restauração, aplicando camadas adicionais de material. Atualmente, abordagens de restauração tentam retornar as peças históricas à sua aparência original. Devido a este motivo, é altamente desejável investigar a composição dos materiais e pigmentos utilizados. Obviamente, informações sobre possíveis defeitos ocultos também são necessários. E fica comprovado que a fusão de imagens obtidas através do ensaio de fluorescência de raios X, com as obtidas pela tomografia computadorizada ajudam a identificar a distribuição dos vários elementos e relações entre a composição da superfície e a geometria dos elementos reconstruídos através da modelagem 3D.

2 FUNDAMENTOS TEÓRICOS

Os raios X foram descobertos pelo físico alemão Wilhelm Conrad Roentgen, em 1895, quase que de uma forma impremeditada. Ocorreu enquanto o cientista realizava alguns experimentos com descargas elétricas dentro de uma espécie de tubo de vidro praticamente sem a presença de ar no mesmo. Após a realização de alguns desses experimentos, Roentgen notava que algumas chapas fotográficas cobertas com papel escuro, que estavam próximas do tubo, sofriam algum tipo de alteração de alguma forma, era possível observar uma espécie de fluorescência, até mesmo com as chapas fotográficas afastadas mais de 2 metros do tubo. Quando o mesmo notou este fenômeno, Roentgen começou a realizar diversos experimentos e testes para descobrir de que se tratavam esses novos raios, antes então desconhecidos (CHOMICKI, 1996).

Após isso, começou a tentar entender como os materiais interagem com esses novos raios e algumas de suas características. Um dos experimentos mais icônicos de Roentgen durante a descoberta dos raios X, foi quando ele pediu que a sua esposa colocasse a mão esquerda dela sobre o chassi com filme fotográfico, e após 15 minutos de exposição, apareceu a figura da mão de sua esposa, com os ossos evidentes e o anel que a mesma utilizava no momento do experimento. Quando Roentgen apresentou seus estudos e resultados, logo os raios X fizeram um enorme sucesso, e tiveram sua primeira utilização no campo da medicina, e só depois então nas áreas de indústria e pesquisas científicas por exemplo. Essa importante descoberta foi sem dúvidas um grande passo para o avanço do estudo da física como um todo, muitos questionamentos levantados por cientistas e pesquisadores ao longo dos anos, só foram resolvidos graças à descoberta de Roentgen (CHOMICKI, 1996). Muitas técnicas e aplicações puderam ser desenvolvidas, trazendo diversos grandes avanços na medicina, por exemplo, como a tomografia computadorizada, fruto da descoberta dos raios X (SILVA, 2002).

2.1 Tubo de raios X

O tubo de raios X também conhecido por outras nomenclaturas como ampola de raios X ou por tubo de Coolidge, converte a energia elétrica de entrada em raios X. Fazendo uso de dois componentes de suma importância para seu funcionamento, um catodo e um anodo, que estão

conectados através de uma fonte de alimentação de alta tensão (entre 15 e 150 kV geralmente). Ambos são acomodados em um tubo de vácuo. Além da produção de raios X, esse sistema converte a energia elétrica em outra forma de energia, calor. O calor é um produto indesejável nesse processo de conversão. E grande parte da energia gerada nesse sistema é em forma de calor e não de raios X, existem maneiras de mitigar este efeito, mas não de anular por completo este problema.

O catodo é um elemento primordial na composição de um tubo de raios X e tem por função fornecer os elétrons que serão acelerados através do campo elétrico presente e focalizá-los em um feixe em direção ao anodo. Pode ser definido como uma fonte controlada de elétrons para a geração de feixes de raios-x. Os elétrons são gerados a partir de um efeito termiônico, devido a um aumento da temperatura no metal do catodo, com isso, o fluxo de elétrons aumenta. Esse aumento de temperatura se deve pela passagem de uma alta corrente elétrica, juntamente com uma baixa diferença de potencial, proporcionando um foco eletrostático do feixe no anodo (RUSSO, 2017).

Já o anodo é o componente responsável por produzir os raios X propriamente ditos, é onde o feixe de elétrons colide. É um componente produzido em metal, na maioria das vezes com a forma de um disco chanfrado. Apresenta um diâmetro em grande parte das vezes entre 55 e 100 mm, com uma espessura de aproximadamente 7 mm, e o mesmo é conectado ao lado positivo do circuito elétrico. Em muitos anodos o elemento utilizado é o tungstênio, para funcionar como o material alvo. O tungstênio apresenta número atômico $Z = 74$ e um alto ponto de fusão, acima dos 3300 °C. E o mesmo tem uma taxa de evaporação baixa o suficiente para apresentar uma grande vida útil para o tubo de raios X. Com o tungstênio é possível se obter uma produção de bremsstrahlung mais eficiente do que quando comparado com a utilização de outros materiais alvo com menor número atômico do que o do tungstênio, por exemplo. O formato de um disco chanfrado em que grande parte dos anodos são projetados, é uma tentativa de dissipar calor. Em muitos casos, os mesmos são conectados a um motor elétrico, girando-os a velocidades que podem chegar até quase dez mil rotações por minuto, para tentar reduzir a temperatura do objeto (FOSBINDER, 2011).

Em um tubo de raios X, os parâmetros elétricos são de grande importância, já que os mesmos são responsáveis por definir a qualidade e a quantidade da emissão dos raios X, os parâmetros mais relevantes a serem definidos são: a tensão ou potencial aplicado ao tubo,

geralmente dado em kV, a corrente através do filamento, dada em mA e o tempo de exposição, usualmente utilizada uma fração de segundo.

A produção dos raios X se dá no momento em que os elétrons são desacelerados de forma abrupta devido à colisão contra o material alvo. Os raios X frutos deste processo são conhecidos por “radiação de frenagem” ou como bremsstrahlung. A brusca desaceleração destas partículas carregadas, faz com que ondas eletromagnéticas sejam irradiadas na forma de raios X, e em uma faixa contínua de energia (RUSSO, 2017).

2.2 Fluorescência de raios X

A espectroscopia de fluorescência de raios X (XRF), pode ser definida como uma técnica de caracterização de materiais, que permite identificar e quantificar os elementos de uma determinada amostra, de forma não destrutiva. A maioria dos elementos existentes podem ser identificados com esse tipo de técnica (GRIEKEN, 2001).

A utilização da fluorescência de raios X apresenta diversas vantagens no contexto de caracterização de materiais. Devido a estas vantagens, essa técnica foi sendo aprimorada ao longo do tempo, e os equipamentos evoluíram, já que inicialmente, esta técnica utilizava o princípio do comprimento de onda para a identificação dos elementos. Graças ao desenvolvimento dos detectores SiPIN resfriados através do efeito Peltier e os tubos de raios X compactos de baixas potências, os equipamentos utilizados nos dias de hoje tem um tamanho compacto na maioria dos casos (SAPKOTA et al., 2019). Tornando possível análises *in situ*, ou seja, realizar os ensaios no local em que a peça se encontra, facilitando a análise de peças muito grandes ou com alto valor histórico, em que se tem maior restrição quanto a locomoção (BRAEKMANS et al., 2019). Outra grande vantagem a ser destacada é que em uma única medição, é possível detectar vários elementos presentes na amostra. A técnica XRF é não-destrutiva, ou seja, não é necessário que nenhuma amostra da peça seja retirada, não havendo o risco de nenhum tipo de dano a peça. Devido a essas vantagens apresentadas, a espectroscopia de fluorescência de raios X (XRF) é amplamente utilizada no estudo e identificação de peças com valor histórico, indústria farmacêutica (CHOWDHURY et al., 2020), na identificação de

ligas metálicas em indústrias (NEIVA; DRON, 2008), no campo de pesquisa de solo (OYEDOTUN, 2018) e em outras diversas importantes áreas.

X-ray fluorescence (XRF) ou técnica analítica de Fluorescência de Raios X como é termo mais conhecido no Brasil está baseada na identificação dos raios X característicos, emitidos por uma amostra quando a mesma é excitada por uma fonte de raios X primária. Logo, para fazermos uma análise através da técnica analítica de Fluorescência de Raios X, temos que “provocar” transições eletrônicas para que dessa forma ocorra a emissão de seus raios X característicos e os elementos possam ser identificados.

No surgimento da espectrometria de XRF os equipamentos disponíveis se baseavam no princípio dispersivo do comprimento de onda. Com o desenvolvimento de novas tecnologias e equipamentos, a espectrometria de fluorescência de raios X por energia dispersiva surgiu como um outro método de análise disponível, com um princípio de funcionamento mais simples, e com um custo mais baixo (OYEDOTUN, 2018).

A espectrometria de fluorescência de raios X é baseada no princípio de que átomos individuais, quando excitados por uma fonte de energia externa, emitem fótons de raios X de energia ou comprimento de onda característicos. Medindo o número de fótons de cada energia emitida por uma amostra, os elementos presentes podem ser identificados e quantificados. Na técnica de XRF, temos dois tipos de análises: a quantitativa e a qualitativa. Na análise qualitativa, cada elemento existente na amostra é identificado. Já na análise quantitativa, busca identificar a quantidade presente de cada elemento na amostra. Os dois tipos de análises são importantes e suas aplicações dependem de cada caso estudado, pois em alguns casos somente a identificação do elemento já pode ser o bastante. Mas em outros casos, é necessário identificar a composição exata do material, com a proporção de cada elemento químico presente na amostra.

Para realizar a análise por fluorescência de raios X três etapas são necessárias. Em um primeiro momento, é necessário provocar a excitação dos elementos presentes na amostra, com isso teremos a presença dos raios X característicos e por fim a detecção dos mesmos (NASCIMENTO FILHO, 1999).

