



Universidade do Estado do Rio de Janeiro

Centro de Tecnologia e Ciências

Instituto de Física Armando Dias Tavares

Francis Anna Cardoso Reis de Almeida Sanches

Caracterização de duas cartonagens e um fragmento de linho pertencentes a uma múmia do período Romano usando espectrometria de raios X, espectroscopias Raman e FTIR

Rio de Janeiro
2020

Francis Anna Cardoso Reis de Almeida Sanches

Caracterização de duas cartonagens e um fragmento de linho pertencentes a uma múmia do período Romano usando espectrometria de raios X, espectroscopias Raman e FTIR

Dissertação apresentada como requisito parcial para obtenção do título de Mestre, ao Programa de Pós-Graduação em Física, da Universidade do Estado do Rio de Janeiro.

Orientador: Prof. Dr. Marcelino José dos Anjos

Coorientador: Elicardo Alves de Souza Gonçalves

Rio de Janeiro

2020

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

S211

Sanches, Francis Anna Cardoso Reis de Almeida.
Caracterização de duas cartonagens e um fragmento de linho pertencentes a uma múmia do período Romano usando espectrometria de raios X, espectroscopias Raman e FTIR / Francis Anna Cardoso Reis de Almeida Sanches. – 2020.
91 f. : il.

Orientador: Marcelino José dos Anjos.
Coorientador: Elicardo Alves de Souza Gonçalves.
Dissertação (mestrado) - Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Instituto de Física Armando Dias Tavares.

1. Pigmentos - Múmias – Teses. 2. Arqueometria – Teses. 3. Raio X – Análise espectral - Teses. 4. Raman, Espectroscopia de – Teses. 5. Espectroscopia de infravermelho – Teses. 6. Fourier, Transformadas de – Teses. I. Anjos, Marcelino José dos. II. Gonçalves, Elicardo Alves de Souza. III Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Instituto de Física Armando Dias Tavares. IV. Título.

CDU 535.668:903.5

Bibliotecária: Teresa da Silva CRB7/5209

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

Assinatura

Data

Francis Anna Cardoso Reis de Almeida Sanches

Caracterização de duas cartonagens e um fragmento de linho pertencentes a uma múmia do período Romano usando espectrometria de raios X, espectroscopias Raman e FTIR

Dissertação apresentada como requisito parcial para obtenção do título de Mestre, ao Programa de Pós-Graduação em Física, da Universidade do Estado do Rio de Janeiro.

Aprovada em 06 de março de 2020.

Banca Examinadora: _____

Prof. Dr. Marcelino José dos Anjos (orientador)
Instituto de Física Armando Dias Tavares - UERJ

Prof. Dr. Elicardo Alves de Souza Gonçalves (coorientador)
Instituto Federal do Rio de Janeiro

Prof^ª. Dr^ª. Catarine Canellas Gondim Leitão
Instituto de Física Armando Dias Tavares - UERJ

Prof. Dr. Renato Pereira de Freitas
Instituto Federal do Rio de Janeiro

Prof. Dr. Dr. Davi Ferreira de Oliveira Coppe
Universidade Federal do Rio de Janeiro

Rio de Janeiro

2020

DEDICATÓRIA

Aos meus pais, Denise e Francisco e ao meu marido Davi
por todo amor, carinho e muita paciência que sempre tiveram comigo.

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais Denise e Francisco e ao meu irmão Cyro, por esse amor incondicional e por me apoiarem e incentivarem desde a época de graduação, fizeram um esforço tremendo para que eu pudesse me formar e me tornar uma pessoa independente. Sou extremamente grata aos conselhos, carinhos e até aos puxões de orelha que me deram ao longo da vida e me tornaram uma pessoa melhor.

Ao meu marido Davi, pelo amor, carinho, compreensão, suporte e pelas noites em que ficou sem dormir só para me dar apoio moral enquanto eu passava a madrugada estudando. Muito obrigada por esse companheirismo sem tamanho, que me dá força e determinação para conseguir superar qualquer situação.

Ao professor Marcelino José dos Anjos por toda sua dedicação, paciência, orientação e carinho ao longo de todos esses anos. Por ter acreditado em mim e me dado a oportunidade de fazer parte do LIETA lá na iniciação científica (em 2013!), aprendi e evoluí muito nesses anos. Espero continuar fazendo parte dessa família.

Aos professores Elicardo Gonçalves (IFRJ) e Renato Freiras (IFRJ), pela coorientação, auxílio nas análises e por estarem sempre tão dispostos a compartilhar informações.

Aos professores Joaquim Teixeira e Catarine Canellas por colaborarem nesse trabalho e por toda ajuda durante esse processo.

Ao professor Davi Ferreira (UFRJ) e a professora Alessandra Machado (UFRJ), pela colaboração e ajuda prestados no desenvolvimento desse trabalho.

Ao professor Brancaglione por ter cedido as amostras analisadas nesse estudo, sem ele esse trabalho não seria possível.

Aos meus grandes amigos Raysa e Ramon por me ajudarem tanto em todos esses anos e principalmente pela amizade sincera, carinho e companheirismo. Vocês são muito importantes para mim.

A todos os meus amigos do LIETA: Ana Cecília, Dani, Danilo, Diogo, Gabriel, Hamilton, Hélio, Hugo, Tio Phill (Júlio). Vocês criam um excelente ambiente de trabalho.

Aos amigos e professores da Pós-graduação do Instituto de Física (PPGF) por toda amizade e tudo que aprendi durante esse período.

A Ranna e ao Samir por serem sempre tão acolhedores, simpáticos e solícitos.

Aos bibliotecários, professores e funcionários do Instituto de Física, por todo conhecimento que me transmitiram e por toda ajuda que me deram desde a minha graduação.

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

Esse trabalho também foi realizado com o apoio da FAPERJ.

Você pode encontrar o quê perdeu, mas nunca o quê abandonou.

J.R.R.Tolkien

RESUMO

SANCHES, F.A.C.R.A. *Caracterização de duas cartonagens e um fragmento de linho pertencentes a uma múmia do período Romano usando espectrometria de raios X, espectroscopias Raman e FTIR*. 2020. 95 f. Dissertação (Mestrado em Física) - Instituto de Física Armando Dias Tavares, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2020.

Neste trabalho foram analisadas amostras de cartonagem e de linho decorado que cobria o peito de uma múmia egípcia do período romano (por volta de 200 d.C.). A múmia n. 158, objeto dessa pesquisa, e popularmente conhecida como Kherima, foi adquirida em um leilão pelo Imperador do Brasil, Dom Pedro I, em 1827. Infelizmente, devido à destruição do Museu Nacional do Rio de Janeiro pelo incêndio que a instituição sofreu em setembro de 2018, as amostras analisadas neste trabalho são as últimas evidências da múmia que já fez parte da coleção egípcia do museu. Kherima foi considerada uma múmia rara devido à sua forma de mumificação em que os membros, dedos das mãos e pés foram enfaixados individualmente. Vale ressaltar que há apenas nove múmias conhecidas no mundo que foram submetidas ao mesmo procedimento de embalsamamento. A caracterização de pigmentos nem sempre é fácil, por isso muitas vezes é necessário a utilização de mais de uma técnica para essa caracterização, e por se tratar de um artefato histórico deve-se preferenciar técnicas não destrutivas e/ou micro invasivas. O principal objetivo dessa investigação científica é a identificação dos pigmentos utilizados nas amostras de cartonagem e no linho decorado. As amostras foram estudadas por micro fluorescência de raios X, difração de raios X, espectroscopia Raman, infravermelho por transformada de Fourier e micro tomografia computadorizada. As técnicas permitiram a caracterização das camadas de preparação e pigmentos utilizados nas amostras. Os elementos detectados foram: Al, Si, S, Cl, K, Ca, Ti, Cr, Mn, Fe, Cu, Zn, As, Sr, Hg e. As técnicas mostraram que os principais pigmentos foram: Realgar (As_4S_4)/ Orpiment (As_2S_3), Carbon Black (C) e Vermilion (HgS) e que as camadas de preparação tinham como principais componentes calcita (CaO_3), gesso ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$) e anidrita ($CaSO_4$).

Palavras-chave: Arqueometria. Pigmentos. Espectrometria de raios X. Espectroscopia Raman. FTIR. Micro tomografia computadorizada.

ABSTRACT

SANCHES, F.A.C.R.A. *Characterization of two cartonnage and a linen fragment belonging to a mummy from the Roman period using X-ray spectrometry, Raman and FTIR spectroscopies.* 95 f. Dissertação (Mestrado em Física) - Instituto de Física Armando Dias Tavares, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2020.

At this work were analyzed two samples of cartonnage, one sample of decorated linen that covered the chest of an Egyptian mummy from the Roman period (around 200 AD) and fragments with pigments. The mummy n. 158, object of this research, and popularly known as Kherima, was acquired on an auction by the Emperor of Brazil, Dom Pedro I, in 1827. Unfortunately, due to the destruction of the National Museum of Rio de Janeiro by the fire that the institution suffered in September 2018, the samples analyzed in this work are the last evidence of the mummy that was once part of the Egyptian collection of that museum. Kherima was considered a rare mummy due to the form of mummification in which limbs, fingers and toes were individually wrapped. It is noteworthy that only seven other known mummies in the world were subjected to the same embalming procedure. The identification of pigments is not always easy. In many cases, an additional investigation is necessary. Therefore, the main objective for this scientific investigation is the identification of the pigments of the sample used in the decoration of the cartonnage and in the decorated linen. The samples were studied by micro X-Ray Fluorescence, X-Ray Diffraction, Raman spectrometry, Fourier transform infrared and X-ray computed microtomography. The elements detected were: Al, Si, S, Cl, K, Ca, Ti, Cr, Mn, Fe, Cu, Zn, As, Sr and Hg. The techniques showed that the main pigments were: Realgar (As_4S_4)/Orpiment (As_2S_3), Carbon black (C), Vermilion (HgS), calcite (CaO_3), gypsum ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) and anhydrite (CaSO_4).

Keywords: Archaeometry. Pigments, X-ray spectrometry. Raman spectroscopy. FTIR. Computed microtomography.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1	- Museu Nacional, Rio de Janeiro.....	30
Figura 2	- Esquema de encaixe de esquifes antropoides em um caixão retangular.....	34
Figura 3	- A múmia Kherima dentro da cartonagem.....	35
Figura 4	- Representação esquemática da XRF.....	37
Figura 5	- Diagrama de níveis eletrônicos e principais transações de raios X.....	39
Figura 6	- Esquema da área irradiada para análise.....	40
Figura 7	- Processo para obtenção da imagem.....	41
Figura 8	- Geometria da difração de Bragg em um cristal.....	42
Figura 9	- Representação esquemática dos espalhamentos Rayleigh, Stokes e anti-Stokes Raman.....	44
Figura 10	- O campo elétrico oscilante da radiação IV gera forças oscilantes direcionadas de maneira oposta sobre cargas positivas e negativas do dipolo molecular. O espaçamento dipolar oscila com a mesma frequência que o campo elétrico.....	47
Figura 11	- Espectro de infravermelho por transformada de Fourier em transmitância para a hidroxiapatita.....	48
Figura 12	- Esquema simplificado de aquisição e reconstrução da tomografia de um objeto.....	51
Figura 13	- a);b): Amostras de cartonagem analisadas.....	53
Figura 14	- Fragmento de cartonagem onde foi feita uma análise da seção transversal.....	53
Figura 15	- Amostra de linho analisada.....	54
Figura 16	- Espectrômetro M4 Tornado.....	54
Figura 17	- Sistema de XRD D2 Phaser (Bruker) e os porta amostras.....	56
Figura 18	- Pontos analisados na amostra de cartonagem por espectroscopia Raman.....	57
Figura 19	- Espectrômetro Raman LabRam HR Evolution da HORIBA.....	58
Figura 20	- Equipamento Vertex 70/75v FT-IR da Bruker.....	59
Figura 21	- Pontos de pigmentos analisados pela técnica de FTIR.....	59
Figura 22	- Micro tomógrafo Phoenix Vtomex m da GE.....	60
Figura 23	- Espectro obtido utilizando a técnica de microXRF para o linho da amostra de cartonagem.....	61

Figura 24 - Mapa elementar da seção transversal do fragmento da amostra de cartonagem...	62
Figura 25 - Análise da cartonagem através da técnica de microCT.....	64
Figura 26 - Espectro de microXRF do pigmento amarelo da amostra de cartonagem.....	65
Figura 27 - Mapas da distribuição dos elementos arsênio e ferro na amostra de cartonagem.	66
Figura 28 - Imagem do pigmento amarelo onde pode ser observado um grão de arsênio e um grão de anidrita.....	67
Figura 29 - Espectro de microXRF do pigmento rosa	68
Figura 30 - Mapa de distribuição elementar do elemento alumínio na amostra de cartonagem	69
Figura 31 - Espectro de microXRF do pigmento esverdeado.....	70
Figura 32 - Imagem de Microscopia Ótica da região de cor esverdeada.....	71
Figura 33 - Distribuição dos elementos cobre e mercúrio em uma das amostras de cartonagem.....	72
Figura 34 - Amostra de linho decorado analisada.....	73
Figura 35 - Espectro de microXRF do linho da amostra de linho decorado	73
Figura 36 - Espectro de microXRF do pigmento rosa da amostra de linho decorado.....	74
Figura 37 - Análise de XRD do pigmento preto da amostra de linho decorado.....	75
Figura 38 - Espectro de microXRF para o pigmento marrom presente na amostra de linho decorado.....	76

LISTA DE TABELAS

Tabela 1	- Cores presentes nas amostras de cartonagem.....	53
Tabela 2	- Cores presentes na amostra de linho.....	54
Tabela 3	- Configurações experimentais para as análises de XRF das amostras de cartonagem.....	55
Tabela 4	- Configurações experimentais utilizadas nas medidas de microCT para análise da amostra de cartonagem a.....	61
Tabela 5	- Resultados encontrados para as amostras de cartonagem.....	65
Tabela 6	- Resultados da análise do pigmento de coloração amarelada.....	67
Tabela 7	- Resultados da análise do pigmento de coloração rosada.....	70
Tabela 8	- Resultados obtidos para a análise do pigmento esverdeado.....	72
Tabela 9	- Resultados obtidos para as análises do linho.....	76
Tabela 10	- Resultados obtidos para a análise do pigmento rosa.....	77
Tabela 11	- Resultados obtidos para a análise do pigmento marrom.....	79
Tabela 12	- Caracterização sugerida das camadas de preparação e pigmentos das amostras de cartonagem e linho decorado.....	80

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

a.C	Antes de Cristo
A.D.	<i>Anno domini</i>
d.C.	Depois de Cristo
ELISA	Ensaio de imunoabsorção enzimática
ESEM-EDAX	Microscopia eletrônica de varredura ambiental
FTIR	Infravermelho por transformada de Fourier
GC-MS	Cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas
HCA	Análise hierárquica de clusters
ICDD	<i>International Centre for Diffraction Data</i>
IRP	Fotografia infravermelha
MicroCT	Microtomografia computadorizada
MicroXRF	Micro fluorescência de raios X
PCA	Análise de componentes principais
PIXE	Espectroscopia de emissão de raios X induzida por partículas
PLM	Microscopia de luz polarizada
SDD	<i>Silicon Drift Detector</i>
TLC	Cromatografia em camada fina
UV-Vis	Espectroscopia UV-Visível
XRD	Difração de raios X
XRF	Fluorescência de raios X
kV	Quilovolts
keV	Quilo-elétron-volts
mA	Mili-ampère
μ A	Micro-ampère

SUMÁRIO

	INTRODUÇÃO	16
1	REVISÃO DA LITERATURA	20
2	FUNDAMENTAÇÕES TEÓRICAS	29
2.1	O Museu Nacional e seu acervo Egípcio	29
2.1.1	<u>Contextualização histórica sobre o processo de mumificação e sua significação...</u>	31
2.1.2	<u>A múmia Kherima</u>	34
2.2	Fluorescência de raios X (XRF)	36
2.2.1	<u>Emissão de raios X característicos</u>	37
2.2.2	<u>Micro fluorescência de raios X (microXRF)</u>	40
2.3	Difração de raios X (XRD)	41
2.4	Espectroscopia Raman	43
2.5	Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)	45
2.6	Micro Tomografia Computadorizada de raios X (microCT)	49
3	MATERIAIS E MÉTODOS	52
3.1	Amostras analisadas	52
3.2	Sistema de micro fluorescência de raios X	54
3.3	Sistema de difração de raios X	56
3.4	Sistema de espectroscopia Raman	57
3.5	Sistema de Infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)	58
3.6	Sistema de micro tomografia computadorizada (microCT)	59
4.	APRESENTAÇÃO E ANÁLISE DOS RESULTADOS	62
4.1	Cartonagens	62
4.1.1	<u>Linho</u>	62
4.1.2	<u>Camadas de preparação</u>	63
4.1.3	<u>Amarelo</u>	66
4.1.4	<u>Rosa</u>	69
4.1.5	<u>Esverdeado</u>	70
4.1.6	<u>Preto</u>	73
4.2	Linho	73
4.2.1	<u>Linho</u>	73
4.2.2	<u>Rosa</u>	75
4.2.3	<u>Preto</u>	76

4.2.4	<u>Marrom</u>	77
	CONCLUSÕES E PERSPECTIVA FUTURAS	80
	REFERÊNCIAS	84
	APÊNDICE A - Espectros das análises de Raman da amostra de cartonagem...	89
	APÊNDICE B - Espectros de microXRF das camadas de preparação da amostra de cartonagem.....	90
	APÊNDICE C - Espectro de XRD da amostra do linho decorado que cobria o tórax da múmia Kherima.....	91

INTRODUÇÃO

Nos últimos anos o uso de técnicas não destrutivas tem sido decisivo na análise científica dos bens do patrimônio cultural e de obras de arte. Além disso, a utilização dessas técnicas promove a interação entre profissionais de diversas áreas da Ciência e Tecnologia: Restauradores, Conservadores, Arqueólogos, Historiadores, Físicos, Químicos, Engenheiros, entre outros (IKEOKA, 2012; KAJIYA, 2014; CALZA, 2008).

Uma das áreas de pesquisa que envolve a aplicação de técnicas não destrutivas é a Arqueometria (área de pesquisa que estuda e analisa obras de arte, objetos do patrimônio cultural e material arqueológico de forma a obter informações técnicas, culturais e históricas, que serão úteis para restauradores, conservadores, historiadores e etc). Assim, através da determinação dos materiais utilizados nos artefatos históricos é possível obter uma compreensão sobre o período, as tecnologias empregadas na fabricação do artefato, sobre as de comércio e interação entre povos (ADRIAENS, 2005; DERMORTIER, 2004). Conhecer a composição dessas amostras também é importante para a melhoria da conservação e da preservação do bem, uma vez que certos materiais podem ser sensíveis à luz, umidade, ao calor e aos poluentes atmosféricos. (SPRING, 2002; DANIELS, 2004; ALI, 2018).

Em alguns casos, como na identificação dos pigmentos, nem sempre a determinação da composição desses pigmentos é simples, e para isso a utilização de mais de uma técnica é essencial para a obtenção de respostas mais acuradas. Muitos trabalhos artísticos e artefatos históricos têm um grande valor histórico/cultural; portanto, sempre que possível, devem ser utilizadas técnicas analíticas não destrutivas ou que permitam a menor intervenção possível, mas que ao mesmo tempo forneçam a maior quantidade de informações necessárias (SANDU, 2011).

Diferentes técnicas e métodos foram desenvolvidos e empregados com sucesso para a investigação científica do patrimônio cultural, como a difração de raios X (XRD) (CORREIA, 2018); espectroscopia de emissão de raios X induzida por partículas (PIXE) (BICCHIERI, 2001), fluorescência de raios X (XRF) (ADRIAENS, 2005; ČECHÁK, 2005; CESAREO, 2009) espectroscopia Raman (FREITAS, 2016), infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) (BONIZZONI, 2018) e microtomografia computadorizada (microCT) (REICHE, 2011; MACHADO, 2017).

A XRF é uma técnica não destrutiva que possibilita uma análise qualitativa e quantitativa com boa precisão, possibilitando a avaliação multielementar simultânea. A técnica

de micro fluorescência de raios X (microXRF) é uma variante da XRF, onde o feixe é colimado, possibilitando uma análise pontual na ordem de micrômetros, além disso, também é possível fazer uma varredura da amostra e assim obter mapas elementares com uma boa resolução. A técnica de XRD fornece informações sobre as fases cristalinas (FRANQUELO, 2012), portanto, para matéria inorgânica, a difração de raios X (XRD) é altamente adequada para complementar as análises de XRF (BICCHIERI, 2001). Tanto a espectroscopia Raman como a técnica de Infravermelho por transformada de Fourier fornecem informações a respeito das ligações químicas, fases e estruturas cristalinas do material. Essas duas técnicas apresentam relação de complementaridade que é devida, principalmente, às condições de simetria das vibrações dos átomos constituintes do material. Como a intensidade da radiação espalhada depende da configuração geométrica de espalhamento, alguns modos vibracionais, inacessíveis por espectroscopia Raman, podem o ser analisados por espectroscopia de infravermelho (RODRIGUES; GALZERANI, 2012). Já a microtomografia computadorizada por raios X é uma técnica que permite uma avaliação em alta resolução das informações estruturais (ROZENBAUM, 2011), produz a caracterização tridimensional na faixa de micrômetros sem uma preparação específica da amostra, fornecendo dados importantes como estruturas internas, texturas, porosidade total, entre outros (RIQUE et al., 2015; AGOSTINO et al., 2016). Abd El-Tawab (2012) utiliza as técnicas de fluorescência de raios X, difração de raios X, microscopia óptica e infravermelho por transformada de Fourier no estudo de amostras da cartonagem de uma múmia desconhecida. Os estudos analíticos foram capazes de caracterizar a camada de preparação sendo composta de calcita e quartzo e os pigmentos *carbon-black*, hematita e *Orpment*.

Nesse trabalho foram utilizadas as técnicas de micro fluorescência de raios X, difração de raios X (XRD), espectroscopia Raman, infravermelho por transformada de Fourier e microtomografia computadorizada para a caracterização de amostras de cartonagem e do linho decorado que cobria o peito de uma múmia egípcia do período Romano popularmente conhecida como Kherima.

Kherima era uma múmia de quase 2.000 anos (período romano, século I-II d.C.) considerada rara devido à sua forma de mumificação, na qual os membros, dedos das mãos e pés eram enfaixados individualmente, preservando a humanidade do corpo. Vale ressaltar que apenas nove outras múmias conhecidas no mundo foram submetidas ao mesmo procedimento de embalsamamento (CALZA, 2008).

Kherima pertenceu ao Museu Nacional, localizado na cidade do Rio de Janeiro, que é um dos maiores e mais importantes museus do Brasil. O Museu Nacional possuía a maior coleção egípcia da América Latina, porém, infelizmente, em setembro de 2018, um incêndio destruiu a maior parte do museu e sua coleção. Assim, as amostras analisadas neste trabalho são as últimas evidências da múmia Kherima.

A cartonagem é um tipo específico de material egípcio que envolvem corpos mumificados. Consiste em camadas compostas de linho e / ou papiro e gesso (SCOTT, 2009). A cartonagem é um dos materiais arqueológicos mais importantes encontrados nas múmias, que podem revelar informações históricas através de suas cores, cenas, textos e escritos (EL-TAWAB, 2012).

Objetivos:

O objetivo principal desse trabalho foi caracterizar os pigmentos, camadas de preparação e o linho utilizados nas amostras de cartonagem e também caracterizar a amostra do linho utilizado para decorar o peito da múmia Kherima usando técnicas de análise não invasivas.

Objetivos específicos:

- a) Caracterizar os pigmentos, camadas de preparação e linho das amostras de cartonagem e de linho decorado através das técnicas de micro XRF, XRD, FTIR, espectroscopia Raman e micro CT,
- b) Correlacionar os pigmentos encontrados no linho do tórax da múmia com os pigmentos encontrados na cartonagem,
- c) Correlacionar os materiais utilizados com os materiais e técnicas do período histórico no qual o artefato pertence.

O desenvolvimento deste trabalho está dividido em capítulos com os seguintes tópicos:

- a) Capítulo 1: Revisão da Literatura sobre o tema de estudo;
- b) Capítulo 2: Fundamentos teóricos acerca das técnicas analíticas utilizadas e fundamentos históricos;
- c) Capítulo 3: Materiais utilizados e a metodologia desenvolvida no trabalho;
- d) Capítulo 4: Apresentação e discussão dos resultados obtidos;

e) Capítulo 5: Conclusões e sugestões para trabalhos futuros.

1 REVISÃO DA LITERATURA

Atualmente o uso de técnicas analíticas, principalmente não destrutivas, tem sido decisivo na análise científica de bens do patrimônio cultural e obras de arte. Por meio dos resultados obtidos com essas técnicas é possível determinar o método de manufatura, período, autenticidade, além de possibilitar uma avaliação de tratamentos de conservação e restauração adequados à peça.

Nesse capítulo serão apresentados trabalhos nos quais foram utilizadas diversas técnicas analíticas no estudo de bens do patrimônio cultural e obras de arte.

