



Universidade do Estado do Rio de Janeiro
Centro de Tecnologia e Ciências
Instituto de Física Armando Dias Tavares

Hamilton Santos Gama Filho

Desenvolvimento de um sistema portátil de macro XRF que utiliza aprendizado de máquina para reconhecimento de padrões de cores em pigmentos usados na área de Arqueometria

Rio de Janeiro

2020

Hamilton Santos Gama Filho

Desenvolvimento de um sistema portátil de macro XRF que utiliza aprendizado de máquina para reconhecimento de padrões de cores em pigmentos usados na área de Arqueometria

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

Orientador: Prof. Dr. Marcelino José dos Anjos

Rio de Janeiro

2020

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

G184 Gama Filho, Hamilton Santos.
Desenvolvimento de um sistema portátil de macro XRF que utiliza aprendizado de máquina para reconhecimento de padrões de cores em pigmentos usados na área de arqueometria / Hamilton Santos Gama Filho. – 2020.
173 f. : il.

Orientador: Marcelino José dos Anjos.
Tese (doutorado) - Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Instituto de Física Armando Dias Tavares.

1. Raios X – Fluorescência – Equipamento e acessórios - Teses. 2. Aprendizado do computador – Teses. 3. Cores – Sistemas de reconhecimento de padrões – Teses. 4. Arqueometria – Teses. 5. Patrimônio cultural – Petrópolis (RJ) - Teses. I. Anjos, Marcelino José dos. II. Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Instituto de Física Armando Dias Tavares. III. Título.

CDU 535.371:621.386

Bibliotecária: Teresa da Silva CRB7/5209

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

Assinatura

Data

Hamilton Santos Gama Filho

Desenvolvimento de um sistema portátil de macro XRF que utiliza aprendizado de máquina para reconhecimento de padrões de cores em pigmentos usados na área de Arqueometria

Tese apresentada como requisito parcial para obtenção do título de Doutor, 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. Dra. Catarine Canellas Gondim Leitão
Instituto de Física Armando Dias Tavares – UERJ.

Prof. Dr. Joaquim Teixeira de Assis
Instituto Politécnico do Rio de Janeiro - UERJ

Prof. Dr. Renato Pereira de Freitas
Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Rio de Janeiro

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

Prof. Dr. Elicardo Alves de Souza Gonçalves
Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Rio de Janeiro

Dr. Ramon Silva dos Santos
Instituto de Física Armando Dias Tavares – UERJ.

Rio de Janeiro
2020

DEDICATÓRIA

Aos meus pais, Hamilton (in memoriam) e Maria das Graças,
minha irmã, Graça Gama, e minha namorada, Suellen Fernanda,
por sempre estarem ao meu lado.

AGRADECIMENTOS

Ao meu orientador, prof. Dr. Marcelino José dos Anjos, pela orientação, pela dedicação, pela paciência, pelo esforço e pela amizade. Muito obrigado por sempre me aconselhar, incentivar e acreditar em mim, dando apoio desde a trajetória do mestrado até esta fase de conclusão do doutorado.

A todos os integrantes da banca, obrigado por terem aceitado fazer parte deste momento importante, avaliando este trabalho com críticas, sugestões e elogios.

Ao meu grande amigo Diogo (Chaulin) por todos esses anos de amizade, por todo apoio dado desde os tempos da graduação e pela valiosa ajuda nesta fase de conclusão do doutorado.

Aos meus amigos do grupo de eletrônica do LIETA, mas em especial ao Danilo Mansur e ao Hugo Boareto, por dar suporte na parte eletrônica e de programação.

A minha família por sempre estar comigo me apoiando e incentivando durante toda a minha vida.

A minha namorada Suellen Fernanda, por todo apoio, ajuda e incentivos dados.

Aos meus amigos da patota Leandro Meireles e William Murussi por todos estes anos de amizade e apoio.

A todos os membros da grande família LIETA, dentre técnicos, alunos, professores, colaboradores e agregados. Cada dia, com todos vocês, é um aprendizado diferente e enriquecedor.

A todos do Museu Imperial que estiveram envolvidos, direta ou indiretamente, neste trabalho como bibliotecário Márcio Miquelino e a museóloga Ana Luísa. Obrigado por todo apoio.

Aos secretários do PPGF da UERJ, Ranna Silveira e Samir Oliveira e ao ex-secretário do PPGF Rogério Teixeira por toda a ajuda durante o período de pós-graduação.

A agência de fomento CAPES pela ajuda financeira no início do doutorado.

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

A agência de fomento FAPERJ pela ajuda financeira através da Bolsa Nota 10 até o término do doutorado.

“O que pensais, passais a ser.”

Mahatma Gandhi

RESUMO

GAMA FILHO, H. S. *Desenvolvimento de um sistema portátil de macro XRF que utiliza aprendizado de máquina para reconhecimento de padrões de cores em pigmentos usados na área de Arqueometria*. 2020. 173 f. Tese (Doutorado em Física) – Instituto de Física Armando Dias Tavares, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2020.

Nas últimas décadas, sistemas portáteis de Fluorescência de Raios X (XRF) começaram a ser desenvolvidos em centros de pesquisa e universidades motivados pela simplicidade em sua montagem e pela facilidade na obtenção da tecnologia associada a esta técnica. Existe uma grande variedade de aplicações para os sistemas portáteis de XRF, porém a área de Arqueometria é a mais promissora, pois necessita de sistemas portáteis não invasivos para serem feitos estudos em museus, uma vez que o deslocamento das obras para um laboratório é algo complicado por diversos fatores (espaço, segurança, etc). Há equipamentos de macro Fluorescência de Raios X (MA-XRF), que são rotulados como portáteis, disponíveis no mercado comercial, porém, não se adequam aos objetivos dos pesquisadores, que em diversas vezes necessitam de mais informações que vão além da coleta de dados e que dificilmente podem ser modificados para fins mais gerais da técnica. Por este motivo, o presente trabalho tem como objetivo desenvolver e validar um equipamento de MA-XRF, portátil, automatizado, de baixo custo e que utiliza aprendizado de máquina para identificar as cores em um determinado bem cultural e as correlaciona com suas determinadas posições para que o pesquisador faça, em seguida, a medida de XRF em posições específicas de forma automatizada. Neste sistema de MA-XRF é utilizado um tubo de raios X de baixa potência (anodo de Au, 40 kV, 200 μ A) e um detector do tipo SDD com processador de pulso digital PX5 que ficam acoplados a um estágio Z de ajuste focal em relação à amostra, um estágio de movimentação horizontal (eixo X), um estágio de movimentação vertical (eixo Y) e uma central de controle gerenciada por um microcomputador Raspberry Pi. A caracterização do sistema foi constituída por testes de repetibilidade, reprodutibilidade, determinação da resolução espacial e alinhamento do sistema. Na demonstração da aplicabilidade, foram realizadas medidas no Laboratório de Instrumentação Eletrônica e Técnicas Analíticas (LIETA) (um quadro de um artista desconhecido, um artesanato em madeira, um azulejo português moderno e uma peça de cerâmica da cultura Chancay/Peru) e no Museu Imperial, em Petrópolis (regiões do quadro “Batalha de Campo Grande” de Pedro Américo e regiões da berlinda de aparato de D. Pedro II). Para as medidas no Museu imperial, foi necessária a troca do tubo de raios X, de forma rápida e fácil, para um tubo com anodo de Ag. A partir dos espectros gerados, foram obtidos os mapas de distribuição elementar para cada amostra. Os resultados finais obtidos com o sistema demonstraram que o equipamento portátil de MA-XRF possui fácil manuseio e que realiza medidas confiáveis.

Palavras-chave: MA-XRF. Instrumentação eletrônica. Aprendizado de máquina. Patrimônio cultural.

ABSTRACT

GAMA FILHO, H. S. *MA-XRF portable system development that use machine learning to recognize color patterns in pigments used in the Archeometry area*. 2020. 173 f. Tese (Doutorado em Física) – Instituto de Física Armando Dias Tavares, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2020.

Lately, research centers and universities have been developing portable XRF systems, motivated by simplicity in assembly and ease in obtaining the associated technology with this technique. There is a wide application variety for portable XRF systems, however, the Archeometry area is the most promising, because of its non-invasive portable systems available to conduct studies in museums. Usually, the displacement to a laboratory is somewhat complicated by several factors (space, security, etc.). The MA-XRF equipment type available on the commercial market, which is labeled as portable, is not suitable for researchers. They often need more information, beyond data collection, and the usual equipments can hardly be modified for general purposes. Thus, this work aims to develop and validate a low-cost, portable, automated, MA-XRF equipment that uses a learning color identification in a given cultural heritage that correlates colors and their positions. Researchers need to be able to measure specific spots in an automated way with XRF. In the XRF system, a low-power X-ray tube (Au anode, 40 kV, 200 μ A) and an SDD type detector with a PX5 digital pulse processor are used, which are coupled to a Z focal adjustment stage concerning sample, a horizontal movement stage (X-axis), a vertical movement stage (Y-axis) and a control center managed by a Raspberry Pi microcomputer. The system characterization consists of repeatability and reproducibility tests, determining spatial resolution and system alignment. In the applicability demonstration, measurements were taken in samples at Laboratório de Instrumentação Eletrônica e Técnicas Analíticas (LIETA) (a painting by an unknown artist, wooden crafts of Brazil's northeast, modern Portuguese tiles and a ceramic piece from the Chancay culture/ Peru) and at the Imperial Museum, Petrópolis-RJ, (painting parts from “Battle of Campo Grande” by Pedro Américo and Emperor D. Pedro II's imperial carriage parts). For the Imperial Museum measurements, it was necessary to change the X-ray tube, quickly and easily, to one with an Ag anode. From the generated spectra, the elementary distribution maps for each sample were obtained. The final system analysis showed that MA-XRF equipment is easy to handle and performs reliable measurements in addition to being portable.

Keywords: MA-XRF. Eletronic instrumentation. Machine learning. Cultural heritage.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Esquema de produção de XRF.	29
Figura 2 - Diagrama de níveis de energia até $n = 3$	32
Figura 3 - Modelo esquemático de XRF.	36
Figura 4 - Matriz de varredura de μ XRF.	42
Figura 5 - M6 Jetstream da BRUKER.	44
Figura 6 - Microcontrolador Esp32 da ESPRESSIF.	46
Figura 7 - Microcontrolador Arduino UNO.	47
Figura 8 - Microcomputador Raspberry Pi 3, modelo B+.	48
Figura 9 - Esquema da técnica k-vizinhos mais próximos.	52
Figura 10 - Estrutura funcional completa de um sistema de processamento de imagens.	53
Figura 11 - Círculo de cores primárias e secundárias de luz.	56
Figura 12 - Imagem original e canais RGB vistos separadamente.	57
Figura 13 - Módulo X.	62
Figura 14 - Módulo Y.	64
Figura 15 - Módulo Z.	65
Figura 16 - Submódulo de aquisição.	66
Figura 17 - Tubo de raios X, modelo Mini X, da Amptek.	67
Figura 18 - Curva de potência do tubo de raios X, modelo Mini X.	67
Figura 19 - Colimadores utilizados no sistema.	68
Figura 20 - Detector, modelo XR-100SDD, e processador de pulso digital, modelo PX5.	69
Figura 21 - Fonte chaveada 120W.	70
Figura 22 - Driver para motor de passo, modelo TB6560.	71
Figura 23 - Módulo regulador de tensão, modelo LM2596.	72
Figura 24 - Módulo relé de 4 canais.	72
Figura 25 - Esquema de ligações entre os componentes do módulo eletrônico.	73
Figura 26 - Micro câmera utilizada no sistema com o suporte ao tubo de raios X.	74
Figura 27 - Área máxima de análise do sistema por vez.	74
Figura 28 - Fluxograma de funcionamento do SIC.	76
Figura 29 - Página inicial de acesso ao sistema.	77
Figura 30 - Página de configuração do sistema.	78
Figura 31 - Página de posicionamento do sistema.	78
Figura 32 - Página de entrada de parâmetros.	79
Figura 33 - Página de confirmação dos parâmetros.	80
Figura 34 - Página painel de controle.	80
Figura 35 - Página de reconhecimento de cores automático.	81
Figura 36 - Folha de latão com espessura de 35 μ m.	82
Figura 37 - Teste de reprodutibilidade em relação ao foco do sistema.	83
Figura 38 - Alinhamento mecânico do tubo de raios X e do detector.	84
Figura 39 - Quadro de autor desconhecido com destaque na região analisada.	85
Figura 40 - Azulejo português moderno com destaque na área analisada.	87
Figura 41 - Artesanato nordestino.	89
Figura 42 - Artefato da cultura Chancay com destaque na área medida.	90
Figura 43 - Sistema realizando mapeamento bidimensional no artefato da cultura Chancay.	91
Figura 44 - Quadro "Batalha de Campo Grande".	93
Figura 45 - Regiões analisadas do quadro de Pedro Américo.	94

Figura 46 - Berlinda de aparato do imperador D. Pedro II com destaque nos brasões menor e no brasão maior.	96
Figura 47 - Brasão menor com destaque na coroa (vermelho) e no resto do brasão (amarelo).	96
Figura 48 - Brasão maior com destaque na esfera armilar sobreposta a cruz da Ordem de Cristo (vermelho).	97
Figura 49 - Varredura linear de uma placa de Cobre usando colimador de 1,0 mm.	99
Figura 50 - Derivada primeira da curva exibida na imagem anterior.	100
Figura 51 - Varredura linear de uma placa de Cobre usando colimador de 2,0 mm.	100
Figura 52 - Derivada primeira da curva exibida na imagem anterior.	101
Figura 53 - Curva de repetibilidade.	101
Figura 54 - Curva de reprodutibilidade no eixo X.	102
Figura 55 - Curva de reprodutibilidade no eixo Y.	103
Figura 56 - Curva de reprodutibilidade no eixo Z.	103
Figura 57 - Quadro de autor desconhecido usado para teste do sistema de MA-XRF.	105
Figura 58 - Pontos escolhidos e medidos por aprendizado de máquina.	106
Figura 59 - Distribuição de (a) Enxofre e (b) Cloro.	107
Figura 60 - Distribuição de (a) Potássio e (b) Cálcio.	108
Figura 61 - Distribuição de (a) Titânio e (b) Ferro.	109
Figura 62 - Distribuição de Zinco.	110
Figura 63 - Distribuição de (a) Chumbo e (b) mapa da superposição de Pb, Zn e Fe.	111
Figura 64 - Agrupamento de todos os elementos detectados na pintura.	112
Figura 65 - Figura do azulejo português analisado pelo sistema de MA-XRF.	113
Figura 66 - Espectro de XRF da parte do azulejo sem pigmentos.	114
Figura 67 - Análise por dendrograma mostrando a formação de agrupamentos.	115
Figura 68 - Distribuição elementar dos elementos: (a) Potássio, (b) Cálcio, (c) Cromo, (d) Ferro e (e) Cobalto na região analisada do azulejo português.	116
Figura 69 - Distribuição elementar dos elementos (a) Zinco, (b) Selênio, (c) Bário, (d) Cádmio, e (e) Zircônio na região analisada do azulejo.	117
Figura 70 - Distribuição elementar dos elementos Chumbo e Antimônio na região analisada do azulejo.	119
Figura 71 - Superposição das distribuições de Ca, Cr e Fe na região analisada do azulejo.	120
Figura 72 - Superposição das distribuições de Pb, Cd e Ba na região analisada do azulejo.	121
Figura 73 - Pigmentos na parte colorida da peça analisada.	122
Figura 74 - Distribuições de (a) Ca, (b) Ti, (c) Cr, (d) Fe, (e) Co, (f) Cu e (g) Pb na peça.	123
Figura 75 - Espectro da região da madeira sem pigmento.	124
Figura 76 - Distribuições de (a) Zn e (b) Ni na peça analisada.	125
Figura 77 - Análise por Dendrograma mostrando a formação de três agrupamentos.	126
Figura 78 - Cabeça peruana com destaque na região analisada.	126
Figura 79 - Distribuição elementar dos elementos (a) Potássio, (b) Cálcio e (c) Manganês na região analisada da cabeça peruana.	127
Figura 80 - Distribuição elementar dos elementos (a) Titânio, (b) Ferro e (c) Cobre na região analisada da cabeça peruana.	128
Figura 81 - (a) Distribuição elementar dos elementos Chumbo, (b) superposição de Ferro, Titânio e Chumbo e (c) superposição de Ferro, Cálcio e Cobre.	129

Figura 82 - Comparação entre (a) o sistema de microXRF Uirapuru X e (b) o sistema de MA-XRF.	130
Figura 83 - Áreas analisadas usando MA-XRF no quadro Batalha de Campo Grande: Tenente Arouca e soldado paraguaio.	131
Figura 84 - Distribuições de (a) Ferro e (b) Manganês.	132
Figura 85 - Distribuições de (a) Cálcio, (b) Cobre e (c) Mercúrio.	134
Figura 86 - Distribuições de (a) Cromo, (b) Titânio e (c) Zinco.	135
Figura 87 - (a) Distribuição de Chumbo e (b) superposição das distribuições de Mercúrio, Cobre e Ferro.	136
Figura 88 - Distribuições de (a) Cálcio, (b) Ferro, (c) Manganês, (d) Cobre e (e) Mercúrio.	137
Figura 89 - Distribuições de (a) Titânio, (b) Zinco e (c) Chumbo.	138
Figura 90 - Superposição das distribuições de Ferro, Mercúrio e Cobre.	139
Figura 91 - Brasão menor em destaque com as regiões de análise por MA-XRF. (a) a coroa e (b) brasão com a serpe.	140
Figura 92 - Distribuição de (a) Cálcio e (c) Ferro.	141
Figura 93 - Distribuição de (a) Cromo, (b) Cobalto, (c) Níquel, (d) Cobre e (e) Zinco.	143
Figura 94 - Distribuição de (a) Ouro, (b) Chumbo e (c) Titânio.	144
Figura 95 - Análise de agrupamento de todos os elementos.	145
Figura 96 - Distribuição de (a) Cálcio e (b) Ferro.	146
Figura 97 - Distribuição de (a) Cobre e (b) Cromo.	147
Figura 98 - Distribuição de (a) Cobalto e (b) Zinco.	148
Figura 99 - Distribuição de (a) Níquel e (b) Antimônio.	149
Figura 100 - Distribuição de (a) Mercúrio e (b) Ouro.	150
Figura 101 - Distribuição de (a) Titânio e (b) Chumbo.	151
Figura 102 - Superposição das distribuições dos seguintes elementos:(a) Ferro, Titânio e Cobre, (b) Mercúrio, Titânio e Ferro.	152
Figura 103 - Análise de agrupamento de todos os elementos.	153
Figura 104 - Área escaneada usando MA-XRF junto a porta da Berlinda.	154
Figura 105 - Distribuições de (a) Cálcio, (b) Ferro e (c) Cromo.	155
Figura 106 - Distribuições de (a) Cobalto, (b) Mercúrio e (c) Ouro.	156
Figura 107 - Distribuições de (a) Titânio, (b) Níquel e (c) Zinco.	157
Figura 108 - Distribuições de (a) Cu, (b) Pb e (c) superposição dos elementos Au, Cr e Hg.	158
Figura 109 - Análise de agrupamento de todos os elementos.	160