A excitação provocada será a responsável por provocar a emissão dos raios X característicos dos elementos em uma dada amostra. Essa excitação pode ser realizada de várias formas, seja por partículas aceleradas como íons, prótons ou elétrons, ou excitação por radiação

eletromagnética, radiação x ou alfa. Ultimamente o processo de excitação mais utilizado é a emissão de raios X gerados em tubos.

Quando a amostra é atingida pelos raios X gerados através do tubo de raios X, o espectro de energia é gerado devido a dois efeitos. Um dos efeitos identificados no espectro, é conhecido como efeito bremsstrahlung, que se apresenta de uma forma contínua no espectro. Este efeito também chamado de radiação de freamento, é produzido quando os elétrons, ou outras partículas carregadas de alta energia, como prótons ou partículas α , perdem energia ao passar pelo campo de Coulomb de um núcleo, que na perda de energia cinética libera radiação eletromagnética (GRIEKEN, 2001).

Já o segundo efeito, que se dá na forma de linhas discretas nos espectros observados, é chamado de raios X característicos. Ocorre quando elétrons são ejetados das camadas eletrônicas mais internas dos átomos. Como há a necessidade de um elétron ser retirado de uma camada, existe um valor de energia mínimo para que esse fenômeno ocorra, já que essa energia mínima tem que ter um valor superior a energia de ligação do elétron na sua respectiva camada, conhecida por corte de absorção ou energia de ligação eletrônica.

Quando um elétron é retirado de uma camada, um elétron que está localizado em uma outra camada, tende a ocupar o espaço vazio deixado por esse elétron, e quando isso ocorre, há a emissão de raios X, pois, quando o mesmo se desloca para um estado mais ligado na estrutura eletrônica, o excesso de energia é liberado na forma de radiação eletromagnética ionizante, com um valor de energia característico. Esse valor de energia característico, irá depender da diferença da energia de ligação do elétron nos dois níveis quânticos em que ocorreu a passagem de um elétron para ocupar a vacância que estava presente.

Essas transições realizadas pelos elétrons que geram esses raios X característicos seguem uma nomenclatura específica, que pode ser observada na figura 1. Por nomenclatura, (K, L, M, N...) representam as linhas características emitidas onde ocorrem as transições, seguidas de uma letra grega que na maioria dos casos indica a intensidade da linha.

aplicada, com o avanço de novas tecnologias e equipamentos de pesquisa, a ED-XRF surgiu como uma outra categoria de espectrômetros de raios X disponível no mercado. Para estudos em que é necessário a identificação de elementos leves a técnica dispersiva por comprimento de onda ainda é altamente utilizada.

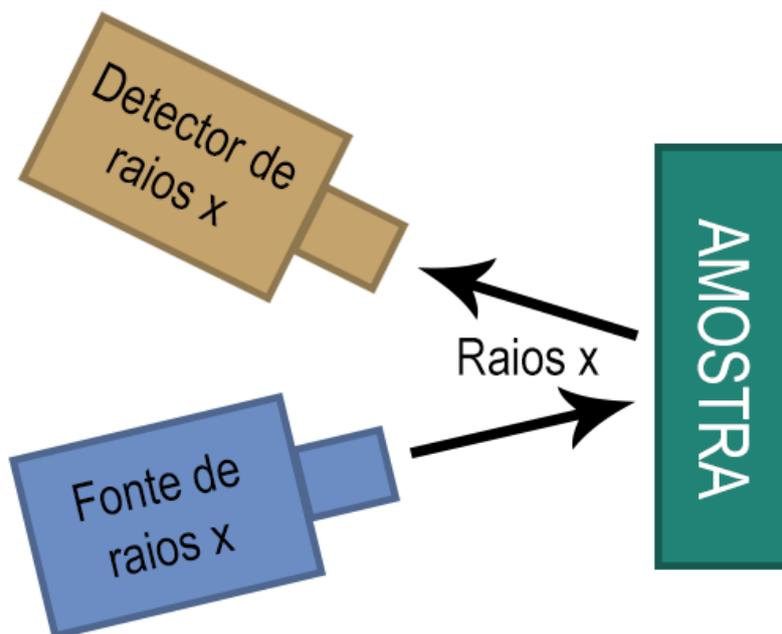
No nosso trabalho faremos uso somente da fluorescência de raios X por dispersão de energia (ED-XRF, Energy Dispersive X-Ray Fluorescence), dedicando uma maior fundamentação teórica a seguir a este método de análise.

Na fluorescência de raios X por dispersão de energia (ED-XRF), um detector de raios X identifica os raios X através de pulsos eletrônicos, as energias dos raios X serão proporcionais a esses pulsos elétricos, raios X estes que são os característicos de cada elemento. Nos espectrômetros EDXRF, todos os elementos da amostra são excitados simultaneamente, e um detector dispersivo de energia em combinação com um analisador multicanal é usado para coletar simultaneamente a radiação de fluorescência emitida pela amostra e separar as diferentes energias da radiação característica, de cada elemento presente (GRIEKEN, 2001).

Com isso é possível com auxílio de um software criar espectros de intensidade em função da energia, onde é possível a identificação dos elementos de cada amostra, uma vez calibrado o equipamento (SANTOS et al., 2013).

O verdadeiro avanço deste método de análise foi graças ao surgimento de detectores semicondutores, como os de silício e germânio, que possibilitou obter resultados com melhores resoluções. A fluorescência de raios X por dispersão de energia apresenta como vantagens: operação simples, menor custo de equipamento e tamanho mais compacto, quando comparado a fluorescência de raios X dispersiva por comprimento de onda. E com novos equipamentos e materiais sendo desenvolvidos, esta categoria de ensaio tem se tornado ainda mais versátil e portátil (VOORDE et al., 2015). O esquema de funcionamento básico de um sistema ED-XRF, pode ser observado na figura 2.

Figura 2 - Esquema de funcionamento de um sistema ED-XRF.



Fonte: O autor, 2020.

Na fluorescência de raios X por dispersão de energia são utilizados detectores de alta resolução, que de acordo com a energia dos raios X que são detectados, produzem pulsos eletrônicos proporcionais. Com a evolução desses sistemas e com o avanço da tecnologia de semicondutores, hoje em dia, esses detectores apresentam opções com tamanhos reduzidos, esses sistemas portáteis apresentam uma menor resolução e sensibilidade quando comparado aos modelos laboratoriais, mas pela alta portabilidade conseguem fazer ensaios *in loco*, ou muitas vezes a peça a ser estudada não pode ser transportada, ou seu acesso é difícil, logo um detector portátil se faz necessário (VOORDE et al., 2015).

2.3 Microtomografia computadorizada

Para a caracterização da imagem de Nossa Senhora Imaculada Conceição utilizamos também a técnica de microtomografia computadorizada (microCT), que utiliza os mesmos princípios teóricos da tomografia computadorizada, só que aplicada para amostras menores. Os avanços e desenvolvimentos no campo de pesquisas, trouxeram a necessidade de muitas vezes se trabalhar em escalas micrométricas ou nanométricas por exemplo, com isso alguns

equipamentos precisaram sofrer adaptações e melhoramentos para determinada aplicação, como foi o caso da criação dos microtomógrafos.

As radiografias convencionais retratam uma imagem tridimensional de um objeto como uma imagem bidimensional (HUDA, 2010). Isso resulta em sobreposição de tecidos sobrepostos à imagem, uma das principais limitações da radiografia convencional. A tomografia computadorizada contorna esse problema, ao invés de possuir um tubo de raios X fixo, como acontece nos exames de radiografia, na tomografia computadorizada o tubo de raios X é móvel e gira em torno da amostra. Digitalizando seções finas do corpo, como se fossem fatias, com um feixe estreito de raios X, produzindo imagens de cada seção transversal (ROMANS, 2011) e assim conseguem retratar um objeto como uma imagem tridimensional. Outra limitação da radiografia convencional é a sua incapacidade de distinguir dois tecidos com densidades similares. A TC permite a diferenciação entre tecidos de densidades semelhantes. Uma das principais vantagens da microtomografia computadorizada em relação à radiografia convencional, está na capacidade de diferenciar pequenas diferenças na densidade de estruturas anatômicas e anormalidades, com uma qualidade superior das imagens obtidas com esse tipo de técnica (FERNANDES; APPOLONI; FERNANDES, 2016).

O início da tomografia computadorizada tem seus primeiros passos com os estudos de Allan McLeod Cormack, em 1963 (GOODMAN, 2010), que estava insatisfeito com as imagens bidimensionais formadas pelas radiografias, principalmente quando eram estudados tecidos moles ou onde haviam diferentes camadas de tecidos com densidades distintas entre si. A identificação dessas diferentes camadas de tecidos que com a radiografia convencional não era possível, Cormack então desenvolve uma espécie de algoritmo para tentar identificar essas diferentes estruturas do tecido humano fazendo uso da radiografia.

Mas o desenvolvimento da tomografia computadorizada como nós conhecemos nos dias de hoje foi realizada por Godfrey Newbold Hounsfield, em 1972, a ele é dado a maior parte dos créditos pela invenção da tomografia computadorizada. Hounsfield foi o responsável por todo o aparato experimental que possibilitou obter a primeira imagem tomográfica da história, de um cérebro humano. Graças a todos esses avanços, Cormack e Hounsfield, foram agraciados com o Nobel de Fisiologia ou Medicina de 1979 (GOODMAN, 2010).

Após essa descoberta ao longo dos anos a tomografia computadorizada começou a ter outras aplicações que não somente a área da medicina. Desde o final da década de 1980, a tomografia de raios X surgiu como uma excelente ferramenta a ser difundida na inspeção industrial e nas ciências dos materiais, se mostrando também uma excelente técnica não-destrutiva para a caracterização de materiais históricos (WHITAU et al., 2016), análises

estruturais e de processamento de minerais, por exemplo (FENG et al., 2020). Devido ao enorme crescimento da indústria do petróleo, começou a ocorrer um maior interesse no campo de desenvolvimento e pesquisa dessa área, com buscas por novos equipamentos e técnicas para serem empregadas na indústria de petróleo e gás, com isso, o uso de técnicas TC ganharam alto destaque com aplicações de análises estruturais em campo (FERNANDES; APPOLONI; FERNANDES, 2016).