Scott et al. (2003) realizaram estudos técnicos e analíticos para identificar pigmentos, tecidos, colas e as camadas de base de uma amostra de cartonagem egípcia de origem desconhecida, que baseado na análise estilística aparentava datar do período Greco-romano. A amostra de cartonagem foi analisada por meio das técnicas de microscopia de luz polarizada (PLM), fluorescência de raios X (XRF), espectroscopia de fluorescência de raios X de varredura, difração de raios X *in situ* (DRX), espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), cromatografia em camada fina (TLC), espectroscopia UV-Visível (UV-Vis), fotografia infravermelha (IRP), cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas (GC-MS) e microscopia eletrônica de varredura ambiental com análise dispersiva da energia de elementos do carbono para cima (ESEM-EDAX). Também foi feita datação por radiocarbono no laboratório *Rafter Radiocarbon Laboratory* na Nova Zelândia. Tanto a análise estilística como a datação por radiocarbono estão de acordo em atribuir o fragmento de cartonagem ao período greco-romano do terceiro ao segundo século a.C. As técnicas indicaram que os pigmentos usados para decorar a cartonagem foram identificados como vermelho de chumbo (*minium*), azul egípcio, terra verde, um verde de cobre, uma mistura de amarelo ocre e azul egípcio, uma mistura de terra verde e azul egípcio, Orpiment, hidrocerussita, um corante de laca e carbono black.

Petersen et al. (2003) analisaram amostras de pele das múmias Khnun-Nakht e Nekht-Ankh (12^a Dinastia) utilizando Espectroscopia Raman por Transformada de Fourier próximo ao infravermelho. Para isso foi utilizado o equipamento de FTIR da Bruker IFS66 com um acessório de módulo Raman FRA106. O equipamento foi ligado a um microscópio da Nikon e foi utilizado um detector diodo Ge resfriado com nitrogênio líquido. A fonte de excitação

utilizada foi um laser Nd YAG a 1064 nm. Foram obtidos espectros em vários pontos da amostra e essas amostras foram colocadas diretamente no microscópio, sem preparação prévia. As análises mostraram diversos graus de deterioração. Entretanto, de um modo geral, tanto os lipídios como as proteínas presentes na pele estavam bem preservados. As análises permitiram verificar que em algumas partes as estruturas secundárias de proteínas estavam bem preservadas com conteúdo helicoidal, indicando que o processo de mumificação foi eficaz.

Uda et al. (2005) analisaram dezenas de fragmentos expostos no Museu Egípcio do Cairo e nas paredes da tumba de Amenhotep III com a finalidade de caracterizar os pigmentos utilizados nessas pinturas. Foram realizadas medidas no laboratório e *in situ* utilizando as técnicas de fluorescência de raios X (XRF), difração de raios X (XRD), indução de raios X induzida por partículas (PIXE) e difração e fluorescência de raios X por dispersão em energia (ED-XRDF). O equipamento de ED-XRDF portátil foi projetado e montado na Universidade Waseda e RIKEN KEIKI para esse estudo. As mesmas áreas analisadas por ED-XRDF também foram analisadas com um microscópio VH-5000 (Keyence). Foi possível caracterizar as camadas da base externa das paredes da tumba de Amenhotep III que consistia predominantemente de anidrita (CaSO_4) e quartzo (SiO_2) e a base interna é composta de calcita (CaCO_3) e pequenas quantidades de anidrita. Nesse trabalho também foi possível caracterizar os pigmentos branco como calcita e huntite ($\text{CaCO}_3 \cdot 3\text{MgCO}_3$), os pigmentos vermelhos e marrons foram caracterizados como hematita (Fe_2O_3), já os pigmentos vermelhos claro foram enriquecidos com arsênio (As), sugerindo o uso de Realgar (As_4S_4). O pigmento rosa foi caracterizado por uma mistura de hematita (Fe_2O_3) e huntite. A maior parte dos pigmentos azuis e verdes foram caracterizados como azul egípcio ($\text{CaO} \cdot \text{CuO} \cdot 4\text{SiO}_2$) e algumas partes com compostos de cobre. Já os pigmentos amarelos foram caracterizados como Goetita ($\text{FeO} \cdot \text{OH}$) e Orpiment (As_2S_3).

Calza et al. (2008) utilizaram a técnica de micro fluorescência de raios X (microXRF) usando radiação Sincrotron para analisar pigmentos encontrados nas pinturas decorativas de um sarcófago de uma múmia egípcia. As amostras pertenciam à múmia Kherima, que era uma das peças mais importantes do acervo egípcio do Museu Nacional (Rio de Janeiro). As medidas foram realizadas na linha de XRF D09B do Laboratório Nacional de Luz Sincrotron (LNLS). Foi utilizado um feixe de branco e um detector Si(Li) com resolução de 165 eV para 5,9 keV. Foram encontrados os elementos: Si, S, Cl, K, Ca, Ti, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, As, Sr, Hg e Pb.

Assim, foi possível caracterizar os pigmentos presentes nas amostras como sendo: azul egípcio, verde egípcio, terra verde, verdegriis, malaquita, ocre, realgar, cal, gesso, branco osso, preto marfim e magnetita. Nesse trabalho também foi feita análise hierárquica de clusters (HCA) e análise de componentes principais (PCA) com os resultados obtidos, a fim de verificar se as amostras do sarcófago pertenciam ao mesmo período que pertencia um fragmento de linho utilizado para enfaixar a múmia, e cuja procedência já era determinada.

Scott et al. (2009) combinaram as técnicas de fluorescência de raios X (XRF), difração de raios X (XRD), espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), microscopia de luz polarizada (PLM), microscopia eletrônica de varredura por dispersão em energia (SEM-EDS) e ensaio de imunoabsorção enzimática (ELISA) para analisar vários fragmentos de cartonagem pertencentes à coleção do Museu Petrie, *University College London* (UCL), a fim de identificar as camadas de base, preparação e pigmentos utilizados. Foram feitas raspagens mínimas do material de cada camada das amostras para a análise de XRD, que foi realizada utilizando o equipamento de XRD R-Axis Spider da Rigaku e os resultados obtidos foram comparados com os espectros de referência do ICDD (*International Centre for Diffraction Data*). A técnica de espectroscopia de infravermelho foi realizada utilizando o equipamento *Perkin-Elmer Spectrum One* e os espectros das amostras foram comparados com os espectros de referência do banco de dados do *Conservation Program's IR* da UCLA / Getty e do banco de dados espectral do *Infrared and Raman Users Group* (IRUG). Já as análises de XRF foram realizadas utilizando o equipamento de bancada Excalibur 2600U da Jordan-Valley (modelo EX-2600U). Para estudar a estratigrafia, algumas amostras foram montadas em resina epóxi, orientadas para expor suas seções transversais, e polidas. As seções transversais foram estudadas com um estereomicroscópio usando luz refletida e com um microscópio eletrônico de varredura, *Cambridge Stereoscan 250* (SEM), foi utilizada a técnica de SEM-EDS para caracterizar os elementos presentes nas diferentes camadas. A camada de preparação de algumas das amostras foi investigada com o ensaio imunoabsorvente ligado a enzima (ELISA), empregando anticorpos monoclonais contra goma vegetal e anticorpos policlonais contra ovalbumina (clara de ovo), caseína (leite) e colágeno de mamíferos (cola de animal). A técnica de espectroscopia de massa por cromatografia gasosa (GC/MS) também foi aplicada em algumas amostras da camada de preparação. Através das técnicas de XRF e XRD foi possível caracterizar os seguintes pigmentos nas amostras de cartonagem: algumas amostras o pigmento verde se tratava de Terra verde, em outras de azul egípcio misturado com Orpiment e azul

egípcio misturado com Goetita, já o pigmento rosa foi caracterizado como raiz de garança (Madder lake). Nesse estudo as camadas de base foram caracterizadas predominantemente por calcita, e em menores quantidades gesso, quartzo, sulfato de cálcio hemi-hidratado e ocasionalmente anidrita e halita. Porém em algumas amostras o material dominante na camada de base foi caracterizado como gesso. Através das técnicas ELISA, GC/MS e FTIR foi possível caracterizar algumas camadas de preparação como: cola de origem animal, goma vegetal e clara de ovo.

Stefano e Fuchs (2011) utilizaram as técnicas de espectroscopia de refletância visível, microscopia digital e óptica, XRD, SEM-EDX e FT-IR para caracterizar os pigmentos do papiro funerário policromado pertencentes ao Livro dos Mortos de Amenemhe (período Ptolomaico médio). Doze fragmentos considerados representativos pelos autores foram caracterizados e as análises foram feitas utilizando um microscópio eletrônico de varredura acoplado a um espectrômetro de raios X de dispersão de energia (Zeiss DSM 940 A; tensão de 25 kV, corrente de filamento ~ corrente de emissão de 3,5 A ~ 80 μ A; a uma distância de 25 mm). Além disso, as amostras foram submetidas à espectroscopia de refletância visível (Gretag SPM 100 Suíça; 380–730 nm) e espectroscopia no infravermelho (Thermo Nicolet; faixa espectral FIR 700–200 cm^{-1} , resolução 4 cm^{-1} , 64 varreduras / espectro; modo ATR, acessório de diamante). Foram levadas em considerações informações e dados de estudos anteriores realizados nos mesmos papiros, com o intuito de permitir comparações. Através das técnicas foi possível identificar a presença dos pigmentos azul Egípcio, amarelo e vermelho ocre, Realgar, Pararealgar, Orpiment, calcita, Cinnabar e branco de chumbo nos papiros funerários. Além desses pigmentos também possível identificar a presença de calcita, gesso e huntite utilizados como pigmentos branco.

Abd El-Tawab et al. (2012) analisaram fragmentos retirados da cartonagem de uma múmia egípcia datada entre 688-332 A.C. Essas amostras foram observadas utilizando um microscópio óptico Olympus BX40 e gravado com uma câmera digital (ampliação de 40-60x). As amostras também foram analisadas por microscopia (SEM JEOL JSM 6400) juntamente com a microanálise por energia dispersiva (EDX) e fluorescência de raios X (XRF) para se obter uma análise quantitativa e qualitativa dos elementos presentes. As análises de XRF foram realizadas in situ utilizando o espectrômetro de XRF JSX-3222, que consiste em um tubo de raios X com anodo de ródio (Rh), janela de berílio (Be) e um detector SDD (Silicon Drift

Detector) com resolução de energia de 149 eV @Fe-K α . Também foram feitas análises utilizando a técnica de difração de raios X (XRD) através do equipamento PW1849 que possuía um tubo de raios X com anodo de cobre (Cu). As medidas foram feitas de 5,005 a 59,995° com passo de 0,010°. A camada de preparação foi analisada através da técnica de espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR). As amostras foram misturadas em brometo de potássio (KBr) e prensadas na forma de pastilhas para serem medidas. O equipamento utilizado foi JASCO FT/IR-460 e as medidas foram realizadas entre 4000 e 400 cm⁻¹ a uma resolução de 4 cm⁻¹. Os resultados dos métodos analíticos mostraram que, a camada de base é composta principalmente de calcita CaCO₃ e com pequenas quantidades de quartzo (SiO₂). O pigmento vermelho utilizado foi Hematita (Fe₂O₃), o pigmento amarelo detectado foi Orpiment (As₂S₃); o pigmento verde Malaquita (CuCO₃(OH)₂) e o pigmento preto foi identificado como Carbon Black. Os resultados de FTIR indicaram que, a camada de preparação pode ser identificada como uma cola animal. O exame da fibra provou que a cartonagem era feita de camadas de linho e estava em com um estado de conservação ruim.

Duran et al. (2014) utilizaram as técnicas de fluorescência de raios X e difração de raios X para identificar os materiais inorgânicos nas iluminuras de um pergaminho do século XV altamente valioso e pertencente ao Arquivo da Chancelaria Real de Granada (Espanha). Para isso utilizou um tubo de raios X com anodo de cobre ((I=700 μ A, V = 40 kV) e um capilar que fornecia um feixe paralelo de alta intensidade. O ângulo de incidência de raios X no pergaminho era de cerca de 10°. A área irradiada na amostra foi de cerca de 4 \times 3 mm². Para a análise de XRF foi utilizado um detector *Silicon Drift Detector* (SDD) e os espectros de XRF foram analisados utilizando softwares ArtTAX e PyMCA Um detector 2D (placa de imagem com dimensões 15 \times 30 cm²) foi utilizado para se obter os padrões de XRD. O tempo de aquisição foi de 300 s para XRF e 15 min para XRD. Já o estudo da parte orgânica foi realizado utilizando as técnicas de eletroforese capilar (CE) equipado com um detector de diodos (DAD, Agilent Technologies), termostato, uma fonte de alimentação interna de alta tensão e um amostrador automático, micro espectroscopia Raman através de um espectrômetro Raman *Jobin-Yvon LabRam Infinity*, e microscopia eletrônica de varredura (SEM-EDX) utilizando os modelos *HITACHI S-4800* e *HITACHI S-510*. Em seu trabalho foi possível detectar prata e ouro, além de óxido de estanho e chumbo no pigmento amarelo, Azurite no pigmento azul, Vermilion nos pigmentos avermelhados e malaquita nos pigmentos verdes. Foi possível identificar que foram aplicadas

camadas de calcita em todas a folha e camadas de gesso na parte onde foi escrito o texto. A tinta utilizada nos escritos do pergaminho consistia de um pigmento a base de ferro

Abd El Aal (2014) utilizou as técnicas de microscopia óptica, difração de raios X (DRX), espectroscopia de ruptura induzida por laser (LIBS), microscopia eletrônica de varredura acoplada à análise de raios X por dispersão em energia (SEM-EDS) e espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR). A análise por microscopia de luz polarizada mostrou que a amostra de cartonagem consistia de duas camadas de tecido liso, cobertas com calcita como uma camada dupla base. Através do estudo foi possível identificar 6 camadas: camada com douramento, camada de policromia, camada de preparação vermelha composta de hematita + Orpiment + material ligante orgânico, camada de preparação branca composta de calcita, outra camada de preparação feita de calcita + huntite + material ligante orgânico e camada de suporte, feita de camadas têxteis de linho espesso. As análises de microscopia de luz polarizada (PLM) foram realizadas utilizando um estereomicroscópio Wild M8, um microscópio óptico Olympus BX51 e registradas com uma câmera fotográfica. As medidas de XRD foram realizadas utilizando o equipamento da Philips modelo pw/1840 com filtro de níquel, anodo de cobre, tensão de 40 KV, corrente de 25mA, 0,05 /sec. As medições foram realizadas nas amostras na faixa de $0^\circ < 2\theta < 70^\circ$ com passo de $0,02^\circ$. A técnica de FTIR foi realizada usando um Perkin-Elmer Spectrum. Os espectros foram registrados na região de $4000-400 \text{ cm}^{-1}$, com uma resolução de 4 cm^{-1} . As análises através da técnica de LIBS foram realizadas utilizando um equipamento portátil composto por um laser de 1064 nm Nd-YAG (Minilite II, Continuum, EUA), com um tempo de pulsação de 5 ns e uma energia máxima de 50 mJ / pulso; com um sistema de detecção localizado atrás de uma lente (distância focal de 100 mm) em um pacote óptico de 7 fibras conectado a 3 espectrômetros integrados (HR2000 Ocean Optics, EUA). Esses espectrômetros combinados cobrem a faixa de 200 a 940 nm. As análises utilizando a técnica de SEM-EDS foi realizada utilizando o equipamento Philips XL30 com um pacote de espectrômetros INCA Oxford, com uma fonte LaB6 e um detector EDAX / DX4 a uma distância de trabalho de 10 mm, com uma tensão de 20 kV; ponto focal de 4,7 a 5,3 (unidades convencionais do INCA) e um tempo de aquisição de 75 s. As técnicas utilizadas permitiram concluir que a camada de douramento consistia de uma mistura de ouro (Au) com prata (Ag), e sua camada de preparação vermelha consistia de hematita que foi misturado com gesso e Orpiment. Além disso, o pigmento de cor bege consistia de uma mistura de calcita e

gesso com hematita misturada com Orpiment, já o material aglutinante orgânico presente em toda a estrutura consistia de goma arábica.

Issa, Abde-Maksaud e Magdy (2015) avaliaram o estado da arte da imagem de Saint Gregory Nazianzen por meio da caracterização das camadas de base, pigmentos e verniz. Para isso foram utilizadas as seguintes técnicas analíticas: espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier através do método de atenuação da reflexão total (ATR-FTIR), microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo com espectroscopia de raios X por dispersão em energia (FESEM-EDX) e análise de aminoácidos (AAA). A técnica de ATR-FTIR fornece informações sobre os componentes orgânicos e inorgânicos da pintura, já a técnica de FESEM pode ser usada para examinar as características da superfície do material e a espectroscopia por dispersão em energia fornece informações sobre a composição elementar. A técnica de análise de aminoácidos é utilizada para identificar aglutinantes proteicos e observar a mudança da concentração de aminoácidos. Os resultados obtidos nesse estudo mostram que as camadas de base consistem de gesso e branco de chumbo. Os pigmentos utilizados foram caracterizados como: Carbon Black, marrom ocre, azul da Prússia, amarelo ocre, e ouro. Já a camada de preparação foi identificada como sendo clara de ovo e a camada de verniz goma-laca (shellac). Também foi possível concluir que os processos de degradação fizeram com que aminoácidos livres da clara de ovo desbotassem o verniz e craquelassem a pintura.

Campanella et al. (2018) apresentaram um estudo piloto comparando vários métodos micro-destrutivos e não-destrutivos para a caracterização das frações orgânicas e inorgânicas dos pigmentos Madder lakes (pigmento constituído por uma ou mais tinturas orgânicas fixadas por absorção ou complexação em um material inorgânico insolúvel). Foram utilizadas diversas técnicas como: imagem multiespectral que forneceu uma primeira discriminação. Em seguida, um procedimento de extração, baseado na hidrólise ácida, foi aplicado para separar a fração inorgânica da orgânica. A fase orgânica contendo os pigmentos foi analisada por cromatografia líquida de alta pressão com detector UV-Vis (HPLC-UV / Vis). O mordente inorgânico foi caracterizado tanto por espectroscopia de ruptura induzida por laser (LIBS) quanto por fluorescência de raios X (XRF). As imagens multiespectrais foram adquiridas utilizando uma câmera científica Chroma C4 (*DTA scientific instruments s.r.l.*, Italy). As imagens multibanda foram adquiridas usando seis filtros de interferência (centrados em 400, 450, 550, 600, 750 e

1.050 nm, com passagem de banda ± 25 nm) na frente do sensor CCD. As análises de XRF foram realizadas utilizando um sistema portátil *Elio XRF Analyzer* (XGLab, Italy) com anodo de ródio (Rh) e tensão de 50 kV e corrente de 200 μ A, e as análises por LIBS foram realizadas utilizando o equipamento Modi de duplo pulso LIBS (Marwan Technology, Italy), espectros LIBS foram adquiridos no modo de pulso duplo colinear (70 mJ por pulso a 1064nm em 15 ns pulsos FWHM); a lente de focagem tinha uma distância focal de 10 cm; o sinal foi coletado com uma fibra óptica, colocada em um ângulo de 45 graus em relação à direção do feixe. As análises de imagens multiespectrais mostraram algumas diferenças entre os pigmentos. As análises de XRF forneceram informações sobre o mordente para dois dos três pigmentos, mas não obteve informações sobre alumínio, conforme previsível pelos limites da técnica. No que diz respeito à determinação dos corantes orgânicos, a técnica HPLC-DAD-FD identificou alizarina, purpurina e rubiadina como moléculas contendo cromóforos em extratos orgânicos dos três tipos de Madder Lakes. Mesmo que a cratera criada na superfície da amostra pelo pulso do laser seja muito pequena, o LIBS é uma técnica micro destrutiva. Assim, a escolha da abordagem analítica proposta nesse trabalho permitiu diminuir a destrutividade em relação às amostras.

Bonizzoni et al. (2018) utilizaram técnicas não invasivas para caracterizar e indiretamente datar antigas restaurações feitas em um caixão egípcio da 21ª Dinastia. Foram utilizadas as seguintes técnicas de imagem: reflectografia de infravermelho (SWIRR-Nikon D700), fluorescência induzida por radiação ultravioleta (foram usadas 2 lâmpadas de máxima intensidade à 365 nm e as imagens registradas com uma câmera DSC-F828 da Sony). Também foram feitas análises pontuais utilizando as técnicas de fluorescência de raios X por dispersão em energia (ED-XRF), espectrometria de reflectância por fibras ópticas (FORS), espectroscopias Raman e FTIR. Baseado nas análises dos resultados obtidos utilizando as técnicas de imagens, foi possível identificar áreas com características diferentes. Essas áreas podem ser associadas à presença ou ausência de elementos químicos marcadores, como por exemplo o Ti ou Ba, ou compostos que sugerem a presença e o período da restauração. Já as técnicas de ED-XRF, FORS, espectroscopias Raman e FTIR permitiram caracterizar os pigmentos originais como: Azul egípcio, um verde a base de cobre, carbonato de cálcio e vermelho ocre em cima de uma camada de Orpment. Nas áreas que foram identificadas como áreas que passaram por um processo de restauração foi possível identificar os pigmentos:

Azurite, Azul da Prússia, Azul egípcio, Vermilion, vermelho ocre, vermelho de cromo, verde de cromo, um verde a base de cobre, amarelo de zinco e branco de chumbo.

2 FUNDAMENTAÇÕES TEÓRICAS

Neste capítulo será apresentado um pouco sobre a história o Museu Nacional e sua coleção egípcia, uma contextualização sobre os processos de mumificação e a múmia Kherima, além da fundamentação teórica sobre as técnicas analíticas utilizadas nesse trabalho: Fluorescência de raios X, Difração de raios X, Espectroscopia Raman, Infravermelho por Transformada de Fourier e Microtomografia Computadorizada.

2.1 O Museu Nacional e seu acervo egípcio

O Museu Nacional foi criado por Dom João VI em 06 de junho de 1818 com o intuito de atender aos interesses de promoção do progresso cultural e econômico do país. Inicialmente, sob a denominação Museu Real era sediado no campo de Santana, na cidade do Rio de Janeiro (O MUSEU, 2019) (Rio de Janeiro, Brasil).

O patrimônio inicial do Museu Real era constituído pelo acervo organizado pelo mineralogista alemão Abraham Gottlob Werner (1749-1817), adquirido do Barão Tabst von Oheim pelo governo, e conhecido como "Coleção Werner", além de objetos de arte, artefatos indígenas e outras coleções de objetos naturais. Constituiu também parte deste acervo inicial os diamantes do Distrito Diamantino, que haviam sido remetidos, anteriormente, pelo intendente Ferreira da Camara à Academia Real Militar (MUSEU REAL, 2019).

É importante destacar a atuação da princesa Leopoldina no processo de idealização do Museu Real. Ela, inicialmente, trouxe em sua comitiva nupcial uma legião de naturalistas: Rochus Schüch, Johann Natterer, Johann Emanuel Pohl, Giuseppe Raddi e Johann Christian Mikan (LISBOA, 1997, p. 21). Tratava-se do primeiro enlace da nova Corte brasileira com um país do Velho Mundo, fato que, conseqüentemente, aumentou a curiosidade pelas riquezas naturais do Novo Mundo. A partir de então, os viajantes estrangeiros não se limitaram a desenvolver a pesquisa científica apenas nos países europeus.

Com a independência do Brasil em 1822, o Museu Real passa a se chamar Museu Imperial, e, inicialmente, teve um desenvolvimento lento. Porém, conforme crescia o interesse pelos elementos da história natural do Brasil nos círculos científicos europeus, grandes expedições de exploração começam a ser realizadas. Muitas vezes, parte do resultado dessas expedições era destinada ao Museu Imperial e, assim, seu acervo foi aumentando. Esse desenvolvimento acabou por exigir uma reforma, que foi assinada pelo Ministro Candido José

de Araujo Vianna, futuro Marquês de Sapucahy, promulgando o Regulamento N. 123 de 3 de fevereiro de 1842, o qual “Dá ao Museu Nacional uma organização accommodada a melhor classificação e conservação dos objectos” (RIBEIRO, 2018, p. 7). Assim a instituição passa a ser reconhecida oficialmente Museu Nacional, com estrutura administrativa e funcional definidas (RIBEIRO, 2018).

A campanha de Napoleão Bonaparte no Egito despertou um grande interesse pelo Antigo Egito na Europa e esse interesse foi trazido ao Brasil pelo imperador Dom Pedro I e seu Ministro e Conselheiro José Bonifácio, que compraram uma coleção de antiguidades para o Museu Imperial, em um leilão do negociante italiano Nicolau Fiengo em 1826. Com isso foi criada a mais antiga e, provavelmente, a mais importante coleção egípcia da América do Sul (BRANCAGLION, 2004). Dentre os bens adquiridos estava a múmia Kherima, objeto de estudo desse trabalho.

Em 1892, três anos após a Proclamação da República, o Museu Imperial passa a se chamar Museu Nacional (BRANCAGLION, 2004), sendo transferido para o Palácio de São Cristóvão, ou Quinta da Boa Vista no bairro de São Cristóvão no Rio de Janeiro, que até então era a residência do Imperador Dom Pedro II.

Figura 1: Museu Nacional, Rio de Janeiro



Fonte: O MUSEU, 2019.