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Especificações do ESP32.	45
Tabela 2 - Especificações do Raspberry Pi 3 B+.	49
Tabela 3 - Faixa de comprimento de onda das luzes monocromáticas.	55
Tabela 4 - Análise do quadro (mapeamento bidimensional).	85
Tabela 5 - Análise do quadro (análise pontual).	86
Tabela 6 - Análise do azulejo (mapeamento bidimensional).	87
Tabela 7 - Análise do azulejo (análise pontual).	88
Tabela 8 - Análise do artesanato nordestino (mapeamento bidimensional).	89
Tabela 9 - Análise do artesanato nordestino (análise pontual).	90
Tabela 10 - Análise do artefato da cultura Chancay (mapeamento bidimensional).	91
Tabela 11 - Análise do artefato da cultura Chancay (análise pontual).	92
Tabela 12 - Análise do quadro “Batalha de Campo Grande” – Tenente Arouca (mapeamento bidimensional).	94
Tabela 13 - Análise do quadro “Batalha de Campo Grande” – soldado paraguaio (mapeamento bidimensional).	95
Tabela 14 - Análise da berlinda – coroa (mapeamento bidimensional).	97
Tabela 15 - Análise da berlinda – restante do brasão menor (mapeamento bidimensional). ...	97
Tabela 16 - Análise da berlinda – esfera armilar sobreposta com a cruz da Ordem de Cristo (mapeamento bidimensional).	98
Tabela 17 - Resultados estatísticos do teste de repetibilidade (n=20).	102
Tabela 18 - Resultados estatísticos dos testes de reprodutibilidade (n=20).	103

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

XRF	Fluorescência de Raios X
macroXRF	Macro Fluorescência de Raios X
MA-XRF	Macro Fluorescência de Raios X
μ XRF	Micro Fluorescência de Raios X
SDD	Silicon Drift Detector
LIETA	Laboratório de Instrumentação Eletrônica e Técnicas Analíticas
ADC	Conversor Analógico para Digital
DAC	Conversor Digital para Analógico

SUMÁRIO

	INTRODUÇÃO	18
1.	REVISÃO DA LITERATURA	21
1.1.	Sistemas portáteis de Fluorescência de Raios X	21
1.2.	Aprendizado de máquina	26
2.	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	28
2.1.	Fluorescência de Raios X	28
2.1.1.	<u>Raios X característicos</u>	28
2.1.2.	<u>Linhas de emissão</u>	30
2.1.3.	<u>Probabilidade de excitação</u>	32
2.1.4.	<u>Razão de salto/absorção</u>	33
2.1.5.	<u>Intensidade relativa das linhas de raios X característicos</u>	35
2.1.6.	<u>Intensidade da radiação fluorescente</u>	35
2.2.	Micro Fluorescência de Raios X	40
2.3.	Macro Fluorescência de Raios X	42
2.4.	Sistemas embarcados	44
2.4.1.	<u>ESP32</u>	44
2.4.2.	<u>Arduíno</u>	46
2.4.3.	<u>Raspberry Pi</u>	47
2.4.4.	<u>SIC – Sistema Integrado de Controle</u>	49
2.5.	Aprendizado de máquina (Machine Learning)	50
2.5.1.	<u>Aprendizado por esforço</u>	50
2.5.2.	<u>Aprendizado não supervisionado</u>	51
2.5.3.	<u>Aprendizado supervisionado</u>	51
2.5.4.	<u>K-vizinhos mais próximos (K Nearest Neighbor – KNN)</u>	52
2.5.5.	<u>Processo de classificação de imagem</u>	53
2.5.6.	<u>Fundamentação das cores</u>	55
2.6.	Os principais pigmentos utilizados na Arqueometria	57

2.6.1.	<u>Vermelhos</u>	58
2.6.2.	<u>Verdes</u>	58
2.6.3.	<u>Azuis</u>	59
2.6.4.	<u>Amarelos</u>	59
2.6.5.	<u>Pretos</u>	60
2.6.6.	<u>Brancos</u>	60
3.	MATERIAIS E MÉTODOS	61
3.1.	Sistema de MA-XRF	61
3.1.1.	<u>Módulo X</u>	61
3.1.2.	<u>Módulo Y</u>	63
3.1.3.	<u>Módulo Z</u>	64
3.1.3.1.	Submódulo de movimentação	65
3.1.3.2.	Submódulo de aquisição de dados	66
3.1.4.	<u>Módulo eletrônico</u>	69
3.2.	Aprendizado de máquina aplicado ao sistema	74
3.3.	Interação do usuário com o sistema	76
3.4.	Caracterização do sistema de MA-XRF	81
3.5.	Aplicações do sistema de MA-XRF	84
3.5.1.	<u>Aplicações em laboratório</u>	84
3.5.1.1.	Quadro de autor desconhecido	85
3.5.1.2.	Azulejo português moderno	86
3.5.1.3.	Artesanato nordestino (Pintura em madeira)	88
3.5.1.4.	Artefato da cultura Chancay	90
3.5.2.	<u>Aplicações no Museu Imperial</u>	92
3.5.2.1.	Quadro “Batalha de Campo Grande”	92
3.5.2.2.	Berlinda de aparato do Imperador D. Pedro II	95
4.	APRESENTAÇÃO E ANÁLISE DE RESULTADOS	99
4.1.	Avaliação da resolução espacial do sistema de MA-XRF	99
4.1.1.	<u>Colimador com vazadura circular com diâmetro de 1 mm</u>	99

4.1.2.	<u>Colimador com vazadura circular com diâmetro de 2 mm</u>	100
4.2.	Teste de repetibilidade	101
4.3.	Teste de reprodutibilidade	102
4.4.	Alinhamento do feixe de raios X	104
4.5.	Aplicabilidade do sistema de MA-XRF	104
4.5.1.	<u>Aplicabilidade no laboratório</u>	104
4.5.1.1.	Quadro de autor desconhecido	104
4.5.1.2.	Azulejo português moderno	112
4.5.1.3	Artesanato nordestino em madeira	121
4.5.1.4	Artefato da cultura Chancay	126
4.5.2.	<u>Aplicabilidade no Museu Imperial</u>	130
4.5.2.1	Quadro “Batalha de Campo Grande” de Pedro Américo	130
4.5.2.1.1.	Tenente Arouca	131
4.5.2.1.2.	Soldado paraguaio	136
4.5.2.2	Berlinda do Aparato do Imperador D. Pedro I	140
4.5.2.2.1.	Brasão menor com a serpe e a coroa	140
4.5.2.2.1.1.	A coroa	141
4.5.2.2.1.2.	Brasão com a serpe	145
4.5.2.2.2	Brasão maior	154
5.	CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS FUTURAS	161
5.1.	Conclusões	161
5.2	Sugestões para trabalhos futuros	162
	REFERÊNCIAS	164

INTRODUÇÃO

A técnica de Fluorescência de Raios X é amplamente utilizada em muitos trabalhos de pesquisa por ser uma técnica não destrutiva, além de ser qualitativa e quantitativa. Por este motivo, é utilizada em diversos estudos em áreas, como Física, Odontologia, Biologia, Geologia, Arqueometria, Meio Ambiente, dentre outras (CESAREO, 1997; FERRERO et al, 1999; ANJOS et al, 2000; SZÖKEFALVI-NAGY et al, 2004; SAVERWYNS et al, 2018). Entre estas áreas, a Arqueometria requer uma atenção especial, uma vez que ao se tratar de um campo em que se estuda bens históricos e culturais, é necessário que haja o mínimo de intervenção possível da técnica utilizada para realizar o estudo.

Neste âmbito, a utilização de sistemas portáteis de Fluorescência de Raios X (XRF) se faz necessário para fazer estudos *in situ*, uma vez que o deslocamento das obras para um laboratório é algo complicado por diversos fatores (espaço, segurança, etc). Nas últimas décadas, devido ao avanço tecnológico relacionado principalmente ao desenvolvimento de detectores semicondutores (refrigerados por efeito Peltier) e tubos de raios X de baixa potência cada vez mais compactos, centros de pesquisa e universidades têm se empenhado para desenvolver sistemas de Fluorescência de Raios X por Dispersão em Energia (EDXRF) bastante compactos e portáteis (APPOLONI et al, 2007; PAPADOPOULOU et al, 2006; DA COSTA, 2017).

Este avanço também motivou as indústrias a desenvolverem sistemas comerciais considerados “portáteis”, entretanto, esses sistemas são, na verdade, transportáveis, porque dificilmente podem ser transportados facilmente em um porta-malas de um carro. Além disso, para muitos pesquisadores o custo em adquirir um equipamento comercial é muito alto e para aqueles que trabalham com o desenvolvimento de tecnologia inovadoras, os sistemas comerciais não são os mais adequados para a pesquisa porque não oferecem todo o potencial e versatilidade de um sistema desenvolvido no próprio laboratório. Portanto, essa foi uma das motivações para o desenvolvimento de um sistema de macro Fluorescência de Raios X (macro XRF ou MA-XRF) que fosse realmente portátil, de baixo custo, versátil (condições experimentais diversas) e com potencial para analisar vários tipos de materiais.

Outra área que tem se desenvolvido bastante em centros de pesquisa e universidades é a de aprendizado de máquina. Esta área consiste em desenvolver um algoritmo capaz de tomar decisões baseado em experiências acumuladas através de soluções de problemas anteriores.

Pode-se pensar no aprimoramento de técnicas computacionais sobre aprendizado e construção de sistemas capazes de adquirir conhecimento de forma automática. Pode ser usada para reconhecimento de formas, agrupamento de objetos baseados na similaridade entre eles, classificação e separação de grupos a partir fatores determinados, entre outros. É uma ferramenta poderosa de análise de dados automatizada dos problemas mais simples aos mais complexos, dependendo de como o algoritmo é desenvolvido e das técnicas utilizadas. Desta forma, associar o desenvolvimento de um sistema portátil de MA-XRF ao aprendizado de máquina de forma automatizar a coleta de dados e análise foi uma das maiores motivações para a execução deste trabalho.

Desta forma, o objetivo principal deste estudo foi desenvolver um sistema automatizado de MA-XRF portátil utilizando um tubo de baixa potência e um detector semicondutor do tipo SDD.

Os objetivos específicos consistem em:

- a) Desenvolver um algoritmo de aprendizado de máquina que identifique as cores na amostra e auxilie o sistema a realizar medidas em pontos específicos relacionados à uma cor selecionada.
- b) Utilizar o microcomputador Raspberry Pi para controle, automação e aquisição dos dados gerados pelo sistema.
- c) Caracterizar o sistema portátil realizando testes de repetibilidade e reprodutibilidade.
- d) Determinar a resolução espacial do sistema em relação aos colimadores usados.
- e) Validar o equipamento utilizando-o em teste no LIETA com o intuito de demonstrar sua aplicabilidade e eficácia,
- f) Testar a versatilidade do sistema, na área de Arqueometria, com relação ao mapeamento bidimensional em trabalho de campo no Museu Imperial, em Petrópolis,
- g) Utilizar o aprendizado de máquina para que o sistema possa reconhecer diferentes padrões cores associados aos pigmentos utilizados.

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

- a) Capítulo 1: Revisão da literatura sobre trabalhos desenvolvidos utilizando as técnicas de XRF, microXRF, MA-XRF e aprendizado de máquina.
- b) Capítulo 2: Fundamentação teórica.
- c) Capítulo 3: Materiais e métodos utilizados no desenvolvimento do sistema MA-XRF.
- d) Capítulo 4: Apresentação e discussão dos resultados obtidos
- e) Capítulo 5: Conclusões e perspectivas futuras.

1. REVISÃO DA LITERATURA

Neste capítulo será apresentado o estado da arte relativo a trabalhos desenvolvidos na área de instrumentação eletrônica com foco na construção de sistemas que utilizam as técnicas de Fluorescência de Raios X (XRF), macro Fluorescência de Raios X (MA-XRF) e micro Fluorescência de Raios X (μ XRF), assim como alguns trabalhos relacionados ao aprendizado de máquina.

1.1. Sistemas portáteis de Fluorescência de Raios X

Aproximadamente nas últimas duas décadas começou a ocorrer uma demanda por sistemas portáteis de Fluorescência de Raios X. O crescente interesse pelo desenvolvimento destes sistemas nas Universidades e em Centros de Pesquisas foi motivado pelo estudo, no mercado de tecnologia de detecção de raios X, de semicondutores compactos do tipo SiPIN com resfriamento por efeito Peltier, os quais não precisavam de um reservatório para colocar substâncias refrigerantes. Ao mesmo tempo, eram realizados estudos sobre tubos de raios X de baixa potência (potência < 10 W), compactos e sem sistemas de refrigeração complicados (PANTAZIS et al, 2010; DA COSTA, 2014). Assim, como consequência da miniaturização desses equipamentos, se deu a redução nos custos de produção, o que permitiu a facilidade de aquisição e montagem de sistemas portáteis de XRF e, portanto, vários pesquisadores começaram a utilizar sistemas compactos, com detectores SiPIN e tubos de raios X miniaturizados, desenvolvidos em seus próprios laboratórios em aplicações variadas utilizando as técnicas de XRF, MA-XRF e μ XRF. Entretanto, na gama de aplicações dos sistemas portáteis de XRF, a área de investigação que envolve objetos de artes e bens do patrimônio cultural é a mais promissora e a que mais demanda por sistemas portáteis não invasivos.

CESAREO et al. (1997) desenvolveram um sistema portátil simples baseado em Fluorescência de Raios X por dispersão em energia para análise in situ do elemento químico enxofre em afrescos e monumentos esculpidos em pedra. O sistema era composto por um mini tubo de raios X (10 kV, 0,1 mA e anodo de Cálcio), da Hamamatsu, e um detector do tipo Si-PIN resfriado por efeito Peltier. As medidas experimentais foram realizadas em afrescos da igreja de São Stefano Rotondo, em Roma.

FERRERO et al. (1999) desenvolveram um sistema portátil de XRF constituído por um tubo de raios X modelo XTF5010, com anodo de Rh, da Oxford Instruments, operando a 50 kV e 1 mA, com a opção de utilizar um detector de Si(Li) da Oxford Instruments ou um detector CdZnTe, modelo XR-100T-CZT da Amptek. O sistema foi utilizado na análise de pigmentos amarelos em altares pintados nos séculos XV e XVI.

FERRERO et al. (2004) desenvolveram um sistema portátil de EDXRF constituído por um tubo de raios X, com anodo de W, modelo P/N XRG35 da Scientific Instruments, operando a uma corrente e voltagem máximas de 0,3 mA e 35 kV, respectivamente, e um detector Si-PIN da Amptek. Utilizou-se o sistema para análise de pigmentos em pinturas de Giovanni Batista Piranesi, Jan Van de Velde II, Mariano Fortuny, Francisco de Goya e Rembrandt.

SZÖKEFALVI-NAGY et al. (2004) desenvolveram um sistema portátil de XRF constituído por um detector, modelo XR-100CR, da Amptek conectado a uma fonte compacta anelar de ^{55}Fe da RITVERC responsável pela geração dos raios X. O sistema foi utilizado na análise de pigmentos em pinturas pertencentes ao acervo da Galeria Nacional da Hungria.

HIROYUKI et al. (2004) desenvolveram um sistema portátil de XRF constituído por um gerador de raios X, modelo Cool-X, acoplado a um detector Si-PIN, modelo XR-100CR, ambos da Amptek. Utilizou-se este sistema para análise de pigmentos em pinturas, elementos tóxicos em plásticos, dentre outras aplicações.

ARDID et al. (2004) desenvolveram um sistema portátil de EDXRF que era composto por um tubo de raios X, modelo 284, da Moxtek e um detector Si-PIN, modelo XR-100CR, da Amptek e compararam o seu desempenho com alguns sistemas convencionais de EDXRF e de TXRF através de análises na área de Arqueometria.

KARYDAS et al. (2004) desenvolveram um sistema portátil de Fluorescência de Raios X (XRF), com um tubo de raios X de anodo de Ródio (Rh) e um detector do tipo Si-PIN. O sistema foi utilizado analisar artefatos de Ouro e de prata que faziam parte da coleção do Museu de Benaki em Atenas.

PAPPALARDO et al. (2005) desenvolveram um sistema portátil de XRF constituído por um tubo de raios X com anodo de Rh, operando a uma voltagem máxima de 40 kV, e um detector Si-PIN da Amptek. Este sistema foi utilizado na análise de jóias do Período Helenístico do acervo do museu Benaki de Atenas.

KANNGIEBER et al. (2005) desenvolveram um sistema de μ XRF 3D com uma configuração de mesa e discutiram sua sensibilidade em comparação à configuração baseada em síncrotron. O sistema era composto de um tubo de raios X microfocos com anodo de Mo combinado com uma ótica de foco policapilar e um detector de Si(Li). Os objetos investigados no estudo foram padrões de vidro e também camadas de tinta preparadas.

PAPADOPOULOU et al. (2006) desenvolveram e otimizaram um sistema portátil de μ XRF onde analisaram artefatos cerâmicos antigos. O sistema era composto por um tubo de raios X com anodo de Mo, da Oxford Instruments, modelo 5011XTF, um monocapilar e um detector Si(Li) refrigerado com Peltier.

CHENG et al. (2007) desenvolveram um sistema de micro Fluorescência de Raios X baseado em uma ótica com foco policapilar para análises de objetos arqueológicos. O sistema era composto por um gerador de raios X com anodo rotativo de Mo (Rigaku D/Max-B), ótica de foco capilar de vidro, um detector Si-PIN e um estágio XYZ θ , onde ficava a amostra.

TSUJI et al. (2007) desenvolveram um sistema de μ XRF confocal que utilizava dois tubos de raios X (modelo MCBM 50-0,6B, da RTW) independentes que possuíam anodo de Mo e foco policapilar em cada tubo, detector Si-DRIFT (modelo X-Flash, da Rontec) que também utilizava foco policapilar e uma mesa de precisão XYZ da Kohzu. Foram feitas análises em grãos de trigo.

CALZA (2007) desenvolveu um sistema portátil de Fluorescência de Raios X com aplicações em Arqueometria. O sistema utilizou um tubo de raios X, modelo TF3005, com anodo de tungstênio, da Oxford Instruments Inc e um detector Si-PIN, modelo XR-100CR, da Amptek.

APPOLONI et al., (2007) desenvolveram um sistema portátil de Fluorescência de Raios X (XRF) para investigar pigmentos em pintura. O sistema era constituído por um detector do tipo Si-PIN, modelo XR-100CR, da Amptek, um tubo de raios X com ânodo de Ag e um sistema mecânico que possibilitava movimentos angulares nos eixos XYZ.

BUZANICH et al. (2007) desenvolveram um sistema portátil de EDXRF, equipado com lentes policapilares e câmara de vácuo, que utilizava um tubo de raios X com anodo de Pd (operação entre 50 kV e 1 mA) e um detector Si-PIN com janela de Be de 8 μ m. Este sistema foi aplicado em análises de estátuas de bronze.