2.3.1 Funcionamento de um sistema de tomografia computadorizada

A tomografia computadorizada utiliza um computador para processar informações obtidas através da passagem de raios X através de uma determinada área de estudo. As imagens criadas são transversais, e essas imagens vão sendo obtidas na forma de fatias. A radiação emitida pelo tubo de raios X passa através da amostra estudada, e uma parte da mesma é absorvida, o quanto dessa radiação será absorvida, depende do coeficiente de atenuação de cada material. E a partir da medição da radiação realizada pelo detector, o coeficiente de atenuação da amostra pode ser calculado e assim as imagens bidimensionais de uma dada amostra podem ser geradas, criando assim uma das fatias de um conjunto de fatias necessárias para criar um modelo tridimensional (CID; CARRASCO-NÚÑEZ; MANEA, 2017). Essas fatias são armazenadas e processadas no computador, e um algoritmo é responsável por unir essas fatias, formando assim um modelo tridimensional fruto da tomografia computadorizada. Logo, o processo da TC pode ser dividido em duas etapas, a obtenção das imagens e após isso o processamento dessas imagens no objetivo de se formar uma amostra 3D dessa amostra em questão.

O tubo de raios X (utiliza normalmente uma faixa de energia entre 20 e 150 keV) emite um determinado valor de fótons por unidade de tempo, que definiremos esse valor como “N”. Os raios X emitidos formam um feixe que passa através da amostra a ser estudada. Um detector colocado na saída da amostra mede $N + \Delta N$ fótons, ΔN menor que 0. Os valores de atenuação

do feixe de raios X são registrados e os dados usados para construir uma representação 3D do objeto em questão (ROMANS, 2011).

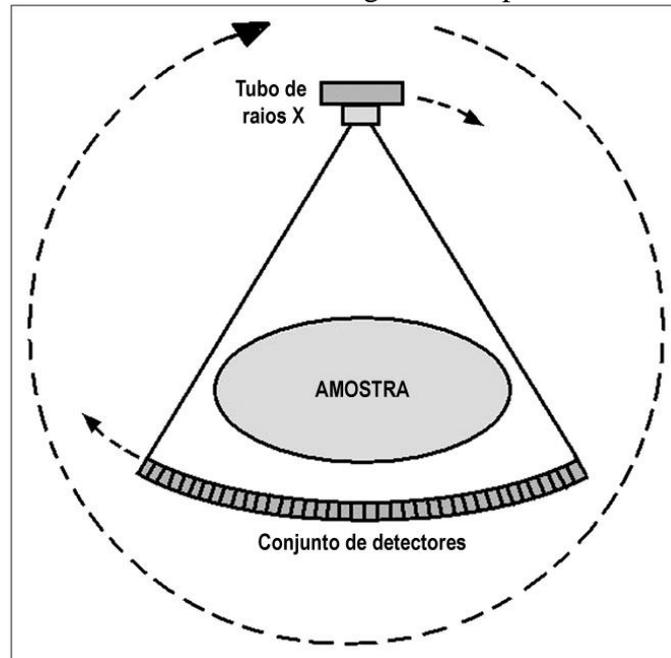
Dois efeitos podem ser considerados os principais nos processos de absorção, são eles: o efeito fotoelétrico e o efeito Compton.

O efeito fotoelétrico ou absorção fotoelétrica (PEA) é uma das principais formas de interação dos fótons de raios X e gama com a matéria. Um fóton de baixa energia interage com um elétron no átomo e o remove de sua camada. O elétron removido é então chamado de fotoelétron e o fóton incidente é completamente absorvido no processo. Portanto, o efeito fotoelétrico contribui para a atenuação do feixe de raios X ao passar pela matéria. Para estabilizar o átomo, um elétron da camada externa preenche a vaga na camada interna. A energia que é perdida por esse elétron quando cai na camada interna é emitida como radiação característica (um fóton de raios X) ou como um elétron Auger (HUDA, 2010).

Já o efeito Compton ou dispersão de Compton é uma das principais formas de interação de fótons. É a principal causa de radiação dispersa em um material. Isso ocorre devido à interação do fóton (raios X ou gama) com elétrons livres (não acoplados aos átomos) ou com elétrons da camada de valência. O fóton incidente resultante é espalhado (muda de direção) e transmite energia ao elétron. O fóton espalhado terá um comprimento de onda diferente, portanto, uma energia diferente. O efeito Compton é um processo de absorção parcial e, como o fóton original perdeu energia, o mesmo é conhecido como deslocamento de Compton. A probabilidade do efeito Compton depende do número de elétrons por grama no material absorvente, que para a maioria dos elementos é aproximadamente o mesmo (aproximadamente 3×10^{23}). Uma exceção, porém, é o elemento hidrogênio, que não possui nêutrons em seu núcleo, logo, possui uma densidade de elétrons que é o dobro de todos os outros elementos (aproximadamente 6×10^{23}) (L'ANNUNZIATA, 2007).

O esquema de funcionamento da tomografia computadorizada é um caso particular, como pode ser observado na figura 3, um esquema de funcionamento simplificado de um equipamento de TC, com princípio da tecnologia ilustrada. O emissor de raios X gira em torno da amostra em questão e o detector, que é posicionado no lado diametralmente oposto, capta a imagem de uma seção do corpo, portanto o feixe de raios X e o detector, tem que se mover de forma sincronizada. Para os ensaios de microtomografia deste trabalho, foi utilizado um equipamento com feixe cônico e um detector plano

Figura 3 – Princípio de funcionamento de um sistema de tomografia computadorizada.



Fonte: Adaptada de Goldman, 2008.

Diferentemente do que se ocorre na radiografia de raios X, em que os detectores de raios X são os responsáveis por produzir a imagem final, no tomógrafo o mesmo não ocorre. Na tomografia computadorizada, os detectores ficam responsáveis por medir a transmissão de um feixe fino de raios X (o feixe tem entre 1 e 10 mm) através de uma varredura completa ao redor do objeto de estudo. As imagens finais só podem ser obtidas após o computador utilizar algoritmos matemáticos complexos para reconstrução das séries de imagens, obtendo assim um resultado tridimensional final, resultando em um efeito de volume (ROMANS, 2011).

A imagem final é gerada a partir de inúmeros valores de medições do coeficiente de atenuação da seção do objeto irradiado pelos raios X. Todos os dados dos volumes elementares de material obtidos pelos detectores serão reunidos. E nesse momento será utilizado o computador, que irá apresentar as superfícies elementares da imagem reconstruída usando como base toda a matriz dos dados obtidos, e o tom da imagem irá depender dos coeficientes de atenuação (CID; CARRASCO-NÚÑEZ; MANEA, 2017).

A imagem resultante do processo final da tomografia computadorizada, se trata de uma imagem digital, que se trata de uma matriz quadrada de elementos (pixel), e que cada um deles representa um voxel (elemento de volume) da amostra analisada. Um voxel se trata de um

elemento de volume que representa um valor no espaço, correspondente a um pixel para uma determinada espessura de fatia.

Pode se concluir, que uma medida realizada através de detector de tomografia computadorizada, será proporcional à soma dos coeficientes de atenuação em questão (ROMANS, 2011).

No caso mais particular de um sistema de tomografia de raios X destinado para a caracterização de materiais, um fator muito relevante é que o aparelho em questão, apresente uma alta resolução espacial. Já que num processo de caracterização de materiais não há uma grande necessidade de rápida aquisição de dados, como, por exemplo, ocorre em teste de linhas de produção. Além disso, para a caracterização de novas materiais e compósitos complexos que estão sendo desenvolvidos, como o caso de polímeros reforçados com fibra ou alguma espécie de compósito de metal-cerâmica, um grande problema pode vir a surgir, que é o contraste da imagem, e diferenciação dos materiais em questão. Assim, as fontes de raios X que tem um desempenho melhor para a caracterização de materiais, são aquelas que fornecem um ponto focal de raios muito pequeno, com um fluxo de raios X correspondentemente baixo, mas com alta estabilidade em termos de intensidade e posição do feixe de elétrons (HANKE et al., 2016).

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo serão apresentados as dimensões e massa da imagem de Nossa Senhora da Imaculada Conceição. Os equipamentos utilizados nos ensaios de fluorescência de raios X (XRF) e microtomografia de raios X (microCT) serão apresentados, seus princípios de funcionamento e características principais detalhadas. Com a metodologia do processo de pesquisa, os parâmetros operacionais e rotinas descritas.

3.1 A imagem

A peça a ser caracterizada apresenta diversos danos físicos, com partes quebradas e algumas outras lascadas e também falhas em sua pintura. Como pode ser constatado na figura 4, a imagem não tem as duas mãos, em sua lateral direita podemos observar um outro dano com o que seria uma espécie de nuvem, está quebrada, e também próximo da base está danificado, possivelmente era a representação de um ou mais anjos, já que as imagens de Nossa Senhora Imaculada Conceição apresentam em sua base a presença de nuvens e anjos.

Figura 4 – Visão frontal e traseira da imagem.



Fonte: O autor, 2020.

Na região do pescoço da imagem é possível constatar uma pequena fissura. Através da figura 5 é possível observar as laterais da peça, onde é possível notar outros pontos em que a pintura está danificada, com algumas regiões bastante lascadas.

Figura 5 – Visão das laterais da imagem.



Fonte: O autor, 2020.