O acervo egípcio do Museu Nacional possuía mais de 5000 objetos, dos quais, aproximadamente, metade deles ficavam expostos enquanto a outra metade era mantida

guardada (BRANCAGLION, 2004), e era considerado um dos mais importantes museus do Brasil. Em setembro de 2018, o museu sofreu um incêndio que de acordo com o laudo da Polícia Federal teve início devido a um curto-circuito causado pelo superaquecimento em um aparelho de ar condicionado. O incêndio destruiu a maior parte do museu e de sua coleção, tendo prejuízos inestimáveis (SILVEIRA, 2019).

2.1.1. Contextualização histórica sobre o processo de mumificação e sua significação

Segundo as crenças egípcias os indivíduos estão destinados à eternidade e à ressurreição no Outro Mundo como Osíris. Para isso as suas imagens deveriam permanecer intactas garantidas pela mumificação e por suas representações em estátuas, pinturas e relevos. A vontade de conservar os corpos, em sua integridade física, a fim de que o morto possa viver em um Outro Mundo, parece datar das primeiras dinastias. Supõe-se que ela tem a sua origem nas areias do deserto de onde surgiam, algumas vezes, corpos em um estado de conservação que impressionaram esses primeiros egípcios (BRANCAGLION, 2004).

O processo de mumificação foi a maneira pela qual os egípcios tentaram deter e controlar a decomposição do corpo e preservá-lo, para assim, assegurar sua ressurreição no Outro Mundo. O princípio da mumificação consiste em desidratar artificialmente o corpo e preservá-lo com Natrão (substância que consiste em uma mistura de carbonato de sódio, bicarbonato de sódio, uma pequena quantidade de cloreto de sódio e vestígios de sulfato de sódio). O Natrão também dissolve os tecidos gordurosos e protege a carne do ataque de bactérias e fungos (IKRAM, 2010).

Embora os princípios básicos do processo de mumificação tivessem permanecido praticamente os mesmos com o passar dos anos, os materiais utilizados e os métodos empregados na preservação dos corpos mudaram. Nas primeiras tentativas de mumificação, o corpo era coberto por gesso, que resultava em uma “casca”, preservando apenas a aparência externa do corpo, mas com a descoberta da desidratação o processo de mumificação teve um progresso real (IKRAM, 2010; BRANCAGLION, 2004).

A técnica de desidratação foi completada durante o Antigo Império, pelo processo de evisceração abdominal e escerebração. A evisceração abdominal consistia na retirada do intestino, do fígado, dos pulmões e do estômago para que a sua decomposição não se espalhasse para o restante do corpo. As vísceras eram limpas - com vinho de palmeira - desidratadas, enfaixadas e guardadas dentro de vasos canopos. O coração era deixado no lugar, já que para

os egípcios era considerado o centro do pensamento. Já o processo de escerebração consistia em retirar o cérebro, na maior parte das vezes pelas narinas, quebrando o osso etmóide com a ajuda de um gancho, e a cavidade craniana era preenchida com resinas. Após a evisceração e escerebração o corpo do morto era lavado e recoberto com natrão durante mais ou menos 70 dias e após esse processo, o corpo era limpo. A cavidade abdominal poderia ser preenchida com goma de cedro, mirra, diversos unguentos junto com mechas de linho, ou na forma mais simples, com serragem, a fim de dar ao corpo a sua forma original antes de ser enfaixado com tiras de linho impregnadas com goma arábica, uma resina natural composta de polissacarídeos e glicoproteínas que é extraída de espécies de Acácia. Em seguida uma série de faixas em tecido, mais largas, eram colocadas para proteger o corpo todo e por último um sudário era amarrado ao corpo por faixas horizontais (BRANCAGLION, 2010).

Após a realização dos rituais funerários a múmia recebia uma máscara funerária e era colocada dentro de esquifes e sarcófagos para então ser transportada para sua tumba.

Os receptáculos estavam destinados a conter o corpo sem vida (khat). Ao lado da significação mística do sarcófago, este importante objeto possuía uma função arquitetônica, pois constituía uma verdadeira casa para o morto. Ao longo dos anos esses receptáculos sofrem diversas modificações e os caixões que inicialmente eram retangulares e possuíam uma decoração e significação de palácio, posteriormente, deram lugar aos esquifes antropomórficos e às máscaras mortuárias em cartonagem, que simbolizavam o poder inerente a sua forma de múmia osíriaca e a sua decoração passou a possuir cenas e textos especificamente religiosos (BRANCAGLION, 2010).

A partir do Antigo Império (3200 a.C. – 2100 a. C), os caixões seriam o corpo de Nut, a deusa celeste e protetora dos mortos. Então esses sarcófagos (feitos de pedra) e esquifes (ou caixões eram feitos de madeira) traziam a imagem da deusa Nut pintada nas faces externas de suas tampas ou no interior da caixa, fazendo daquele corpo que ela recobria seu filho Osíris, enquanto a caixa dos esquifes e sarcófagos era representada por Geb, deus-terra e irmão-esposo de Nut. Assim, quando a tampa era colocada sobre o sarcófago o céu se uniria à terra. Esse simbolismo baseia-se em um mito, segundo o qual originariamente o céu e a terra estavam unidos e quando foram separados o tempo passou a existir. Deste modo, o morto em seu caixão estaria fora do mundo temporal e o caixão seria o ponto de partida para a viagem que o morto faria no Outro Mundo (BRANCAGLION, 2010).

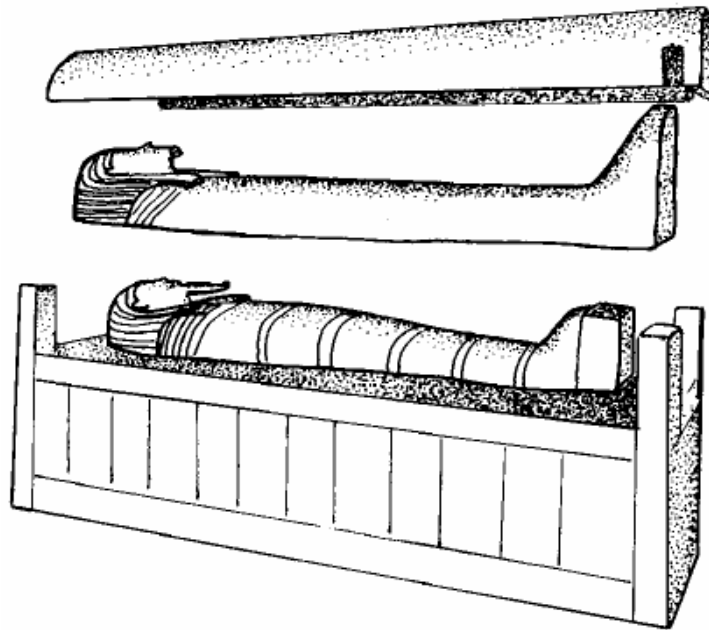
No I Período Intermediário (o período do Médio Império durou de 2100 a.C. – 1580 a.C.) iniciou-se o uso da técnica de cartonagem, mas somente no do final do Novo Império

(1580 a.C. – 1085 a.C.) o uso de cartonagem para caixões internos passa a ser mais frequente. Essa técnica consistia de camadas de linho coladas e prensadas, e sobre elas aplicada uma camada de estuque de espessura variada, que após estar seca proporcionava uma base para a decoração com cenas e textos funerários semelhantes aos aplicados nos esquifes. No Período Ptolomaico o linho poderia ser substituído por folhas de papiro velhas que também poderiam ser usadas para se produzir uma massa semelhante ao papel machê. Os materiais e tipos de decorações utilizados nessas cartonagens variavam de acordo com a época (BRANCAGLION, 2010). A figura 2 mostra p esquema de encaixe de esquifes antropoides em um caixão retangular.

Inicialmente as múmias não eram de grande interesse para estudiosos da História egípcia, que as viam apenas como exemplos curiosos de práticas funerárias, sendo muito usadas como objetos ornamentais. O interesse pelas múmias surgiu na Europa aproximadamente no século XIV e uma análise em relação às múmias como fonte de conhecimento sobre antigos egípcios e seus rituais fúnebres surgiu depois das campanhas de Napoleão no Egito em 1798-1801, assim as múmias começaram a ser investigadas da única maneira acessível naquele momento: desembrulhando-as (YATSISHINA, 2018). Mas com a descoberta dos raios X, em 1895, por W. C. Röntgen um novo campo de estudo permitiu uma exploração não destrutiva para as múmias egípcias. Estudos mais sistemáticos passaram a ser realizados a partir da década de 1960 em diante. Desde então, as múmias têm sido usadas para esclarecer sobre a dieta, doenças, práticas médicas, relacionamentos familiares, saúde, tecnologia, etnia e bens comerciais do Egito (principalmente em termos de materiais de embalsamamento). Além disso, os sarcófagos, esquifes e cartonagens trazem um simbolismo complexo que refletem as crenças e costumes de uma civilização. Esses artefatos também carregam informações sobre materiais, técnicas e influências externas na civilização egípcia.

Os métodos utilizados para estudar esses artefatos variam de exame visual às análises de materiais de embalsamamento, paleopatologia, radiografia, histologia, tomografias computadorizadas, exames de DNA etc. (COCKBURN; COCKBURN, 1980; DAVID, 1979; IKRAM, 2010, IKRAM; DODSON, 2000).

Figura 2: Esquema de encaixe de esquifes antropoides em um caixão retangular.



Fonte: BANCAGLION, 2004, p. 115.

2.1.2 A múmia Kherima

A múmia Kherima foi adquirida pelo imperador Dom Pedro I em 1826 em um leilão do negociante italiano Nicolau Fiengo, juntamente com uma coleção de artefatos egípcios, passando a pertencer ao Museu Imperial, atual Museu Nacional. A origem exata da coleção de Fiengo não é conhecida, sabendo-se apenas que ele trouxe de Marseilles e afirmou que era um dos trabalhos de Giovanni Battista Belzoni, um famoso negociante que fornecia artefatos para grandes museus. Esse por sua vez afirmou que os artefatos pertenciam a escavações em Karnak, o reino de Amon, na necrópole de Tebas (BRANCAGLION, 2004).

De acordo com Antônio Brancaglioni Jr., curador da coleção egípcia do museu, a múmia seria do período Romano, por volta do século I ou II, quando o Egito começava a adotar o cristianismo. Segundo a vice-diretora de Pesquisa e Desenvolvimento Tecnológico da Escola Nacional de Saúde Pública, Sheila, que acompanhou a tomografia de Kherima, a suposta princesa egípcia, teria entre 18 e 20 anos e cabelos curtos e escuros, diferentes dos egípcios. Seu crânio é semelhante aos dos mediterrâneos, e não aos dos africanos. O cérebro e as vísceras foram retirados durante a mumificação, já os dentes foram preservados e não havia sinal de doenças.

Era uma múmia extremamente rara devido ao seu processo de mumificação, no qual os membros superiores, inferiores e dedos das mãos e pés foram enfaixados individualmente, sendo conhecidas apenas 9 múmias no mundo que foram enfaixadas e decoradas sobre linho como Kherima. Como foram encontradas na mesma tumba, estima-se que sejam da mesma família. Kherima era considerada um dos artefatos mais importantes da coleção egípcia do Museu Nacional (O MUSEU, 2019).

A figura 3 mostra a múmia Kherima dentro da cartonagem. A máscara sobre o rosto de Kherima não pertencia originalmente à essa múmia.

Figura 3: A múmia Kherima dentro da cartonagem



Fonte: CALZA, 2008, p 76.

Em 1960, o Dr. Roberval Bezerra de Menezes radiografou a múmia feminina romana Kherima (objeto de estudo desse trabalho), pertencente ao acervo do Museu Nacional encontrando sinais de ósteo-artrite, mas infelizmente essas radiografias estão atualmente desaparecidas (BRANCAGLION, 2010).

Algumas amostras da cartonagem e do linho, que cobria o peito da múmia, foram retiradas em 2008 para um estudo sobre os pigmentos utilizados (CALZA,2008). Essas amostras ficaram guardadas no Laboratório de Instrumentação Eletrônica e Técnicas Analíticas (LIETA) do Instituto de Física da Universidade do Estado do Rio de Janeiro.

Depois do incêndio que acometeu o Museu Nacional, essas amostras são os últimos resquícios da múmia que um dia pertenceu ao acervo egípcio do museu.

Uma dúvida existente era se a cartonagem que foi comercializada juntamente com a múmia era de fato a cartonagem na qual o seu corpo foi colocado originalmente. Uma maneira para tentar solucionar essa dúvida é justamente correlacionar os materiais e técnicas utilizadas na confecção da cartonagem com os materiais utilizados na mumificação.

2.2 Fluorescência de Raios X (XRF)

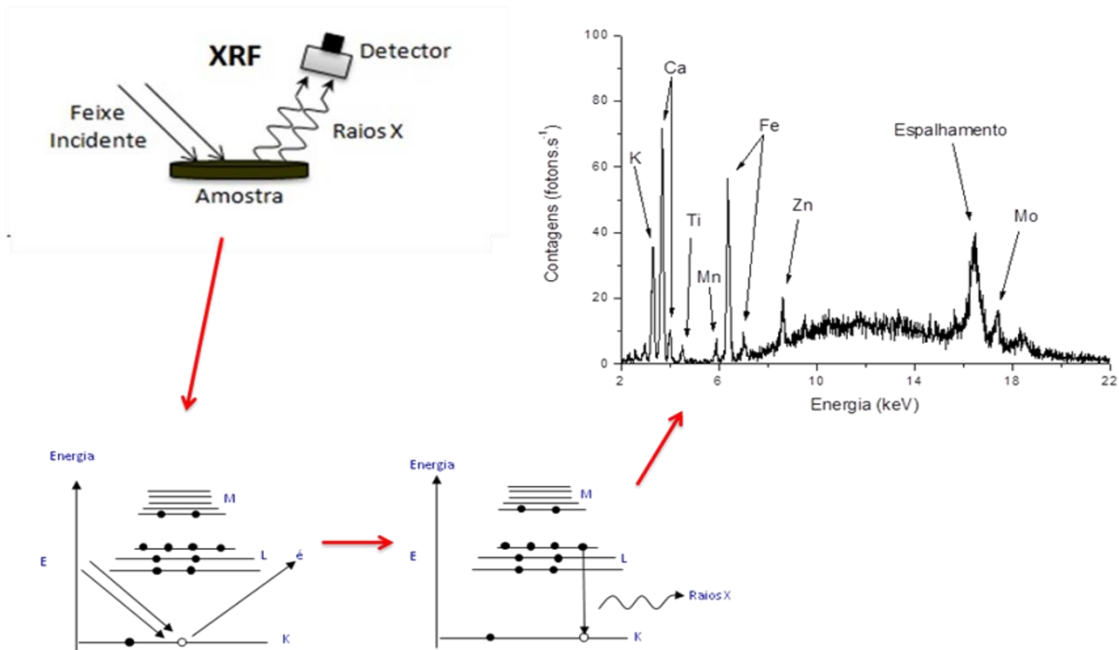
A técnica de fluorescência de raios X é uma técnica versátil que combina uma análise não destrutiva e bem estabelecida, com alta sensibilidade analítica que permite a análise simultânea de vários elementos, com baixo custo e instrumentação simples. Assim, pode ser considerada uma técnica bastante adequada para estudos arqueológicos.

A técnica consiste na excitação dos átomos de uma amostra a partir de um feixe incidente, que pode ser de partículas carregadas ou de radiação eletromagnética, ocasionando uma probabilidade de ejeção de elétrons dos orbitais mais internos. Assim, essa ejeção resulta em uma vacância, e elétrons de orbitais mais energéticos tendem a realizar um salto quântico, preenchendo essa vacância. Como esse elétron sai de um nível mais energético para um menos energético, há a liberação de um fóton, esse com energia que representa a diferença de energia entre dois níveis (transição entre os dois estados de energia). Essa radiação eletromagnética emitida na transição é denominada raio X característico, ou fluorescência de raios X. Cada elemento químico que compõe a amostra emite raios X característicos com energias bem definidas, que são uma assinatura do elemento. Através dos raios X característicos é possível identificar o elemento químico.

Pode-se considerar que o processo de excitação da amostra está dividido em três etapas:

- 1) Incidência de raios X sobre a amostra e excitação dos elementos químicos presentes;
- 2) Produção de raios X característicos emitidos pelos elementos químicos;
- 3) Detecção dos raios X característicos e obtenção dos espectros de XRF.

Figura 4: Representação esquemática da XRF



Fonte: SANTOS, 2014, p.47.

2.2.1 Emissão de raios X característicos

Para o cálculo da energia emitida em forma de radiação eletromagnética (raio X característico) é necessário introduzir o conceito do modelo atômico mais aceito atualmente, o modelo quântico. Nesse modelo, o elétron é representado por meio de uma função de onda (ψ). A função de onda (ψ) pode fornecer informações como a densidade de probabilidade de encontrar o elétron em uma região do espaço, bem como a probabilidade de transição eletrônica entre níveis.

Pela teoria atômica de Bohr para o átomo de hidrogênio pode-se calcular o valor esperado da energia de ligação para elétrons dos níveis K e L.

Assim, o valor aproximado da energia, E , para os níveis K e L de determinado átomo pode ser obtida como:

$$E = \frac{me^4(Z-b)^2}{8\varepsilon_0^2 h^2 n^2} \quad (1)$$

Onde:

E = energia de ligação;

m = massa de repouso do elétron;

e = carga elementar do elétron;

Z = número atômico do elemento emissor de raios X;

b = constante de Moseley, com valor iguais a 1 e 7,4 para as camadas K e L, respectivamente;

ϵ_0 = permissividade elétrica no vácuo;

h = constante de Planck;

n = número quântico principal do nível eletrônico.

A equação anterior também pode ser expressa em elétron volts (eV) a partir da substituição das constantes físicas descritas acima:

$$E = 13,65 \frac{(Z-b)^2}{n^2} \quad (2)$$

A energia mínima necessária para que um elétron seja ejetado é conhecida como função trabalho (W), e está relacionada à energia de excitação da radiação incidente na amostra. A explicação do efeito feita por Einstein foi baseada nas ideias de Planck para a energia dos osciladores na cavidade de corpo negro e no efeito fotoelétrico. Logo, a radiação incidente na amostra deve possuir energia maior ou igual a energia de ligação do átomo para aquele nível E_a . Se a energia da radiação incidente for superior a energia de ligação para o nível K (E_K), então há a probabilidade de o elétron ser ejetado do átomo e então produzindo raios X característicos. O mesmo acontece para as outras energias de ligação dos níveis L, podendo produzir espectros de emissão E_{L1} , E_{L2} e E_{L3} . A energia dos fótons emitidos será igual a diferença entre os dois estados quânticos envolvidos. Por exemplo: a transição entre um elétron do subnível L3 para o nível K, resulta na emissão de fótons chamado K-L3. A energia deste fóton é expressa como (FERREIRA, 2019):

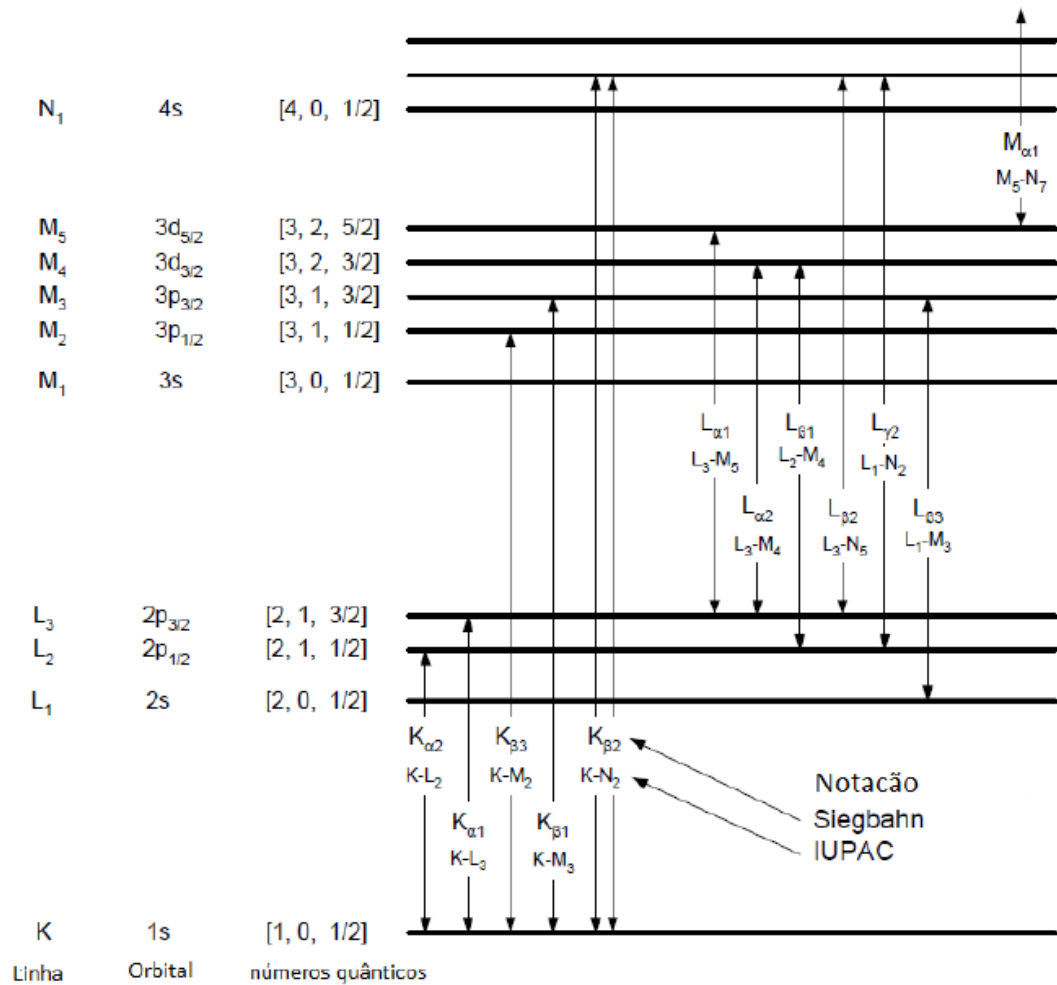
$$E_{K-L3} = E_K - E_{L3} \quad (3)$$

Imagine que a energia incidente seja suficiente para ejetar um elétron do nível de energia K, assim produzindo uma vacância nesse nível. Supondo que um elétron do nível de energia L realize uma transição para o nível K, esse perderá energia na forma de raios X, que será denominado $K\alpha$ ($L \rightarrow K$). Esse processo resultará em uma vacância no nível L, que será preenchida por um elétron de outro nível mais energético, por exemplo de um nível M ($L\alpha$), e

assim sucessivamente até que a vacância atinja a banda de valência, que seja preenchida por um elétron livre do material e o átomo estará eletricamente neutro novamente.

A figura 5 mostra um diagrama com os níveis de energia, onde é possível ver as transições entre os níveis eletrônicos.

Figura 5: Diagrama de níveis eletrônicos e principais transações de raios X



Fonte: ROSA, 2019, p. 42.

As transições entre os níveis de energia devem seguir as regras de seleção, e a fração da radiação incidente que leva a emissão de uma determinada linha de raios X característico é dada pela probabilidade de excitação (LACHANCE, CLAISSE, 1995)

$$P_{Ei} = P_{nível} \times P_{linha} \times P_{fluorescência} \quad (4)$$

Onde:

P_{Ei} é a probabilidade de que a radiação incidente retire elétrons de um dado nível quântico;

P_{linha} é a probabilidade que uma determinada linha seja emitida dentro de sua série. Para um elétron retirado do nível K pode-se ter as seguintes transições do nível L: K-L2 e K-L3;

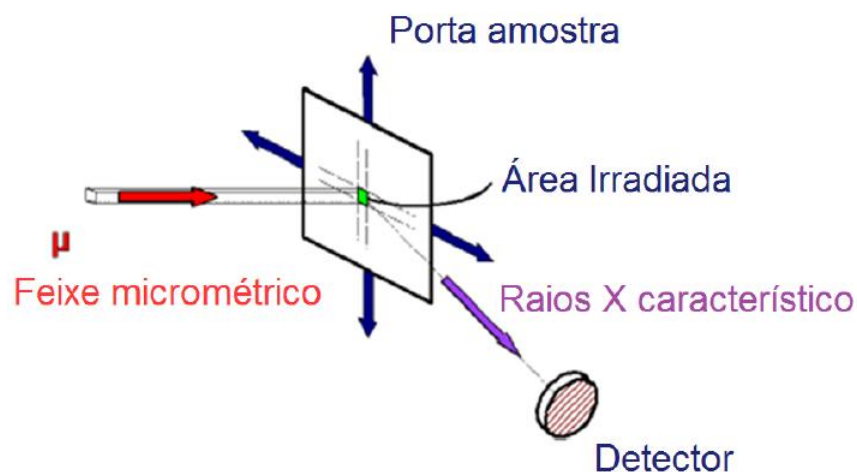
$P_{fluorescência}$ é a probabilidade de ocorrer emissão de fluorescência de raios X a partir de uma transição entre dois estados quânticos ao invés de emissão de elétron Auger.