CRAIG et al. (2007) desenvolveram um sistema portátil de XRF que utilizava um tubo de raios X, modelo Eclipse II, da Amptek, que possuía anodo de Ag e um detector Si-PIN, modelo XR-100CR, da Amptek. Este sistema foi aplicado na análise de obsidianas do sul do Peru.

ARAÚJO (2008) desenvolveu e caracterizou um sistema portátil de Fluorescência de Raios X por dispersão em energia (EDXRF) para realizar análises não destrutivas em obras de arte. O sistema era composto por um tubo de raios X com anodo de tungstênio, modelo TF3005, da Oxford Instruments Inc, um detector Si-PIN, modelo XR-100CR, da Amptek, uma fonte de alta tensão da Spellman e um analisador multicanal, modelo MCA-8000.

SAMBER (2008), utilizou radiação síncrotron para fazer imagens elementares tridimensionais através de micro XRF em aplicações de toxicologia ambiental através do estudo do crustáceo *Daphnia magna*. Utilizou-se uma microsonda XRF instalada na linha L do anel Doris-III do HASYLAB (Hamburgo, Alemanha), excitando as amostras com um feixe monocromático de 15 μm e 20,7keV de energia por 1000 segundos.

CESAREO et al. (2009), analisaram o status do desenvolvimento e aplicações de sistemas portáteis EDXRF. Foram descritos os componentes de um sistema portátil: a fonte de radiação, que podiam ser tubos de raios X pequenos e de baixa potência ou fontes radioativas que emitissem raios X ou raios γ de baixa energia, e detectores de raios X (a gás e semicondutores), com ênfase nos mais recentes sistemas de detectores de raios X do tipo Si-PIN, Si-DRIFT, CdTe, CdZnTe, HgI₂ e outros.

ALFELD et al. (2013) analisaram uma pintura, atribuída a Rembrandt, com um sistema comercial de macro XRF portátil, modelo Tracer III-V (Keymaster Technologies, Bruker AXS) com um anodo Rh, operado a 35 kV e 1 μA . Dezenove pontos na superfície da pintura foram analisados por 200 s. Outras técnicas foram utilizadas para analisar a obra, como radiografia e refletografia de infravermelho (IRR).

ALFELD et al. (2013) fizeram escaneamento de pinturas históricas utilizando a técnica de macro XRF. As medidas foram feitas com um sistema comercial M6 Jetstream da BRUKER com área máxima útil de medida de 80 x 60 cm, tubo de raios X com anodo de Rh, tensão de 50kV e corrente de 0,6 mA e detector Si-drift, modelo X-Flash.

DEBASTIANI et al. (2016) analisaram fragmentos de pinturas romanas utilizando macro XRF através da linha FLUO da Instalação de Radiação Síncrotron do Instituto de

Tecnologia Karlsruhe, na Alemanha. A radiação síncrotron de 6,2 keV foi monocromatizada através de um monocromatizador de camada dupla de W-Si e foi usado um detector Si-drift. As amostras ficavam a 45° em relação a fonte e ao detector e foi possível obter informações elementares tanto quantitativas quanto qualitativas em 2D.

RICCIARDI et al. (2016) analisaram por macro XRF fragmentos de iluminuras em manuscritos italianos do século XV do museu Fitzwilliam em Cambridge. O sistema foi utilizado foi equipado com um tubo de raios X com anodo de Rh, modelo Magnum, operado a 45 kV e 200 μ A, da Moxtek e dois detectores, modelo Vortex-EX90, da Hitachi, montados a 20° e -20° em relação ao feixe de raios X.

VAN DER SNICKT et al. (2016) analisaram um vitral com a representação de São Miguel, por meio de um sistema de macro XRF. O sistema utilizado foi equipado com um tubo de raios X com anodo de Rh, modelo Magnum, da Moxtek e dois detectores, modelo Vortex-EX90, da Hitachi, montados a 20° e -20° em relação ao feixe de raios X.

HLOZEK et al. (2017) empregaram as técnicas de XRF e μ XRF para estudar as técnicas de pinturas esmaltadas do período Romano. No sistema de XRF, foi utilizado tubo de raios X com anodo de Au, modelo miniX, da Amptek. No sistema de μ XRF foi utilizado um tubo de raios X, modelo X-Beam, da XOS, com anodo de Mo e uma ótica com foco policapilar. Em ambos os sistemas foi usado um detector Si-PIN, da Amptek.

DA COSTA (2017) desenvolveu um sistema de micro XRF portátil e automatizado para mapeamento 2D da distribuição elementar em amostras heterogêneas. O sistema consistia em um tubo de raios X com anodo de Ag, modelo miniX, da Amptek, um detector Si-Drift, modelo XR100SDD, com processador digital de pulso, modelo PX5 e uma mesa de precisão com 3 graus de liberdade, da Optron.

SAVERWYNS et al. (2018) utilizaram técnicas como microXRF, MA-XRF, microRAMAN, radiografia e reflectografia de infravermelho para analisar autenticidade de pinturas. Os sistemas utilizados foram todos comerciais. Para análise μ XRF foi utilizado o sistema ARTAX, da BRUKER, equipado com tubo de raios X com anodo de Rh e detector de Si-DRIFT. Para análise macro XRF foi utilizado o sistema M6 Jetstream, da BRUKER, com área máxima útil de medida de 80 x 60 cm, tubo de raios X com anodo de Rh, tensão de 50kV e corrente de 0,6 mA e detector Si-drift, modelo X-Flash.

1.2. Aprendizado de máquina

O aprendizado de máquina é uma área de pesquisa em inteligência artificial que, atualmente, vem se desenvolvendo cada vez mais rápido devido a sua grande aplicabilidade. Esta área, estuda procedimentos computacionais de forma a adquirir conhecimentos e habilidades a partir de uma grande quantidade de dados para realizar análises e previsões de uma variável a ser analisada. Hoje em dia, utiliza-se aprendizado de máquina para os mais diversos fins, como por exemplo, sugestões de compra pela internet, análises de mercado financeiro, dentre outros. Com base nisto, centros de pesquisas e universidades estão utilizando o aprendizado de máquina para procurar por padrões, inovar e facilitar a metodologia de pesquisa quando envolvida em uma grande quantidade de dados a serem analisados (SIMÕES, 2000; BATISTA, 2003; FIGUEROA, 2012; ALLEGRETA, 2020).

SIMÕES (2000) abordou a segmentação de imagens coloridas através do processo de classificação de cores através de aprendizado de máquina tão próxima quanto a percepção humana. Porém, este tema possui a problemática encontrada em diversas situações práticas que sofriam influência do ambiente, como a iluminação.

BATISTA (2003) em sua tese, abordou o estudo sobre a fase de pré-processamento de dados, uma vez que a qualidade de dados é uma das principais preocupações no aprendizado de máquina, pois diversos aspectos podem influenciar no desempenho de um sistema de aprendizado devido a qualidade das informações, e cujos algoritmos são frequentemente utilizados para extrair conhecimento durante a fase de mineração de dados.

SINGH et al. (2010) propuseram uma nova abordagem para identificar a textura de diferentes amostras de basalto baseada no processamento de imagens de seções finas. Essa metodologia utilizou imagens RGB ou em escala de cinza da seção fina das amostras de rocha como entradas e extraiu 27 parâmetros numéricos e por meio de uma rede neural multicamada obteve-se o valor estimado da classe de textura da rocha.

DAI et al. (2012) abordaram o uso de aprendizado de máquina baseado em algoritmos de aprendizado profundo (*deep learning*) gerando máscaras de amostragem adaptativa com foco na aplicação de reconstrução de imagens a partir da técnica de Fluorescência de Raios X.

FIGUEROA et al. (2012) descreveram um algoritmo de previsão e classificação de tamanho de amostra simples e eficaz conduzindo um ajuste ponderado das curvas de aprendizado de máquina. O ajuste foi realizado com a otimização de mínimos quadrados

ponderada não linear. Um total de 568 modelos foram ajustados e as previsões destes modelos foram comparadas com os desempenhos observados, sendo assim capaz de determinar o tamanho da amostra utilizando aprendizado de máquina.

ALMEIDA (2015) fez um modelo de detecção e reconhecimento de semáforos que se baseou-se em conceitos biológicos de inteligência artificial e processamento de imagens. O mecanismo utilizava as informações obtidas do histograma de cores da área detectada e classificava a cena como possuindo semáforo vermelho ou verde, obtendo bom funcionamento nos experimentos apresentados no período diurno e noturno.

RAHMAN et al. (2015) investigaram a aplicabilidade de algoritmos de aprendizado de máquina para detectar a presença de elementos em minas subterrâneas a partir de imagens da superfície da rocha. Apresentaram um método de classificação inspirado na capacidade de geólogos humanos para fazer julgamentos sobre a localização do minério através de observação. Um algoritmo de regressão foi utilizado para encontrar associações entre recursos visuais e Fluorescência de Raios X (XRF) indicando o conteúdo elementar da superfície analisada nas rochas.

FERNANDES et al. (2019) discutiram e apresentaram técnicas de mineração de dados e aprendizado de máquina para auxiliar pesquisadores de Saúde e Segurança no Trabalho (SST) na escolha da técnica mais adequada para utilizar *big data*, uma vez que tem se tornado uma alternativa cada vez mais comum trabalhar com bancos de dados de saúde pública, possibilitando analisar grandes volumes de dados de morbidade e mortalidade.

SANTOS (2019), abordou o uso de inteligência artificial e do aprendizado de máquina no auxílio dos avanços da Medicina de precisão. Uma vez que os exames de imagem deixaram de ser somente qualitativos e diagnósticos e passaram a fornecer informações quantitativas e da gravidade da doença. Assim, utilizaram os aspectos das ferramentas computacionais para análise de imagens médicas junto com os processos de tratamento de imagens e aprendizado de máquina para esta finalidade.

ALLEGRETTA et al. (2020), utilizaram de algoritmos de aprendizado de máquina e a análise de componente principal (PCA) para realizar a classificação de meteoritos através de dados obtidos através da técnica de Fluorescência de Raios X por dispersão em energia (EDXRF). O sistema portátil de EDXRF, para obter as medidas de 18 amostras, foi composto por um tubo de raios X com anodo de prata e um detector Si-DRIFT.

2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

Neste capítulo serão apresentadas descrições sobre a técnica de Fluorescência de Raios X por Dispersão de Energia (EDXRF), sistemas embarcados, aprendizado de máquina e alguns dos principais pigmentos utilizados na Arqueometria.

2.1. Fluorescência de Raios X

A Fluorescência de Raios X (XRF) é uma técnica analítica multielementar, qualitativa, quantitativa e não destrutiva usada com o intuito de obter informações da composição elementar de vários tipos de amostras.

Esta técnica é bastante popular e aplicada em várias áreas da ciência e tecnologia, como por exemplo, na análise de amostras ambientais (ar, solo, plantas, etc), biológicas (dentes, próstata, etc), arqueométricas (pinturas, cerâmicas, artefatos em Ouro, etc), dentre outras. Suas principais vantagens em relação a outras técnicas analíticas são: análise não destrutível, rápida análise qualitativa dependendo do modo (pontual ou mapeamento 2D), pouca interferência entre linhas, simplicidade na preparação de amostras, grande faixa de elementos que podem ser analisados (Al – U) (ANJOS et al, 2000; BANUELOS et al, 1999; GAMA FILHO, 2015; MARGUÍ et al, 2009).

2.1.1. Raios X característicos

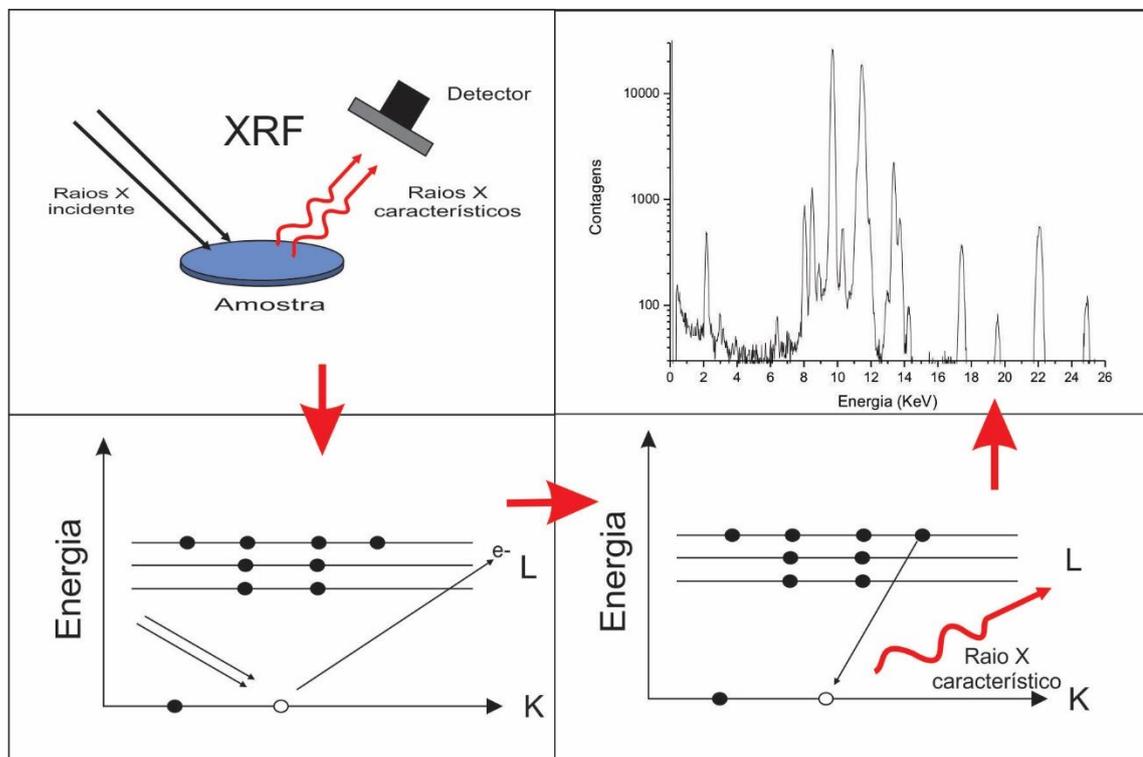
Quando os elementos de uma amostra são excitados por um feixe de raios X, estes tendem a ejetar os elétrons dos seus orbitais mais internos. Com isso, elétrons dos níveis de menor energia de ligação, ou seja, os mais afastados do núcleo, realizam transições de níveis para preencher a vacância deixada pelos elétrons liberados buscando assim, o equilíbrio. Em cada transição eletrônica o elétron libera energia. Esta energia, que é bem definida, é emitida na forma de raios X característicos e representam a assinatura do elemento químico na amostra estudada (EISBERG et al, 1985)

Então, quando um elétron é ejetado do nível K, por exemplo, ou seja, $n = 1$, a vacância gerada poderá ser preenchida por um elétron do nível L ($N = 2$), originando, por sua vez, uma vacância neste nível. Este processo dará origem a um fóton da linha K_{α} . Ou poderá ser preenchida por um elétron do nível M ($n = 3$), originando, por sua vez, uma vacância neste nível e dando origem a um fóton da linha K_{β} . A vacância no nível L, da mesma forma, poderá ser preenchida por um elétron do nível M ($n = 3$), este processo dará origem a um fóton da linha

L_{α} , deixando uma vacância neste outro, que, por sua vez, será preenchida por um elétron de um nível superior. A cada nova transição a vacância será deslocada para um nível de menor energia. Atingindo assim, a banda de valência, que corresponde ao nível energético mais baixo, a vacância será finalmente preenchida por um elétron-livre e o átomo retornará ao seu estado fundamental. Cada transição mencionada tem uma quantidade de energia bem definida e representa a radiação característica daquele elemento.

A Figura 1 exibe um esquema do processo de Fluorescência de Raios X. A excitação da amostra pode ser feita por partículas carregadas (radionuclídeos e aceleradores de partículas) e por radiação eletromagnética (raios gama, raios X e radiação síncrotron).

Figura 1 - Esquema de produção de XRF.



Fonte: O autor, 2015.

A análise por Fluorescência de Raios X de uma amostra pode ser dividida da seguinte forma:

- Incidência do feixe de raios X na amostra provocando a excitação dos elementos que a constituem;
- Produção de raios X característicos emitidos por cada elemento presente na amostra;
- Deteção dos raios X característicos e obtenção dos espectros de XRF através de uma eletrônica associada.

2.1.2. Linhas de emissão

Para que ocorra a produção de raios X característicos é necessário retirar elétrons localizados nos níveis mais energéticos dos átomos e para isto a energia mínima deve ser superior à energia de ligação do elétron nesse nível, denominada energia de ligação eletrônica ou também de corte de absorção.

A energia de ligação pode ser calculada aplicando-se a teoria atômica de Bohr para o átomo de hidrogênio. Desta forma, a equação 01 possibilita o cálculo aproximado dessa energia para os elétrons dos níveis K e L:

$$E = \frac{me^4(Z-b)^2}{8\varepsilon_0^2h^2n^2} \quad (01)$$

Onde:

E é a energia de ligação eletrônica (J);

m é a massa de repouso do elétron = $9,11 \times 10^{-31}$ kg;

e é a carga elétrica do elétron = $1,6 \times 10^{-19}$ C;

Z é o número atômico do elemento emissor dos raios X;

b é a constante de Moseley, com valores 1 para a camada K e 7,4 para a camada L;

ε_0 é a permissividade elétrica no vácuo = $8,8541 \cdot 10^{-12}$ C²N⁻¹m⁻²;

h é a constante de Planck = $6,625 \cdot 10^{-34}$ J.s;

n é o nº quântico principal do nível eletrônico.

Substituindo os valores das constantes (todas no S.I.) e reescrevendo em termos de elétron-volts (eV) a energia de ligação eletrônica da equação 01 é dada por:

$$E = 13,65 \frac{(Z-b)^2}{n^2} \quad (02)$$

Nesta equação, tem-se que a energia de ligação para um dado orbital é diretamente proporcional ao quadrado do número atômico Z do elemento. Então, para que ocorra uma transição entre dois estados quânticos é necessário que um elétron seja ejetado do átomo. Logo, é necessária que a energia da radiação que excita o átomo seja igual ou superior a energia de ligação do elétron ao átomo. No caso do nível K, a energia precisa ser igual ou superior a E_K . Analogamente, a liberação de elétrons do nível L, gera o espectro de energia das linhas L e a

energia de radiação incidente deve ser igual ou superior às energias de ligação E_{L1} , E_{L2} e E_{L3} . Portanto, para que ocorra emissão de raios X característicos é necessário que a energia da radiação incidente seja igual ou superior a estes limites de energia.