A base da peça está bem fixada ao restante da obra, sem nenhum tipo de folga, a base da mesma é também de madeira, com um cravo ou prego (figura 6) servindo de união entre a base e a imagem da santa, somente após o ensaio de microtomografia computadorizada será possível definir com mais exatidão o tipo de acessório utilizado para a fixação. A base da peça tem 7 cm de comprimento por 6 cm de largura.

Figura 6 – Base da imagem.



Fonte: O autor, 2020.

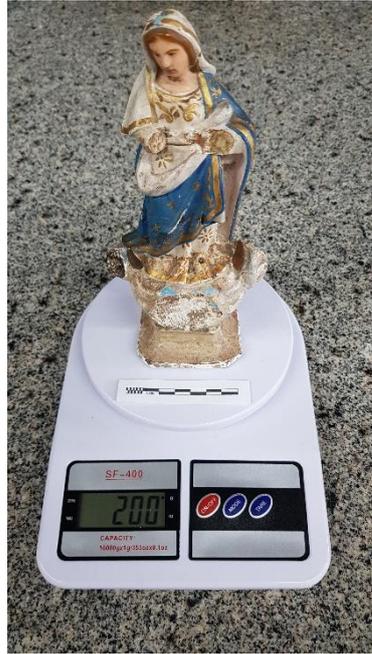
A santa tem altura total de 21 cm, uma medida bastante utilizada em imagens deste gênero, e outras dimensões importantes podem ser apreciadas na figura 7. Com uma massa total de 200 gramas (figura 8).

Figura 7 – Dimensões principais da imagem em centímetros.



Fonte: O autor, 2020.

Figura 8 – Medição da massa da imagem.



Fonte: O autor, 2020.

No topo da imagem (figura 9) é possível observar um orifício, ao que tudo indica esse orifício é destinado à fixação da coroa, adorno muito comum nas representações de Nossa Senhora Imaculada Conceição.

Figura 9 – Topo da imagem.



Fonte: O autor, 2020.

3.2 Ensaio de fluorescência de raios X

3.2.1 ARTAX 200

Num primeiro momento, foi realizado um ensaio de fluorescência de Raios X (XRF), utilizando o equipamento ARTAX 200 (Bruker). O ARTAX 200 representou um grande avanço na área da fluorescência de Raios X por dispersão de energia (ED-XRF), pois, além de apresentar uma resolução espacial de até 70 μm , foi o primeiro espectrômetro XRF portátil disponível comercialmente. Devido a sua alta portabilidade, o mesmo possibilita pesquisa *in situ*, ou seja, no próprio local onde se encontra a peça, já que muitas das vezes, as peças históricas a serem estudadas tem um valor muitas vezes inimaginável, e os curadores da mesma não permitiriam nenhum tipo de locomoção do objeto, já que muitas vezes ficam sob forte esquema de segurança, ou por estarem com estado de conservação ruim, sendo qualquer tipo de locomoção prejudicial a peça.

Esse equipamento realiza ensaios não-destrutivos, e é adequado para análise simultânea de elementos que se encontram no intervalo entre Na (11) a U (92), ou seja, $11 \leq Z \leq 92$. O Artax 200 conta com um tubo de Raios X, apresentando um foco fino de Molibdênio. Conta com uma tensão máxima de trabalho de 50 kV, uma corrente máxima de 1000 μA e uma potência máxima de 50 W. O funcionamento do equipamento é controlado por uma unidade geradora compacta de alta tensão e equipado com um colimador de 650 μm . Conta também com um detector do tipo XFlash 3001, conhecido como Silicon Drift Detector (SDD). (CROSERÁ et al., 2019).

Para facilitar seu uso, o ARTAX conta com uma câmera integrada do tipo CCD, com uma resolução de 500 x 582 pixels, que apresenta uma imagem ampliada da região da amostra sob investigação, com o auxílio de um LED branco, que otimiza ainda mais a qualidade e o contraste da imagem. Fotos podem ser tiradas para fins de documentação e ilustração das pesquisas. Ainda conta com um emissor de laser, que lança um feixe alinhando o ponto exato de medição, quando o feixe se encontra alinhado ao centro de um sistema de coordenadas cartesiano que

pode ser visto no vídeo em tempo real, naquele ponto se encontra o local exato de medição (CROSERÁ et al., 2019).

Todo o controle do sistema e a interpretação dos dados adquiridos, em forma de espectros foi realizado utilizando o *software* do próprio fabricante (BRUKER), o Spectra, versão 5.3.21.0.

3.2.2 Metodologia ARTAX 200

Foram determinados 30 pontos na imagem para serem estudados através da fluorescência de raios X. Esses pontos podem ser vistos na figura 10, a determinação dos mesmos foi baseada de forma que todos os pigmentos da peça fossem estudados, contemplando também, as partes danificadas da peça ou pontos que apresentavam somente o fundo de preparação, ou uma camada de tinta abaixo da principal.

Figura 10 – Pontos escolhidos para fluorescência de raios X.



Fonte: O autor, 2020.

Definidos os pontos a serem estudados, a seguir foi necessário estabelecer os parâmetros principais de operação do equipamento, os mesmos são apresentados na tabela 1.

Tabela 1 - Parâmetros operacionais do Artax 200

Parâmetros operacionais	Dados
Anodo	Molibdênio
Voltagem	40 KV
Corrente	200 μ A
Live time	100 s
Dead time	1,1 %

Fonte: O autor, 2020.

Em posse dos pontos a serem estudados e com os parâmetros principais do equipamento definidos, a peça foi acomodada na bancada de forma que fosse possível o ARTAX 200 realizar a fluorescência de raios X em todos os locais determinados na peça, como pode ser visualizado na figura 11. O ensaio só teve início após todo o equipamento estar calibrado, testado e pronto para o uso, evitando assim qualquer tipo de inconsistência nos resultados.

Figura 11 – Peça posicionada para ensaio com ARTAX 200.



Fonte: O autor, 2020.

3.3 Ensaio de microtomografia computadorizada

3.3.1 Vtomex M

Para a realização dos ensaios de microtomografia computadorizada foi utilizado o equipamento Vtomex M desenvolvido pela *General Electric* que pode ser observado na figura 12.

Figura 12 – Vtomex M CT (GE).



Fonte: COMPANY, 2014.

O Vtomex M é um sistema versátil de microtomografia computadorizada amplamente utilizado nas áreas de metrologia e análise 3D com operação em até 300 kV / 500 W. Estes valores de operação, só são possíveis devido ao tubo de raios X microfoco exclusivo de 300 kV, que pela primeira vez se encontrou disponível em um sistema compacto de TC. O tubo de raios X desse equipamento, utiliza um filamento de tungstênio para a geração de elétrons, toda a produção de raios X é a partir de um alvo de tungstênio, transmissão nanofoco com uma janela de diamante, o emprego do diamante na janela de saída melhora consideravelmente a qualidade

dos dados obtidos quando comparado as janelas de berílio que normalmente são utilizadas em equipamentos como este. É possível gerar imagens com alta riqueza de detalhes, apresentando uma detectabilidade de detalhes menor que 1 μm . Detectabilidade pode ser definido como o menor tamanho de um objeto que ainda pode ser visto em uma imagem, até mesmo se o mesmo for menor que o tamanho do voxel. O conjunto de detectores conta com estabilização de temperatura, tamanho de pixel de 200 μm , 2.024 x 2.024 pixels (OLIVEIRA et al., 2019).

O sistema conta com um conjunto exclusivo de detectores para aquisição extremamente rápida de dados de TC, alguns destes equipamentos podem realizar análises em peças de até 500 mm de diâmetro e 600 mm de altura, e com massa de até 50 kg (SINGHAL; GRANDE; ZHOU, 2013).

Os parâmetros principais de operação do equipamento, se encontram na tabela 2 a abaixo.

Tabela 2 - Parâmetros operacionais do Vtomex M

Parâmetros operacionais	Dados
Tensão	110 kV
Corrente	400 μA
Tempo de aquisição	250 ms
Integração	5 Frames
Filtro	0,4 mm Al
Número de Projeções	1800
Tamanho do pixel efetivo	126 μm

Fonte: O autor, 2020.

Para aquisição e processamento dos dados, como também para o processamento de volume, é utilizado o *software* Phoenix datos x CT, com ele é possível que toda a cadeia de processos de Tomografia Computadorizada seja totalmente automatizada. O que muito facilita a repetibilidade e reprodutibilidade dos resultados da TC. Uma vez programada a configuração apropriada, todo o processo de digitalização e reconstrução, é realizado de maneira simples e intuitiva pelo operador.

4 RESULTADOS

Este capítulo tem por objetivo apresentar e discutir os resultados obtidos através dos ensaios de fluorescência de raios X e de microtomografia computadorizada na imagem de Nossa Senhora da Imaculada Conceição.

4.1 Resultados da fluorescência de raios X

Os pigmentos mais relevantes identificados na peça serão destacados e analisados, com seus respectivos espectros apresentados.

Na região da cabeça da imagem, que está em detalhes na figura 13, foram analisados 4 pontos de interesse: testa, boca, olhos e cabelo.

Figura 13 – Rosto da imagem.



Fonte: O autor, 2020.