2.2.2 Micro fluorescência de raios X (microXRF)

A micro fluorescência (microXRF) de raios X é uma variação da técnica de ED-XRF convencional, onde uma das principais diferenças está relacionada às dimensões do feixe incidente, que é colimado para que possua dimensão da ordem de micrômetros.

Uma aplicação interessante é na análise espacial, onde divide-se a superfície em pixels (pequenas áreas), dados pela dimensão do feixe incidente, que é da ordem de micrômetros. A análise de distribuição bidimensional pode ser realizada por repetidas medidas em linhas e colunas, mapeamento, fazendo uma varredura por toda a amostra. A figura 6 mostra um esquema experimental da área irradiada para uma análise por microXRF. É possível realizar a coleta da intensidade dos elementos pré-selecionados e exibir suas distribuições de intensidade ou salvar o espectro completo para cada pixel, permitindo um pós-processamento de dados muito mais abrangente (HASCHKE, 2014).

Figura 6: Esquema da área irradiada para análise por microXRF,

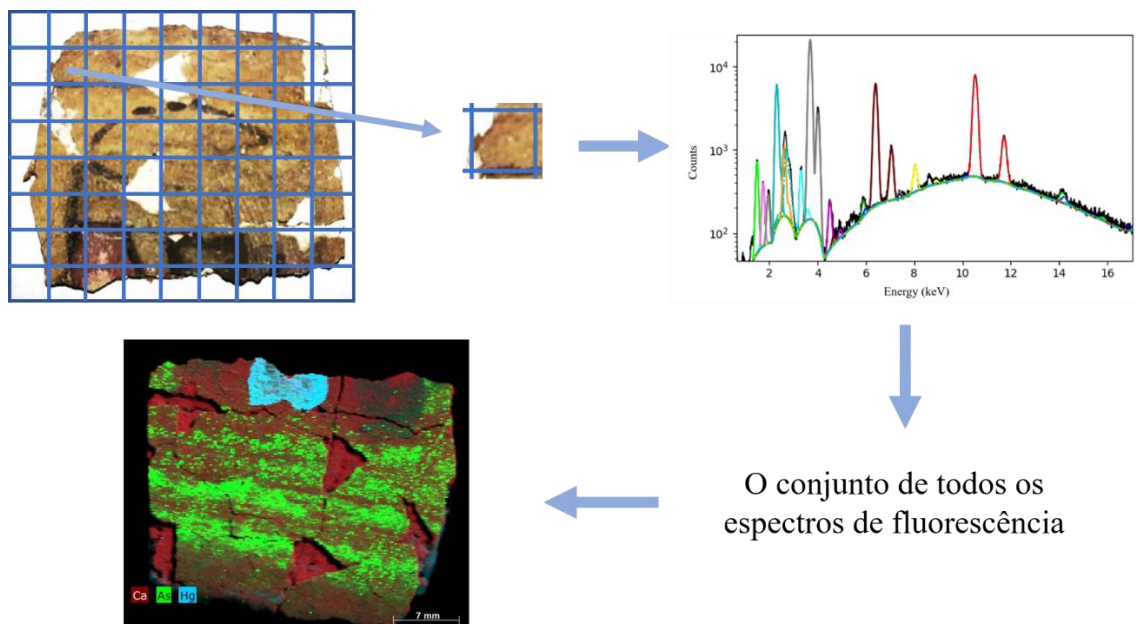


Fonte: LEITÃO, 2013, p. 25.

A aplicação da técnica de microXRF pode fornecer três tipos de informações: pontuais, permitindo a análise elementar de pontos específicos da amostra, perfil, que consiste em uma análise sequencial de vários pixels, e assim vários espectros alinhados verticalmente ou horizontalmente na amostra fornecendo informação sobre a homogeneidade, e por também é possível fornecer mapas elementares, através de uma varredura da amostra como uma matriz em 2D.

A figura 7 mostra uma representação esquemática do procedimento para a obtenção de uma imagem elementar por microXRF. A amostra é dividida em uma matriz com vários pixels. O número de linhas e colunas definem o tamanho da matriz a ser analisada. Para cada pixel é obtido um espectro de XRF que mostra todos os elementos detectados naquele pixel. Analisando-se todos os pixels da matriz pode-se montar uma imagem para cada elemento presente na amostra analisada. Essa imagem representa a distribuição do elemento em toda a superfície da amostra.

Figura 7: Processo para obtenção da imagem por microXRF



Fonte: A autora, 2020.

2.3 Difração de raios X (XRD)

A difração ocorre essencialmente devido à existência de certas relações de fase entre duas ou mais ondas. O feixe de raios X monocromático com comprimento de onda λ , incide com um ângulo θ em relação aos planos identificados pelos índices de Miller (hkl), sendo seus

espaçamentos dados por d_{hkl} . Para que ocorra uma interferência construtiva entre as ondas refletidas, a diferença de caminhos entre essas deve corresponder a um número de onda n (CULLITY, 1956). A figura 8 mostra a geometria da difração.

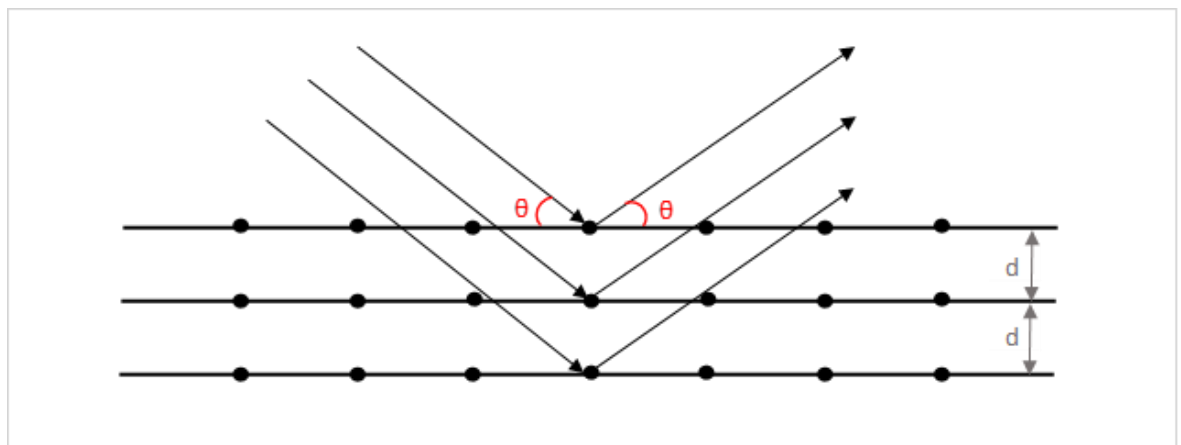
Uma condição necessária para que ocorra o fenômeno da difração é que o espaçamento entre os planos dos átomos deve ter a mesma ordem de grandeza da onda de radiação incidente, nesse caso o comprimento de onda do raio X incidente, e devem estar distribuídos em um arranjo regular (rede cristalina) (CULLITY, 1956).

Em resumo, a difração é essencialmente um fenômeno de dispersão no qual um grande número de átomos coopera. Como os átomos são organizados periodicamente em uma rede, os raios espalhados por eles têm relações de fase definidas entre eles; essas relações de fase são tais que a interferência destrutiva ocorre na maioria das direções de dispersão, mas em algumas direções ocorre interferência construtiva e feixes difratados são formados. Os dois elementos essenciais são um movimento de onda capaz de interferência (raios X) e um conjunto de centros de dispersão organizados (os átomos de um cristal).

A difração de raios X monocromáticos ocorre somente nos ângulos de incidência particulares que satisfazem a lei de Bragg:

$$\frac{n\lambda}{2d_{hkl}} = \sin \theta < 1 \quad (5)$$

Figura 8: Geometria da difração de Bragg em um cristal



Fonte: A autora, 2019.

Portanto, $n\lambda$ deve ser menor que $2d_{hkl}$. Para difração, o menor valor de n é 1. ($n =$ corresponde ao feixe difratado na mesma direção que o feixe transmitido. Não pode ser observado.) Portanto, a condição para difração em qualquer ângulo observável 2θ é:

$$\lambda < 2d_{hkl} \quad (6)$$

Para a maioria dos conjuntos de planos de cristal d é da ordem de 3\AA ou menos, o que significa que λ não pode exceder cerca de 6\AA . Um cristal não poderia difratar a radiação ultravioleta, por exemplo, com comprimento de onda de cerca de 500\AA . Por outro lado, se λ é muito pequeno, os ângulos de difração são muito pequenos para serem medidos.

A lei de Bragg pode ser escrita na forma:

$$\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta \quad (7)$$

Assim, usando raios X de comprimento de onda conhecido λ e medindo θ , podemos determinar o espaçamento d_{hkl} de vários planos em um cristal, ou seja, determinar a estrutura da rede cristalina.

2.4 Espectroscopia Raman

Toda luz é classificada como radiação eletromagnética, consiste em campos elétricos e magnéticos alternados e é descrita classicamente por uma onda senoidal contínua, como o movimento dos campos elétrico e magnético. Normalmente, para espectroscopia IV e Raman, consideraremos apenas o campo elétrico e negligenciaremos o componente do campo magnético (LARKIN, 2011).

Se uma onda eletromagnética atinge a superfície de um meio, uma fração da luz é refletida e o restante é transmitido para dentro do material. Da parcela da radiação transmitida através da superfície, uma fração desta é absorvida na forma de calor e outra é retransmitida na forma de luz espalhada. As moléculas que interagiram com os fótons são levadas a um estado virtual de energia, altamente instável, de modo que acabam decaindo instantaneamente para o estado fundamental, emitindo fótons espalhados. A luz emergente apresenta uma pequena parcela composta de frequências diferentes daquela incidente; o processo que origina esse fenômeno é denominado espalhamento Raman. (RODRIGUES, 2012; FREITAS, 2014).

Uma parte das moléculas sofre espalhamento elástico (Rayleigh), no qual há a emissão de um fóton com mesma energia, permitindo que a molécula volte ao seu estado fundamental, por isso o espalhamento Rayleigh não contém nenhuma informação sobre os níveis de energia

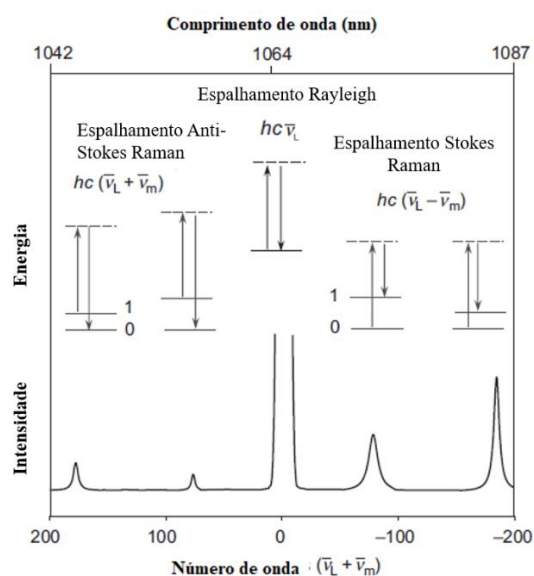
vibracionais dos átomos da amostra (FREITAS, 2014).

Já o espalhamento inelástico pode ser classificado de duas maneiras: se a frequência da radiação espalhada for menor que a frequência da radiação incidente, o processo de espalhamento absorveu energia, e esse espalhamento é denominado Stokes. Por outro lado, se a radiação espalhada tiver frequência maior que a da radiação incidente, o processo de espalhamento cedeu energia, e esse espalhamento recebe o nome de anti-Stokes (RODRIGUES, 2012).

As diferenças de energia ($h\nu_i$) dos fótons em relação à energia de excitação são características dos níveis de energia vibracional dos átomos que compõem a molécula.

Em um experimento típico de Raman, um laser é usado para irradiar a amostra com radiação monocromática. As fontes de laser estão disponíveis para excitação na região espectral UV, visível e infravermelho próximo (785 e 1064 nm). Assim, se a excitação usada for na faixa visível, o espalhamento Raman também estará na região visível. Os processos Rayleigh e Raman estão representados na Fig. 9. Nenhuma energia é perdida para o espalhamento Rayleigh, enquanto os fótons do espalhamento Raman perdem energia relativa à energia de excitação para as coordenadas vibracionais específicas da amostra. Para que as bandas Raman sejam observadas, a vibração molecular deve causar uma alteração na polarizabilidade (LARKIN, 2011).

Figura 9: Representação esquemática dos espalhamentos Rayleigh, Stokes e anti-Stokes Raman



Fonte: LARKIN, 2011, p. 16.

Como visto na Fig. 9, existem dois tipos de espalhamento Raman: Stokes e anti-Stokes. As moléculas inicialmente no estado fundamental dão origem ao espalhamento Stokes Raman $hc(\nu_l - \nu_m)$, enquanto as moléculas inicialmente no estado excitado por vibração dão origem ao espalhamento anti-Stokes Raman, $hc(\nu_l + \nu_m)$. A razão das intensidades relativas as bandas dos espalhamentos Stokes e anti-Stokes Raman é governada pela temperatura absoluta da amostra e pela diferença de energia entre os estados vibracionais fundamentais e excitados. No equilíbrio térmico, a lei de Boltzmann descreve a proporção de Stokes em relação às linhas anti-Stokes Raman. As linhas Stokes Raman são muito mais intensas que as anti-Stokes, já que, à temperatura ambiente, a maioria das moléculas é encontrada no estado fundamental (LARKIN, 2011).

A intensidade da radiação do espalhamento Raman, I_R , é dada por:

$$I_R \propto \nu^4 I_0 N \left(\frac{\partial \alpha}{\partial Q} \right)^2 \quad (8)$$

Onde I_0 é a intensidade do laser incidente, N é o número de espalhamentos moleculares em um dado estado, ν é a frequência de excitação do laser, α é a polarizabilidade das moléculas e Q é a amplitude vibracional

A expressão acima indica que o sinal Raman possui vários parâmetros importantes para a espectroscopia Raman. Primeiro, como o sinal depende da concentração, é possível quantificar. Em segundo lugar, o uso de menor excitação no comprimento de onda ou o aumento da densidade de potência do fluxo do laser pode aumentar a intensidade do Raman. Por fim, apenas as vibrações moleculares que causam uma mudança na polarizabilidade são ativas pelo Raman. Aqui, a mudança na polarizabilidade em relação a uma alteração no amplificador vibracional, Q , é maior que zero (LARKIN, 2011).

2.5 Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

A espectroscopia de infravermelho (IV) é extensivamente utilizada tanto em análises de materiais com estrutura cristalina como também em sólidos amorfos, líquidos e gases. Nos últimos dois casos a técnica é empregada para o estudo dos modos vibracionais típicos das moléculas que compõem as substâncias (RODRIGUES, 2012).

A radiação infravermelha corresponde a parte do espectro eletromagnético situada entre

a região do visível e das micro-ondas, o que compreende uma extensa região: entre 14000 cm^{-1} e 10 cm^{-1} .

A espectroscopia de infravermelho é uma típica espectroscopia de absorção, onde a relação entre a radiação infravermelha incidente e a transmitida e a concentração do analito é regida pela lei de Lambert-Beer. Essa lei, descrita pela equação 9, estabelece que a intensidade de um feixe de luz monocromático decresce exponencialmente à medida que a concentração da substância absorvente aumenta aritmeticamente (FREITAS, 2014; LARKIN, 2011).

$$\frac{I}{I_0} = e^{-\alpha lc} \quad (9)$$

Onde I_0 é a intensidade da luz incidente, I é a intensidade da luz uma vez tendo atravessado o meio, l é a distância que a luz atravessa na amostra, c é a concentração da substância absorvente na amostra e α é a absorvidade molar da substância.

Dois componentes importantes que influenciam o processo de absorção da radiação infravermelha são a frequência da radiação incidente e o momento do dipolo molecular. A interação da radiação com moléculas pode ser descrita em termos de uma condição de ressonância, em que a frequência de oscilação de uma radiação específica corresponde à frequência natural de um determinado modo normal de vibração das moléculas. Para que a energia seja transferida do fóton IR para a molécula via absorção, a vibração molecular deve causar uma mudança no momento dipolar da molécula. Esta é a regra de seleção para a espectroscopia de infravermelho, que requer que os modos ativos de vibração alterem momento de dipolo (LARKIN, 2011).

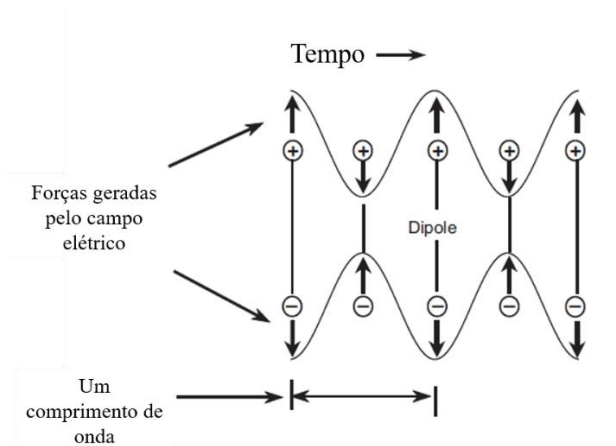
O momento de dipolo de uma molécula, μ , é dado pelo somatório do produto das cargas atômicas contidas na molécula, e_i , pela posição das mesmas, r_i (LARKIN, 2011).

$$\mu = \sum e_i r_i \quad (10)$$

Os momentos de dipolo de moléculas não carregadas derivam de cargas parciais nos átomos, que podem ser determinadas a partir de cálculos orbitais moleculares. Com uma aproximação simples, as cargas parciais podem ser estimadas através da comparação das eletronegatividades dos átomos. Moléculas diatômicas homonucleares, como H_2 , N_2 e O_2 , não têm momento dipolo, e por isso não apresentam bandas no IV (mas apresentam no Raman) enquanto moléculas diatômicas heteronucleares, como HCl , NO e CO , têm momentos de dipolo e possuem bandas de absorção ativas por IR. (LARKIN, 2011).

O processo de absorção de infravermelho envolve a absorção de energia pela molécula, se a vibração causar uma mudança no momento de dipolo, o resultado será em uma alteração no nível de energia vibracional. A Figura 10 mostra que o campo elétrico oscilante da radiação de infravermelho gera forças no dipolo molecular, onde o campo elétrico oscilante conduz a oscilação do momento de dipolo molecular, assim aumentando e diminuindo alternadamente o espaçamento do dipolo (LARKIN, 2011; FREITAS, 2014).

Figura 10: O campo elétrico oscilante da radiação IV gera forças oscilantes direcionadas de maneira oposta sobre cargas positivas e negativas do dipolo molecular. O espaçamento dipolar oscila com a mesma frequência que o campo elétrico.



Fonte: LARKIN, 2011, p. 14.

O espectro de IV (figura 11) é uma representação em duas dimensões das características de absorção de uma molécula que aparece como bandas ou picos e podem ser descritos em termos de três variáveis: posição, intensidade e forma, versus o número de onda, que é proporcional à diferença de energia entre os estados vibracionais fundamental e excitados. A conversão de comprimento de onda, λ , em micrômetros (μm), para o número de ondas, k , em cm^{-1} é dada pela equação 11: (DOURADO, 2006; LARKIN, 2011).

$$k = \frac{1}{\lambda} \times 10^{-4} \quad (11)$$

A intensidade é dada pela quantidade de energia absorvida pela amostra ao ser exposta a radiação infravermelho, e esta intensidade é proporcional ao número de moléculas que interagem com a radiação observada. A intensidade é dada em termos da transmitância, T , que

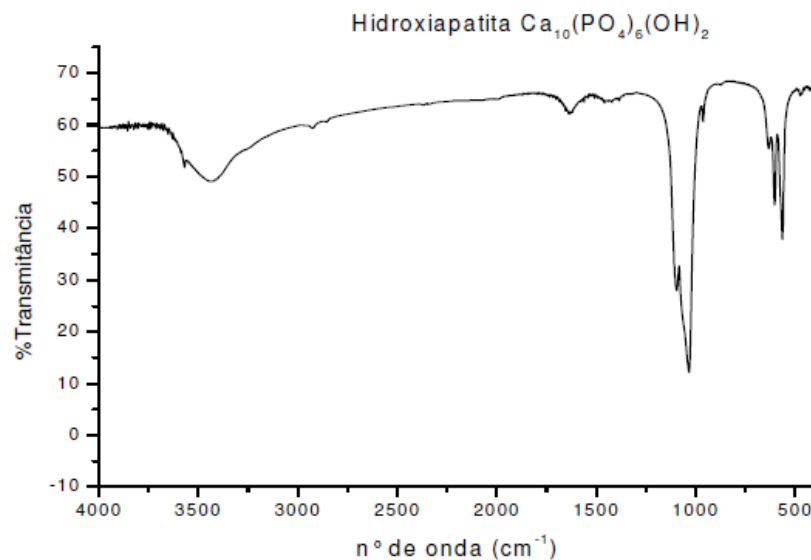
mede a potência da radiação transmitida, I , pela potência da radiação incidente, I_0 . A intensidade também pode ser dada em absorvância, A , que é utilizada em análises quantitativas. Além disso a intensidade dos picos no espectro é uma indicação da quantidade do material presente (DOURADO, 2006).

$$T = \frac{I}{I_0} \quad (12)$$

$$A = -\log\left(\frac{I_0}{I}\right) \quad (13)$$

O espectro de infravermelho é constituído por bandas de absorção correspondentes às frequências das ligações dos átomos que compõem o material. A figura 11 mostra um exemplo de um espectro de infravermelho por transformada de Fourier em transmitância e nesse espectro é possível ver as bandas características da hidroxiapatita (DOURADO, 2006).

Figura 11: Espectro de infravermelho por transformada de Fourier em transmitância para a hidroxiapatita.



Fonte: DOURADO, 2006, p. 27.

As medidas de infravermelho pelo método da transmitância podem ser realizadas em amostras gasosas, líquidas e sólidas. É possível se obter informações mais acuradas se o comprimento do caminho ou a concentração do analito forem ajustados de modo que os picos de interesse tenham uma absorvância entre 0,3 e 0,9. Os dois tipos mais simples de amostras que podem ser preparados são amostras em fase gasosa e líquidos puros (baixa

volatilidade) (LARKIN, 2011).

O método da transmitância permite a análise de uma quantidade muito pequena de amostra, e para análises de amostras sólidas e estas amostras precisam ser preparadas na forma de um pequeno disco formado pela mistura da amostra a ser analisada com brometo de potássio (KBr)

2.6 Microtomografia Computadorizada de Raios X (microCT)

A microtomografia computadorizada de raios X é uma técnica de imagem que forma a informação em três dimensões de um objeto, assim, possibilitando a análise de alta resolução de estruturas internas das amostras. Possui o mesmo princípio da tomografia computadorizada (TC) e foi desenvolvida para inspeção de pequenas estruturas (SALES, 2010).

Quando um feixe de raios X, com intensidade I_0 incide em um material heterogêneo de espessura x , este sofre uma atenuação dada pela lei de Lambert-Beer (equação 14), onde a intensidade da radiação emergente, I , é exponencialmente inversa à espessura atravessada no material e ao coeficiente de atenuação linear, μ , que está relacionado à probabilidade dos fótons serem absorvidos.

$$I = I_0 e^{-\mu x} \quad (14)$$

O efeito de atenuação desse feixe será a base para a formação da imagem de microCT. Essa atenuação é descrita pela lei de na qual verifica-se que se somente uma fatia do objeto no plano (x,y) for considerada, essa atenuação pode ser descrita conforme a equação 15 (COMARK, 1963):

$$I = I_0 e^{-\int_L \mu(x,y) dl} \quad (15)$$

Onde $\mu(x,y)$ representa o coeficiente de atenuação linear total bidimensional e o dl o incremento do comprimento. Os fótons incidem o objeto atravessando-o ao longo de um determinado caminho L , em que será realizada a integração. É possível encontrar a função $\mu(x,y)$ a partir das atenuações que são medidas ao longo dos diferentes caminhos. Assim:

$$\ln\left(\frac{I_0}{I}\right) = \int_L \mu(x,y) dl \quad (16)$$

A função $\mu(x,y)$ pode ser redefinida em coordenadas polares (p,φ) , onde p é a distância perpendicular a partir da origem à linha L , e φ é o ângulo que a normal a L faz com o eixo ($\varphi=0$). Integrando-se a equação 16, obtém-se:

$$f(p, \varphi) = \int_{L(p,\varphi)} g(r, \varphi) dl \quad (17)$$

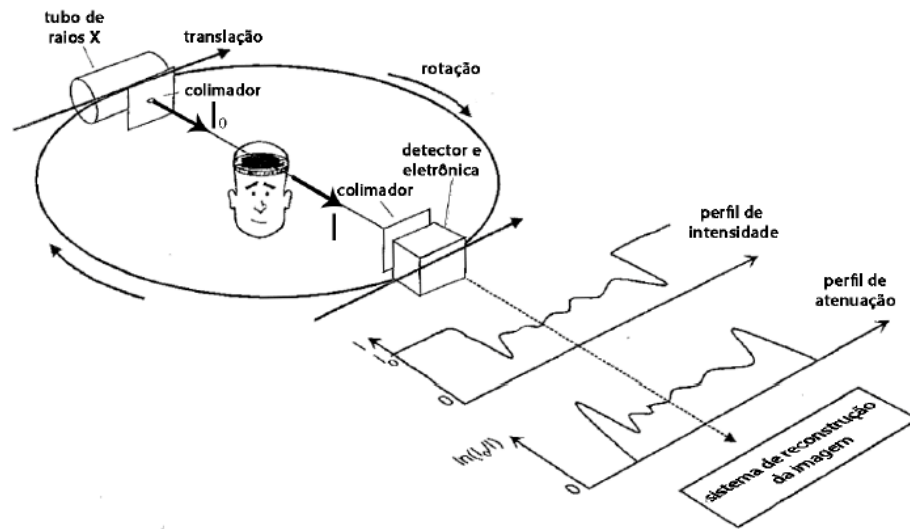
Para que se possa obter uma imagem de uma seção de determinada amostra é necessário que se obtenham várias projeções em passos angulares constantes. A função $f(p,\varphi)$ é a projeção que representa a atenuação sofrida ao longo de cada uma das linhas. A Transformada de Randon representa a integral de linha que define cada projeção. Assim, quanto maior o número de projeções maior será a precisão de detalhes do objeto que será representado na imagem. A integral representa o raio soma de todos os coeficientes de atenuação em uma determinada direção (NATTERER, 2001; MACHADO, 2015).