Sabe-se que em espectrometria de raios X os estados quânticos estão associados aos níveis de energias e estes níveis de energia não dependem apenas dos números quânticos n e l , mas também do número quântico, j , que representa a soma vetorial de l e s , com a restrição que j não pode ser negativo.

$$j = l + s \quad (03)$$

Assim, j poderá assumir os seguintes valores:

$$j = l \pm 1/2 \quad (04)$$

Desta forma, para $l = 0$, $j = 1/2$. Para $l = 1$, $j = 1/2$ e $j = 3/2$ e assim sucessivamente para todos os valores de l com o número máximo de elétron em um subnível sendo dado por:

$$N_{e-} = 2j + 1 \quad (05)$$

Cada transição do elétron entre estados quânticos resulta uma perda de energia, conseqüentemente na emissão de raios X com uma energia característica para cada elemento. Estes fótons formam o espectro característico de raios X. A energia dos fótons emitidos será igual a diferença entre os dois estados quânticos envolvidos. A transição entre um elétron do subnível L_3 para o nível K, resulta na emissão de fótons chamado K- L_3 e sua energia é expressa como:

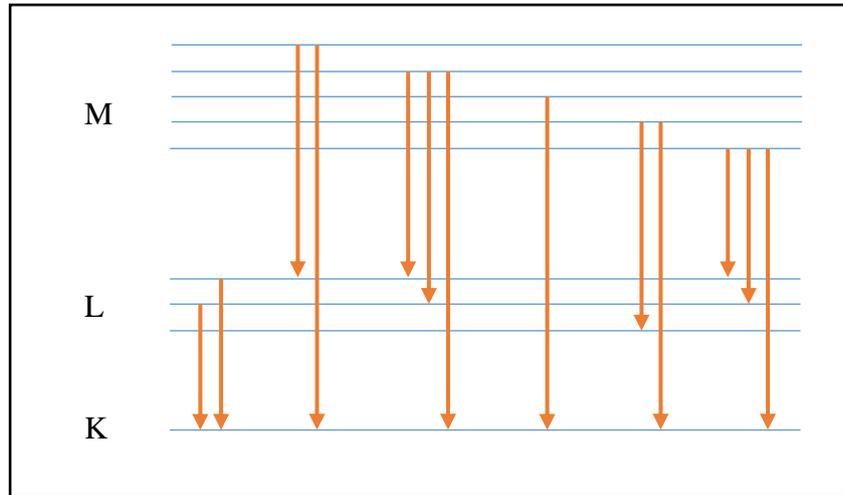
$$E_{K-L_3} = E_K - E_{L_3} \quad (06)$$

Se a transição é do subnível M_2 para o nível K, temos a emissão de fótons da linha K- M_2 , com energia:

$$E_{K-M_2} = E_K - E_{M_2} \quad (07)$$

As transições entre estados quânticos são representadas em termos de um diagrama de níveis de energia, conforme a Figura 2. Porém, nem todas as transições entre estados quânticos ocorrem, uma vez que existem transições proibidas (EISBERG, 1985; BECKHOFF, 2006).

Figura 2 - Diagrama de níveis de energia até $n = 3$.



Fonte: O autor, 2020.

São permitidas apenas as transições que estão de acordo com as regras representadas pela equação 08.

$$\begin{pmatrix} \Delta l = \pm 1 \\ \Delta j = 0, \pm 1 \end{pmatrix} \quad (08)$$

O nível L, por exemplo, possui 3 subníveis L_1 , L_2 e L_3 , porém, apenas as transições K- L_2 e K- L_3 ocorrem. A transição K- L_1 é proibida, pois teria $\Delta l = 0$ e $\Delta j = 0$.

2.1.3. Probabilidade de excitação

A probabilidade de excitação da fração radiação incidente é produto de três outras probabilidades e leva a emissão de uma determinada linha de raios X característicos (LACHANCE & CLAISSE, 1995) sendo descrita por:

$$P_{E_i} = P_{nível} \cdot P_{linha} \cdot P_{fluorescência} \quad (09)$$

Onde:

$P_{nível}$: é a probabilidade da radiação incidente retirar elétrons dos níveis quânticos.

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

$P_{\text{Fluorescência}}$: é a probabilidade de ocorrer emissão de Fluorescência de Raios X ao invés de elétron Auger, a partir de uma transição realizada entre dois estados quânticos.

A energia na transição é liberada de duas formas:

- a) Como um fóton na forma de Fluorescência de Raios X;
- b) Como um elétron Auger.

Neste último caso, o fóton liberado da transição entre níveis é reabsorvido dentro do átomo por outro elétron. Este elétron é liberado do átomo com uma energia igual a diferença entre a energia do fóton absorvido e a sua energia de ligação. Como consequência, o número de raios X característicos produzidos é menor do que o esperado. A emissão Auger é mais provável de acontecer para átomos de baixo número atômico.

Assim, a probabilidade que o fóton produzido seja liberado do átomo sem ser reabsorvido e produzir um elétron Auger é definida como rendimento de Fluorescência e pode ser representado como:

$$\omega = \frac{n_f}{n_p} = \frac{n_f}{n_f + n_A} \quad (10)$$

Onde:

n_p é o número de fótons que são produzidos devido as vacância nos níveis e subníveis atômicos;

n_f é o número de fótons produzidos como Fluorescência de Raios X;

n_A é o número de fóton que são reabsorvidos dentro do átomo, produzindo elétrons Auger.

Então pode-se dizer que o rendimento de Fluorescência de um modo geral está relacionado ao número de raios X efetivamente emitidos em relação ao número de vacâncias produzidas em um dado nível.

2.1.4. Razão de salto/absorção

A probabilidade de que a radiação incidente retire elétrons de um determinado nível específico está relacionada com a fração da radiação que é absorvida por este nível, ou seja:

$$p_{\text{nível}} = \frac{\text{absorção da radiação no nível}}{\text{absorção da radiação em todos os níveis}} \quad (11)$$

Esta probabilidade, no caso do nível K, seria da forma:

$$p_K = \frac{r_K - 1}{r_K} \quad (12)$$

Onde:

p_K é a probabilidade da radiação retirar elétrons do nível K;

r_K é a razão de salto/absorção.

O termo da razão de salto/absorção é definido como a seção de choque de absorção fotoelétrica, sendo dada por:

$$r_K = \frac{\tau_K + \tau_L + \tau_M + \dots}{\tau_L + \tau_M + \dots} \quad (13)$$

Onde:

τ_K é a seção de choque para o efeito fotoelétrico no nível K;

τ_L é a seção de choque para o efeito fotoelétrico no nível L;

τ_M é a seção de choque para o efeito fotoelétrico no nível M;

Por fim, a razão salto/absorção pode ser calculada efetivamente como sendo:

$$r = \frac{\tau_{E_{\text{absorção}}} - \Delta E}{\tau_{E_{\text{absorção}}} + \Delta E} \quad (14)$$

Com ΔE podendo ser um valor próximo de zero e assim a razão r assume valores entre $\tau_{\text{máximo}}$ e $\tau_{\text{mínimo}}$ na descontinuidade da absorção fotoelétrica de uma linha que está sendo excitada.

2.1.5. Intensidade Relativa das Linhas de Raios X Característicos

A intensidade relativa entre uma determinada linha em relação das outras linhas da série resulta na probabilidade para que esta linha específica seja emitida. Com isto, a probabilidade que a linha K-L_{2,3} seja emitida em relação as outras linhas K é dada por:

$$f_{K-L_{2,3}} = \frac{I_{K-L_{2,3}}}{\sum I_{todas\ as\ linhas\ K}} \quad (15)$$

Experimentalmente, a linha K-L₃ tem, aproximadamente, o dobro da intensidade da linha K-L₂. Conforme o número quântico principal cresce (K, L, M, ...) a intensidade das linhas decresce. Assim sendo, desprezando os termos das linhas acima da linha M, pois suas intensidades são muito pequenas, pode-se escrever a intensidade relativa par a linha K-L_{2,3} como:

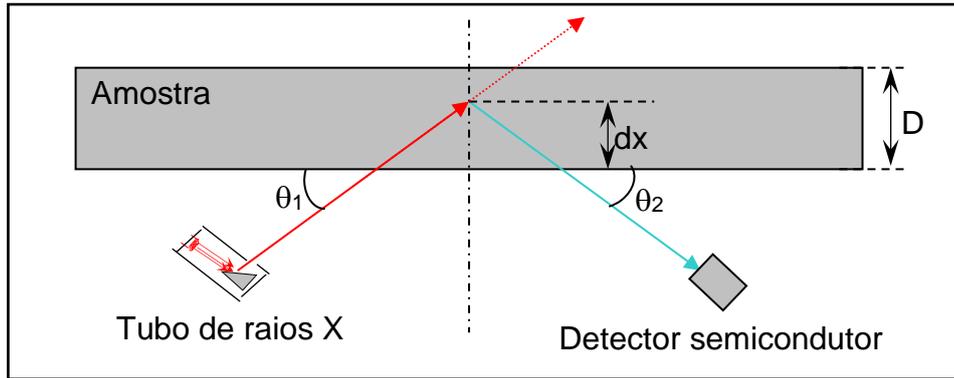
$$f_{K-L_{2,3}} = \frac{I_{K-L_{2,3}}}{I_{K-L_{2,3}} + I_{K-M_3}} \quad (16)$$

2.1.6. Intensidade da radiação fluorescente

A relação entre a intensidade da radiação fluorescente e a concentração W_i de um elemento i na amostra, pode ser escrita seguindo o modelo onde assume-se que a distribuição dos i elementos seja uniforme em todo o volume da amostra. Levando em consideração que a amostra é composta por n elementos e possui uma massa específica ρ_M e espessura D (ANJOS et al, 2000).

Quando um feixe de raios X, de intensidade I_0 e energia E_0 incide sobre a superfície da amostra com um ângulo θ_1 , a uma distância dx da superfície, interage com um elemento i , produzindo a liberação de um elétron do orbital $1s$. Conseqüentemente ocorrerá a emissão de XRF com intensidade I_i isotropicamente e energia E_i . Posicionando um detector com um ângulo θ_2 em relação à superfície da amostra, o mesmo detectará a radiação emitida pelo elemento i nesta direção, conforme a Figura 3.

Figura 3 - Modelo esquemático de XRF.



Fonte: O autor, 2015.

A intensidade I_0 da radiação incidente, com energia E_0 , que alcança a camada x no interior da amostra é:

$$I_1 = I_0 \cdot \Omega_1 \cdot \exp \left[-\mu_M(E_0) \cdot \rho_M \cdot \frac{dx}{\text{sen}(\theta_1)} \right] \quad (17)$$

Onde:

I_1 é a intensidade da radiação que alcança a camada dx ;

I_0 é a intensidade da radiação que incide na amostra;

Ω_1 é o ângulo sólido relativo à fonte;

ρ_M é a massa específica da amostra;

$\mu_M(E_0)$ é o coeficiente de absorção de massa da amostra para a energia E_0 dos fótons da radiação incidente;

θ_1 é o ângulo que o feixe incidente I_0 , com energia E_0 , faz com a amostra.

O número de interações fotoelétricas dI_{fot} na camada x devida ao elemento i é dado por:

$$dI_{\text{fot}} = I_1 \cdot \tau_i(E_0) \cdot \rho_i \cdot dx \quad (18)$$

Onde:

ρ_i é a massa específica do elemento i ;

$\tau_i(E_0)$ é a seção de choque

A seção de choque para o efeito fotoelétrico representa a contribuição de todas as linhas (K, L, M, ...), o que significa que tem-se:

$$\tau_i(E_0) = \tau_{i,K}(E_0) + [\tau_{i,L_1}(E_0) + \tau_{i,L_2}(E_0) + \tau_{i,L_3}(E_0)] + \dots \quad (19)$$

O número de fótons que são emitidos em uma determinada linha, por exemplo, a linha K, é dado por:

$$dI_{i,r} = (dI_{\text{foto}}) \cdot \left(\frac{r_{k-1}}{r_K}\right) \quad (20)$$

Onde,

$\left(\frac{r_{k-1}}{r_K}\right)$ é a probabilidade de radiação incidente retirar elétrons da linha K.

A vacância produzida no nível K pode ser preenchida por várias linhas K (K-L₂, K-L₃, K-M₁, ...). O número de transições para as linhas K-L_{2,3} será:

$$dI_{f_{K-L_{2,3}}} = dI_{i,r} \cdot (f_{K-L_{2,3}}) \quad (21)$$

O fator $(f_{K-L_{2,3}})$ é a intensidade relativa entre a linha específica e as outras linhas na série da probabilidade para que uma determinada linha específica seja emitida dentro de uma série. Assim, ela será dada por:

$$f_{K-L_{2,3}} = \frac{I_{K-L_{2,3}}}{I_{K-L_{2,3}} + I_{K-M_3}} \quad (22)$$

Experimentalmente, tem-se que a linha K-L₃ é, aproximadamente, duas vezes mais intensa que a linha K-L₂. As demais linhas, por terem intensidades muito pequenas podem ser desprezadas.

Já o número de transições K-L_{2,3} que ocorrem e produzem Fluorescência de Raios X ao invés de elétrons Auger é dado por:

$$dI_{\omega_{k-L_{2,3}}} = \left(dI_{f_{k-L_{2,3}}} \right) \cdot (\omega_{K-L_{2,3}}) \quad (23)$$

Onde:

$\omega_{K-L_{2,3}}$ é o rendimento da Fluorescência de Raios X.

A radiação fluorescente, produzida em dx , é emitida isotropicamente e chega ao detector dentro de um ângulo sólido Ω_2 com intensidade dada por:

$$dI_{K-L_{2,3}} = \Omega_2 \cdot dI_{\omega_{k-L_{2,3}}} \cdot \varepsilon(E_i) \cdot \left\{ \exp \left[\frac{-\mu_M(E_i) \cdot \rho_M \cdot x}{\sin(\theta_2)} \right] \right\} \quad (24)$$

Onde:

ρ_M é a massa específica da amostra;

$\varepsilon(E_i)$ é a eficiência do detector para a energia da radiação fluorescente emitida pelo elemento i ;

$\mu_M(E_i)$ é o coeficiente de absorção de massa da amostra para a energia da radiação fluorescente produzida por um elemento i na amostra;

θ_2 é o ângulo que o feixe refletido I_i , com energia E_i , faz com a amostra.

A intensidade radiação fluorescente, para a linha $K-L_{2,3}$, emitida por um elemento i na camada dx é, então, dada por:

$$dI_{i,K-L_{2,3}} = G \cdot K_i \cdot \rho_i \varepsilon(E_i) \cdot \left\{ \exp \left[\frac{-\mu_M(E_0) \cdot \rho_M \cdot x}{\sin(\theta_1)} \right] \right\} \cdot \left\{ \exp \left[\frac{-\mu_M(E_i) \cdot \rho_M \cdot x}{\sin(\theta_2)} \right] \right\} \cdot dx \quad (25)$$

O termo K_i é o agrupamento dos parâmetros físicos que são responsáveis pela produção da Fluorescência de Raios X, logo se tem que K_i é dado por:

$$K_i = \tau_i(E_0) \cdot \omega_{i,K-L_{2,3}} \cdot f_{i,K-L_{2,3}} \left(\frac{r_{k-1}}{r_K} \right) \quad (26)$$

Na equação 26 o termo K_i é denominado de constante dos parâmetros fundamentais e depende apenas das propriedades físicas da produção de Fluorescência de Raios X.

O termo G é chamado de fator de geometria do sistema e depende de I_0 , Ω_1 e Ω_2 que são constantes que não dependem da concentração elementar na amostra. São função apenas da

intensidade da fonte de excitação e da geometria do sistema fonte-detector. Portanto, é conveniente escrever:

$$G = I_0 \cdot \Omega_1 \cdot \Omega_2 \quad (27)$$

Os coeficientes de absorção de massa para a energia do feixe incidente (E_0) e feixe emergente (E_i) podem ser representados por:

$$\chi_i(E_0, E_i) = \frac{\mu_M(E_0)}{\sin(\theta_1)} + \frac{\mu_M(E_i)}{\sin(\theta_2)} \quad (28)$$

O termo $\chi_i(E_0, E_i)$ pode ser entendido como um coeficiente de absorção de massa total. Substituindo a equação 28 na equação 25, tem-se:

$$dI_{i,K-L_{2,3}} = G \cdot K_i \cdot \rho_i \cdot \varepsilon(E_i) \cdot \{ \exp[-\chi_i(E_0, E_i) \cdot \rho_M \cdot x] \} \cdot dx \quad (29)$$

Integrando a equação 29 em toda a espessura da amostra, ou seja, de 0 a D, tem-se que a intensidade da radiação fluorescente de um elemento i na amostra será:

$$I_{i,K-L_{2,3}} = G \cdot K_i \cdot \rho_i \cdot \varepsilon(E_i) \cdot \frac{1}{\chi_i(E_0, E_i) \cdot \rho_M} \cdot \{ 1 - \exp[-\chi_i(E_0, E_i) \cdot \rho_M \cdot D] \} \quad (30)$$

Onde:

$\rho_M \cdot D$ é a densidade superficial da amostra;

$\frac{\rho_i}{\rho_M} = W_i$ é a concentração do elemento i na amostra em ($\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$) ou ($\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$).

O produto $[G \cdot K_i \cdot \varepsilon(E_i)]$ pode ser representado por outra variável denominada sensibilidade do sistema para o elemento i na amostra. É função dos parâmetros fundamentais, do fator de geometria associado ao arranjo experimental e da eficiência de detecção. Com isto, tem-se:

$$S_i = G \cdot K_i \cdot \varepsilon(E_i) \quad (31)$$

Assim a equação 30 pode ser rescrita como:

$$I_{i,K-L_{2,3}} = S_i \cdot W_i \cdot \frac{\{1 - \exp[-\chi_i(E_0, E_i) \cdot \rho_M \cdot D]\}}{\chi_i(E_0, E_i)} \quad (32)$$

Pode-se reescrever o termo da fração como sendo:

$$A(E_0, E_i) = \frac{\{1 - \exp[-\chi_i(E_0, E_i) \cdot \rho_M \cdot D]\}}{\chi_i(E_0, E_i)} \quad (33)$$

Na equação 33, $A(E_0, E_i)$ representa o termo de absorção da radiação na amostra. E com isto, reescrevendo a equação 32, tem-se:

$$I_{i,K-L_{2,3}} = S_i \cdot W_i \cdot A(E_0, E_i) \quad (34)$$

Com isto, chega-se à conclusão de que a intensidade da radiação fluorescente (I_i) detectada a partir de um elemento i na amostra, pode ser descrita em termos da sua concentração, W_i , da curva de sensibilidade do sistema (S_i) e da absorção da radiação na amostra $A(E_0, E_i)$.

2.2. Micro Fluorescência de Raios X (μ XRF)

A análise por micro Fluorescência de Raios X (microXRF) usa um feixe de raios X colimado, na ordem de grandeza de micrômetros, para excitar a amostra. A radiação fluorescente característica emitida do pequeno elemento de volume de interação é captada usando um detector próximo da amostra. O sinal recebido pelo detector é processado usando um analisador multicanal acoplado a um computador.