Na testa da peça, que representa um tom bege, caracterizando a pele, a presença de Zn foi detectada, juntamente com uma concentração muito baixa de Pb e Fe, devido provavelmente a uma mistura de uma maior fração de branco de Zinco (ZnO) com uma pequena proporção de marrom ocre ($Fe_2O_3 \cdot H_2O$ + argila + sílica), com a finalidade de se obter uma tonalidade mais clara de marrom, resultando em uma coloração bege. Já a presença do chumbo provavelmente se justifica pela camada de preparação utilizando branco de Chumbo ($2PbCO_3 \cdot Pb(OH)_2$). Já na representação dos olhos além do elemento Zn, também foi encontrado Fe, o que indica um possível uso de branco de zinco para o branco dos olhos juntamente com o pigmento óxido de

ferro preto (Fe_3O_4) em uma camada superior para o aspecto escuro dos olhos. Na análise da boca, foi encontrado o elemento Zn juntamente com uma baixa concentração de mercúrio, fruto de uma provável mistura de branco de Zinco com o pigmento vermilion (HgS), na busca de uma coloração avermelhada mais clara, dando um aspecto mais suave. Já no cabelo da peça, foi detectada a presença de Zn, Pb, e Fe, o que indica a utilização de uma mistura de branco de Zinco com marrom ocre, com um fundo de preparação utilizando branco de Chumbo.

Os pigmentos utilizados na representação das vestes da imagem foram identificados e analisados, na figura 14 é possível observar maiores detalhes da área em questão.

Figura 14 – Veste da imagem.



Fonte: O autor, 2020.

Na região branca da veste foi identificado somente o elemento Zn, o que mostra um forte indício de que foi utilizado branco de Zinco. Nas áreas em que a cor azul predomina, existe a forte presença de Zn com uma menor concentração de Fe, o que leva a levantar a hipótese que foi utilizado um branco de zinco por baixo de uma camada de azul da Prússia ($\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3 \cdot 14-16\text{H}_2\text{O}$) por cima, já que Ferro foi identificado nesta tonalidade. Todos os detalhes em dourado que são possíveis identificar na figura 14, apresentam os elementos Zn,

Fe, Pb e Cr. A presença do Zinco deve se tratar do branco de Zinco presente na peça, o Ferro proveniente do azul identificado anteriormente. A presença de Cromo e Chumbo sugere o uso de amarelo de Cromo ($PbCrO_4$ ou $PbCrO_4 \cdot 2PbSO_4$), que apresentam principalmente Cr e Pb em sua composição química. Chumbo também foi identificado em alta concentração na região descascada que está em destaque por um círculo vermelho na figura 14, que reforça a suspeita do uso de preparação utilizando branco de chumbo para a pintura da imagem, essa preparação era uma técnica muito utilizada por artistas pelos artistas até o século XIX, até o surgimento do branco de zinco. Com a preparação da superfície da peça, é possível reduzir a porosidade e nivelar a superfície da mesma, e ainda oferecer maior destaque as camadas de cores que venham a ser adicionadas por cima desta preparação.

Feito o estudo da região das vestes, passou-se ao estudo da região mais inferior da imagem, como pode ser visto na figura 15. A base da peça tenta recriar com o auxílio de técnicas de pintura, um aspecto de uma base de mármore.

Figura 15 – Região inferior da peça.

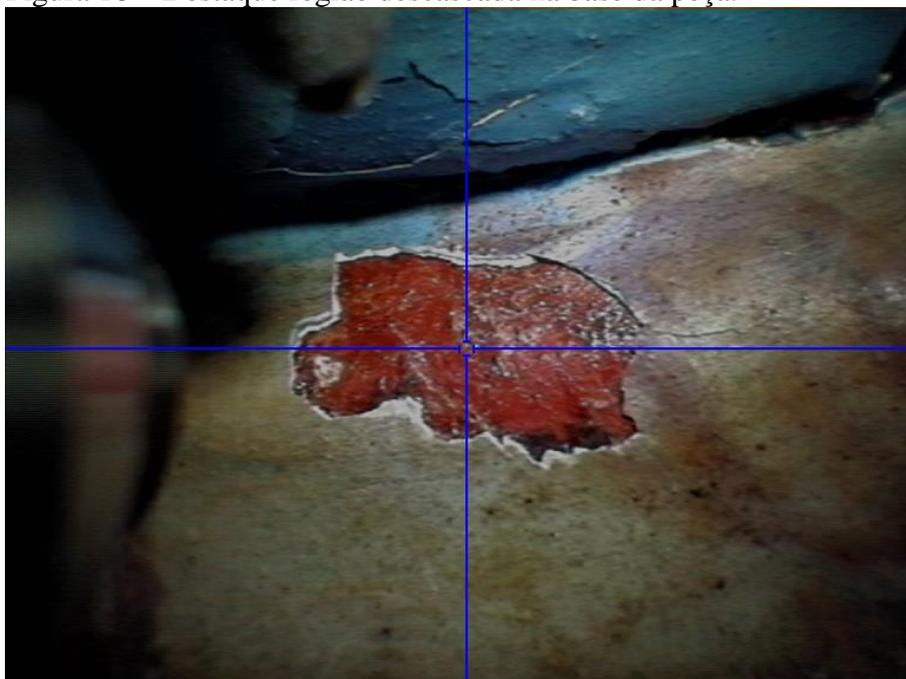


Fonte: O autor, 2020.

Na região azul claro que é possível observar na figura 15, foi detectada a presença dos elementos Zn, com uma baixa concentração de Ca e Fe, o que leva a crer que foi utilizado branco de Zinco misturado com um pouco de azul da Prússia pela presença do ferro, ainda com um branco a base de Cálcio como agente branqueador, para obter uma tonalidade ainda mais clara. Na região quebrada observada, uma grande quantidade de Cálcio foi observada, pelo fato desta peça estar com esta região quebrada exposta há anos provavelmente, sais de Cálcio se acumularam no local, pela área alta porosa apresentada. Na área branca que representa as nuvens somente o elemento Zn foi detectado, o que reforça a ideia da utilização de branco de

Zinco. Já na área da base da imagem, em que se encontra o efeito de mármore os elementos Zn, Fe, Pb, Hg, Ca foram encontrados. O que indica o uso de branco de Zinco, branco de Chumbo e um branco com a base de Cálcio como agente clareador. A presença do mercúrio caracteriza o uso do pigmento vermilion, e o Ferro pelo pigmento vermelho ocre ($\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ + argila + sílica) de fundo para criar este efeito em questão. O que reforça a hipótese do uso de uma camada de fundo vermelha é um lascado da camada superior de pintura que havia na base da peça, e a imagem foi ampliada utilizando a câmera do Artax-200 como pode ser vista na figura 16.

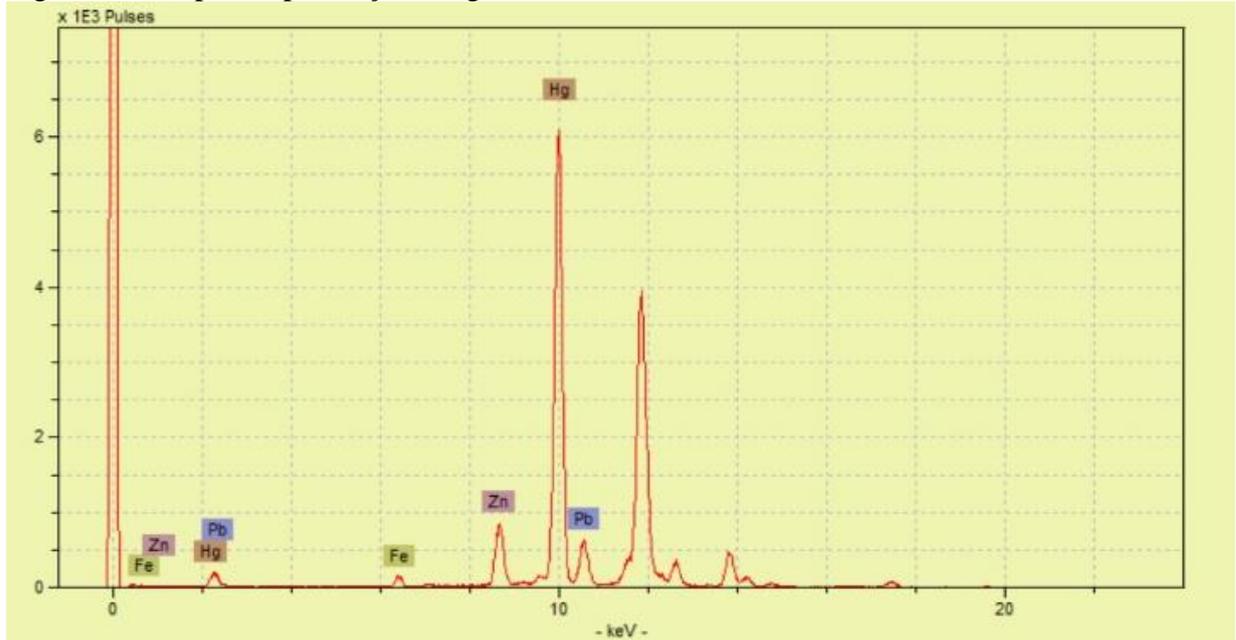
Figura 16 – Destaque região descascada na base da peça.



Fonte: O autor, 2020.

Nesta região vermelha da figura 16 de um lascado na base da imagem, existe alta concentração de Hg, que pode ser observado no espectro do ponto estudado (figura 17), com a presença também de uma baixa concentração de Zn, Pb e Fe. A presença de uma alta concentração de Mercúrio indica o uso de vermilion em grande quantidade de camada de fundo, com um pouco de vermelho ocre pela presença do Ferro. O Chumbo provavelmente pelo branco de Chumbo utilizado de preparo e o Zinco em pouca quantidade de algum resquício branco de Zinco, que a maior parte foi perdida devido a lasca na pintura.

Figura 17 – Espectro presença de Hg.



Fonte: O autor, 2020.

Outro ponto em que despertou o interesse de uma análise mais profunda está demonstrado na figura 18, em que é possível observar uma grande área sem a camada mais externa de pintura da peça.