A aquisição pode ser feita utilizando um feixe paralelo, onde são necessárias apenas projeções adquiridas ao longo de uma trajetória de 180° para reconstruir o objeto, já que as projeções das direções opostas conterão informações iguais. Também é possível serem feitas aquisições utilizando um feixe de raios X divergente, onde as projeções deverão ser adquiridas em uma varredura de 360° (SALES, 2010; MACHADO, 2015).

A fonte e o detector giram em torno do objeto (eixo z) e para cada novo valor de ângulo de projeção θ , uma projeção 1D é adquirida. A rotação completa resulta nos dados de projeção de todos os valores do ângulo de projeção, θ , e posição radial dos raios, t .

A figura 12 mostra um esquema experimental simplificado de obtenção de cortes tomográficos de um objeto.

Figura 12: Esquema simplificado de aquisição e reconstrução da tomografia de um objeto.



Fonte: ALVES, 2015, p.15.

A distribuição obtida dos dados de projeções como uma função do ângulo de projeção é chamada sinograma.

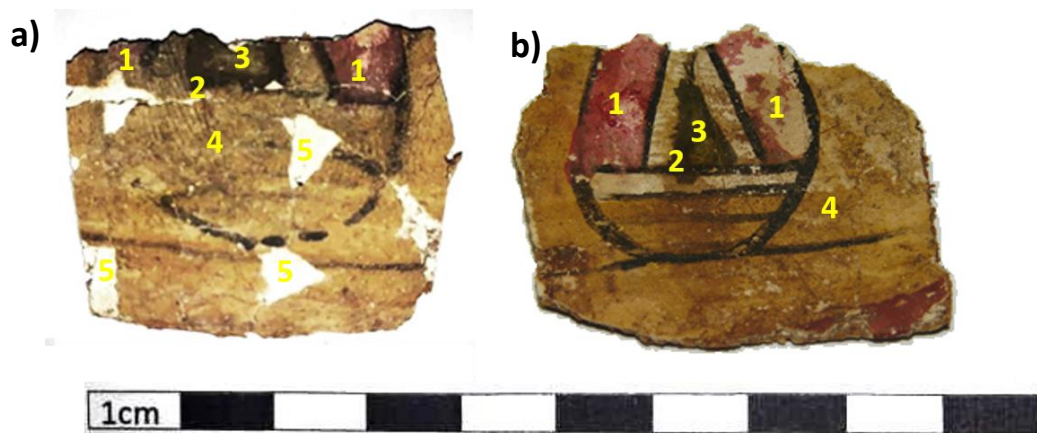
3 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo serão apresentadas as amostras que foram analisadas e a metodologia utilizada para a caracterização dos pigmentos.

3.1 Amostras analisadas

Foram analisadas duas amostras da cartonagem nas quais o corpo da múmia Kherima encontrava-se. Essas amostras possuem entre de 3 a 4 cm de comprimento. Por serem artefatos muito antigos alguns pigmentos possuem uma coloração escurecida, mas é possível notar uma coloração amarelada como a cor de fundo em ambas as amostras, um contorno nos desenhos em um pigmento preto, uma coloração esverdeada na área de número 3 e um pigmento rosado nas áreas denominadas 1 conforme mostrado na figura 13. Nas amostras de cartonagem também é possível notar a camada de preparação exposta em algumas áreas.

Figura 13 a);b): Amostras de cartonagem analisadas.



Fonte: A autora, 2020.

A tabela 1 mostra os pontos apresentados na figura 13 com suas respectivas cores e a qual camada pertencem.

Tabela 1: Cores presentes nas amostras de cartonagem

Pontos	Camada	Cor
1	Pigmento	Rosa
2	Pigmento	Preto
3	Pigmento	Esverdeado
4	Pigmento	Amarelo
5	Preparação	Branco

Fonte: A autora, 2020.

Além das amostras de cartonagem mostradas na figura 13, também foi realizada uma análise estratigráfica em uma seção transversal de um pequeno fragmento de cartonagem com aproximadamente 8 mm. A figura 14 mostra o fragmento analisado. O fragmento foi fixado em resina epóxi e teve a superfície polida para se obter uma superfície plana.

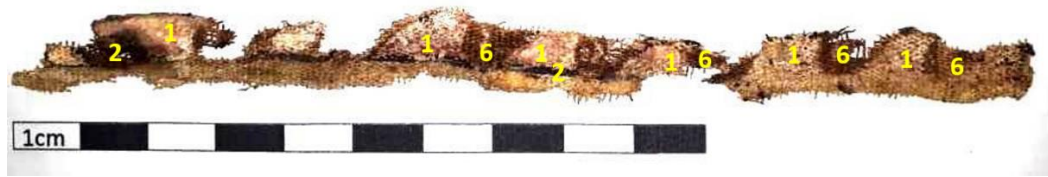
Figura 14: Fragmento de cartonagem onde foi feita uma análise da seção transversal



Fonte: A autora, 2020.

Além disso, também foi analisada uma amostra do linho que cobria o tórax da múmia Kherima. A amostra do linho também é decorada e possui aproximadamente 15 cm de comprimento. Seus pigmentos também estão bastante degradados, e é possível notar um pigmento rosado, branco e marrom. A figura 15 mostra o linho e os pontos indicam as diferentes tonalidades vistas na decoração da amostra indicadas na tabela 2.

Figura 15: Amostra de linho analisada



Fonte: A autora, 2020

Tabela 2: Cores presentes na amostra de linho

Pontos	Camada	Cor
1	Pigmento	Rosa
2	Pigmento	Preto
6	Pigmento	Marrom

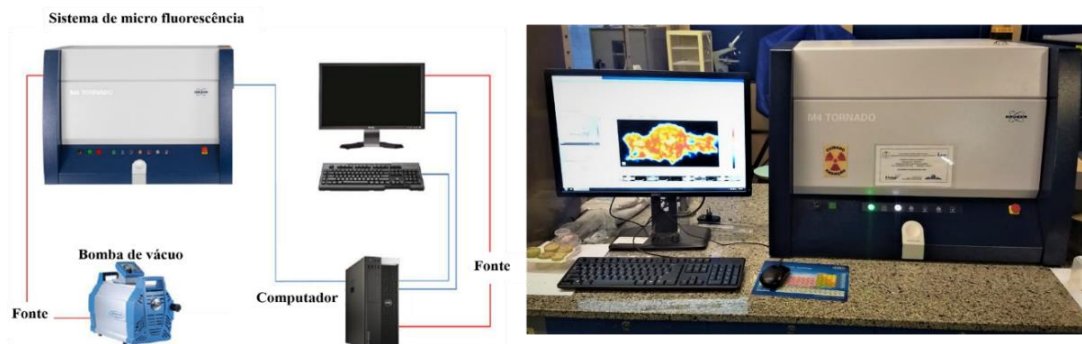
Fonte: A autora, 2020.

3.2 Sistema de micro Fluorescência de Raios X

Foram feitas análises do pigmento e das camadas de preparação das amostras utilizando-se a técnica de micro fluorescência de raios X, com o intuito de obter informações sobre os elementos e também a distribuição espacial desses elementos na amostra.

As análises foram feitas no Laboratório de Instrumentação Eletrônica e Técnicas Analíticas (LIETA – DFAT/UERJ) utilizando o Espectrômetro M4 Tornado (Bruker Nano GmbH). O experimental é controlado através de computador e possui uma bomba de vácuo, melhorando a detecção de elementos de número atômico baixo, como visto na figura 16.

Figura 16: Espectrômetro M4 Tornado



Fonte: BRUCKER, 2015, p. 28. Adaptado pela autora.

As amostras são posicionadas em um suporte que se movimenta com geometria tri axial através de motores de passo (X,Y,Z). Não houve necessidade de preparação das amostras. O sistema possui uma geometria fixa entre o tubo de raios X e o detector, formando um ângulo de 30° entre o feixe incidente e o detector. O tubo de raios X é composto por um anodo de ródio (Rh), com potência máxima de 30 W (50 kV e 600 μ A) e colimação através de capilares com ponto focal sobre a amostra de aproximadamente 25 μ m.

O sistema é composto de um detector semicondutor *silicon drift detector* (SDD), com área efetiva de 30 mm². Possui uma resolução em energia < 145 eV com 250.000 cps para a linha K α do Manganês (Mn). O sistema disponibiliza cinco modelos de filtros com diferentes espessuras: Alumínio (12,5 μ m), Alumínio (100 μ m), Alumínio (630 μ m), Alumínio (100 μ m) / Titânio (25 μ m) e Alumínio (100 μ m) / Titânio (50 μ m) / Cobre (25 μ m).

Foram feitas análises com duas configurações experimentais diferentes, uma configuração que favorecia a detecção de elementos com número atômico baixo (elementos com número atômico menor do que 20), e uma configuração que favorecia a detecção de elementos com número atômico acima de 20. As amostras foram colocadas sobre um suporte com uma base feita de um filme fino, de modo a não interferir nas medidas.

A tabela 3 mostra as configurações experimentais para os dois casos.

Tabela 3: Configurações experimentais para as análises de XRF das amostras de cartonagem.

Condições experimentais		
Elementos de baixo Z	Tensão	20 kV
	Corrente	400 μ A
	Tempo por pixel	100 ms
	Ciclos	3
	Filtro	-
	Tamanho do pixel	200 μ m
<hr/>		
Elementos de alto Z	Tensão	50 kV
	Corrente	600 μ A
	Tempo por pixel	100 ms
	Ciclos	3
	Filtro	-
	Tamanho do pixel	200 μ m
<hr/>		
	Vácuo	Sim
<hr/>		
	Vácuo	Não

Fonte: A autora, 2020.

Os espectros de XRF foram avaliados através do *software* PyMCA versão 3.9.4 distribuído pela *European Synchrotron Radiation Facility* (ESRF), específico para processamento de dados de fluorescência de Raios X (SOLÉ et al., 2007). Os mapas bidimensionais foram obtidos utilizando o *software* do espectrômetro M4 Tornado.

3.3 Sistema de difração de raios X

A técnica de XRD fornece informações sobre as fases cristalinas, assim, para análise de materiais inorgânicos a difração de raios X é bastante indicada para complementar a técnica de XRF (FRANQUELO et al., 2012; BICCHIERI et al. 2001).

A técnica de XRD foi utilizada para as análises dos materiais das camadas de preparação, onde uma pequena quantidade de material foi raspada das amostras de cartonagem com o auxílio de um bisturi com lâmina de aço e então colocadas no porta amostras.

As medidas foram realizadas com o equipamento D2 Phaser (Bruker), que é um difratômetro que opera na geometria Bragg-Brentano. O D2 Phaser possui um detector linear (do tipo LYNXEYETM), tubo de raios X com ânodo de cobre (Cu) com linha de emissão característica de 1,541 Å / 8,047 keV (Cu-K α 1), potência máxima de 300 W (30 kV x 10 mA), um monitor de tela plana integrado e um *software* de análise DIFFRAC (EvaTM da BRUKER). A figura 17 mostra o sistema de XRD D2 Phaser (Bruker) e os porta amostras que acompanham o sistema.

Figura 17: Sistema de XRD D2 Phaser (Bruker) e os porta amostras.



Fonte: BRUKER, 2019. Adaptado pela autora.

As amostras de cartonagem 3 linha foram posicionadas dentro do um porta amostras com um diâmetro aproximado de 25 mm, o equipamento possui alinhamento goniométrico automático e uma precisão angular de $\pm 0,002^\circ$ na faixa de -2° a 150° em 2θ .

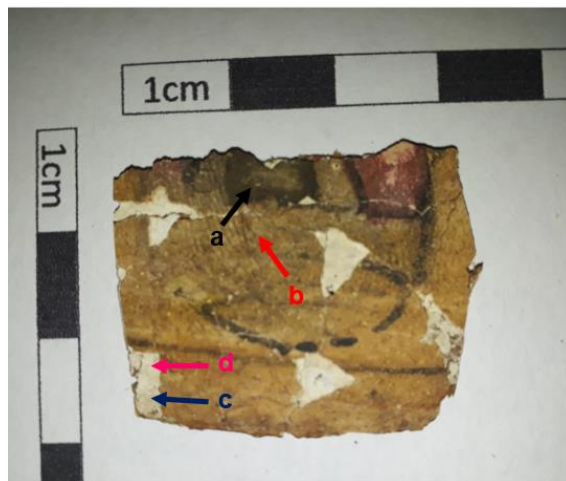
As medidas foram realizadas utilizando uma tensão de 30 kV e corrente de 10 mA. Foi feita uma varredura de 20° a 100° com passo de 0, 1°.

3.4 Sistema de espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman examina vibrações moleculares e cristalinas e, portanto, é sensível à composição química, ligação, fase e estrutura cristalina do material da amostra (BONIZZONI *et al.*, 2018)

Foram feitas análises por meio da técnica de espectroscopia Raman em amostras do pigmento preto (ponto a), amarelo (ponto b), e das camadas de preparação (pontos c e d) da amostra de cartonagem *a* (figura 13a). A figura 18 mostra os pontos analisados através dessa técnica.

Figura 18: Pontos analisados na amostra de cartonagem por espectroscopia Raman



Fonte: A autora, 2020.

As medidas Raman foram realizadas usando um espectrômetro HORIBA Jobin Yvon, modelo LabRam HR Evolution, que pode ser visto na figura 19.

Figura 19: Espectrômetro Raman LabRam HR Evolution da HORIBA.



Fonte: HORIBA, 2020.

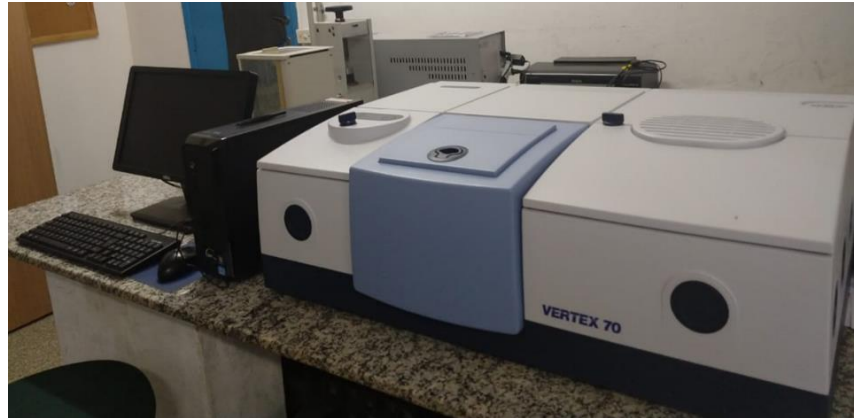
As amostras foram excitadas usando fonte de laser ajustada a 488 nm, 514 nm, 633 nm e 785 nm, com potência de 1 mW, focada nas amostras por meio da objetiva de 100x. Os espectros foram coletados na faixa de 100 - 2.000 cm^{-1} , utilizando a grade de difração de 600 $1/\text{mm}$ com tempo de aquisição de 2 segundos e foram realizadas 5 acumulações. Todas as amostras foram excitadas por todos os lasers, dos quais os espectros Raman apresentados neste trabalho foram os que registraram uma melhor qualidade.

3.5 Sistema de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

Assim como a espectroscopia Raman, a espectroscopia de infravermelho também fornece informações sobre ligações químicas, fases e estruturas cristalinas do material, sendo que ambas as técnicas possuem características de complementariedade.

As análises de infravermelho foram realizadas utilizando o espectrômetro Vertex 70/75v FT-IR da Bruker (figura 20), que é equipado com cinco portas de saída de feixe e duas portas de entrada de feixe e oferece a possibilidade de atualizar os sistemas com acessórios, fontes e detectores externos de medição.

Figura 20: Equipamento Vertex 70/75v FT-IR da Bruker

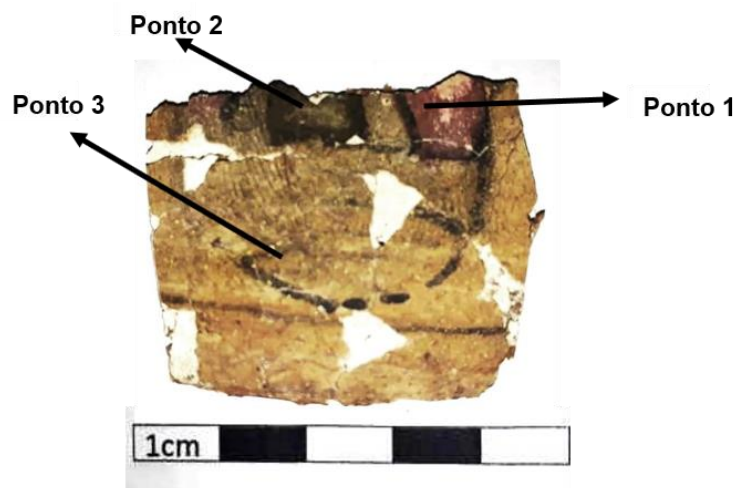


Fonte: A autora, 2020.

As análises por FTIR foram realizadas na região do infravermelho médio ($400-4.000\text{ cm}^{-1}$) pelo método de transmitância.

As amostras foram preparadas na forma de pastilhas compostas por uma mistura de 2 mg de amostra de pigmento extraída da cartonagem *a* e 100 mg de KBr, ambos moídos em um pó fino, e então prensados em uma prensa hidráulica e então as pastilhas obtidas são posicionadas em um porta amostras do próprio equipamento. Foram extraídas amostras do pigmento rosa (ponto 1), do pigmento esverdeado (ponto 2) e do pigmento amarelo (ponto 3). Os pontos de amostragem podem ser vistos na figura 21.

Figura 21: Pontos de pigmentos analisados pela técnica de FTIR.



Fonte: A autora, 2020.

Os espectros de absorvância foram coletados com resolução de 2 cm^{-1} e usando 32 scans

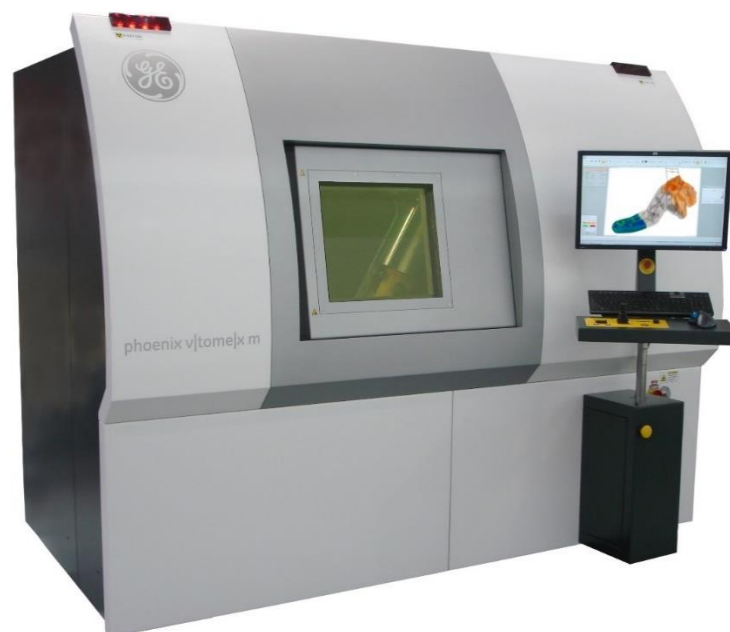
de varreduras para a amostra.

3.6 Sistema de microtomografia computadorizada (microCT)

A microCT produz a caracterização tridimensional na faixa de micrômetros sem uma preparação específica da amostra, fornecendo dados importantes como estruturas internas, texturas, porosidade total entre outros (RIQUE *et al.*, 2015; AGOSTINO *et al.*, 2016). Por isso, foi feita uma análise da amostra de cartonagem com o intuito de determinar diferentes estruturas em sua composição.

A estrutura da amostra de cartonagem *a* foi analisada utilizando a técnica de microCT. A análise foi realizada usando um sistema Phoenix Vtomex|m da GE. O sistema está equipado com um tubo de raios X de micro focagem com tensão máxima de 300 kV e potência máxima de 500 W e um detector digital a-Si de 410 mm x 410 mm com um tamanho de pixel de 200 μm e uma profundidade de bits de 14 bits. A figura 22 mostra o micro tomógrafo Phoenix Vtomex|m.

Figura 22: Micro tomógrafo Phoenix Vtomex|m da GE.



Fonte: WAYGATE TECHNOLOGIES, 2020.

As projeções foram realizadas em 360° e a tabela 4 mostra as configurações experimentais utilizadas na aquisição de dados.

Tabela 4: Configurações experimentais utilizadas nas medidas de microCT para análise da amostra de cartonagem a.

Configurações experimentais	
Tensão	60 kV
Corrente	310 μ A
Tamanho de voxel	20 μ m
Tempo de aquisição	250 ms/passo
Passo	0,2°

Fonte: A autora, 2020.

4 APRESENTAÇÃO E ANÁLISE DOS RESULTADOS

Os resultados foram organizados por amostras: cartonagens e linho decorado. Para as amostras de cartonagem os resultados serão apresentados de acordo com a caracterização do linho, camadas de preparação e dos pigmentos amarelo, rosa, esverdeado e preto. Já para a amostra de linho decorado os resultados serão apresentados de acordo com a caracterização do linho e dos pigmentos rosa, preto e marrom.

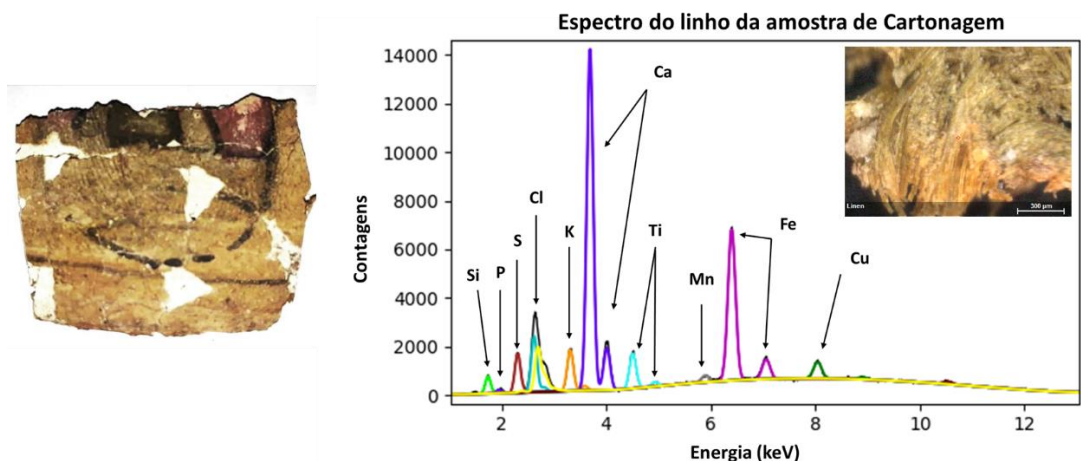
4.1 Amostras de cartonagens

4.1.1 Linho

Foram feitas medidas utilizando a técnica de microXRF no linho das amostras de cartonagem, onde não havia qualquer indício de pigmentos, com o intuito de se obter os elementos que caracterizam esse material (branco do linho).

Através da técnica de microXRF foi possível detectar a presença dos elementos silício (Si), fósforo (P), enxofre (S), cloro (Cl), potássio (K), cálcio (Ca), titânio (Ti), manganês (Mn), ferro (Fe) e cobre (Cu) no linho da cartonagem como pode ser no espectro da figura 23

Figura 23: Espectro obtido utilizando a técnica de microXRF para o linho da amostra de cartonagem



Fonte: A autora, 2020.