A formação de imagens, ou mapeamento bidimensional microXRF é realizada medindo-se a amostra através do feixe colimado de raios X fazendo uma varredura matricial, ou seja, percorrendo toda amostra. Conforme a amostra é medida ponto a ponto, uma imagem de intensidade de raios X é formada para cada elemento químico da amostra. As informações da imagem digitalizada resultantes para cada elemento são armazenadas para depois ser processada. As imagens, na forma de mapas elementares, podem ser exibidas e codificadas por cores por elemento e / ou intensidade e, em seguida, sobrepostas para correlação espacial.

Segundo HAVRILLA (1997), os precursores da técnica de microXRF, foram Nichols e Ryon que, em 1987, realizaram o escaneamento linear em Ouro e platina descrevendo a capacidade da instrumentação utilizada. A partir de então, com esta nova vertente da Fluorescência de Raios X, houve uma expansão do número de aplicações (mapas de seções

tecido biológico, ligas de metal, amostras geológicas e minerais, ambientais e arqueométricas como fragmentos de cerâmica e de vidro, etc.) e no aprimoramento da instrumentação (aperfeiçoamento da microeletrônica, dos colimadores/capilares, das fontes emissoras de raios X, etc.).

SAMBER et al. (2008) apresentam uma forte tendência na utilização de radiação síncrotron como fonte de excitação para esta técnica devido as suas características únicas, como intensidade extremamente alta, colimação natural, polarização, dentre outras. A associação da colimação do feixe síncrotron com elementos ópticos de microfoco e a sofisticados detectores de raios X, tornou a técnica de microXRF uma ferramenta poderosa para análise bidimensional não destrutiva.

Mesmo usando tubos de baixa potência associados a colimadores com abertura na ordem de micrômetros, consegue-se proporcionar feixes micro focados, tornando a microXRF uma técnica bastante atrativa para análise em laboratório ou em campo, pois tem as mesmas vantagens da EDXRF, alterando apenas as dimensões de abertura do feixe conseguindo realizar o mapeamento elementar bidimensional em vários tipos de materiais. Desta forma, é possível desenvolver equipamentos portáteis e de custo consideravelmente menor que sistemas comerciais, como fez DA COSTA (2017) e muitos outros pesquisadores.

Existem alguns tipos de dados que podem ser obtidas por meio da técnica de microXRF, os mais comuns são:

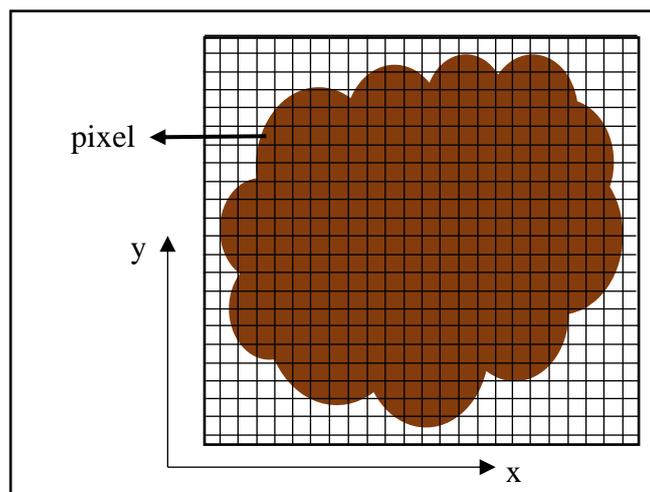
- a) Medida pontual do espectro: a vantagem deste tipo de análise é a capacidade de analisar diretamente uma região específica. A análise pontual fornece uma rápida comparação de materiais heterogêneos os quais são rapidamente analisados através de questões comparativas (HAVRILLA, 1997).
- b) Mapa elementar: Consiste em múltiplas medidas pontuais varrendo uma região bidimensional. A vantagem de um mapa elementar é a análise qualitativa da composição da superfície da amostra. As variações de tonalidade nas cores, neste tipo de análise, indicam a presença em maior ou menor escala ou até a ausência de um elemento na amostra. Na maioria das aplicações de mapeamento, não há necessidade de quantificação, pois em alguns casos já é suficiente a informação sobre homogeneidade da amostra. Os mapas elementares são realizados por meio de varreduras realizadas de forma automatizada ao longo da amostra. Uma imagem pode ser rapidamente adquirida, no entanto, para elementos em baixas concentrações ou áreas grandes, menores taxas de aquisição aumentam o tempo necessário para obter

uma imagem razoável. Então existe uma relação de compromisso entre a sensibilidade/resolução e a velocidade de execução da medida e que vai depender do tempo disponível para resolver o problema (HAVRILLA, 1997).

Para se obter o mapeamento elementar, a área de interesse é dividida em elementos definidos pelo tamanho do feixe de raios X e pelo passo do motor utilizado. Em cada elemento do mapa (pixel), é obtido um espectro de fluorescência de raios X, conforme Figura 4.

Com relação a área de mapeamento, geralmente, esta técnica é utilizada para mapeamento de pequenas áreas, da ordem de poucos centímetros quadrados devido a relação entre o tempo de medida e o tamanho da amostra, ou seja, quanto maior a sua amostra mais tempo será gasto para fazer o mapeamento. O mesmo acontece com relação a resolução espacial e o tempo de medida, quanto menor for a resolução, ou seja, quanto menor o tamanho do pixel, mais demorada será a medida.

Figura 4 - Matriz de varredura de μ XRF.



Fonte: O autor, 2020.

2.3. Macro Fluorescência de Raios X (MA-XRF)

A varredura de macro Fluorescência de Raios X (MA-XRF) está gradualmente se tornando uma técnica estabelecida para os métodos não invasivos e específicos de imagem de elementos de superfícies pintadas (ALFELD, et al., 2013; RICCIARDI et al., 2016; DEBASTANI, et al., 2016; SAVERWYNS et al., 2018).

Esta técnica é bastante similar a microXRF, tendo como principais diferenças o tamanho da abertura do colimador e a área analisada. O colimador no caso de MA-XRF tem diâmetro de

abertura da ordem de milímetros, enquanto que na microXRF o diâmetro de abertura é da ordem de micrômetros. Com relação a área analisada, geralmente a microXRF não varre áreas maiores que poucos centímetros, enquanto que a MA-XRF chega a mapear áreas de quase 1 metro quadrado por vez. Devido a sua área de varredura, utiliza-se de forma considerável a técnica de MA-XRF para análise em pinturas em telas, dentre outros, para se obter um mapa bidimensional elementar.

O procedimento para realizar o mapeamento elementar em uma determinada amostra é idêntico ao mapeamento elementar bidimensional da microXRF. Define-se uma região de interesse para realizar a análise, mede-se o tamanho desta região, escolhe-se a resolução espacial (tamanho do pixel), determina-se a tensão e a corrente de operação do tubo de raios X e por fim, para realizar-se a medida de forma automatizada. Esta técnica também permite realizar medida pontual, a qual, assemelha-se a uma medida de XRF convencional com uso de colimador.

Assim como a microXRF, alguns pesquisadores também utilizam radiação síncrotron para análises de MA-XRF. Segundo DEBASTIANI et al. (2016), a técnica de MA-XRF baseada em síncrotron tem sido utilizada ao longo dos anos na análise de fósseis e pinturas em tela. Nestas pinturas, o MA-XRF provou ser adequado para identificação de pigmentos e detecção de características ocultas nas pinturas.

Neste trabalho, foi desenvolvido um sistema portátil de MA-XRF que utiliza tubo de baixa potência (4W) visando a relação custo-benefício superior aos sistemas comerciais disponíveis atualmente. Este sistema será descrito mais adiante.

Dos sistemas comerciais existentes no mercado, há aqueles que são considerados portáteis pelo fato de ter como movimentá-los e levá-los para fazer medidas *in-situ*, mas que na verdade sua portabilidade não é tão simples devido ao tamanho para transporte, como é o caso do sistema comercial M6 Jetstream (Figura 5), desenvolvido pela Bruker. Este sistema, é o espectrômetro para a análise *in-situ* de forma não destrutiva de objetos grandes. Pode ser usado em duas posições principais de medição: modo de medição vertical, podendo ser inclinado em $\pm 10^\circ$ para um ajuste preciso da geometria do objeto e no modo de medição horizontal. Para este fim, duas pernas dobram-se para apoiar a plataforma. Possui óptica policapilar para a concentração do feixe de raios X, um tubo de raios X com microfoco de baixa potência como fonte de radiação, detector de Si-Drift (SDD) de área ativa de 30mm² resfriado por Peltier e um vídeo-microscópio usado para visualização de amostras (BRUKER, 2019).

Figura 5 - M6 Jetstream da BRUKER.



Fonte: BRUKER, 2019.

2.4. Sistemas embarcados

Segundo PEREIRA (2011), é perceptível uma crescente utilização de sistemas embarcados em praticamente todos os equipamentos eletrônicos disponibilizados no mercado. Antes estes sistemas eram apenas utilizados em equipamentos complexos, mas atualmente estão presentes em todas as tecnologias eletrônicas simples e comuns no dia a dia.

O uso destes sistemas está associado principalmente aos ramos de telecomunicações, eletrônica de consumo, automação industrial e automotivo, além de sistemas médicos, aeroespaciais, científicos, dentre outros.

Um sistema embarcado é um sistema no qual o computador é completamente dedicado ao dispositivo ou sistema que ele controla (GANSSLE, 2003). Um sistema embarcado realiza um conjunto de tarefas predefinidas com requisitos específicos, diferente dos computadores que são usados nas casas. Já que o sistema é dedicado a tarefas específicas, pode-se otimizar o projeto de construção do mesmo reduzindo seu tamanho, recursos computacionais e consequentemente custo final do produto (GANSSLE, 2012).

Atualmente, existem vários tipos e modelos de sistemas embarcados, como por exemplo, ESP32, Arduino, Raspberry Pi, etc...

2.4.1. ESP32

ESP32 é uma série de microcontroladores de baixo custo e baixo consumo de energia que possui integrado a ele conexões Wi-Fi e Bluetooth. O microcontrolador ESP32 foi criado

e desenvolvido pela empresa Chinesa Espressif Sistemas, com sede em Xangai. Este microcontrolador é um sucessor direto do microcontrolador ESP8266.

Esta série de microcontroladores emprega um microprocessador Tensilica Xtensa LX6 que possui duas variações, dual-core e single-core, além de incluir antena integrada, amplificador de potência, receptor de baixo ruído amplificado, filtros e gerenciamento de energia dos módulos, conversor de sinal analógico-digital de 12 bits, conversor de sinal digital-analógico de 8 bits, pode ser programado pra ser um Access Point (Ponto de Acesso) para comunicação via Wi-Fi dentre muitas outras informações como pode ser visto na Tabela 1 (ESPRESSIF, 2019a).

Tabela 1 - Especificações do ESP32.

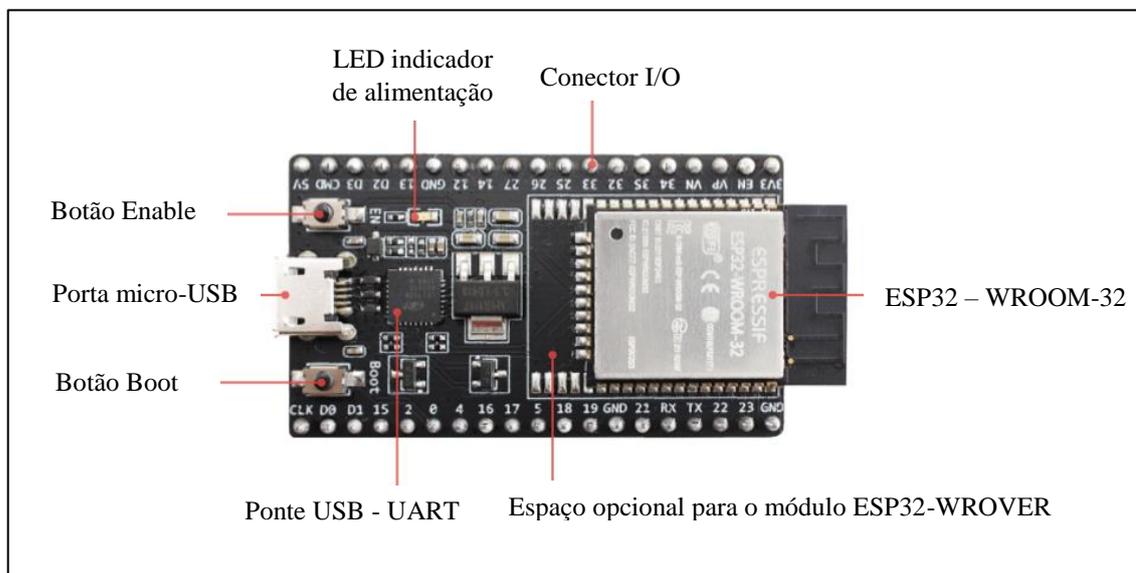
Alimentação do ESP32:	5V DC
Pinos de alimentação para sensores:	3,3V ~ 5V DC
Corrente de Consumo:	Média de 80mA
Temperatura de Operação:	-40°C ~ +85°C
Processador:	Xtensa® Dual-Core 32-bit LX6
Processador secundário:	ULP - 8MHz com consumo de 150uA.
Frequência de Operação:	80MHz ~ 240MHz
Memória FLASH:	4MB
Memória RAM:	520KB
Memoria ROM:	448KB
GPIOs (Entradas e Saídas):	34 GPIOs de 3.3V e 12mA.
Conversores ADC	18 ADC com 12-bit de resolução (4096 bits)
Conversores DAC	2 ADC com 8-bit de resolução (256 bits)
WiFi:	2,4 GHz, 802.11 b/g/n/e/i (802.11n até 150 Mbps)
Bluetooth:	Bluetooth Low Energy v4.2 (BLE)
Segurança:	WPA/WPA2/WPA2-Enterprise/WPS
Protocolos de Rede:	IPv4, IPv6, SSL, TCP/UDP/HTTP/FTP/MQTT
Interfaces de Módulos:	Cartão SD, UART, SPI, SDIO, I2C, LED PWM, Motor PWM, I2S, I2C, IR
Sensores:	1 Sensor de temperatura interno. 1 Sensor de efeito Hall. 10 Sensores de Toque Capacitivo.

Fonte: ESPRESSIF, 2019a.

O microcontrolador ESP32 possui dimensões pequenas (52 x 28 x 5) mm, alimentação do ESP32 de 5V via micro USB e tensões de alimentação dos sensores de 3,3 V ou 5 V via

pinos e apesar de existir vários modelos de microcontroladores ESP32, neste trabalho foi usado o modelo WROOM, conforme pode ser visto na Figura 6.

Figura 6 - Microcontrolador Esp32 da ESPRESSIF.



Fonte: ESPRESSIF, 2019b.

Por ter Wi-Fi e Bluetooth integrados, este microcontrolador é bastante utilizado para o ramo de IoT (*Internet of Things* – Internet das Coisas) além de ter compatibilidade de programação com outros microcontroladores, por exemplo, podemos usar a IDE (*Integrated Development Environment* – Ambiente de Desenvolvimento Integrado) do microcontrolador Arduino para programar o ESP32 pois tem-se muitas bibliotecas de programação compatíveis.

2.4.2. Arduino

Arduino (ARDUINO, 2019a) é um microcontrolador assim como o ESP32 e muitos o consideram como uma plataforma eletrônica de código aberto. As placas Arduino, assim como as placas ESP32, podem ler entradas de um sensor e transformá-la em uma saída específica, como a ativação de um motor. Para isto, é preciso programar a atividade específica que esta placa deve realizar através de uma linguagem de programação Arduino e do seu ambiente de desenvolvimento integrado. Dentre as placas Arduino, tem-se os modelos: NANO, MINI, UNO (Figura 7), MEGA, dentre outros.

Figura 7 - Microcontrolador Arduino UNO.



Fonte: ARDUINO, 2019b.

Ao longo dos anos, os microcontroladores têm sido os cérebros de milhares de projetos, desde objetos comuns feitos em casa até instrumentos científicos complexos. Uma comunidade mundial de desenvolvedores (estudantes, hobbistas, programadores e profissionais) se reuniu em torno desta plataforma de código aberto, tendo suas contribuições somado a uma incrível quantidade de conhecimento de fácil acesso, que pode ser de grande ajuda para iniciantes e especialistas da área.

O Arduino foi desenvolvido como uma ferramenta para prototipagem rápida, no Ivrea Interaction Design Institute, destinada a estudantes sem experiência em eletrônica e programação. Com o tempo, o Arduino começou a se adaptar às novas necessidades e desafios, diferenciando sua oferta de placas simples de 8 bits para produtos com suportes a aplicativos IoT (Internet of Things), impressões em 3D e sistemas embarcados. Todas as placas Arduino são completamente open source (código aberto), capacitando os usuários para construí-las de forma independente e, eventualmente, adaptá-las às suas necessidades particulares assim como seu software que está crescendo através das contribuições de usuários em todo o mundo (DA COSTA, 2017).

2.4.3. Raspberry Pi

Raspberry Pi, diferente dos microcontroladores citados acima, é um microcomputador projetado inicialmente para fins educacionais visando a melhoria das habilidades de

programação e a compreensão do hardware a nível pré-universitário. É um dispositivo de baixo custo e tamanho reduzido sendo rapidamente adotado por desenvolvedores e engenheiros como uma alternativa mais poderosa em termos de processamento que um microcontrolador básico, como os dispositivos Arduino e ESP32.

O Raspberry Pi tem a configuração inferior a um computador moderno, mas mesmo assim pode fornecer todos os recursos que implicam em grau moderado de processamento de dados e um nível de baixo consumo de energia para automação.

Foi escolhido para ser utilizado neste trabalho devido à sua integração com Linux, permitindo criar diversas ferramentas utilizadas no desenvolvimento do sistema como um todo. Dentre elas, é capaz de criar um servidor WEB completo para hospedar o Sistema Integrado de Controle (SIC), dando suporte de interação online ao usuário. Além disso, seu pequeno tamanho permite que o sistema seja transportado com facilidade.

Possui várias versões, desde a mais simples Raspberry Pi Zero até a mais potente atualmente, Raspberry Pi 4, modelo B. Ambas versões possuem conexão WiFi e Bluetooth, GPIO de 40 pinos, conector CSI para câmera. Suas diferenças basicamente são em termos de processador, quantidade de memória RAM, saídas HDMI e USB.

Ficou decidido usar a versão Raspberry pi 3, modelo B+ (Figura 8), devido as suas configurações que satisfazem o projeto, a princípio, e porque a versão mais atual deste microcomputador só foi lançada em junho de 2019, sendo a versão escolhida, lançada em 2018 e existente no mercado brasileiro a um preço mais acessível.

Figura 8 - Microcomputador Raspberry Pi 3, modelo B+.



Fonte: RASPBERRY PI, 2019a.

As especificações da versão 3 do Raspberry Pi são mostradas na Tabela 2.

Tabela 2 - Especificações do Raspberry Pi 3 B+.