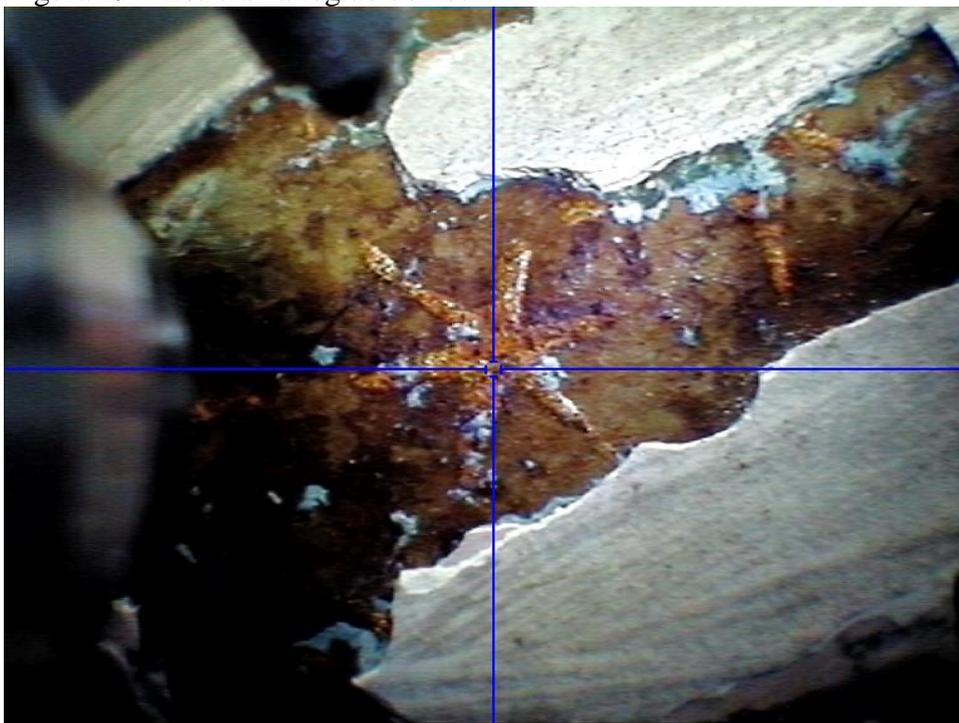
Figura 18 – Região descascada na região do véu.



Fonte: O autor, 2020.

Nesta região foi possível observar a presença de adornos com um formato de estrela na cor dourada abaixo da camada de tinta branca com um aspecto diferente das outras formas de estrelas observadas na região das vestes da peça, após observar essas diferenças, foi realizado o ensaio de fluorescência de raios X neste ponto na busca de uma análise mais detalhada (pode ser visto em detalhes na figura 19 obtida com a câmera do Artax-200).

Figura 19 – Estrela na região do véu.

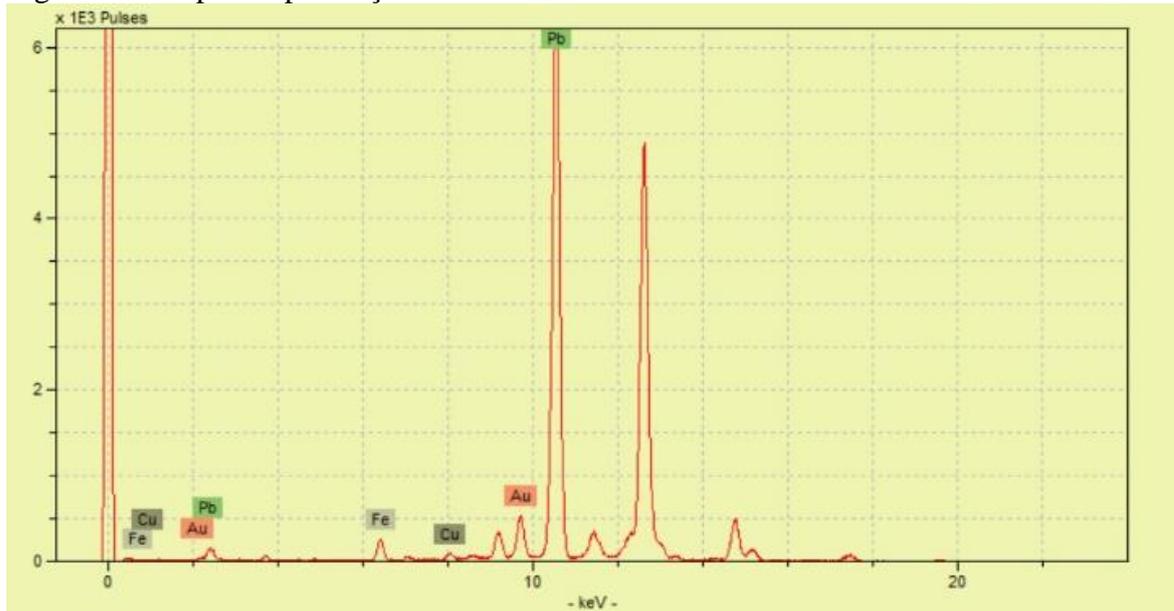


Fonte: O autor, 2020.

Nessa estrela foi detectado uma alta concentração de Pb, seguido de Au e baixa concentração de Fe, como é possível analisar pelo espectro gerado (figura 20). A concentração de Chumbo provável pela preparação com branco de Chumbo, o ouro proveniente de uso de folhas de ouro ou ouro em pó no formato da estrela, técnica muito comum antigamente. É possível observar na figura 19 que abaixo da camada branca de tinta, existe uma camada de um azul mais claro, o elemento Ferro talvez seja proveniente de algum azul com presença de Ferro como o azul da Prússia, por exemplo, com adição de branco para obter um tom mais claro de azul.

Existem duas estrelas com aspectos e elementos diferentes entre si, como pode ser observado na figura 21.

Figura 20 – Espectro presença de Au.



Fonte: O autor, 2020.

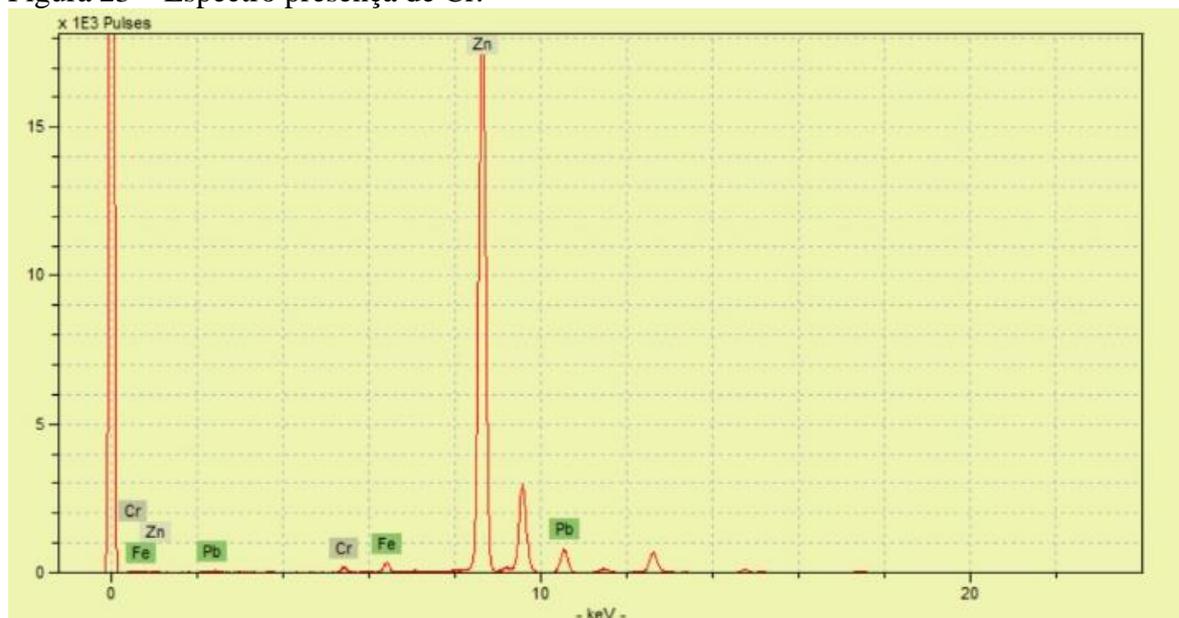
Figura 21 – Comparação das estrelas.



Fonte: O autor, 2020

A estrela apresentada à esquerda na figura 21, tem como elemento principal Ouro, e só está aparente nas áreas em que a tinta branca está descascada na região do véu. Já a estrela a direita apresenta um formato diferente assim como o elemento principal, que não mais ouro, e sim Cromo (figura 22), indicando uso de amarelo de cromo. O que mostra um forte indício de restauro na peça, com uso de elementos e técnicas distintas.

Figura 23 – Espectro presença de Cr.



Fonte: O autor, 2020.

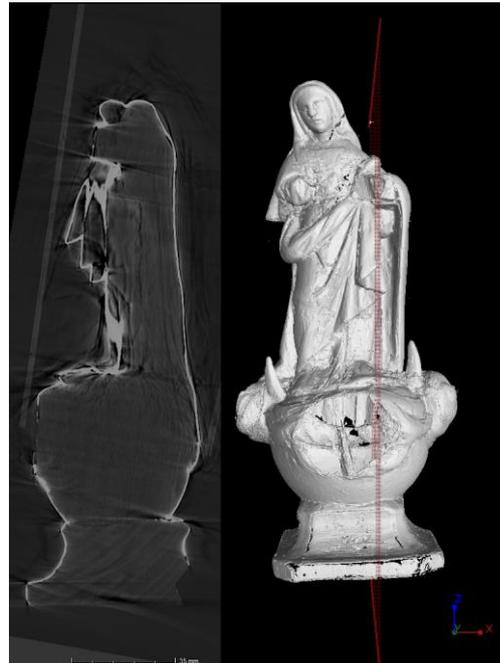
Vale ressaltar, que o equipamento de fluorescência de raios X utilizado, não é capaz de detectar elementos leves com número atômico menor que 11. E as hipóteses levantadas sobre os pigmentos utilizados, são baseadas nos elementos identificados pelo equipamento nos pontos estudados, juntamente com o histórico de pigmentos presentes na literatura, acompanhados de suas respectivas cores e composições químicas.