Os elementos cloro e enxofre podem estar relacionados à presença de Natrão (Na_2CO_3 ,

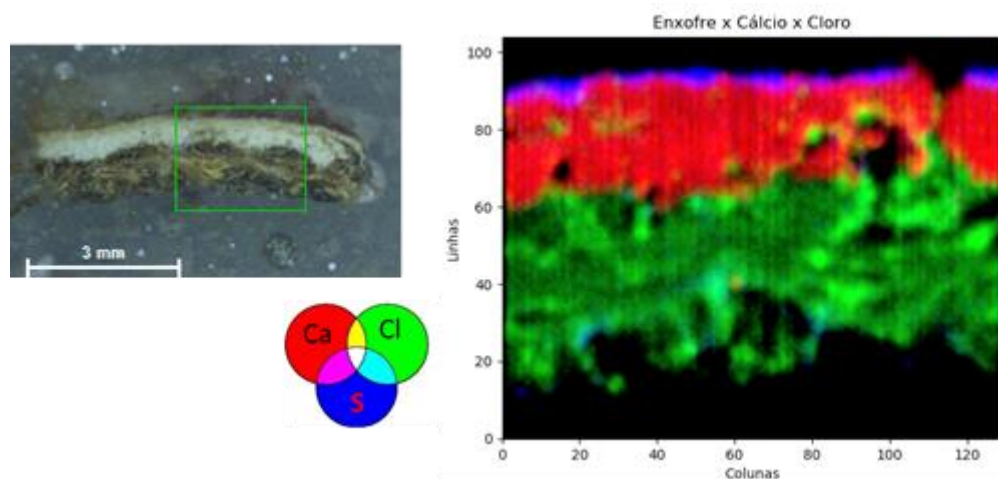
NaHCO₃, NaCl, Na₂SO₄) na amostra (ABD EL-TAWAB, 2012).

4.1.2 Camadas de preparação

Inicialmente foi feito um mapa da distribuição elementar da seção transversal do fragmento de cartonagem (figura 14 presente no capítulo 3) utilizando a técnica de microXRF, para verificar se havia mais de uma camada de preparação. Com isso foi possível notar que existem duas camadas de preparação.

A figura 24 mostra o mapa elementar da seção transversal do fragmento da cartonagem.

Figura 24: Mapa elementar da seção transversal do fragmento da amostra de cartonagem



Fonte: A autora, 2020.

É possível notar a presença de cloro na parte referente ao linho que como visto anteriormente pode ser atribuído à presença do Natrão. A análise da seção transversal do fragmento da amostra de cartonagem mostrou que a primeira camada é predominantemente composta de cálcio, já a camada superior é muito fina e além de cálcio há também a presença de enxofre.

Foram feitas análises de utilizando a técnica de espectroscopia Raman nas camadas de preparação. Os espectros com os resultados obtidos podem ser vistos na figura A1 do anexo A. Não foram feitas análises de FTIR diretamente em amostras das camadas de preparação, e sim dos pigmentos, porém em todas as análises dos pigmentos foi possível notar a presença de

algumas bandas que puderam ser relacionadas aos materiais presentes nas camadas de preparação. Os espectros de FTIR podem ser vistos na figura A1 do anexo A. A tabela 5 apresenta os resultados obtidos utilizando as técnicas de microXRF, Espectroscopia Raman e FTIR para as análises das camadas de preparação das amostras de cartonagem.

Tabela 5: Resultados encontrados para as amostras de cartonagem

Camadas de preparação		
	Primeira camada	Segunda Camada
microXRF		
(elementos)	Mg, Al, Si, S, Cl, K, Ca, Ti, Fe e As	Si, S, Cl, K, Ca e Fe
Raman		
(bandas em cm^{-1})	163, 284 e 1085	1010 e 1120
FTIR		
(bandas em cm^{-1})	711, 878, 984, 1032, 1132 1402, 1635 e 3436	

Fonte: A autora, 2020.

Por meio da técnica de microXRF foi possível detectar a presença de onze elementos: magnésio (Mg), alumínio (Al), silício (Si), enxofre (S) cloro (Cl), potássio (K), cálcio (Ca), titânio (Ti), manganês (Mn), ferro (Fe) e arsênio (As). Os espectros de microXRF das camadas de preparação podem ser vistos nas figuras A3 e A4 do anexo A. A presença de cloro nas camadas de preparação pode estar relacionada ao sal de halite presente ao Natrão, provavelmente devido ao contato com o corpo mumificado (ABD EL-TAWAB, 2012).

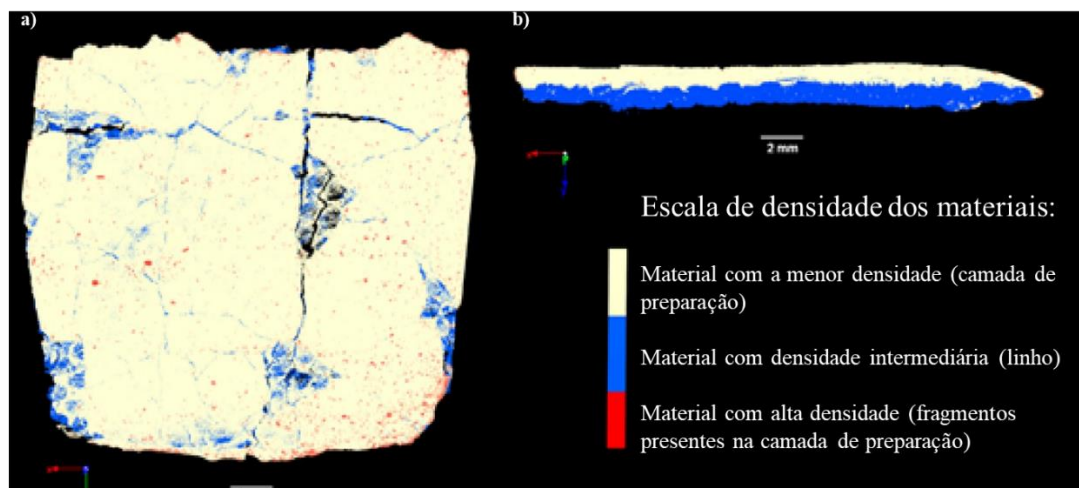
Como visto na figura 18 (do cap. 3), foram analisadas amostras das duas camadas de preparação através da técnica de Espectroscopia Raman, sendo encontradas as bandas 163, 284 e 1085 cm^{-1} no ponto d (referente à primeira camada de preparação) que correspondem à calcita (CaCO_3), e as bandas cm^{-1} no ponto c (referente à segunda camada de preparação) que correspondem ao gesso ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$).

A figura A2 (anexo A) mostra o espectro de infravermelho dos pontos analisados, onde em todos os pontos aparecem as bandas 711, 878, 1402 cm^{-1} que podem ser atribuídas a calcita e as bandas 1635 e 3436 cm^{-1} que são associadas a hidroxila (OH), sendo sua provável fonte a umidade presente nas amostras. Também estão presentes as bandas 984, 1032 e 1132 cm^{-1} , que

podem ser correlacionadas a modos vibracionais Si-O, e por fim a banda 3436 cm^{-1} que pode ser atribuída ao modo vibracional O-H. Ambas podem estar presentes em alumínio silicatos, como caulinita ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$) que é comumente encontrada dispersa na calcita e em pigmentos ocre, assim indicando que o material empregado no artefato é mineral e não sintético (MARAVELAKI-KALAITZAKI, 2003; ISSA, 2015; BONIZZONI, 2018; FREITAS, 2016)

Foi feita a análise da estrutura de amostra de cartonagem utilizando a técnica de microCT e a figura 25 mostra a imagem obtida de uma seção longitudinal e uma seção transversal da amostra. Podem ser observadas distribuições uniformes tanto nas camadas de preparação (região branca) quanto na parte referente ao linho (região azul).

Figura 25: Análise da cartonagem através da técnica de microCT.



Fonte: A autora, 2020.

É possível notar na figura 25 a presença pontual de um material de alta densidade (região com pontos vermelhos) distribuído na superfície da cartonagem. Esse resultado corrobora com os resultados obtidos através das técnicas de microXRF, Espectroscopia Raman e FTIR, que sugerem que a amostra possui uma camada de preparação interna feita de um material menos denso (calcita) que a camada de preparação externa (gesso ($\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$) ou anidrita (CaSO_4)). As densidades de calcita, anidrita e gesso são $2,71\text{ g/cm}^3$, $2,98\text{ g/cm}^3$ e $2,31\text{ g/cm}^3$, respectivamente. Assim, o microCT sugere que os pontos vermelhos nas imagens podem ser de cristais de anidrita.

Este resultado está de acordo com outros resultados apresentados na literatura que encontram camadas de preparação compostas por gesso, calcita e anidrita, podendo haver uma

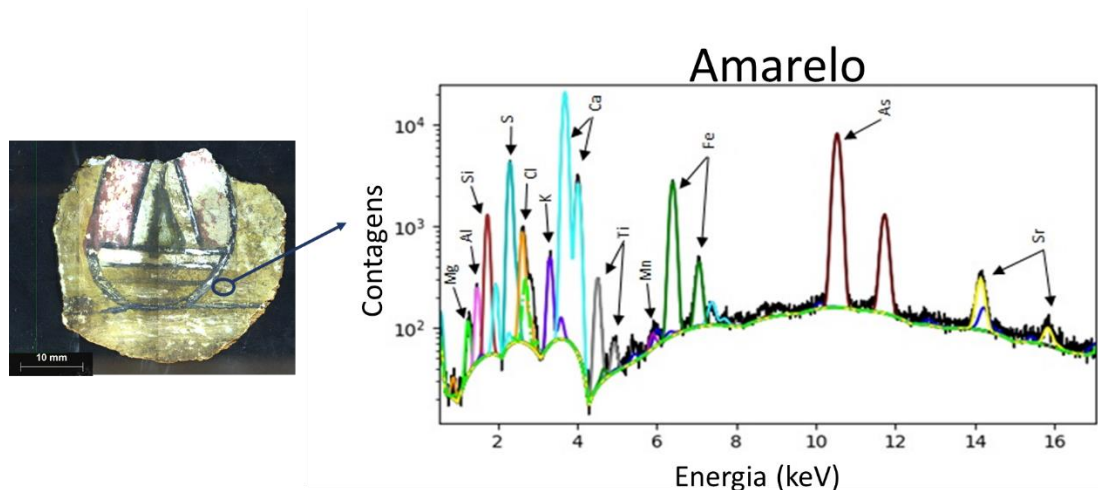
variação na ordem das camadas e mais raramente a presença de outras camadas de preparação (SCOTT, 2003; ABD EL AAL, 2014; ABD EL-TAWAB, 2012).

David A. Scott (SCOTT, 2009) analisou fragmentos de cartonagem do século I A.D. (período Romano) e encontrou resultados semelhantes ao presente trabalho, no qual sua amostra também possui duas camadas de preparação: uma camada inferior que consistia predominantemente por calcita, juntamente com uma camada e gesso, quartzo hemi-hidratado (SiO_2) e ocasionalmente anidrita e halita (NaCl). De acordo com seu estudo em alguns casos eram aplicadas duas camadas de preparação, uma camada inferior mais grosseira e uma camada superior fina, que podia ser feita de calcita, magnesita/dolomita ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_4$), branco de chumbo ($\text{Pb}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$) entre outros, com o intuito de fornecer uma base de um branco mais puro e liso para então ser aplicada a camada pictórica.

4.1.3 Pigmento amarelo

O pigmento amarelo das amostras de cartonagem foi analisado utilizando as técnicas de microXRF, espectroscopia Raman e FTIR. A figura 26 mostra um espectro de microXRF referente ao pigmento amarelo presente na amostra de cartonagem.

Figura 26: Espectro de microXRF do pigmento amarelo da amostra de cartonagem.

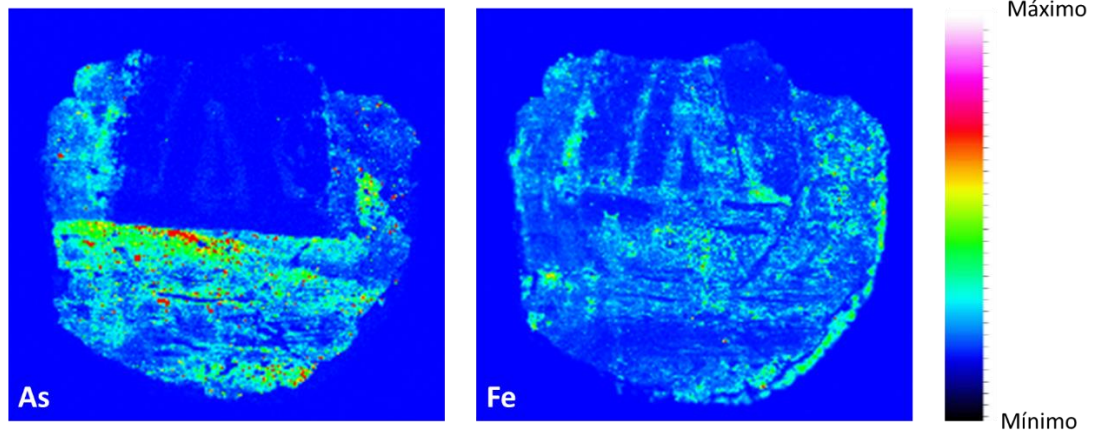


Fonte: A autora, 2020.

A figura 27 mostra os mapas dos elementos arsênio e ferro que, de acordo com as análises de microXRF, são os elementos característicos do pigmento amarelo. Nessa imagem é possível observar que o arsênio encontra-se com a maior contagem na área referente ao

pigmento amarelo, mas que o ferro encontra-se distribuído em toda a amostra de forma quase uniforme.

Figura 27: Mapas da distribuição dos elementos arsênio e ferro na amostra de cartonagem.



Fonte: A autora, 2020.

Os espectros Raman e FTIR podem ser vistos nas figuras A1 e A2, respectivamente, do anexo A.

A tabela 6 apresenta os resultados encontrados para a análise do pigmento de coloração amarela através das técnicas de microXRF, espectroscopia Raman e FTIR.

Tabela 6: Resultados da análise do pigmento de coloração amarelada

Amarelo	
microXRF	
(elementos)	Al, Si, S, Cl, K, Ca, Ti, Mn, Fe, As, Sr
Raman	
(bandas em cm⁻¹)	136, 152, 202, 291, 309, 355 e 382
FTIR	
(bandas em cm⁻¹)	848 e 884

Fonte: A autora, 2020.

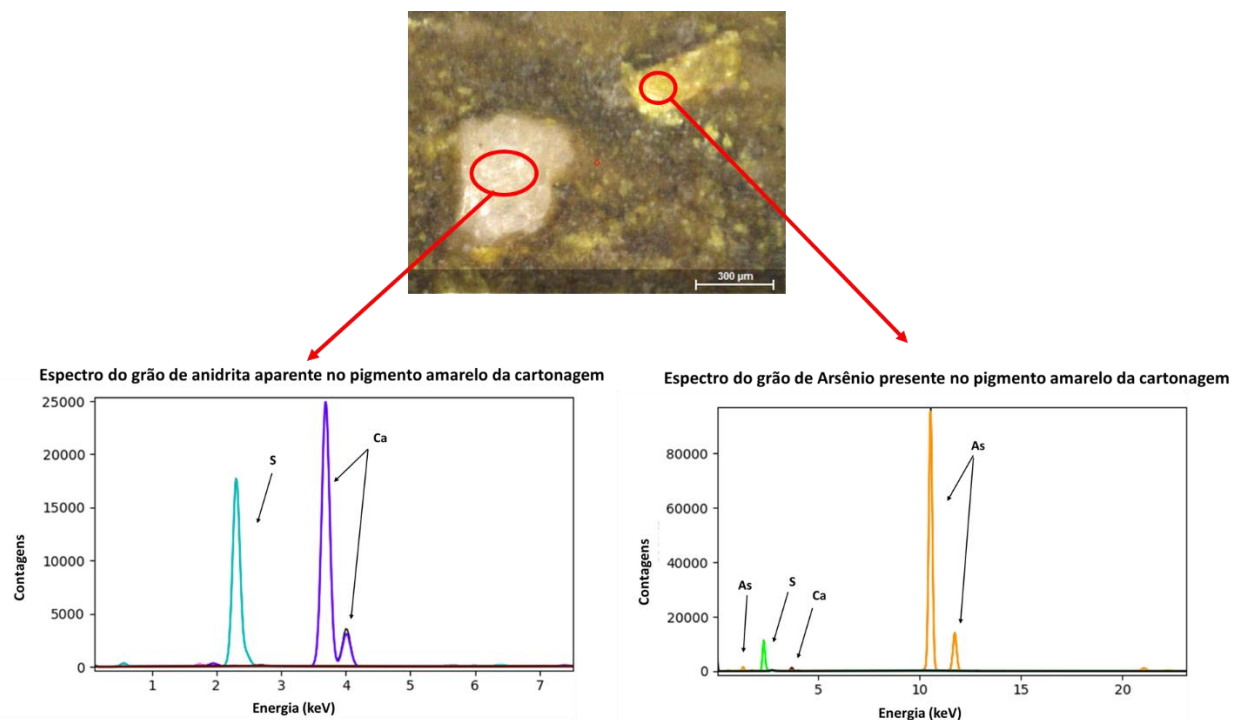
Por meio da técnica de microXRF é possível notar que os elementos característicos da camada pictórica amarela são o arsênio e o ferro. O arsênio pode ser associado ao pigmento Realgar (As_4O_4) ou à sua forma degradada Orpment (As_2O_3), e as bandas detectadas através da técnica de espectroscopia Raman, 136, 152, 202, 291, 309, 355 e 382 cm^{-1} , confirma a presença do pigmento Realgar. Nenhuma banda associada ao elemento ferro foi detectada através da

técnica de espectroscopia Raman.

O pigmento Realgar possui origem mineral que tem sido associada a condições sub vulcânicas e metamórficas. Com fontes localizadas ao longo da costa do Mar Vermelho; poderia ter sido importado pelo Egito do Curdistão ou do Chipre. O uso do Realgar tem sido relatado desde o Reino Médio (2025-1700 a.C.) até o final do terceiro período intermediário (1069 a 664 a.C.) (STEFANO; FUCHS, 2011).

Na figura 28 é uma imagem obtida através da câmera presente no equipamento M4 Tornado, do pigmento amarelo ampliada 100 vezes. É possível notar uma presença de um grão de arsênio, e também é possível notar um grão branco, que através da análise de microXRF sugere-se ser um grão de anidrita, devido à alta contagem do elemento enxofre, corroborando assim para a sugestão de que a camada de preparação externa seria feita de gesso.

Figura 28: Imagem do pigmento amarelo onde pode ser observado um grão de arsênio e um grão de anidrita



Fonte: A autora, 2020.

Esses cristais são cristais de arsênio que estão presentes no pigmento Realgar. A coloração amarela associada à presença do ferro encontrada utilizando-se a técnica de

microXRF, na região remetem ao uso de um pigmento ocre. Pela da segunda derivada dos espectros de FTIR entre a região $820\text{-}920\text{ cm}^{-1}$, foi possível ver as bandas $848\text{ e }884\text{ cm}^{-1}$, que podem ser atribuídas a hidroxila (OH), presente na Goetita [FeO(OH)] (SALAMA, 2015; CAMBIER, 1986), indicando que o pigmento amarelo pode ser dado por uma mistura dos pigmentos Realgar e Goetita .(ABD EL-TAWAB, 2012; ALI, 2018).

Ambos os pigmentos Realgar e Goetita eram bastante empregados no antigo Egito (VANDENABEELE *et al.*, 2009; SCOTT, 2009; SCOTT, 2017), sendo os primeiros usos conhecidos do pigmento Realgar datados dos séculos XVI a XI a.c. (ABD EL-TAWAB, 2012).

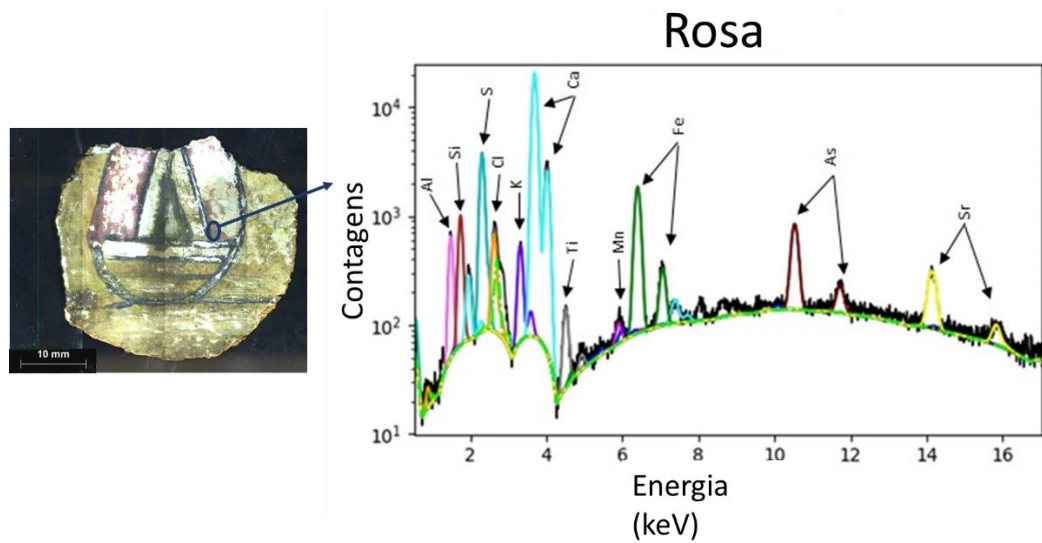
Os elementos arsênio e o ferro aparecem em todos as regiões da amostra que contém pigmentos. No trabalho de Scott (SCOTT, 2009), onde uma das amostras de cartonagem analisada também pertencia ao início do período Romano (séc. I AD), os resultados mostraram que a cartonagem analisada por ele possuía uma primeira camada pictórica do pigmento amarelo Realgar. Baseado nisso e nos resultados encontrados neste trabalho foi levantada a hipótese de que a amostra de cartonagem analisada possa ter uma camada pictórica de base composta da mistura de Realgar com Goetita.

4.1.4 Pigmento Rosa

O pigmento de cor rosa foi analisado por meio das técnicas de microXRF e FTIR. Não foi possível fazer a análise desse pigmento utilizando a técnica de espectroscopia Raman, devido a fluorescência induzida que inibe as bandas de Raman.

A figura 29 mostra um espectro de microXRF referente a análise do pigmento rosa.

Figura 29: Espectro de microXRF do pigmento rosa.



Fonte: A autora, 2020.

O espectro de FTIR obtido da análise do pigmento rosa podem ser vistos no anexo A figura A2. A tabela 7 apresenta os resultados encontrados através dessas análises.

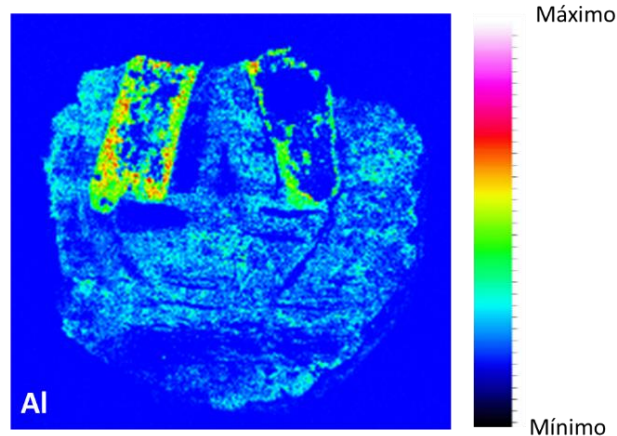
Tabela 7: Resultados da análise do pigmento de coloração rosada

Rosa	
microXRF (elementos)	Al, Si, S, Cl, K, Ca, Ti, Mn, Fe, As, Sr
FTIR (bandas em cm^{-1})	667

Fonte: A autora, 2020.

Pelas análises de XRF é possível notar uma contagem significativa do elemento alumínio e nas imagens de microXRF também é possível notar que a presença do elemento alumínio aparece com uma alta intensidade na área referente ao pigmento rosa (figura 30).

Figura 30: Mapa de distribuição elementar do elemento alumínio na amostra de cartonagem.



Fonte: A autora, 2020.

Nas análises de FTIR foi evidenciada a banda 667 cm^{-1} , que é associada ao modo vibracional Al-O, presente na alumina hidratada ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$).

A presença do alumínio pode indicar um pigmento do tipo Madder lake, já que esses são corantes vermelhos extraídos das raízes de várias espécies do gênero *Rubia*, e normalmente dissolvidos em alumina, cloreto de estanho entre outros. Supõe-se que o tingimento com Madder foi introduzido no Egito desde a Décima Oitava Dinastia (1550–1292 aC) (DYER, 2017; CLEMENTI, 2008; DANIELS, 2014).