Processador	Broadcom BCM2837B0 64bits ARM Cortex-A53 Quad-Core Clock 1.4 GHz
Memória RAM	1GB
Wifi	802.11 b/g/n/AC 2.4GHz e 5GHz integrado
Bluetooth	4.2 BLE integrado
Conexões	HDMI, 4x USB 2.0, Gigabit Ethernet (máximo de 300 Mbps)
Alimentação	fonte DC chaveada 5V 3A
GPIO	40 pinos
Slot para cartão	microSD
Interface	CSI (Interface para câmera) e DSI (Interface para display)
Dimensões	85 x 56 x 17mm

Fonte: (RASPBERRY PY FOUNDATION, 2019b).

2.4.4. SIC – Sistema Integrado de Controle

O Sistema Integrado de Controle, chamado de SIC, foi desenvolvido pelos membros do núcleo de eletrônica do LIETA e é um *software* que faz a integração dos módulos responsáveis por executar e automatizar a técnica de fluorescência (DA COSTA, 2017).

O SIC é o *software* embarcado de controle entre a automação do sistema e o sistema de XRF da Amptek. O *software* embarcado é responsável por uma determinada função em um sistema de maneira contínua (PEREIRA, 2011; TAURION, 2005). Foi desenvolvido usando as linguagens C++, Python e HTML (PHP e CSS). É responsável por efetivar o posicionamento inicial, receber os parâmetros da medida pelo usuário e realizar as medidas de forma autônoma conforme o tipo de rotina solicitado.

O *firmware* é baseado em C++ e Python realizando todas as rotinas de automação e controle do sistema, ou seja, as rotinas computacionais que fazem a movimentação do sistema e o controle dos dispositivos envolvidos na fluorescência de raios X (acionando e desativando o tubo emissor de raios X, o detector SDD e o processador de pulso digital). Já o *software*, em HTML foi feito desta forma para ser multiplataforma, retirando a necessidade de um sistema operacional específico (Windows, Linux, Android, IOS, ...) ou instalação de programas independentes para controle do tubo de raios X, do detector e para movimentação, onde através de um navegador e uma conexão à rede (WiFi ou cabeada), pode-se realizar as funções a que o SIC se propõem, visando a portabilidade. Este *software* coleta as informações passadas pelo usuário e as repassa para o *firmware* para que a medida seja realizada e após a medida concretizada é responsável por disponibilizar os dados finais obtidos.

Todos os arquivos, tanto *firmware*, quanto *software* estão instalados em um cartão de memória no Raspberry Pi. Os dados coletados também ficam salvos neste cartão de memória como uma forma de backup.

Assim, dentro do alcance da rede disponibilizada pelo Raspberry Pi, o usuário pode ter acesso as funcionalidades do sistema através de computador, smartphone, tablet e qualquer outro dispositivo que dispõem de conexão com rede WiFi ou cabeada e um navegador web instalado.

2.5. Aprendizado de máquina (Machine Learning)

O aprendizado de máquina é um processo pelo qual computadores conseguem reconhecer padrões, criar conexões entre os dados através de modelos e fazer previsões baseadas no aprendizado de forma automatizada. É um subcampo da Inteligência Artificial, cujo objetivo é que as máquinas possam aprender ao terem acesso a grandes volumes de dados (FERNANDES et al, 2019; ALLEGRETTA et al, 2020).

A programação tradicional baseia-se em definir cada etapa que o programa deve executar para obter um resultado. No aprendizado de máquina (Machine Learning), o conceito é fazer com que o próprio programa aprenda os passos necessários para obter o resultado. Neste trabalho, toda a programação referente ao aprendizado de máquina foi desenvolvida em Python 3 e implementada para rodar junto com o SIC.

A aprendizagem de máquinas pode ser dividida em três campos: por esforço, não supervisionada e supervisionada.

2.5.1. Aprendizado por esforço

No aprendizado por reforço, o algoritmo tenta aprender qual é a melhor ação dependendo das situações na qual essa será executada. Como não se sabe o que irá acontecer, é imprescindível uma abordagem que leve em consideração o maior número de incertezas e consiga incorporar as eventuais transformações no ambiente do processo de tomada de decisão. Essa ideia decorre do conceito de “aprendizagem por reforço” da psicologia, no qual uma recompensa ou punição é dada dependendo da escolha tomada (ALMEIDA, 2015; FERNANDES et al, 2019; ALLEGRETTA et al, 2020).

Essa ideia é interessante quando transportada para a ciência de dados. Por exemplo, um automóvel que dirige sozinho, tende a tomar decisões dependendo do cenário detectado ao seu redor e através de repetidas etapas, aos poucos aprende a contornar os obstáculos.

2.5.2. Aprendizado não supervisionado

No aprendizado não supervisionado, o algoritmo tem que descobrir padrões sem estarem previamente catalogados para treino em um grande volume de dados. O programa tem que descobrir sozinho por padrões e correlacioná-los, devendo achar uma representação mais informativa dos dados a serem analisados, como por exemplo, sistema de recomendações de filmes e/ou músicas, detecção de anomalias, dentre outros.

Neste tipo de aprendizado o programa verifica uma variável que é mais acessada e correlaciona com as escolhas ou funções referentes a esta variável. Por exemplo, no sistema de recomendações de filmes, o programa mapeia o perfil do usuário para todos os tipos de filmes que ele mais assiste. Assim, o algoritmo pode oferecer escolhas de filmes baseadas no perfil cinematográfico do usuário.

Dentre as técnicas mais conhecidas para resolver problemas de aprendizado não supervisionado estão redes neurais artificiais, clusterização k-médias, clusterização hierárquica, análise de componentes principais, dentre outras (ALMEIDA, 2015; FERNANDES et al, 2019; ALLEGRETTA et al, 2020).

Os problemas de aprendizado não supervisionado são consideravelmente mais complicados do que problemas de aprendizado supervisionado, principalmente porque não se tem a resposta anotada nos dados. Como consequência, é extremamente complicado e controverso avaliar um modelo de aprendizado não supervisionado.

2.5.3. Aprendizado supervisionado

No aprendizado supervisionado, o programador fornece ao algoritmo uma grande quantidade de dados catalogados para que o computador treine e consiga fazer as previsões. A característica deste tipo de treinamento é que os dados utilizados para treinar contêm a resposta desejada. Pode-se dizer que os dados são correlacionados com as respostas ou classes a serem previstas, como por exemplo, verificar se e-mails são spam ou não. Baseado na sua lista de endereços de e-mail ou em algumas palavras chave contidas no e-mail, é possível prever se o e-mail é spam ou não (FERNANDES et al, 2019; ALLEGRETTA et al, 2020).

Dentre as técnicas mais conhecidas para resolver problemas de aprendizado supervisionado estão regressão linear, regressão logística, redes neurais artificiais, árvores de decisão, k-vizinhos mais próximos, dentre outros. Este tipo de aprendizado concentra a maioria das aplicações bem-sucedidas e onde a maioria dos problemas já estão bem definidos.

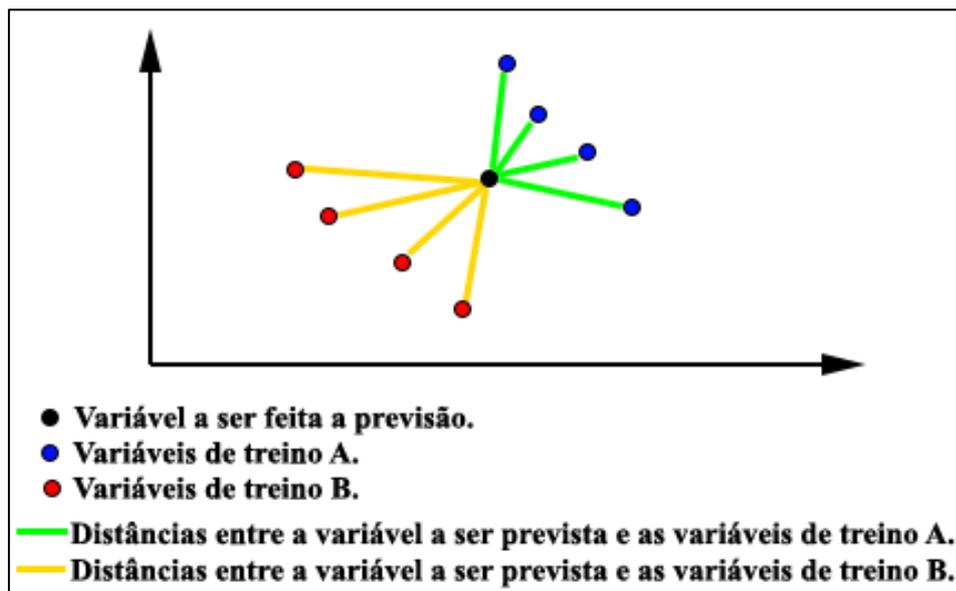
No presente trabalho, utilizou-se o aprendizado de máquina supervisionado através da técnica do k-vizinhos mais próximos para identificação de cores.

2.5.4. K-vizinhos mais próximos (K Nearest Neighbor - KNN)

O algoritmo de classificação denominado k-vizinhos mais próximos é frequentemente utilizado em muitas aplicações de aprendizado de máquina devido ao sucesso em um grande conjunto de aplicações (BATISTA, 2009; KIM, 2012; KARTHIKEYANI, 2012).

Esta técnica consiste de um algoritmo relativamente simples onde a partir de um arquivo de treino previamente construído e catalogado, ou seja, um vetor de variáveis e rótulos, o programa faz a previsão através da distância entre o valor da variável que deve ser prevista em relação as variáveis contidas no arquivo de treino como ilustrado na Figura 9.

Figura 9 - Esquema da técnica k-vizinhos mais próximos.



Fonte: O autor, 2020.

Este algoritmo usa medidas de distância durante a classificação e atribui um objeto de dados a uma categoria mais próxima dos dados sendo examinada, ou seja, a partir da menor distância calculada do k-vizinho mais próximo, é que é feita a previsão da variável em análise.

Para calcular a menor distância entre dois pontos, utiliza-se a equação da distância euclidiana conforme por ser visto na equação 35.

$$d(x, y) = \sqrt{(x - y)^2} \quad (35)$$

Onde:

$d(x,y)$ é a distância entre os pontos x e y ;

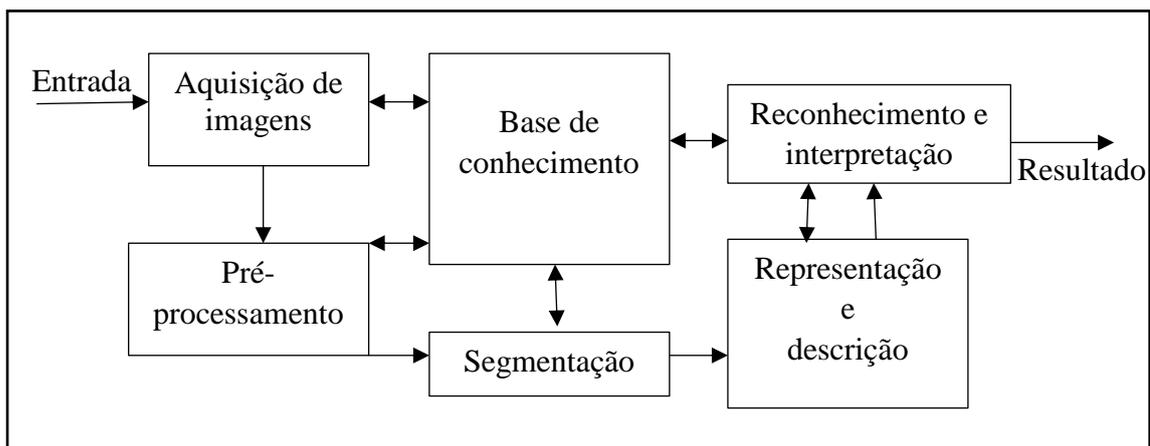
x e y são os pontos utilizados para calcular a distância entre eles.

2.5.5. Processo de classificação de imagem

O uso de câmeras para aquisição de imagens em diferentes ambientes para realizar registro visual se tornou algo trivial. Por meio de algoritmos de processamento, após a aquisição das imagens, pode-se fazer o tratamento e obtenção de informações relevantes da cena. Uma imagem pode ser definida como uma forma compacta de representar muitas informações. Em um sistema que possuía um processamento de imagens, essas informações podem passar por diversas etapas, as quais descrevem o fluxo das informações com um objetivo específico (ALMEIDA, 2015).

Segundo Gonzalez (2010) a estrutura do sistema de processamento de imagens pode ser descrita a partir da seguinte estrutura demonstrada na Figura 10. Segundo o mesmo, o diagrama não significa que todos os processos se apliquem a uma mesma imagem, pois os processos podem ser aplicados para diferentes propósitos dependendo dos objetivos finais a serem alcançados.

Figura 10 - Estrutura funcional completa de um sistema de processamento de imagens.



Fonte: O autor, 2020.

Para melhor entender sobre este processo, será feita uma breve descrição de cada parte da estrutura de processamento de imagem.

Aquisição da imagem: consiste em captar uma imagem através do sensor e transformá-la em uma imagem digital, ou seja, transcrever a imagem real em uma tabela de valores inteiros denominados de pixel. Os fatores cruciais neste passo são: o tipo do sensor e o conjunto de lentes utilizados na câmera, as condições de iluminação da cena, a velocidade de aquisição, a resolução dentre outros (GONZALEZ et al., 2010).

Pré-processamento: a função desta etapa é melhorar a imagem de forma a aumentar o sucesso dos processos seguintes, uma vez que da etapa anterior, a imagem pode apresentar pixels ruidosos, contraste e/ou brilho saturados, dentre outras imperfeições. Esta etapa não é indispensável, mas necessária em alguns casos (GONZALEZ et al., 2010).

Segmentação: consiste em dividir uma imagem em partes e é efetuada pela detecção de contornos ou de similaridades na imagem. Esta etapa é importante quando se requer que os objetos sejam identificados individualmente (FACON, 2001).

Representação e descrição: nesta etapa, é elaborada uma estrutura adequada, agrupando os resultados das etapas anteriores (FACON, 2001). Pode ser feita por fronteira ou por região. A representação por fronteira é adequada quando o interesse se concentra nas características externas, como contornos. A representação por região é adequada quando o interesse se concentra nas propriedades internas, como texturas. O processo de descrição procura extrair características relevantes de forma quantitativa ou que façam a discriminação entre classes de objetos (GONZALEZ et al., 2010).

Reconhecimento e interpretação: no reconhecimento o processo atribui uma legenda a um objeto e na interpretação é feita a atribuição de significado em um conjunto de objetos reconhecidos (GONZALEZ et al., 2010).

Base de conhecimento: é a existência de conhecimento prévio sobre determinado problema que se quer resolver. Seu tamanho e complexidade se modificam dependendo do grau de informação que se obtém. Esta etapa orienta as operações de cada módulo do processamento, controlando a interação entre eles, mesmo que nem todos os processos sejam aplicados (ALMEIDA, 2015).

No presente trabalho, utilizou-se uma câmera acoplada ao microcomputador Raspberry Pi para fazer a aquisição da imagem, mas nem todos os processos de processamento de imagem descritos foram utilizados no aprendizado de máquina. Uma vez que a ideia principal é reconhecer os padrões de cor nas amostras.

2.5.6. Fundamentação das cores

Quando se analisa imagens de forma automatizada, a cor se comporta como uma ferramenta poderosa que torna possível a identificação e a extração de informações na imagem. Porém, isto é basicamente a percepção humana do reconhecimento das cores, através dos olhos, transcrita em linguagem de máquina e de forma automatizada.

A natureza do fenômeno de percepção de cores pelo ser humano pode ser explicada por meio da Física durante o estudo da Óptica. Newton descreveu a observação de que um feixe de luz solar (policromático) ao passar por um prisma se decompõem em feixes de luz monocromáticos de frequências distintas (HALLIDAY e RESNICK, 2016). As luzes monocromáticas captadas pela visão humana correlacionadas a seus respectivos comprimentos de onda podem ser vistas na Tabela 3.

Tabela 3 - Faixa de comprimento de onda das luzes monocromáticas.

Cor	Comprimento de onda – λ (nm)
Vermelho	780 – 605
Laranja	605 – 590
Amarelo	590 – 560
Verde	560 – 500
Ciano	500 – 470
Azul	470 – 430
Violeta	430 – 380

Fonte: O autor, 2020.

Uma das equações mais importantes da Óptica que relaciona o comprimento de onda com a frequência é dada por:

$$v = \lambda \cdot f \quad (36)$$

Onde:

v é a velocidade de propagação da luz em um determinado meio;

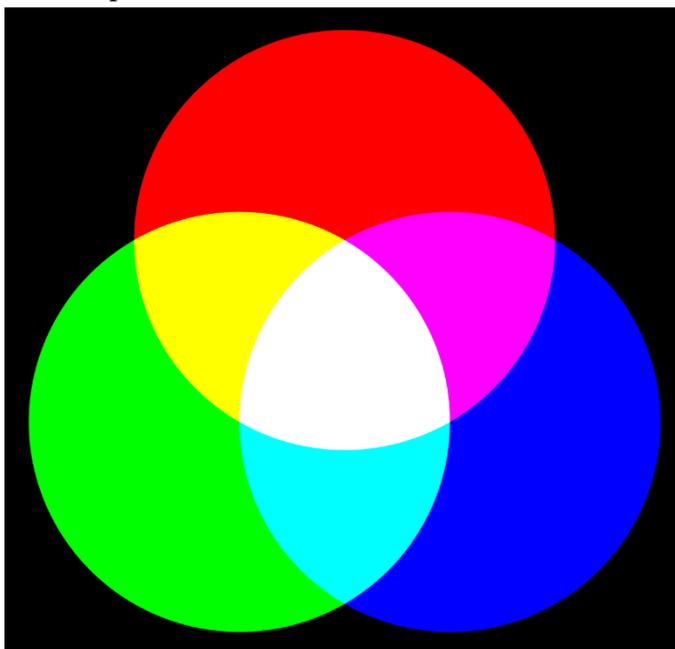
λ é o comprimento de onda;

f é a frequência da onda.

Outro fator que é explicado pela Óptica, é o fato de que as cores que percebemos em objetos, na verdade são determinadas pela luz refletida nos mesmos. Quando observamos um objeto vermelho, significa que este o objeto absorveu todos os outros comprimentos de onda, mas refletiu a luz com frequência da cor vermelha.

A região do espectro visível perceptível pelo ser humano é estreita, variando de 400 a 700 nm, aproximadamente, se comparada com a vasta região do espectro eletromagnético. Com base no espectro visível, é possível classificar as cores em primárias (vermelho, verde e azul) e cores secundárias (amarelo, magenta e ciano) conforme Figura 11. A luz branca é a junção de todas as cores monocromáticas, enquanto que o preto é a ausência total de luz.

Figura 11 - Círculo de cores primárias e secundárias de luz.