4.2 Resultados da microtomografia computadorizada

A análise estrutural da peça foi realizada com o auxílio da técnica de microtomografia computadorizada, com o objetivo de identificar possíveis pontos que possam ter sido atacados por pragas, identificação dos pontos de fixação e técnicas utilizadas de construção pelo artista, com as principais imagens 3D analisadas.

Na figura 23 temos a primeira imagem gerada na busca de informações a respeito dos materiais empregados na concepção da obra, se a peça foi totalmente esculpida em madeira, caso seja, identificar o tipo de madeira utilizada, se foi utilizado apenas uma espécie de madeira em toda peça ou se mais de uma espécie, por exemplo.

Figura 23 – Análise das espécies de madeiras utilizadas.

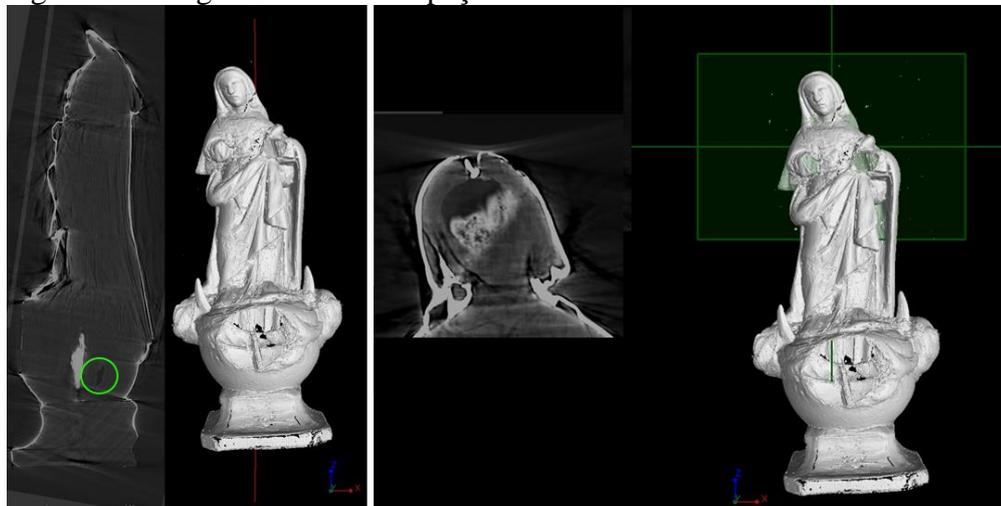


Fonte: O autor, 2020

Podemos observar pela imagem gerada e pela disposição dos veios da madeira, que foi utilizada duas espécies diferentes de madeira, uma na base e outra no restante da imagem.

Partindo para uma análise da integridade da amostra, na figura 24 é possível observar os vazios encontrados na peça, o estudo da parte estrutural da peça é de suma importância, pois fornece informações do estado de solidez da peça, assim como dos cuidados devidos de manuseio e restauro se for o caso. E também a partir do de algumas regiões de vazio é possível observar alguns tipos de técnicas utilizadas na criação da obra ou, por exemplo o ataque de pragas.

Figura 24 – Regiões de vazio na peça.

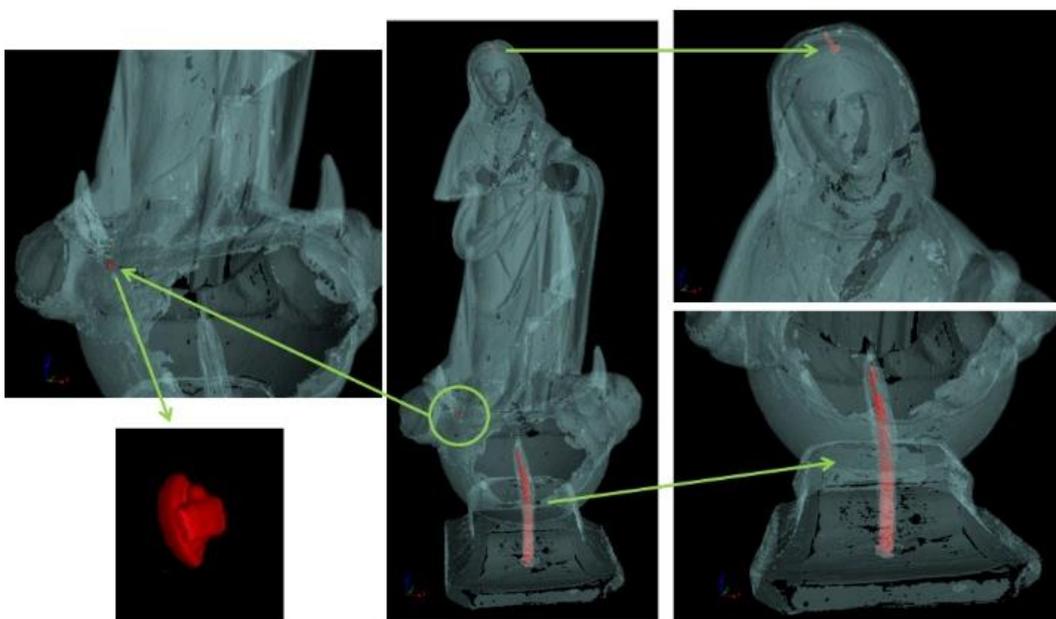


Fonte: O autor, 2020

É possível observar uma região vazia na parte inferior da peça (destacado em verde na figura 24), próxima à área de fixação entre a base e o restante da imagem, essa região de vazio pode estar presente desde quando a mesma foi concebida por uma falha na madeira, ou no momento da fixação, ou até mesmo fruto de algum ataque de praga ao longo dos anos, não é possível precisar. Já no rosto da peça foi possível encontrar outra região de vazio, que a partir dela é possível afirmar que a santa em questão não apresenta olhos de vidros, que era uma técnica muito comum em obras sacras centenárias, os olhos dessa peça em questão são pintados. E ainda observando a região do rosto, é possível observar a presença de uma espécie de prego para fixação, que provavelmente tinha por função unir uma coroa a peça, já que as representações da imagem de Nossa Senhora Imaculada da Conceição costumam apresentar uma coroa ao topo da cabeça da mesma, mas a peça analisada não apresenta esse ornamento, o que indica que a mesma foi perdida ao longo do tempo.

Para uma análise mais profunda, os pontos de fixação muitas vezes revelam informações muito relevantes do período da obra e das técnicas utilizadas. Na figura 25 é possível observar todos os pontos de fixação presentes na peça.

Figura 25 – Pontos de fixação da peça.



Fonte: O autor, 2020

Na região dos adornos denominados por meia lua, é possível observar um ponto de fixação, portanto o adorno foi confeccionado em separado e posteriormente integrado a peça. Assim como é possível observar o grande prego utilizado para a fixação entre a base e o restante da peça. Indica o uso de um prego e não um cravo, pelo formato circular da cabeça e formato

definido entre a cabeça e o restante do prego. Pelo aspecto do mesmo aparenta ser antigo, com técnicas mais rústicas de fabricação.

CONCLUSÃO

Através da análise dos resultados obtidos com o uso das técnicas de fluorescência de raios X e microtomografia computadorizada, pode-se afirmar que as mesmas apresentam uma grande eficácia no estudo de artefatos históricos. Foi possível identificar os elementos presentes nos pigmentos utilizados, assim como avaliar a integridade estrutural da peça, e seus pontos de fixação.

Pela identificação dos pigmentos utilizados, existem representações na forma de estrelas na peça que são de elementos e técnicas distintas, o que indica que a mesma já sofreu algum processo de restauro. E com as imagens geradas pela câmera do Artax-200 é possível observar regiões em que existem camadas sobrepostas de tinta, o que reforça ainda mais a indicação de processos de restauração realizados na imagem. Outra informação relevante obtida através da análise dos pigmentos utilizados, é a presença do pigmento vermilion, que foi utilizado até o século XIX, o que nos traz indícios do período de concepção da obra. Assim como a identificação da utilização de branco de Zinco, que começou a ser utilizado em obras a partir do ano de 1835. Com a identificação dos pigmentos utilizados é possível mensurar uma faixa de idade para a peça. Essa imagem foi concebida entre o século XVIII e XIX.

Com as imagens geradas através da microtomografia computadorizada, pode-se observar a presença de um pequeno prego no topo da cabeça da santa, para fixação de uma coroa, que originalmente a imagem possuía. Provavelmente nesta peça em questão, a coroa foi perdida ao longo do tempo.

Outra representação muito comum neste tipo de imagem é a presença de anjos na região da base da imagem. Ao que tudo indica, na região quebrada um pouco a cima da base da peça existia representação de um ou mais anjos. Outro fato relevante é a ausência das mãos da peça, que estão quebradas, esta quebra pode ter sido um acidente ou uma tentativa de desfigurar a peça fruto de um furto. Era muito comum que em peças sacras furtadas, realizassem a tentativa de desfigurar a peça, principalmente com a retirada das mãos e mudança de cores características.

Através deste trabalho, a utilização de técnicas não-destrutivas ganha destaque, pela possibilidade da obtenção de informações relevantes sobre a história da peça, técnicas utilizadas pelo artista, e integridade da peça, sem causar nenhum tipo de dano a peça, e alcançando os objetivos estipulados no início do trabalho.