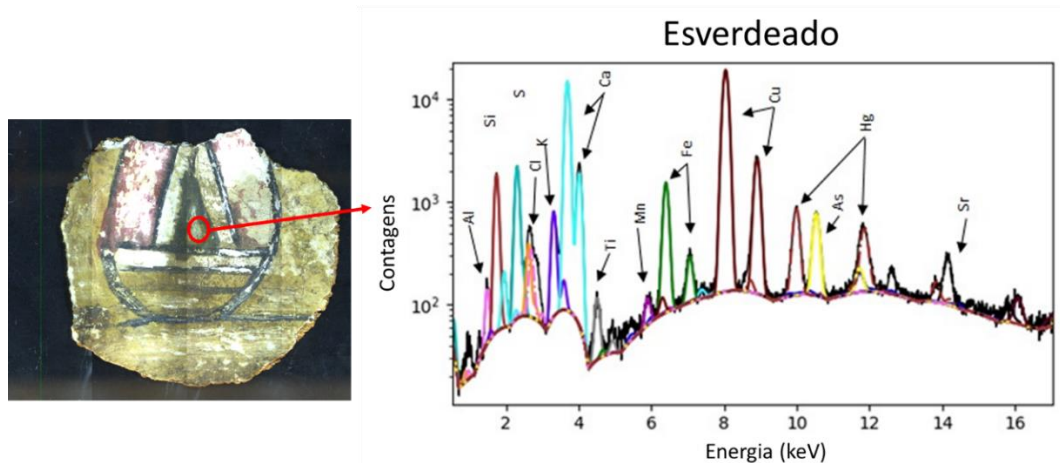
Entretanto os pigmentos avermelhados mais comuns no Egito antigo eram hematita (Fe_2O_3) e vermelho ocre ($\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ + argila + sílica) (ABD EL AL, 2014), sugerindo uma certa raridade do artefato.

4.1.5 Pigmento esverdeado

O pigmento de cor esverdeada presente nas amostras de cartonagem foi analisado utilizando as técnicas de microXRF e FTIR.

A figura 31 mostra um espectro de microXRF referente a um ponto do pigmento esverdeado.

Figura 31: Espectro de microXRF do pigmento esverdeado.



Fonte: A autora, 2020.

O espectro de FTIR referente à análise do pigmento esverdeado pode ser visto na figura A2 do anexo A. A tabela 8 apresenta os elementos detectados através da técnica de microXRF e as bandas encontradas através da técnica de infravermelho.

Tabela 8: Resultados obtidos para a análise do pigmento esverdeado

Esverdeado	
microXRF	
(elementos)	Al, Si, S, Cl, K, Ca, Ti, Mn, Fe, Cu, Hg, As, Sr
FTIR	
(bandas em cm^{-1})	878, 1402

Fonte: A autora, 2020.

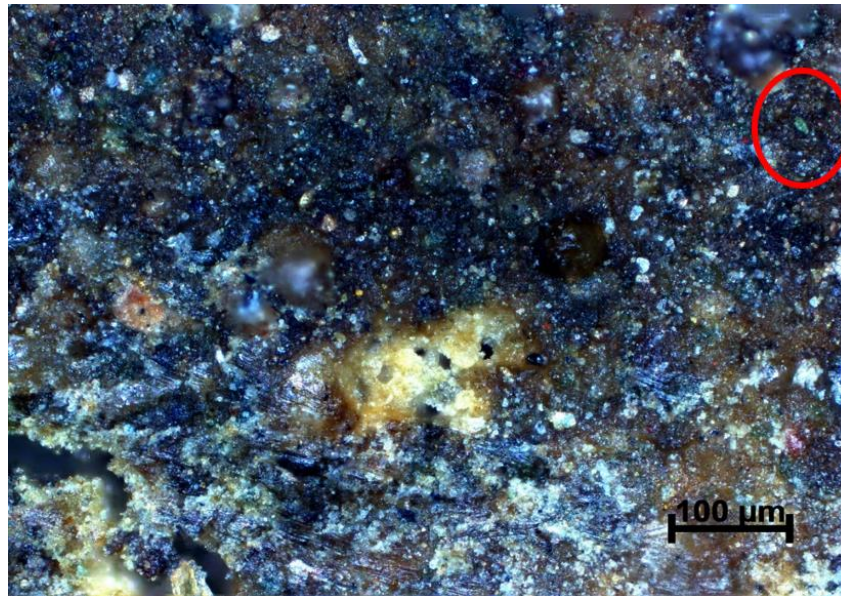
A presença do elemento mercúrio indica que pode ser tratar do pigmento Vermilion (HgS). Esse pigmento possui uma coloração vermelha, mas ao longo do tempo pode sofrer degradações devido a fatores como umidade do ar, luz e o cloro, que acarretam mudanças em sua estrutura molecular e assim o pigmento assumi uma coloração enegrecida (SPRING, 2002). O mapa de distribuição do elemento mercúrio, mostra uma distribuição uniforme em toda a área esverdeada (figura 33).

A presença do pigmento Vermilion/Cinnabar está de acordo com o período histórico do artefato, sendo juntamente com o pigmento Madder os pigmentos vermelhos mais utilizados durante o período greco-romano (SCOTT, 2009; STEFANO; FUCHS, 2011). O Vermilion era um dos pigmentos mais caros, raros e valiosos durante o período do império Romano

(STEFANO; FUCHS, 2011), indicando que provavelmente a múmia Kherima se tratava de uma pessoa com uma boa posição social.

Foram feitas imagens de microscopia ótica dessa região (figura 32) onde pode ser vista a presença de cristais verdes dispersos. Essa presença, somada ao elemento cobre encontrado nas análises de microXRF e as bandas 878 e 1402 cm^{-1} encontradas nas análises de FTIR, sugerem que pode haver a presença do pigmento Malaquita ($\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$).

Figura 32: Imagem de Microscopia Ótica da região de cor esverdeada



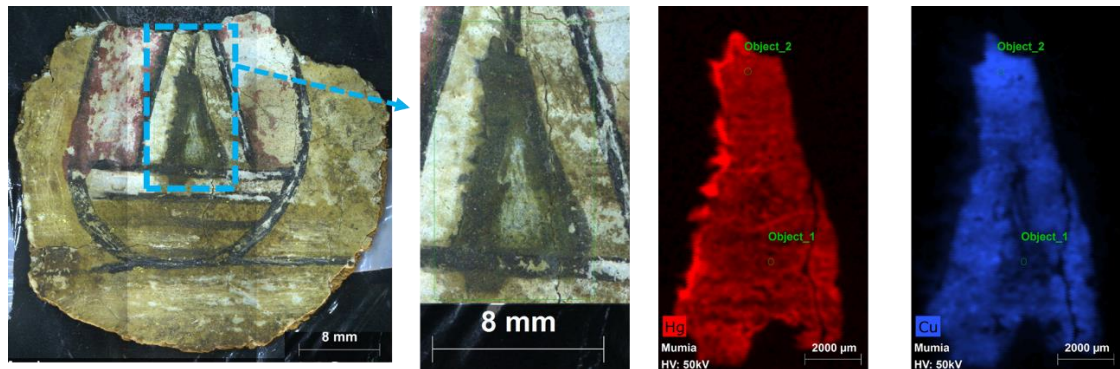
Fonte: A autora, 2020.

O pigmento Malaquita comumente é caracterizado por FTIR, através dos modos vibracionais CO_3^{2-} , 878 e 1402 cm^{-1} , esses também são atribuídas a calcita, entretanto, observa-se no espectro do ponto 2 (figura A2 do anexo A) o alargamento da banda ao redor da posição 1402 cm^{-1} , que pode ser justificado pelo reforço da banda ao redor da posição 1469 cm^{-1} , também atribuída a Malaquita, que possui duas bandas características entre a região 1300-1500 cm^{-1} (BUTI, 2013; SILVA, 2006; DERRICK, 1999).

O espectro de microXRF dessa área (figura 31) também mostra um pico de silício, que sugere a hipótese de que esse pigmento também poderia ser azul ou verde Egípcio (CaO.CuO.4SiO_2). O pigmento azul egípcio, assim como o Vermilion, também sofre um processo de degradação, devido à alguns fatores, sendo o principal desses fatores o verniz aplicado sobre a pintura, fazendo com que com o passar dos anos esse pigmento assumira uma coloração escurecida/esverdeada (DANIELS, 2004).

Apesar de a olho nu só ser possível notar uma única região com coloração esverdeada, através das imagens dos mapas elementares obtidos com a técnica de microXRF (figura 33) é possível notar que o elemento cobre aparece predominantemente no contorno do triângulo da região3.

Figura 33: Distribuição dos elementos cobre e mercúrio em uma das amostras de cartonagem.



Fonte: A autora, 2020.

Esse dado pode sugerir uma informação sobre a manufatura do artefato, indicando que o artista pode ter pintado essa região triangular com o pigmento Vermilion, e depois feito um contorno com um pigmento verde ou azul (Malaquita ou azul/verde Egípcio).

4.1.6 Pigmento preto

O pigmento preto foi analisado utilizando as técnicas de microXRF e Raman. As medidas de Raman apresentaram bandas em torno de 1346 e 1535 cm^{-1} (figura A1 do anexo A), que são bandas características do pigmento Carbon Black ($\text{Ca}_5(\text{OH})(\text{PO}_4)_3$).

A presença do pigmento Carbon Black está de acordo com o período histórico onde no antigo Egito os pigmentos pretos eram feitos a partir de compostos de carbono como fuligem, carvão moído ou ossos de animais queimados (SINGER,2010).

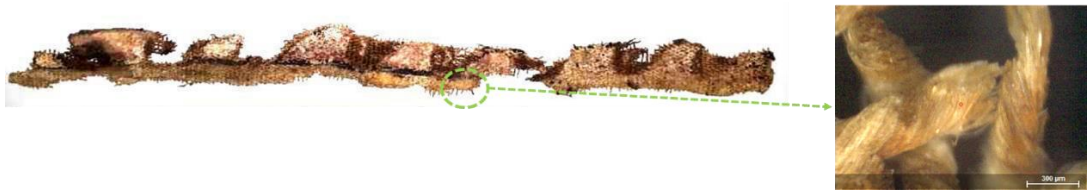
4.2 Amostra de linho

4.2.1 Linho

A amostra do linho decorado foi analisada utilizando as técnicas de microXRF e XRD.

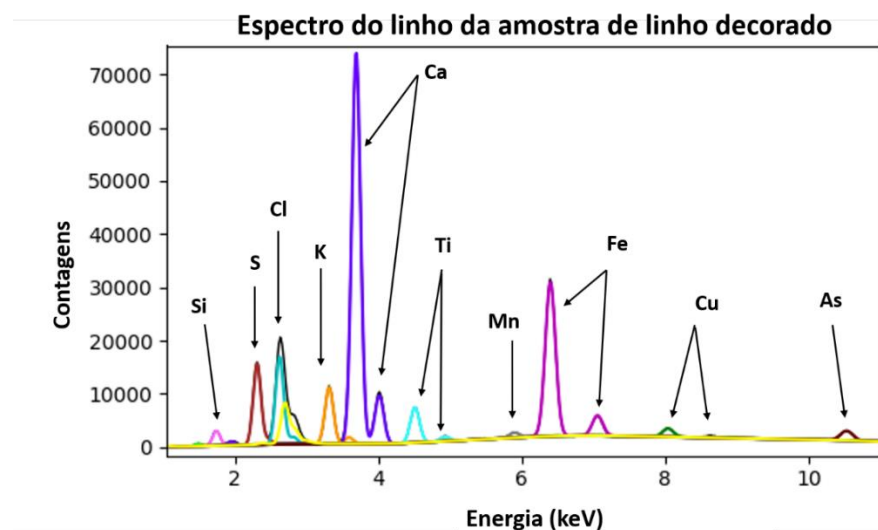
A figura 34 apresenta a amostra de linho analisada e a figura 35 mostra o espectro de microXRF obtido por meio da análise do linho decorado que cobria o tórax da múmia Kherima.

Figura 34: Amostra de linho decorado analisada.



Fonte: A autora, 2020.

Figura 35: Espectro de microXRF do linho da amostra de linho decorado.



Fonte: A autora, 2020.

A tabela 9 apresenta os resultados para a análise do linho decorado que cobria o tórax da múmia Kherima utilizando as técnicas de microXRF e XRD (figura A5 do anexo A).

Tabela 9: Resultados obtidos para as análises do linho

Linho	
microXRF (elementos)	Si, P S, Cl, K, Ca, Ti, Mn, Fe, Cu, Zn, As e Sr
XRD (materiais)	Gesso, bassanita e anidrita

Fonte: A autora, 2020.

Utilizando a técnica de XRD foi possível detectar os compostos: gesso, bassanita ($2\text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) e anidrita, que eram comumente utilizados como uma pasta para dar forma ao linho e também como camada de preparação (SCOTT, 2003; ABD EL AAL, 2014; ABD EL-TAWAB, 2012).

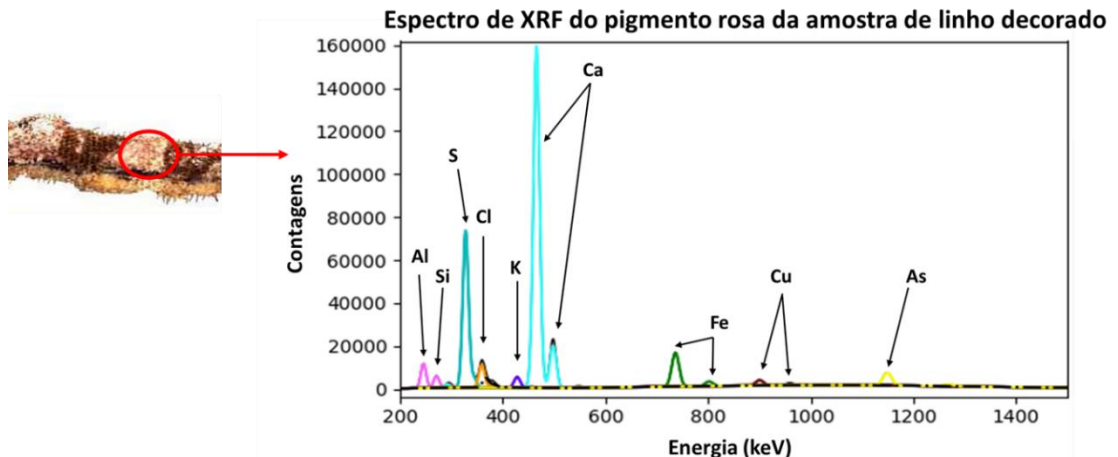
A presença do elemento cloro detectado através da técnica de microXRF se deve provavelmente aos sais de halite presentes no Natrão, utilizado no processo de embalsamamento.

4.2.2 Pigmento rosa

O pigmento rosa presente na amostra de linho decorado foi analisado utilizando as técnicas de microXRF e XRD.

A figura 36 mostra um espectro de microXRF obtido para o pigmento rosa da amostra de linho decorado.

Figura 36: Espectro de microXRF do pigmento rosa da amostra de linho decorado.



Fonte: A autora, 2020.

A tabela 10 apresenta os resultados encontrados utilizando a técnica de microXRF para a análise do pigmento rosa presente na amostra de linho decorado.

Tabela 10: Resultados obtidos para a análise do pigmento rosa

Rosa	
microXRF (elementos)	Al, Si, S, Cl, K, Ca, Fe, Cu, e As
XRD	-

Fonte: A autora, 2020.

O alumínio, o enxofre e o cálcio foram os principais elementos detectados no pigmento vermelho utilizando a técnica de microXRF, apresentando uma contagem superior à contagem desses mesmos elementos nos pontos analisados do linho. A presença do elemento alumínio pode ser devida à alumina hidratada, indicando que esse pigmento vermelho pode ser o Madder lake (DYER, 2017; CLEMENT, 2008), mesmo pigmento rosa utilizado na decoração da amostra de cartonagem. Já a presença do arsênio pode caracterizar os pigmentos Realgar (As_4S_4) ou Orpiment (As_2S_3), este muitas vezes era misturado à alguns pigmentos com o intuito de criar uma coloração mais iluminada (ABD EL AAL, 2014).

As análises de XRD não forneceram nenhuma informação acerca do pigmento rosa, sendo possível somente a identificação do gesso pertencente a camada de preparação.

4.2.3 Pigmento preto

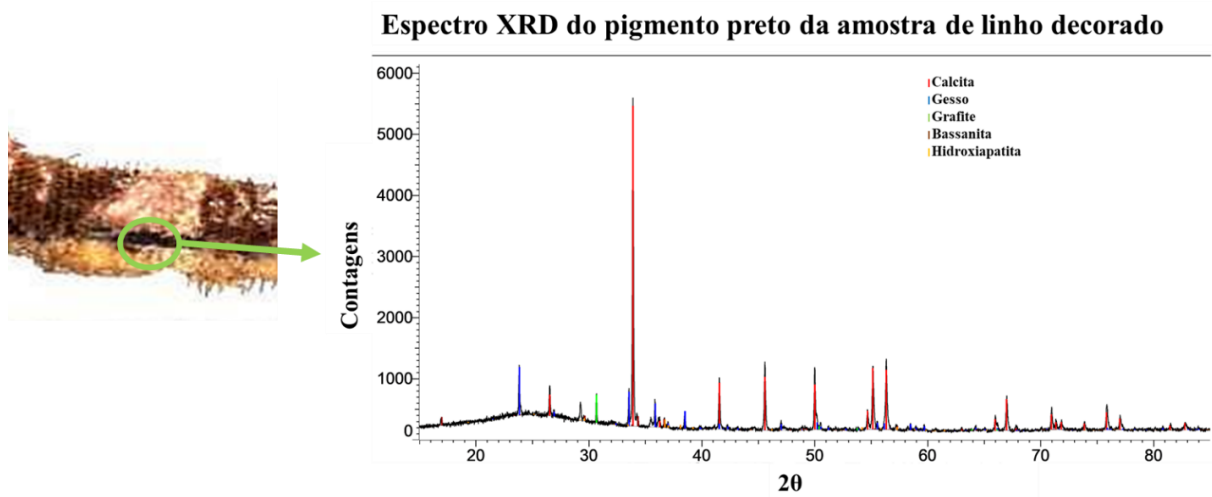
Para a análise do pigmento preto utilizado no linho decorado, assim como nas amostras de cartonagem, a técnica de microXRF não foi capaz de fornecer nenhuma informação que pudesse caracterizar o pigmento.

Mas, por meio da técnica de XRD, foi possível detectar a presença grafite (C) e hidroxiapatita ($\text{Ca}_5(\text{OH})(\text{PO}_4)_3$) (figura 37) no pigmento preto, indicando que esse pigmento pode se tratar de um pigmento Carbon Black (STEFANO, 2011; DAVERI, 2018).

Também é possível verificar a presença de gesso, bassanita e calcita presentes na camada de preparação.

A figura 37 mostra o espectro obtido através da técnica de XRD para o pigmento preto.

Figura 37: Análise de XRD do pigmento preto da amostra de linho decorado

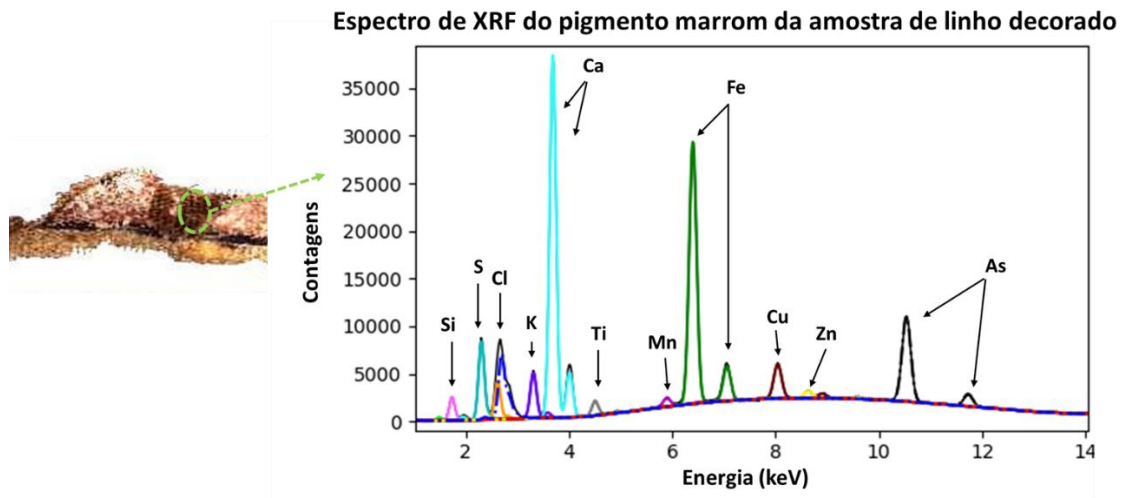


Fonte: A autora, 2020.

4.2.4 Pigmento marrom

O pigmento marrom, presente na amostra de linho decorado, foi analisado através da técnica de microXRF e a figura 38 mostra o espectro obtido através dessa técnica.

Figura 38: Espectro de microXRF para o pigmento marrom presente na amostra de linho decorado.



Fonte: A autora, 2020.

Utilizando a técnica de microXRF foi possível detectar 11 elementos: silício, enxofre, cloro, potássio, cálcio, titânio, manganês, ferro, cobre, zinco e arsênio.

A tabela 11 apresenta os resultados encontrados para a análise do pigmento marrom através das técnicas de microXRF e XRD.

Tabela 11: Resultados obtidos para a análise do pigmento marrom.

Marrom	
microXRF (elementos)	Si, S, Cl, K, Ca, Ti, Mn, Fe, Cu, Zn e As
XRD	-

Fonte: A autora, 2020.

As análises utilizando a técnica de XRD não apresentaram resultados que pudessem contribuir para a caracterização do pigmento, sendo possível identificar apenas a contribuição da camada de preparação de gesso.

Dentre os elementos detectados o enxofre e cobre podem ser considerados como elementos característicos do pigmento marrom por apresentaram uma contagem muito maior do que a contagem desses elementos nos pontos analisados do linho, indicando que estão presentes no pigmento. Devido a esse fato, uma hipótese possível é que esse pigmento se trate na verdade de um pigmento verde como a Malaquita ($\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$) e não marrom.

Mas para uma conclusão mais acurada seria necessário a utilização de outras técnicas, como espectroscopia Raman e FTIR, que pudessem ajudar a confirmar a hipótese.

Logo, com as análises realizadas nas amostras de cartonagem e linho decorado foi possível caracterizar as camadas de preparação e pigmentos utilizados presentes nessas amostras. A tabela 12 apresenta todos os resultados obtidos para a caracterização sugerida das camadas de preparação e os pigmentos das amostras de cartonagem e linho decorado.

Tabela 12: Caracterização sugerida das camadas de preparação e pigmentos das amostras de cartonagem e linho decorado.

		Técnicas utilizadas	Pigmentos sugeridos
Cartonagens	Camada de preparação interna	microXRF, Raman, FTIR, microCT	Calcita
	Camada de preparação externa	microXRF, Raman, FTIR	Gesso
	Amarelo	microXRF, Raman, FTIR	Realgar/Orpment
	Rosa	microXRF, Raman, FTIR	Madder Lake
	Esverdeado	microXRF, Raman, FTIR	Vermilion e Azul/verde Egípcio ou Malaquita
	Preto	microXRF, Raman, FTIR	Carbon Black
Linho decorado	Camada de base	microXRF e XRD	Gesso e calcita
	Rosa	microXRF e XRD	Madder Lake e Orpment
	Preto	microXRF e XRD	Carbon Black
	Marrom	microXRF e XRD	Malaquita

Fonte: A autora, 2020.

É possível notar uma semelhança nos pigmentos rosa e preto utilizados tanto nas

amostras de cartonagem como nas amostras do linho decorado. O pigmento preto empregado em ambas as amostras era um dos mais utilizados durante o antigo Egito (SINGER,2010).

Já o pigmento Madder lakes, apesar de ter sido introduzido no antigo Egito (DYER, 2017; CLEMENTI, 2008; DANIELS, 2014) não era um dos pigmentos avermelhados mais utilizados na época. Sua presença em ambas as amostras pode ser um indício de uma relação de semelhança entre a técnica empregada na manufatura da cartonagem e do embalsamamento da múmia Kherima.

CONCLUSÕES E SUGESTÕES

Neste capítulo serão apresentadas as conclusões e sugestões associadas ao trabalho de caracterização das amostras de cartonagem e de linho decorado da múmia Kherima.

Conclusões

Com as imagens obtidas através do mapeamento feito com a técnica de micro fluorescência de raios X foi possível concluir que as amostras de cartonagem possuem duas camadas de preparação e foi possível detectar os elementos: magnésio, alumínio, cloro, potássio, cálcio, titânio, ferro e arsênio. As técnicas de espectroscopias Raman e FTIR foram capazes de complementar os resultados indicando que a camada de preparação inferior consiste majoritariamente de calcita, e a segunda camada consistia em uma camada fina feita de gesso, possivelmente para dar um acabamento mais liso e uniforme, como base para as camadas pictóricas. Também foi possível caracterizar os pigmentos utilizados pelo artista, onde as análises sugerem que foi feita uma camada do pigmento Realgar/Orpment como base pictórica. Também foi possível caracterizar o pigmento preto como Carbono Black. O esverdeado não se tratava de um único pigmento, mas sim de dois pigmentos que sofreram degradações: Vermilion e Azul/Verde egípcio ou Malaquita, onde através da técnica de microXRF também é possível identificar que o pigmento azul ou verde foi utilizado no contorno do desenho de triângulo na cartonagem. Já as análises do pigmento rosa sugerem que pode ser tratar de um pigmento Madder Lake.

Nas análises da amostra do linho decorado foi possível identificar uma camada feita majoritariamente de uma mistura de gesso e calcita como base para a camada pictórica. Foi possível caracterizar o pigmento preto como sendo Carbon Black. Assim como na amostra de cartonagem o pigmento vermelho também pode se tratar de um pigmento do tipo Madder Lake. As técnicas utilizadas para a caracterização do pigmento marrom não forneceram informações suficientes para uma caracterização acurada. Porém com os resultados obtidos podemos sugerir que o pigmento marrom pode se tratar de um pigmento verde como a malaquita ($\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$).