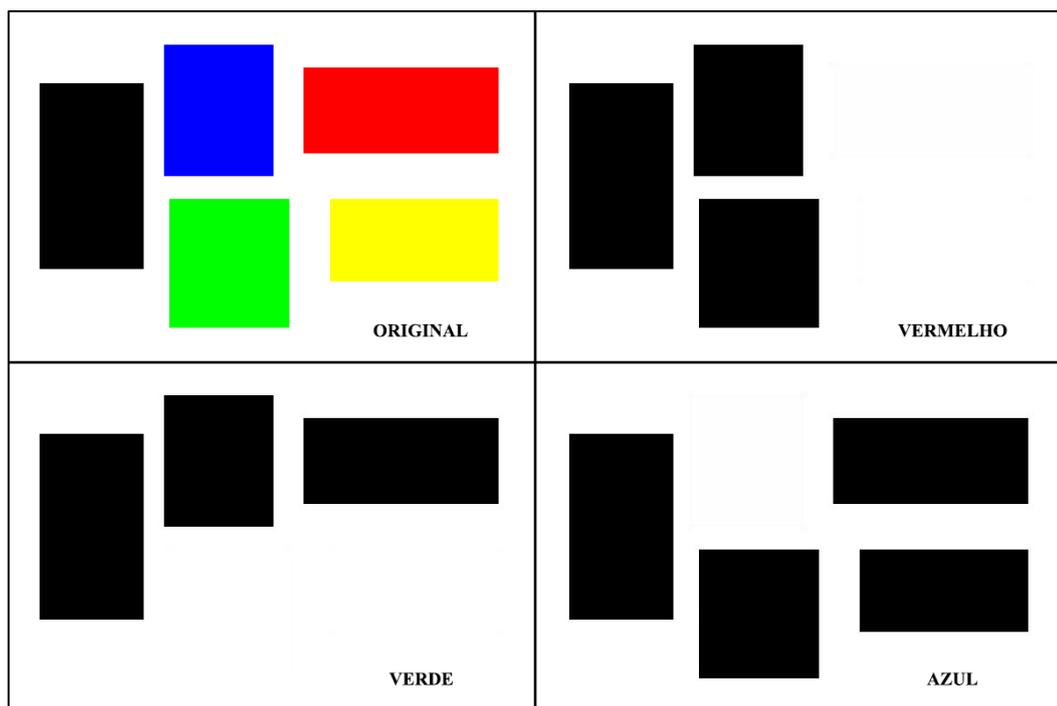
Fonte: L'ANAGLYPHE, 2019.

Quando uma imagem é captada por uma câmera digital, a mesma é apresentada em cores devido aos valores inteiros de cada *pixel* do sensor da câmera. Os valores de cada *pixel* são atribuídos seguindo um determinado padrão de cor, como por exemplo, RGB, CMYK, dentre outros.

Cada um destes padrões é formado por canais, onde o padrão RGB (*red, green, blue*) é dividido em 3 canais, o padrão CMYK (*cyan, magenta, yellow, key=black*) é dividido em 4 canais e assim por diante. E cada padrão de cor atua na imagem de uma forma distinta. No padrão RGB, os valores de cada canal variam de 0 a 255, onde o valor 0 indica ausência e o valor 255 indica máxima intensidade do canal.

Se for observar cada canal separadamente, a imagem não apresentará as cores da imagem original, ela apenas mostrará para cada canal a intensidade dos pixels variando de 0 até 255, como se cada canal estivesse em escala de cinza, conforme a Figura 12.

Figura 12 - Imagem original e canais RGB vistos separadamente.



Fonte: O autor, 2020.

A combinação entre os valores dos canais representa uma grande variedade de cores no espectro visível. Tomando por base o padrão RGB, por exemplo, a variação de cada canal é dada por 256 valores (de 0 até 255), ou seja, 256^3 que equivale a 16.777.216 tonalidades de cores existentes.

Neste trabalho, foi utilizado o padrão RGB para fazer a previsão usando aprendizado de máquina no reconhecimento das cores de cada segmento das amostras.

2.6. Os principais pigmentos utilizados na Arqueometria

Em Arqueometria, caracterizar pigmentos, significa saber com que paleta de cores determinada obra foi pintada. Em muitos casos, isto implica na assinatura do artista ao pintar sua obra. Com isto, pode-se determinar se a obra está intacta, se já passou por restauração ou se foi alvo de falsificação. Isto acontece porque muitas tintas utilizadas no passado continham metais pesados, como Chumbo e Mercúrio, que são tóxicos ao organismo, e devido a este fator de toxicidade, com o passar do tempo, algumas alternativas passaram a ser usadas para substituir tais tintas.

2.6.1. Vermelhos

Existem muitos tons de vermelho que foram utilizados ao longo da História, um deles, o vermelho ocre é citado como um dos primeiros pigmentos utilizados pelo homem e pode ser encontrado em pinturas pré-históricas. Este pigmento de tonalidade vermelha era comumente encontrado na natureza em sua forma mineral conhecida como hematita ou produzido através do tratamento do ocre amarelo, conhecido por goetita. Sendo possível obter uma grande variedade de tonalidades de cores alternando do amarelo ao vermelho escuro, incluindo tons de marrom (CALZA, 2007).

O pigmento realgar ($\alpha\text{As}_2\text{S}_3$) era utilizado para obtenção de vermelhos intensos e brilhantes. Pode ser encontrado em depósitos de fontes termais, em alguns tipos de rochas calcárias e dolomitas. Quando sofre degradação origina o Pararealgar ($\gamma\text{As}_2\text{S}_3$) que apresenta uma tonalidade amarelo/laranja. O vermilion, ou sulfeto de Mercúrio (HgS), foi desenvolvido pelos chineses através da trituração, lavagem e aquecimento do mineral cinábrio. Uma forma alternativa de se obter este pigmento envolvia misturar Mercúrio com enxofre fundido e aquecer a mistura. Este pigmento foi utilizado ainda como cosmético pelas mulheres. O vermelho de Chumbo foi desenvolvido pelos gregos que era manufaturado elevando-se a temperatura do óxido de Chumbo (PbO). Foi bastante utilizado nas iluminuras dos manuscritos medievais. Outro pigmento vermelho utilizado em iluminuras durante a Idade Média é o sangue de dragão que é obtido a partir de uma resina natural (SILVA e APPOLONI, 2009).

2.6.2. Verdes

Dentre os principais pigmentos verdes, existe a malaquita, um mineral quimicamente similar à azurita e que era facilmente encontrado no Egito. A obtenção do pigmento era por moagem do mineral. Sua utilização era em pinturas decorativas nas tumbas de nobres e faraós e como cosmético. Este pigmento foi bastante utilizado em pinturas europeias, entre os séculos XV e XVI, e em pinturas chinesas entre os séculos IX e X.

O verde egípcio apresenta os mesmos elementos químicos do azul egípcio, mas com uma coloração turquesa. Foi desenvolvido pelos egípcios através do mineral parawollastonita. O pigmento verdigris era bastante utilizado na antiguidade, não somente para pintura, mas também como cosmético. Era produzido expondo-se placas de Cobre a vapores de ácido acético. Sua maior aplicabilidade foi nas iluminuras medievais, sendo utilizado, algumas vezes, misturado com outros colorantes como o açafreão e extratos vegetais. O verde de Cobalto foi desenvolvido pelo químico sueco Rinmann, em 1780, combinando óxido de Zinco e óxido de

Cobalto com um carbonato alcalino e aquecendo toda a mistura. O verde esmeralda era obtido através do arsenoacetato de Cobre II, que apresenta uma coloração verde esmeralda brilhante, porém é extremamente tóxico, sendo utilizado até o século XX (CALZA, 2007).

2.6.3. Azuis

Dos pigmentos azuis, pode-se citar o azul egípcio como o primeiro pigmento sintético produzido pelo homem amplamente utilizado no período da antiguidade. Era obtido a partir do aquecimento da mistura de um composto com Cálcio, óxido de Cobre e sílica, sendo transformado em vidro colorido que era moído e adicionado à cola animal. O pigmento azurita de coloração azul-esverdeado, era obtido a partir do mineral associado a malaquita e ocorria naturalmente no Egito. Este pigmento era produzido através da moagem e lavagem do mineral (CALZA, 2007). O azul ultramarino obtido a partir do mineral lapis-lazuli, era usado no Afeganistão desde o século VI. A rocha de lapis-lazuli era triturada e misturada com cera para depois os cristais de lazurita serem separados das impurezas. Era preparado a partir de uma pedra semipreciosa e somado ao custo de manufatura do pigmento, acabou por tornar mais caro que o Ouro. O azul da Prússia é o primeiro pigmento moderno produzido em laboratório sendo descoberto por Diesbach de Berlim. Ele tentava produzir laca vermelha, mas por acidente obteve um pigmento púrpura que depois se tornou azul (SILVA e APPOLONI, 2009).

2.6.4. Amarelos

Dentre os pigmentos amarelos, existe o amarelo ocre muito utilizado na Pré-História, o qual pode ser obtido através do mineral goetita. O auripigmento é um pigmento amarelo brilhante na tonalidade do Ouro que era utilizado em pinturas dos egípcios por volta do século XVI a.C. além de ser bastante utilizado em iluminuras medievais. Devido a sua toxicidade possibilitou a proteção de papiros egípcios e de manuscritos medievais contra insetos (CALZA, 2007). Existe também o Pararealgar (sulfeto de arsênio II) usado em pinturas no período dos séculos XVIII até XIX. Este pigmento se origina da degradação do pigmento vermelho realgar. O amarelo indiano é um pigmento orgânico, utilizado na Índia desde o século XV (SILVA e APPOLONI, 2009). Era produzido a partir da urina de vacas alimentadas exclusivamente com folhas de manga. Outro pigmento amarelo é o Massicote, ou óxido de Chumbo II (PbO). Este pigmento foi usado desde a antiguidade até o séc. XVIII em pinturas de iluminuras, pinturas a óleo (HERRERO-CORTELL, 2019).

2.6.5. Pretos

Os pigmentos pretos são constituídos essencialmente por Carbono amorfo e destes, pode-se citar o negro de carvão, negro de osso, negro de marfim e negro de vinho que eram usados desde a antiguidade. Todos estes pigmentos eram preparados por meio da queima de madeira, de ossos de animais ou marfim, de gorduras, óleos ou da borra do vinho. O pigmento negro de marfim e de osso apresentam praticamente a mesma composição diferenciando-se apenas na proporção Mg:Ca, que é de 1:8 no primeiro e de 1:18 no segundo (CALZA, 2007).

2.6.6. Brancos

O carbonato de Cálcio (CaCO_3) está presente na natureza na forma dos minerais aragonita e calcita. Pigmentos brancos manufaturados com Cálcio vêm sendo utilizados desde o Egito antigo. O branco de Chumbo ($2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$) foi desenvolvido pelos gregos, e seu processo de manufatura consistia em colocar tiras de Chumbo junto com vinagre dentro de recipientes porosos e enterrando-os, envolto em esterco, de forma a gerar calor necessário para acelerar a reação. Este pigmento foi utilizado até o século XIX e além de ser usado em pinturas, era utilizado pelas mulheres como cosmético. O branco de Zinco (ZnO) foi produzido por Courtois, em 1780. Devido ao seu alto custo, só começou a ser largamente utilizado a partir de 1835 (BARNETT et al., 2006). O branco de Titânio (TiO_2) foi introduzido, em 1920, como pigmento no mercado artísticos, devido a descoberta de um método de manufatura economicamente viável. Após isto, tornou-se bastante popular entre os artistas, substituindo os outros pigmentos brancos (BARNETT et al., 2006). Baseando-se nesta cronologia de utilização, pinturas que apresentam branco de Titânio em regiões de coloração branca não podem ser anteriores ao século XX, o que tem auxiliado bastante na identificação de falsificações (CALZA, 2007).

3. MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo serão apresentados os materiais e métodos utilizados para o desenvolvimento do sistema portátil de baixo custo que realiza mapeamento bidimensional por meio da técnica de MA-XRF para a identificação das cores por aprendizado de máquina. Serão descritas também a interface do sistema para utilização do usuário e as análises feitas para caracterizar o sistema juntamente com algumas amostras para ressaltar a aplicabilidade do mesmo.

3.1. Sistema de MA-XRF

O desenvolvimento do sistema de MA-XRF foi estabelecido de forma a se ter um equipamento de baixo custo, que faça mapeamentos bidimensionais em bens de patrimônio cultural. Para que isto aconteça, uma das características principais deste sistema é a portabilidade, uma vez que o equipamento tem que ir até onde o artefato se encontra, pois, o transporte da obra até um laboratório de pesquisa envolve uma logística onerosa. Visando este fator, o sistema foi construído de forma a ter quatro módulos (módulo X, módulo Y, módulo Z e módulo eletrônico), que encaixam entre si e que serão descritos abaixo.

3.1.1. Módulo X

O módulo X (Figura 13) é responsável pela movimentação do sistema em relação a horizontal (eixo X) e pode-se pensar nele como sendo a base do sistema. O mesmo é constituído por:

- a) 2 eixos lineares retificados de aço com dimensões de 16 mm de diâmetro por 1000 mm de comprimento com tolerância H7.
- b) 1 fuso trapezoidal, modelo TR8-8, com dimensões de 8 mm de diâmetro por 1000 mm de comprimento em aço inox 304.
- c) 1 castanha de bronze de 8 mm de diâmetro.
- d) 4 mancais, modelo SK16, em alumínio diâmetro 16 mm.
- e) 2 mancais, modelo KP, diâmetro 8 mm.
- f) 4 blocos de apoio (*pillow blocks*) com rolamento linear de 16 mm, modelo lm16uu.
- g) 1 motor de passo Nema 23, fabricante: Wotiom, modelo: WS2301530820, torque de 15 kgf.cm, ângulo do passo: 1,8°, número de fases: 2, corrente por fase: 3A, classe de isolamento B.
- h) 1 acoplamento flexível de 8mm de diâmetro para motor.

- i) 4 rodas com rolamento, modelo 625ZZ.
- j) 1 placa de alumínio de dimensões (90mm x 130 mm x 2 mm)
- k) 2 fins de curso, modelo KW11-3Z.
- l) 1 base composta de 2 perfis de alumínio estruturado de dimensões 20mm de altura, 80mm de largura e 1100mm de comprimento.
- m) 1 conector DB-9 fêmea com capa protetora.

Os perfis de alumínio foram acoplados entre si para formar a base do sistema. Em cima desta base foram anexados o motor de passo e os mancais. Em cada par de mancal das extremidades foram colocados os eixos lineares retificados para servir de guia de movimentação. Em cada eixo retificado passam dois blocos de apoio (pillow blocks) que são unidos por uma placa de alumínio, para que a movimentação dos 4 blocos seja feita ao mesmo tempo e o peso do restante do sistema seja distribuído nesta área. Nos mancais centrais, foi anexado o fuso trapezoidal, também conhecido como fuso rosca sem fim. Passa por este fuso a castanha que também é anexada na placa de alumínio juntamente com os blocos de apoio. A castanha será responsável pela movimentação deste conjunto quando o fuso trapezoidal começar a girar. Por fim, o fuso foi acoplado ao motor de passo através de um acoplamento flexível. Para ter maior estabilidade durante a movimentação dos blocos de apoio, foi acoplado em cada bloco uma roda com rolamento que se move em cima da base de alumínio. Para que os blocos de apoio parem quando chegarem no fim do percurso, foi adicionado uma chave fim de curso em cada um dos lados do módulo X, por questões de segurança. O módulo Y é acoplado ao módulo X através de 2 parafusos sextavados. A comunicação e alimentação deste módulo (motor e chaves fim de curso) com o módulo eletrônico é feito através do conector DB-9.

Figura 13 - Módulo X.



Fonte: O autor, 2020.

3.1.2. Módulo Y

O módulo Y (Figura 14) é responsável pela movimentação do sistema em relação a vertical (eixo Y) e pode ser pensado como sendo a coluna do sistema. O mesmo é constituído por:

- a) 4 eixos lineares retificados de aço com dimensões de 10 mm de diâmetro por 1000 mm de comprimento com tolerância H7.
- b) 8 mancais de 10 mm de diâmetro para eixo linear CNC, modelo: router SHf.
- c) 4 rolamentos linear de 10 mm de diâmetro com flange quadrada 3D, modelo lmk10uu
- d) 1 fuso trapezoidal, modelo TR8-8, com dimensões de 8 mm de diâmetro por 1000 mm de comprimento em aço inox 304.
- e) 2 placas de polietileno de dimensões (120 mm x 160 mm x 10 mm).
- f) 1 placa de alumínio de dimensões (120 mm x 160 mm x 2 mm).
- g) 2 mancais, modelo Kfl, diâmetro 8 mm.
- h) 1 castanha de bronze de 8 mm de diâmetro.
- i) 1 motor de passo Nema 23, fabricante: Wotiom, modelo: WS2301530820, torque de 15 kgf.cm, ângulo do passo: $1,8^\circ$, número de fases: 2, corrente por fase: 3A, classe de isolamento B.
- j) 1 acoplamento flexível de 8mm de diâmetro para motor
- k) 2 fins de curso, modelo KW11-3Z
- l) 1 conector DB9 fêmea com capa protetora.

A base inferior e a superior deste módulo foram feitas com placas de polietileno, furadas exatamente nos mesmos lugares para a fixação dos eixos lineares retificados e da passagem do fuso trapezoidal. Para a fixação dos eixos lineares, foram usados 8 mancais presos nas placas, sendo 4 mancais na base inferior e 4 mancais na base superior. Na base superior também foi acoplado o mancal do fuso trapezoidal. O motor de passo foi preso na base inferior para manter o centro de massa da estrutura o mais baixo possível e assim minimizar alguns efeitos indesejados.

O fuso trapezoidal foi anexado ao motor de passo através de um acoplamento flexível. Uma das chaves de fim de curso foi presa próxima ao motor para que quando o sistema estiver descendo, o mesmo possa parar no fim do percurso sem provocar acidentes. Os rolamentos lineares, a castanha, uma das chaves de fim de curso e um parafuso com porca borboleta foram presos na placa de alumínio, que serve de base para a fixação do módulo Z. A função deste

parafuso com porca borboleta é justamente fixar o módulo Z ao módulo Y. A comunicação e alimentação deste módulo (motor e chaves fim de curso) com o módulo eletrônico é feito através do conector DB-9.

Figura 14 - Módulo Y.



Fonte: O autor, 2020.

3.1.3. Módulo Z

O módulo Z é o responsável pela realização da medida de Fluorescência de Raios X. É composto por um submódulo de movimentação, para ajuste do foco do sistema em relação a amostra, e acoplado em cima deste, um submódulo de aquisição de dados, conforme a Figura 15. Cada submódulo será descrito adiante.

Figura 15 - Módulo Z.



Fonte: O autor, 2020.

3.1.3.1. Submódulo de movimentação

Este submódulo é responsável pelo ajuste focal da parte referente à aquisição de dados, ou seja, para a obtenção da máxima contagem em cada ponto em relação a amostra. Foi projetado e construído com algumas peças usinadas no laboratório de mecânica do Instituto de Física Armando Dias Tavares. É composto por:

- a) 1 motor de passo 28byj-48 5V com driver Ulm2003 – ângulo por passo de $5,625^\circ/64$, 4 fases, com redução de $1/64$. Torque máximo de 2,2 Kgf.cm
- b) 2 fins de curso, modelo KW11-3Z
- c) 2 eixos lineares retificados de aço com dimensões de 6 mm de diâmetro por 170 mm de comprimento com tolerância H7.
- d) 1 fuso trapezoidal com dimensões de 6 mm de diâmetro por 200 mm de comprimento.
- e) 1 base em alumínio com dimensões (180 mm x 240 mm x 3mm)
- f) 1 castanha de 6 mm de diâmetro.
- g) 4 mancais em alumínio com diâmetro 6 mm.
- h) 2 mancais em polietileno com diâmetro 6 mm.
- i) 4 pillow blocks feitos em teflon com diâmetro de 6 mm.
- j) 1 conector DB25 fêmea com capa protetora.