REFERÊNCIAS

BEAUGNON, F. et al. Microstructure imaging of florentine stuccoes through x-ray tomography: A new insight on ancient plaster-making techniques. **Journal of Cultural Heritage**, v. 40, p. 17 – 24, 2019. ISSN 1296-2074. Multidisciplinary study of the Sarno Baths in Pompeii. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1296207418308276>>.

BONA, I. A. T. et al. Análise arqueométrica de cerâmica tupiguarani da região central do estado do rio grande do sul, brasil, usando fluorescência de raios x por dispersão de energia (edxf). **Química Nova**, scielo, v. 30, p. 785 – 790, 08 2007. ISSN 0100-4042.

BRAEKMANS, D. et al. Tracing the provenance of unfired ancient egyptian clay figurines from saqqara through non-destructive x-ray fluorescence spectrometry. **Microchemical Journal**, v. 145, p. 1207 – 1217, 2019. ISSN 0026-265X. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0026265X18311159>>.

CHOMICKI, O. Early years of röntgen's discovery. **Reports of Practical Oncology**, v. 1, n. 1, p. 1 – 6, 1996. ISSN 1428-2267. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1428226796700790>>.

CHOWDHURY, A. R. et al. Quantitative x-ray fluorescence analysis: Trace level detection of toxic elemental impurities in drug product by ed-xrf spectrometer. **Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis**, v. 189, p. 113292, 2020. ISSN 0731-7085. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0731708519330493>>.

CID, H.; CARRASCO-NÚÑEZ, G.; MANEA, V. Improved method for effective rock microporosity estimation using x-ray microtomography. **Micron**, v. 97, p. 11 – 21, 2017. ISSN 0968-4328. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0968432816302001>>.

COMPANY, G. E. Phoenix v|tome|x m: Powerful versatile X-ray microfocus CT system for 3D metrology and analysis with up to 300kV/500W. 2014. Disponível em: <<https://rsc.aux.eng.ufl.edu/files/documents/24.pdf>>.

CROSERÁ, M. et al. Elemental characterization of surface and bulk of copperbased coins from the byzantine-period by means of spectroscopic techniques. **Microchemical Journal**, v. 147, p. 422 – 428, 2019. ISSN 0026-265X. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0026265X19301705>>.

DELUIGI, M. T., Díaz-Luque, J. **Analysis of the K Satellite Lines in X-Ray Emission Spectra**. Universidad Nacional de San Luis, Argentina, 2012.

FENG, Z. et al. Use of x-ray microtomography to quantitatively characterize the pore structure of three-dimensional filter cakes. **Minerals Engineering**, v. 152, p. 106275, 2020. ISSN 0892-6875. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0892687520300959>>.

FERNANDES, J.; APPOLONI, C.; FERNANDES, C. Accuracy evaluation of an x-ray microtomography system. **Micron**, v. 85, 03 2016.

FONTANA, D. et al. Historical pigments characterisation by quantitative x-ray fluorescence. **Journal of Cultural Heritage**, v. 15, n. 3, p. 266 – 274, 2014. ISSN 1296-2074. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1296207413001556>>.

FOSBINDER, D. O. R. **Essentials of Radiologic Science**. [S.l.]: Lippincott Williams Wilkins, 2011. 1-375 p.

FRANQUELO, M. L.; DURAN, A.; PEREZ-RODRIGUEZ, J. L. Laboratory multitechnique study of spanish decorated leather from the 12th to 14th centuries. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 218, p. 331 – 341, 2019. ISSN 1386-1425. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1386142519303877>>.

FREITAS, R. P. et al. Micro-xrf analysis of a brazilian polychrome sculpture. **Microchemical Journal**, v. 149, p. 104020, 2019. ISSN 0026-265X. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0026265X19306496>>.

GOLDMAN, L. Principles of ct: multislice ct. **Journal of nuclear medicine technology**, v. 36, p. 57–68; quiz 75, 07 2008.

GOODMAN, L. R. The beatles, the nobel prize, and ct scanning of the chest. **Thoracic Surgery Clinics**, v. 20, n. 1, p. 1 – 7, 2010. ISSN 1547-4127. Imaging of Thoracic Diseases. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1547412709000905>>.

GRIEKEN, A. A. M. R. E. **Handbook of X-Ray Spectrometry Second Edition, Revised and Expanded**. [S.l.]: CRC Press, 2001. 1-1016 p.

HALL, M. X-ray fluorescence-energy dispersive (ed-xrf) and wavelength dispersive (wd-xrf) spectrometry. In: . [S.l.: s.n.], 2017. ISBN 9780199681532.

HANKE, R. et al. 3 - x-ray microtomography for materials characterization. In: HÜBSCHEN, G. et al. (Ed.). **Materials Characterization Using Nondestructive Evaluation (NDE) Methods**. Woodhead Publishing, 2016. p. 45 – 79. ISBN 978-0-08-100040-3. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780081000403000031>>.

HAO, Z. et al. High resolution x-ray microtomography for the characterization of pore structure and effective thermal conductivity of iron ore sinter. **Applied Thermal Engineering**, v. 127, 08 2017.

HUDA, W. **Review of Radiologic Physics**. [S.l.]: Lippincott Williams Wilkins, 2010. 1-255 p.

L'ANNUNZIATA, M. F. **Radioactivity: Introduction and History**. [S.l.]: Elsevier Science, 2007. 1-632 p.

MACHADO, A. et al. Archeological ceramic artifacts characterization through computed microtomography and x-ray fluorescence. **X-Ray Spectrometry**, v. 46, n. 5, p. 427–434, 2017. Disponível em: <<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/xrs.2786>>.

MACHADO, A. et al. Analysis of metallic archaeological artifacts by x-ray computed microtomography technique. **Applied Radiation and Isotopes**, v. 151, p. 274 – 279, 2019. ISSN 0969-8043. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0969804319302076>>.

MANSO, M. et al. Portable energy dispersive x-ray fluorescence spectrometry and pixe for elemental quantification of historical paper documents. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms**, v. 298, p. 66 – 69, 2013. ISSN 0168-583X. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0168583X13000190>>.

MIZUNO, S.; TORIZU, R.; SUGIYAMA, J. Wood identification of a wooden mask using synchrotron x-ray microtomography. **Journal of Archaeological Science**, v. 37, n. 11, p. 2842 – 2845, 2010. ISSN 0305-4403. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0305440310002165>>.

NASCIMENTO FILHO, V. F. N. Técnicas analíticas nucleares de fluorescência de raios x por dispersão de energia (ed-xrf) e por reflexão total (txrf). **ESALQ**, p. 1–63, 01 1999.

NEIVA, A.; DRON, J. Caracterização de bens culturais por espectroscopia de fluorescência de raios x. **Revista CPC**, n. 6, p. 188–197, out. 2008. Disponível em: <<http://www.revistas.usp.br/cpc/article/view/15631>>.

OLIVEIRA, D. F. et al. Characterization of scale deposition in oil pipelines through x-ray microfluorescence and x-ray microtomography. **Applied Radiation and Isotopes**, v. 151, p. 247 – 255, 2019. ISSN 0969-8043. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0969804319302015>>.

OYEDOTUN, T. D. T. X-ray fluorescence (xrf) in the investigation of the composition of earth materials: a review and an overview. **Geology, Ecology, and Landscapes**, v. 2, p. 1–7, 03 2018.

RAGHEB, S.; SOLYMAN, M.; GAFAR, A. The added value of multislice computerized tomography in evaluation of maxillofacial fractures. **Sohag Medical Journal**, v. 23, p. 63–76, 10 2019.

ROMANS, L. Baltimore, USA: Wollters Kluwer Health / Lippincott Williams Wilkins, 2011. 1-379 p.

RUSSO, P. **Handbook of X-ray Imaging: Physics and Technology**. [S.l.]: CRC Press, 2017. 1-1393 p.

SANCHES, F. A. de A. et al. Characterization of a sacred statuette replica of “nossa senhora da conceição aparecida” using x-ray spectrometry techniques. **Radiation Physics and Chemistry**, p. 108266, 2019. ISSN 0969-806X. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0969806X18314506>>.

SANTOS, E. S. et al. Espectrometria de fluorescência de raios-x na determinação de espécies químicas. Enciclopédia biosfera, 2013.

SAPKOTA, Y. et al. Portable x-ray fluorescence spectroscopy for rapid and cost-effective determination of elemental composition of ground forage. **Frontiers in Plant Science**, v. 10, p. 317, 03 2019.

SILVA, R. M. D. C. E. **Utilização da técnica de fluorescência de raios X com microsonda (m-XRF) aplicada a amostras de interesse arqueológico**. Tese (Doutorado) — Universidade de São Paulo, 2002.

SINGHAL, A.; GRANDE, J. C.; ZHOU, Y. Micro/nano-ct for visualization of internal structures. **Microscopy Today, Cambridge University Press**, v. 21, n. 2, p. 16–22, 2013.

SODINI, N. et al. Non-invasive microstructural analysis of bowed stringed instruments with synchrotron radiation x-ray microtomography. **Journal of Cultural Heritage**, v. 13, n. 3, Supplement, p. S44 – S49, 2012. ISSN 1296-2074. Wood Science for Conservation. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S129620741200088X>>.

VAVRIK, D. et al. Mapping of xrf data onto the surface of a tomographically reconstructed historical sculpture. **Journal of Instrumentation**, v. 14, p. C02003–C02003, 02 2019.

VOORDE, L. V. D. et al. Analytical characterization of a new mobile x-ray fluorescence and x-ray diffraction instrument combined with a pigment identification case study. **Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy**, v. 110, 05 2015.

WHITAU, R. et al. X-ray computed microtomography and the identification of wood taxa selected for archaeological artefact manufacture: Rare examples from australian contexts. **Journal of Archaeological Science: Reports**, v. 6, p. 536 – 546, 2016. ISSN 2352-409X. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2352409X1630089X>>.