O estudo realizado mostrou que todos os pigmentos caracterizados, materiais utilizados nas camadas de preparação e as técnicas empregas na manufatura dos artefatos estudados nesse trabalho estão de acordo com o período histórico e região da qual os mesmos pertenciam.

Foi possível notar uma semelhança nos materiais utilizados para decorar o linho que cobria o tórax da múmia Kherima e da cartonagem, já que em ambos é sugerida a presença dos pigmentos Madder Lakes e Carbon Black, sendo o pigmento rosa Madder Lake um pigmento não tão comum na época, indicando que poderia haver uma relação de semelhança nas técnicas utilizadas na cartonagem e no linho decorado.

Com isso é possível concluir que o estudo de caracterização utilizando as técnicas de microXRF, XRD, microCT, espectroscopia Raman e FTIR se mostrou eficaz na caracterização dos pigmentos e camadas de preparação, já que seus resultados se complementaram, fornecendo uma quantidade significativa de informações sem causar perdas nas amostras, por se tratarem de técnicas não destrutivas e pouco invasivas.

Sugestões de trabalhos futuros

- a) Fazer as análises dos vernizes e colas utilizadas nas amostras;
- b) Fazer datação por através de carbono 14 em ambas as amostras para confirmar a idade prevista da múmia.

REFERÊNCIAS

- ABD EL AAL, Sh. Characterization and examination of pigments, grounds and media from ancient Egyptian cartonnage. *Egyptian Journal of Archaeological and Restoration Studies - EJARS*, [s. l.], v. 4, p. 35-46, 2014.
- ABD EL-TAWAB, N.; BADR, I.; MAHRAN, A. analytical investigation of cartonnage fragment from late period. *Egyptian Journal of Archaeological and Restoration Studies - EJARS*, [s. l.], v. 2, p. 69-78, 2012.
- ADRIAENS, A. Non-destructive analysis and testing of museum objects: An overview of 5 years of research. *Spectrochimica Acta Part B*, [s. l.], v. 60, p. 1503 – 1516, 2005.
- AGOSTINO, R. G. et al. Microtomographic studies as a tool in the identification of a new ceramic class: the metal-imitating pottery as grave goods among Brettians and Lucanians. *Microchemical Journal*, [s. l.], v. 126, p. 138–148, 2016.
- ALI, M. F.; MANSOUR, M. M. A. A study of biodeterioration and chromatic alterations of painted and gilded mummy cartonnage at the Saqqara Museum Storeroom, Egypt. *Archaeometry*, [s. l.], v. 60, p. 845-858, 2018.
- ALVES, H. D. L. *Metodologia de microtomografia computadorizada com dupla energia para caracterização mineralógica de rochas*. 2015. 93 p. Tese (doutorado) - - Instituto de Física Armando Dias Tavares, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2015.
- BICCHIERI, M. et al. Non-destructive Analysis of the Bibbia Amiatinaby XRF, PIXE- α and Raman, *Qvinio*, [s. l.], v. 3, p. 169-179, 2001.
- BONIZZONI et al. Use of integrated non-invasive analyses for pigment characterization and M4Journal, [s. l.], v. 138, p. 122-131, 2018.
- BRANCAGLION JR., A. *Manual de arte e arqueologia do Egito Antigo II*. Rio de Janeiro: Sociedade dos Amigos do Museu Nacional, 2004. ISBN: 8 5-89128-07-5
- BRANCAGLION Jr., A. Jr. From Egypt to Brazil: an Egyptian collection in Rio de Janeiro. In: ELDAMATY M.; TRAD, M. *Egyptian museum collections around the world*. [S. l.: s. n], 2004. P. 155-163.
- BRUCKER. *M4 Tornado: high performance micro-XRF spectrometer: user manual*. Disponível em : <https://www.manualslib.com/manual/1859266/Bruker-M4-Tornado.html> . Acesso em: 20 nov. 2019.
- BUTI, D. et al. In-situ identification of copper-based green pigments on paintings and manuscripts by reflection FTIR. *Anal. Bioanal. Chem.*, [s. l.], v. 405, p. 2699-2711, 2013.
- CALZA, C. et al. X-ray microfluorescence with synchrotron radiation applied in the analysis of pigments from ancient Egypt. *Applied physics A*, [s. l.], v. 90, p. 75-79, 2008.

CAMBIER, P. Infrared study of goethites of varying crystallinity and particle size: I. Interpretation of OH and lattice vibration frequencies. *Clay Minerals*, [s. l.], v. 21, p. 191-200, 1986.

CAMPANELA, B. et al. Multi-technique characterization of madder lakes: a comparison between non- and micro-destructive methods. *Journal of Cultural Heritage*, [s. l.], v. 33, p. 208–212, 2018.

ČECHÁK, T., MUSÍLEK, T. Application of X-ray fluorescence analysis in investigations of historical monuments. *Act Polytechnica*, [s. l.], v. 45, p. 48-51, 2005.

CESAREO, R et al. Pre-Columbian alloys from the royal tombs of Sipán and from Museum of Sicán: non-destructive XRF analysis with a portable equipment. *Archéo Sciences*, Rennes, v. 33, p. 281-287, 2009.

CLEMENTI, C. et al. Vibrational and electronic properties of painting lakes. *Appl. Phys. A Mater. Sci. Process.*, [s. l.], v. 92, p. 25-33, 2008.

COCKBURN, A.; COCKBURN, E. *Mummies, disease, and ancient cultures*. Cambridge: Cambridge University Press, 1980.

DANIELS, V.; STACEY, R.; MIDDLETON, A. The blackening of paint containing Egyptian Blue. *Studies in conservation*, [s. l.], v. 49, p. 217–230, 2004.

DANIELS, V. et al. Technological insights into madder pigment production in antiquity. *British Museum Technical Research Bulletin*, [London], v. 8, p. 13-28, 2014.

DAVID, A. R. (Ed.). *The Manchester Museum mummy project: multidisciplinary research on ancient Egyptian mummified remains*. Manchester: Manchester University Press, 1979.

DERRICK, M. R.; STULIK, D.; LANDRY, J. M. *Infrared spectroscopy in conservation science: scientific tools for conservation*. Los Angeles: [s.n.], 1999.

DOURADO, E. R. *Preparação e caracterização de hidroxiapatita nanoestruturada dopada com estrôncio*. 2006. 128 f. Dissertação (mestrado) – Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas, Rio de Janeiro, 2006.

DURAN, A. et al. Analysis of a royal 15th century illuminated parchment using a portable XRF/XRD system and micro-invasive techniques. *Journal of Archaeological Science*, [s. l.], v. 45, p. 52-58, 2014.

DYER, J.; SOTIROPOULOU, S. A technical step forward in the integration of visible-induced luminescence imaging methods for the study of ancient polychromy. *Herit. Sci.*, [s. l.], v. 5, 2017.

FERREIRA, G. C. *Análise multielementar usando microfluorescência de raios X em culturas 3D de células de neuroblastoma humano*. 2019. Dissertação (mestrado) - Instituto de Física Armando Dias Tavares, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2019.

FRANQUELO, M. L. et al. XRF, μ -XRD and μ -spectroscopic techniques for revealing the composition and structure of paint layers on polychrome sculptures after multiple restorations. *Talanta*, [s. l.], v. 89, p. 462–469, 2012.

FREITAS, R. P. *Aplicação de técnicas nucleares e espectroscopia molecular em arqueometria*. 2014. 189 f. Tese (doutorado) - Instituto Alberto Luiz Coimbra de Pós-Graduação e Pesquisa em Engenharia, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2014.

FREITAS, R. P. Analysis of a Brazilian baroque sculpture using Raman spectroscopy and FT-IR. *Spectrochim. Acta - Part A Mol. Biomol. Spectrosc.*, [s. l.], v. 154, p. 67-71, 2016.

IKEOKA, R. A. et al. PXRF and multivariate statistics analysis of pre-colonial pottery from northeast of Brazil. *X-Ray Spectrometry*, [s. l.], v. 41, p. 12-15, 2012.

IKRAM, S.; DODSON, A. The mummy in ancient Egypt: Equipping the dead for eternity. *Journal of the American Oriental Society*, [s. l.], v. 120, p. 97-98, 2000.

IKRAM, S. Mummification. In: DIELEMAN, J. *UCLA Encyclopedia of Egyptology*. Los Angeles: [s. n.], 2010. Não paginado.

ISSA, Y. M.; ABDEL-MAKSOU, G.; MAGDY, M. Analytical study of Saint Gregory Nazianzen Icon, Old Cairo, Egypt. *Journal of Molecular Structure*, [s. l.], v. 1100, p. 7-79, 2015.

KAJIYAA, E. A. M. et al. Evaluation of the veracity of one work by the artist Di Cavalcanti through non-destructive techniques: XRF, imaging and brush stroke analysis. *Radiation Physics and Chemistry*, [s. l.], v. 95, p. 373-377, 2014.

LACHANCE, G. R.; CLAISSE, F. *Quantitative X-ray fluorescence analysis: theory and application*. Chichester; New York: Wiley, 1995.

LARKIN, P. *Infrared and Raman spectroscopy: principles and spectral interpretation*. [S. l.]: Elsevier, 2011. ISBN: 978-0-12-386984-5

LEITÃO, R. G. *Distribuição elementar química em esferoides celulares de próstata usando micro fluorescência de raios X*. 2014. 116 f. Tese (doutorado) - Instituto Alberto Luiz Coimbra de Pós-Graduação e Pesquisa em Engenharia, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2014.

LISBOA, K. M. *A nova Atlântida de Spix e Martius: natureza e civilização na viagem pelo Brasil (1817-1820)*. São Paulo: HUCITEC, 1997.

MACHADO, A. S. *Caracterização geológica de rochas carbonáticas através da técnica de microtomografia computadorizada de raios X*. 2015. 139 p. Tese (doutorado) - Instituto Alberto Luiz Coimbra de Pós-Graduação e Pesquisa em Engenharia, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2015.

O MUSEU. Disponível em: <http://www.museunacional.ufrj.br/dir/omuseu/omuseu.html>. Acesso em: 20 nov. 2019.

MUSEU REAL. In: CASA DE OSWALDO CRUZ. *Dicionário Histórico-Biográfico das Ciências da Saúde no Brasil (1832-1930)*. Disponível em: <http://www.dichistoriasaude.coc.fiocruz.br/iah/pt/verbetes/musnac.htm>. Acesso em: 20 nov. 2019.

PETERSEN, S. et al. Near-infrared Fourier transform Raman spectroscopy of skin samples from the ‘Tomb of the Two Brothers,’ Khnum-Nakht and Nekht-Ankh, XIIth Dynasty Egyptian mummies (ca 2000 BC). *J. Raman Spectrosc.*, [s. l.], v. 34, p. 375–379, 2003.

RIBEIRO, L. (Org.). *Bicentenário do Museu Nacional: publicações científicas. Parte 1: arquivos*. 2018. Disponível em: https://www.academia.edu/36964069/BICENTEN%C3%81RIO_DO_MUSEU_NACIONAL. Acesso em: 19 nov. 2019.

RIQUE, A. M. et al. X-ray imaging inspection of fiberglass reinforced by epoxy composite. *Nucl. Instrum. Meth B*, [s. l.], v. 349, p. 184–191, 2015.

RODRIGUES, A. G.; GALZERANI, J. C. Espectroscopias de infravermelho, Raman e de fotoluminescência: potencialidades e complementaridades. *Revista Brasileira de Ensino de Física*, [s. l.], v. 34, n. 4, p. 1-9, 2012.

ROSA, J.E.P. Estudo da distribuição de ferro, cobre e zinco usando microfluorescência de raios X em cultura 3D de células de neuroblastoma humano suplementadas com cloreto de zinco. 2019. 91 f. Tese (Doutor em física) – Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2019.

SALAMA, W.; EL AREF, M.; GAUPP, R. Spectroscopic characterization of iron ores formed in different geological environments using FTIR, XPS, Mössbauer spectroscopy and thermoanalyses. *Spectrochim. Acta - Part A Mol. Biomol. Spectrosc.*, v. 136. Feb. 5, Pt C, p. 1816-1826, 2015.

SALES, E. S. *Estudo da qualidade óssea através das técnicas de microtomografia e micro fluorescência de raios X*. 2010. 194 p. Tese (doutorado) - Instituto Alberto Luiz Coimbra de Pós-Graduação e Pesquisa em Engenharia, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2010.

SANDU, I. C. A.; BUSANI, T.; DE SÁ, M. H. The surface behavior of gilding layer imitations on polychrome artefacts of cultural heritage. *Surface and Interface Analysis*, [s. l.], v. 43, p. 1171–1181, 2011.

SANTOS, R. S. *Análise multielementar em folhas de Nerium oleander L. usando fluorescência de raios X por dispersão em energia*. 2014. 139 f. Dissertação (Mestrado em Física) Instituto de Física Aramando Dias Tavares, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2014.

SCOTT, D. A. et al. An Egyptian Cartonnage of the Graeco-Roman Period: Examination and Discoveries. *Studies in Conservation*, [s. l.], v. 48, p. 41-56, 2003.

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

SILVA, C. E. et al. Diffuse reflection FTIR spectral database of dyes and pigments. *Anal. Bioanal. Chem.*, [s. l.], v. 386, p. 2183–2191, 2006.

SILVEIRA, D. *Incêndio que destruiu o Museu Nacional começou no ar-condicionado do auditório, diz laudo da PF*. Disponível em: <https://g1.globo.com/rj/rio-de-janeiro/noticia/2019/04/04/policia-federal-divulga-laudo-de-incendio-que-destruiu-o-museu-nacional-no-rio.ghtml> . Acesso em: 19 nov. 2019.

SINGER, G. G. *Color in Ancient Egypt*. [2010]. Disponível em: https://www.academia.edu/386121/Color_in_Ancient_Egypt . Acesso em: 19 nov, 2020.

SPRING, M.; GROUT, R. The blackening of Vermilion: an analytical study of the process in paintings. *National Gallery Technical Bulletin*, London, v. 23, p. 50-61, 2002.

STEFANO, L. M.; FUCHS, R. Characterisation of the pigments in a Ptolemaic Egyptian Book of the Dead papyrus. *Archaeol. Anthropol. Sci.*, [s. l.], v. 3, p. 229–244, 2011.

UDA, M. Characterization of pigments used in Ancient Egypt. *X-rays for Archaeology*, Netherlands, p. 3-26, 2005.

VANDENABEELE, P. et al. Multi-disciplinary investigation of the tomb of Menna (TT69), Theban Necropolis, Egypt. *Spectrochimica Acta Part A*, [s. l.], v. 73, p. 546–552, 2009.

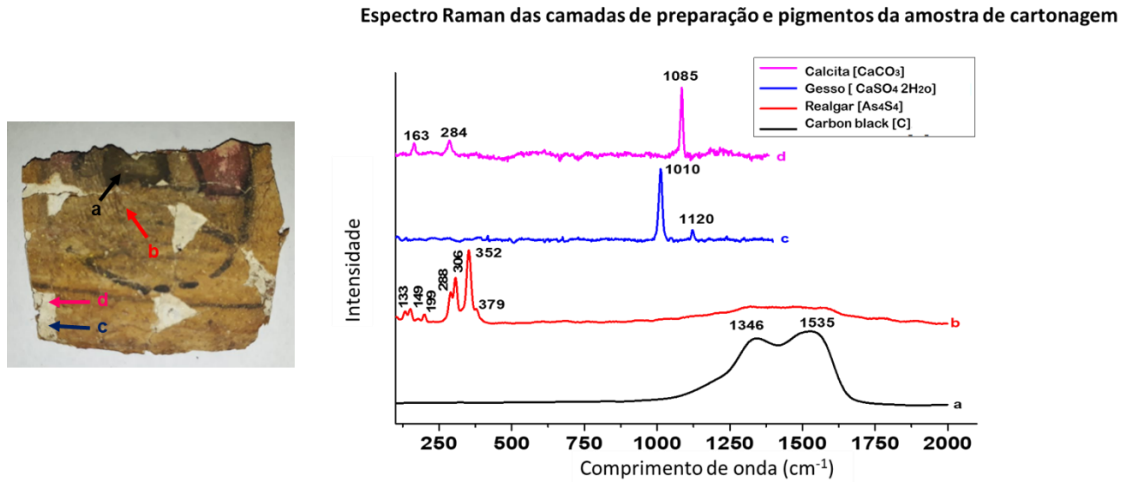
WAYGATE TECHNOLOGIES. *Micro-CT 3D metrology and inspection solutions*. Disponível em: <https://www.bakerhughesds.com/inspection-technologies/radiography-ct/x-ray-computed-tomography/phoenix-vtomex-m>. Acesso em: 20 nov. 2020.

YATSISHINA, E. B. et al. Interdisciplinary Study of Egyptian Mummies from the Pushkin State Museum of Fine Arts Collection at the National Research Centre “Kurchatov Institute”. *Crystallography Reports*, [s. l.], v. 63, p. 500-511, 2018.

APÊNDICE A

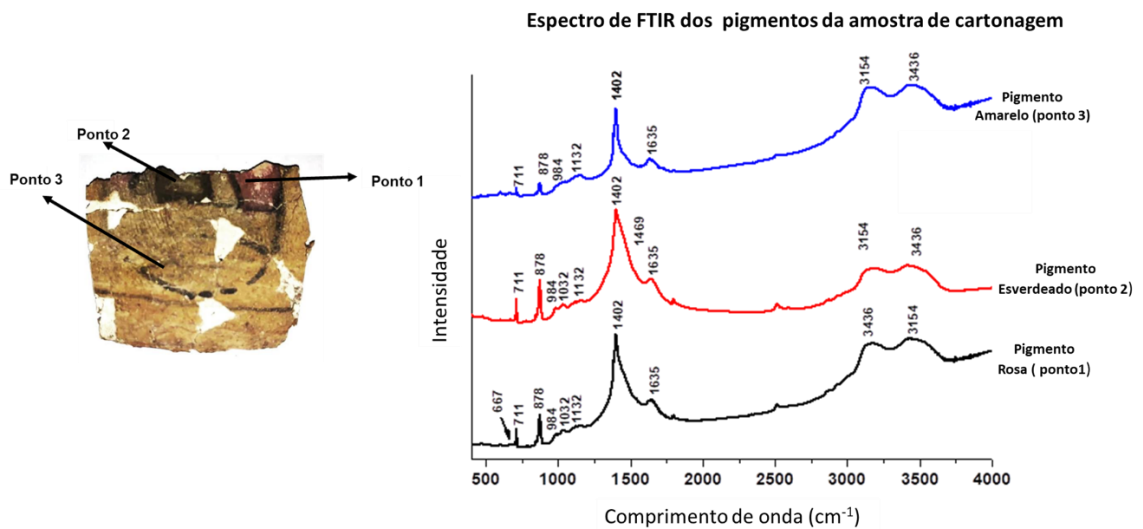
Espectros das análises de Raman da amostra de cartonagem

Figura A1: Espectros Raman das camadas de preparação e pigmentos da amostra de cartonagem.



Fonte: A autora, 2020.

Figura A2: Espectro de FTIR dos pigmentos analisados na amostra de cartonagem.

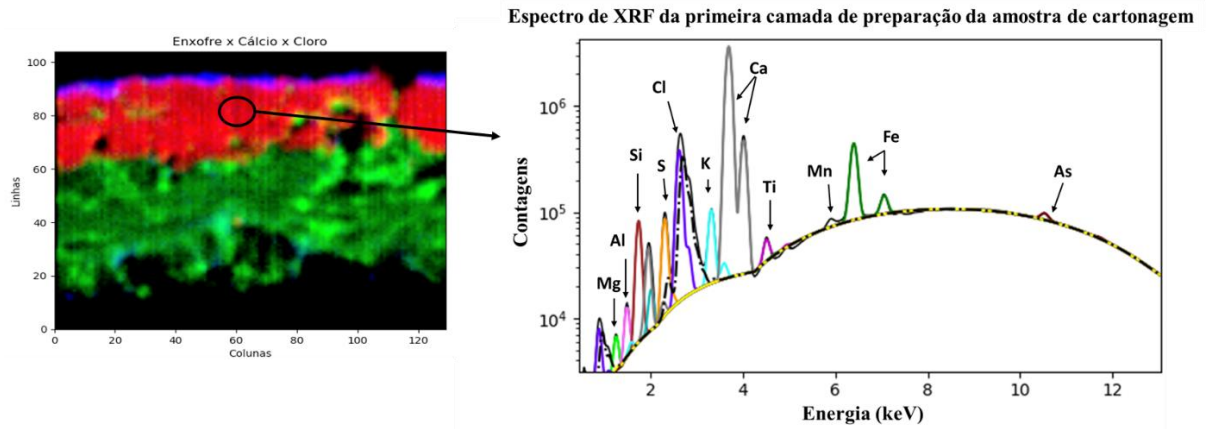


Fonte: A autora, 2020.

APÊNDICE B

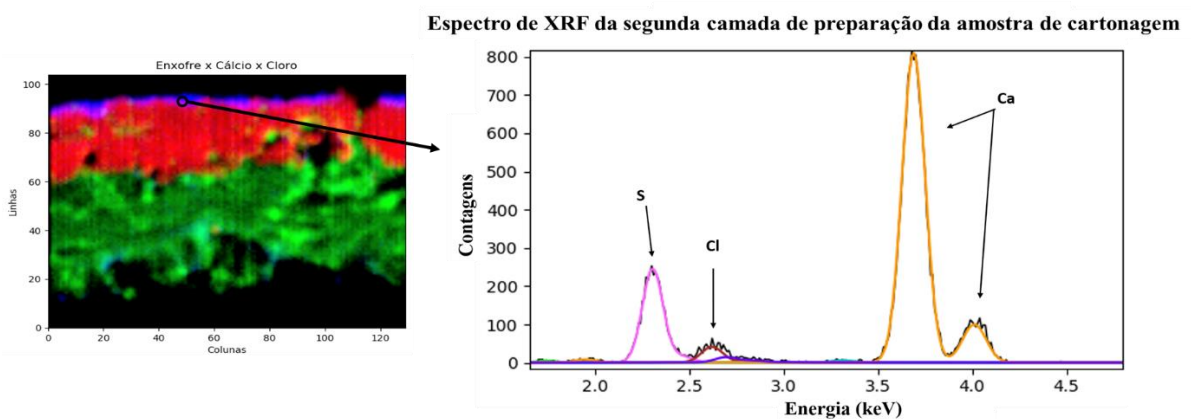
Espectros de microXRF das camadas de preparação da amostra de cartonagem.

Figura A3: Espectro de microXRF da primeira camada de preparação da amostra de cartonagem.



Fonte: A autora, 2020.

Figura A4: Espectro de microXRF da segunda camada de preparação da amostra de cartonagem.

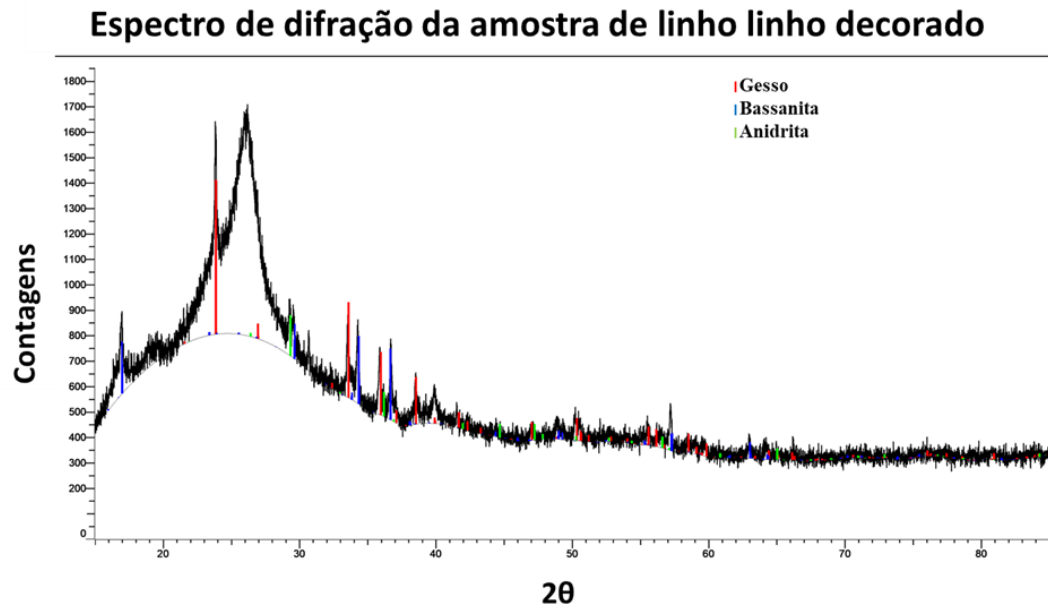


Fonte: A autora, 2020.

APÊNDICE C

Espectro de XRD da amostra do linho decorado que cobria o tórax da múmia Kherima.

Figura A5: Espectro de XRD do linho pertencente a amostra do linho decorado.



Fonte: A autora, 2020.