A base em alumínio possui um prolongamento com um furo por onde passa o parafuso com a porca borboleta para fixação do mesmo ao módulo Y. No final deste prolongamento foram feitos dois ganchos de forma a melhorar a fixação deste módulo. Nesta base são fixados os quatro mancais dos eixos lineares retificados e os dois mancais do fuso trapezoidal, juntamente com as chaves de fim de curso e o motor de passo. Em cada eixo linear retificado

passam dois blocos de apoio, usinados em teflon e que servirão de sustentação para a base do submódulo de aquisição, na qual a castanha é fixada para realizar a movimentação do conjunto.

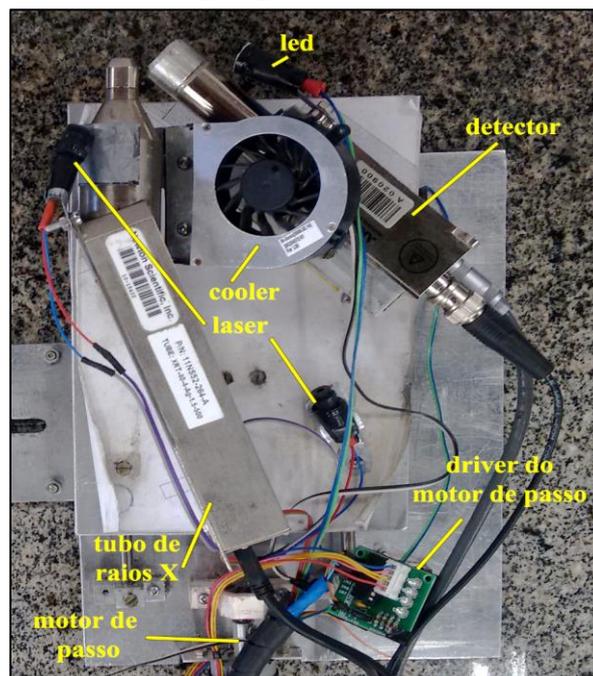
3.1.3.2. Submódulo de aquisição de dados

Este submódulo tem por finalidade realizar a aquisição dos dados para processamento futuro das medidas de XRF. Como pode ser visto na Figura 16 é composto por:

- a) 1 tubo de raios X
- b) 1 detector semiconductor
- c) 2 lasers
- d) 1 led de alto brilho de cor branca
- e) 1 cooler
- f) 1 base de alumínio com dimensões (135 mm x 190 mm x 3 mm)

A base de alumínio é acoplada ao submódulo de movimentação por 4 parafusos prendendo-a nos 4 blocos de apoio. Nela também é fixada a castanha que é responsável pela movimentação deste submódulo. O tubo de raios X, o detector e um dos lasers de alinhamento são fixados na base. O led é preso no detector enquanto que o cooler e o outro laser são anexados ao tubo de raios X.

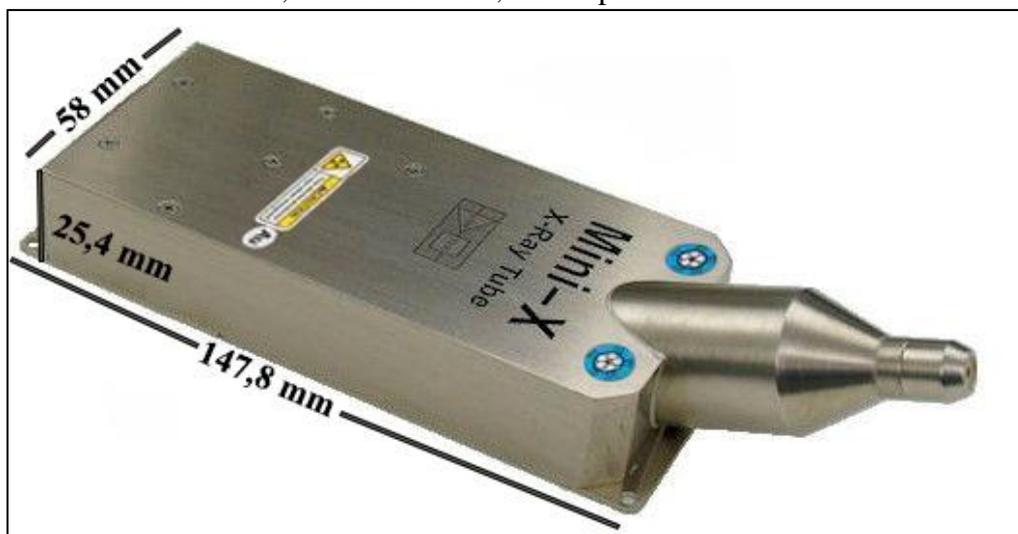
Figura 16 - Submódulo de aquisição.



Fonte: O autor, 2020.

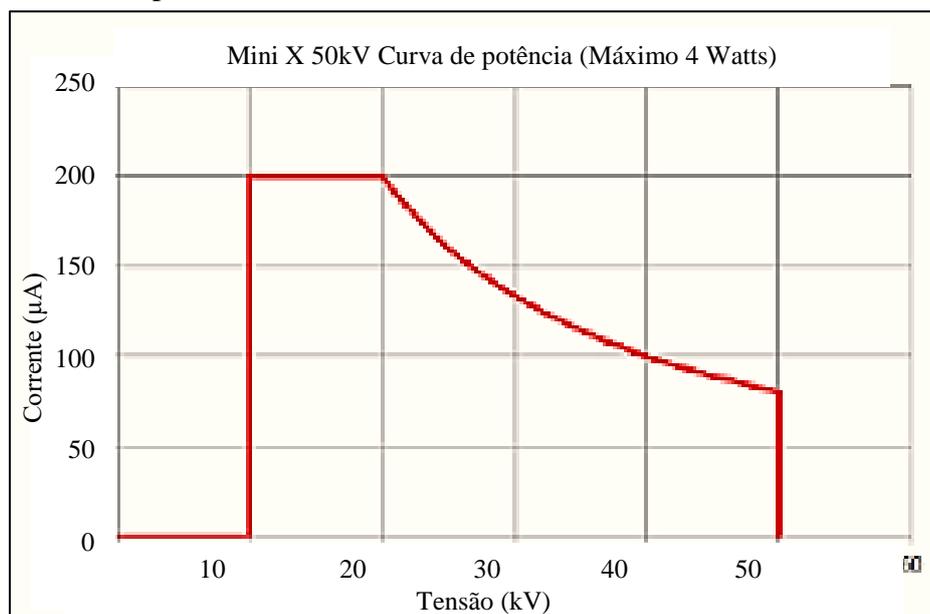
O tubo de raios X utilizado no sistema é do modelo mini X, da Amptek (Figura 17). Este modelo de tubo de raios X, justaposto dentro dele, existe ainda a fonte de alta tensão, a eletrônica de controle e a entrada USB para fazer a comunicação com os computadores. Possui um anodo de Ouro (Au) e janela de berílio de espessura de $127\ \mu$, com tensão e corrente variáveis controladas através da comunicação USB. Sua fonte de alimentação tem parâmetros máximos de 50 kV de tensão e $200\ \mu\text{A}$ de corrente, onde esta combinação de tensão e corrente não pode exceder uma potência de 4 W conforme visto na Figura 18.

Figura 17 - Tubo de raios X, modelo Mini X, da Amptek.



Fonte: AMPTEK, 2019.

Figura 18 - Curva de potência do tubo de raios X, modelo Mini X.



Fonte: O autor, 2020 (adaptado de AMPTEK, 2019).

Este tubo de raios X foi desenvolvido para operar de forma contínua e em condições de ambientes industriais e laboratórios de pesquisa. O sistema é alimentado por uma fonte externa de 12 V com corrente contínua e as únicas conexões necessárias para operação do mesmo são um adaptador de tensão contínua e um cabo USB para comunicação com um computador. Possui LED vermelho intermitente e um sinal sonoro alertando o usuário quando o tubo está produzindo raios X. A utilização de colimadores se faz necessária devido a dois motivos: evitar efeitos indesejáveis como espalhamento múltiplo e produção de linhas de raios X característicos de materiais do próprio arranjo experimental.

Com relação aos colimadores, no sistema foram utilizados 3 tipos de colimadores com diâmetro de abertura de 400 μm , 1 mm e 2 mm (Figura 19). Dois destes colimadores, com diâmetros de abertura maiores, são feitos de alumínio, enquanto que o outro é feito de latão e possui uma folha fina de Chumbo, aproximadamente 0,5 mm, nas extremidades.

Figura 19 - Colimadores utilizados no sistema.



Fonte: O autor, 2020.

Os dois últimos colimadores foram utilizados para mapeamento de amostras usando a técnica de MA-XRF enquanto que o primeiro colimador, foi utilizado para fazer mapeamento de uma amostra usando a técnica de microXRF, mostrando a versatilidade do sistema.

O detector semicondutor (Figura 20) utilizado é composto de dois componentes, um Processador de Pulso Digital (DPP) modelo PX5, que combinado ao detector, modelo XR-100SDD, realiza a aquisição dos dados de XRF gerados pelo tubo de raios X interagindo com a amostra. Este detector é do tipo *Silicon Drift Detector* (SDD), com área de detecção de 25 mm² e devido a colimação do próprio encapsulamento, passa a ter área sensível de 17 mm², possuindo janela de berílio de 12,5 μm e resolução FWHM de 125 eV para energia de 5,9 keV, realizando 100000 cps (contagens por segundo).

Figura 20 - Detector, modelo XR-100SDD, e processador de pulso digital, modelo PX5.



Fonte: AMPTEK, 2019.

O detector se comunica com o módulo de processamento de pulso digital através de um cabo com conectores BNC. O outro cabo com conectores LEMO, 6 pinos, é responsável pela alimentação do detector, monitorar a temperatura e alimentar o sistema de resfriamento por efeito Peltier. Do módulo de processamento de pulso digital é alimentado por uma fonte externa de 5 V com corrente contínua e a conexão para comunicação com um computador é feita por um cabo USB – mini USB.

Os lasers são responsáveis por indicar ao usuário se o sistema está alinhado com a amostra, ou seja, se o mesmo se encontra na posição de máxima contagem de fótons em relação à mesma.

O led tem por função iluminar a amostra de forma constante e uniforme para quando for feito o percorrimento fotográfico para posterior aplicação do aprendizado de máquina. Também pode ser utilizado para permitir ao usuário uma melhor visualização da amostra em qualquer ambiente em que ela se encontre.

3.1.4. Módulo eletrônico

Este módulo tem por finalidade controlar e processar a parte de aquisição de dados e a movimentação do sistema todo. Pode-se pensar neste módulo como sendo o cérebro do sistema. Ele é constituído por:

- a) 1 fonte chaveada colmeia, potência de 120 W, tensão de saída de 12 V, e corrente máxima de saída de 10 A. A tensão de entrada é bivolt e foi fabricada pela Nehc, sendo do modelo: 58162.
- b) 2 drivers para motor de passo Nema 23, modelo TB6560-3A, corrente máxima de operação 3A e tensão de operação de 12V.
- c) 2 módulos reguladores de tensão (*stepdown*), modelo LM2596.
- d) 1 módulo relé com 4 canais com tensão de operação de 5V.
- e) 1 microcomputador Raspberry Pi 3, modelo B+.
- f) 1 micro câmera específica para uso no Raspberry Pi.

A fonte chaveada de 120W (Figura 21) foi escolhida de forma a alimentar todo o sistema de maneira que não a sobrecarregasse e ainda permitisse fazer melhorias futuras no sistema. Possui seleção automática de tensão de entrada, proteção contra curto circuito e sobrecarga na saída, além de proteção contra superaquecimento, estrutura em metal e dimensões de 100 mm x 130 mm x 40 mm. Nela são ligados os dois drivers (Figura 22) para controlar os motores de passo Nema 23 e os dois reguladores de tensão LM2596.

Figura 21 - Fonte chaveada 120W.

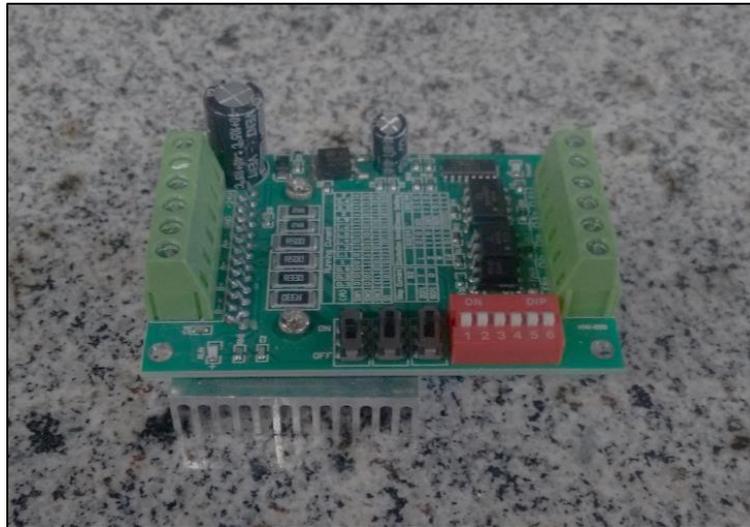


Fonte: O autor, 2020.

Os drivers de motor de passo, modelo TB6560, possuem alto desempenho é baseado no CI TOSHIBA TB6560. Sua utilização é bastante simples pois todas as instruções para colocação em funcionamento estão marcadas na placa. Ele possui um grande dissipador incorporado que

garante boa dissipação de calor, entrada de sinal opto-acoplada de alta velocidade garantindo que não ocorram perdas de passos. Opera com tensão entre 10V até 35 V DC e corrente de 3 A. Possui de proteção contra subtensão e proteção contra sobrecorrente além de dimensões de 50 mm x 75 mm x 35 mm. Sua função é realizar o chaveamento dos componentes de potência para fornecer corrente necessária para dar movimento aos motores passo. Estes motores permitem um posicionamento preciso com facilidade e são usados em vários tipos de aplicações que necessitem de um ângulo de rotação preciso e controle de velocidade. Como o sistema métrico de comprimento no SI é dado em múltiplos e submúltiplos do metro e não em passos ou ângulo, uma vez que 1 passo do motor equivale a $1,8^\circ$, teve-se que fazer o levantamento da reta de ajuste que descreva a conversão do número de passos para seu respectivo valor em milímetros.

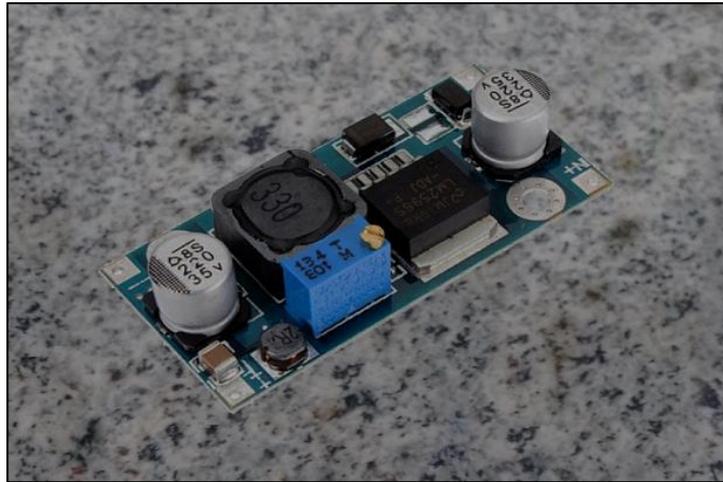
Figura 22 - Driver para motor de passo, modelo TB6560.



Fonte: O autor, 2020.

Os módulos reguladores de tensão LM2596 (Figura 23) trabalham como conversores DC-DC, no modo *stepdown*, sendo capazes de reduzir uma carga, mantendo a corrente em até 3A, com ótima eficiência. A tensão de saída pode ser ajustada entre 1,5V até 35V, podendo ter como entrada valores de tensão de 3,2V até 40V. Um dos módulos reguladores de tensão é usado exclusivamente para alimentar o microcomputador Raspberry Pi 3, pois o mesmo pode exigir uma corrente de até 3A para habilitar todas as suas funcionalidades. O outro módulo é utilizado para fornecer a tensão de 5V para alimentar o cooler, os lasers, o led e o driver de motor de passo presentes no módulo Z além de alimentar o módulo relé de 4 canais.

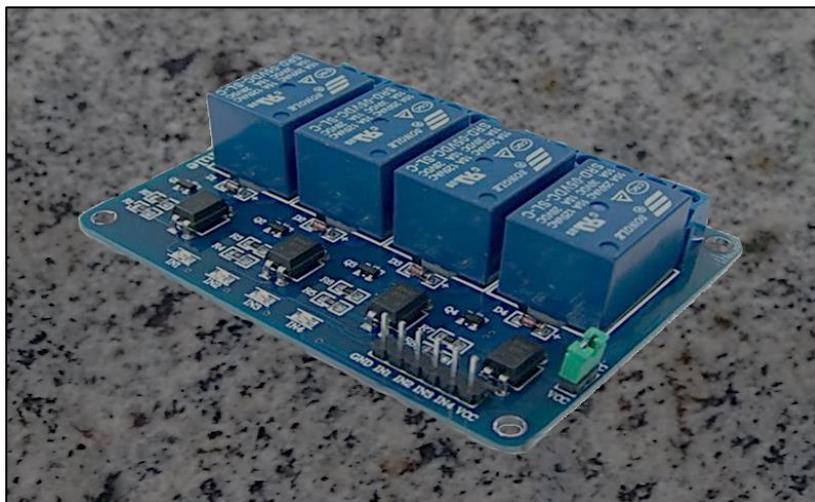
Figura 23 - Módulo regulador de tensão, modelo LM2596.



Fonte: O autor.

O módulo relé (Figura 24), modelo SRD-05VDC-SL-C, facilita a integração com uma ampla gama de microcontroladores, como ESP32 e Arduino, além de microcomputadores, como o Raspberry Pi. A partir das saídas digitais pode-se controlar cargas de até 220V de corrente alternada e dispositivos como motores AC/DC, eletroímãs, lâmpadas incandescentes, dentre outros. Elimina todo o trabalho de montar um circuito de acionamento com transistores, relés, conectores, leds e diodos. Possui leds indicadores de status, corrente de operação por canal variando de 15 até 20 mA, tempo de resposta entre 5 a 10 ms e dimensões de 80 mm x 60 mm x 20 mm. Este módulo foi utilizado para controlar o acionamento dos lasers de alinhamento e o led de iluminação do módulo Z.

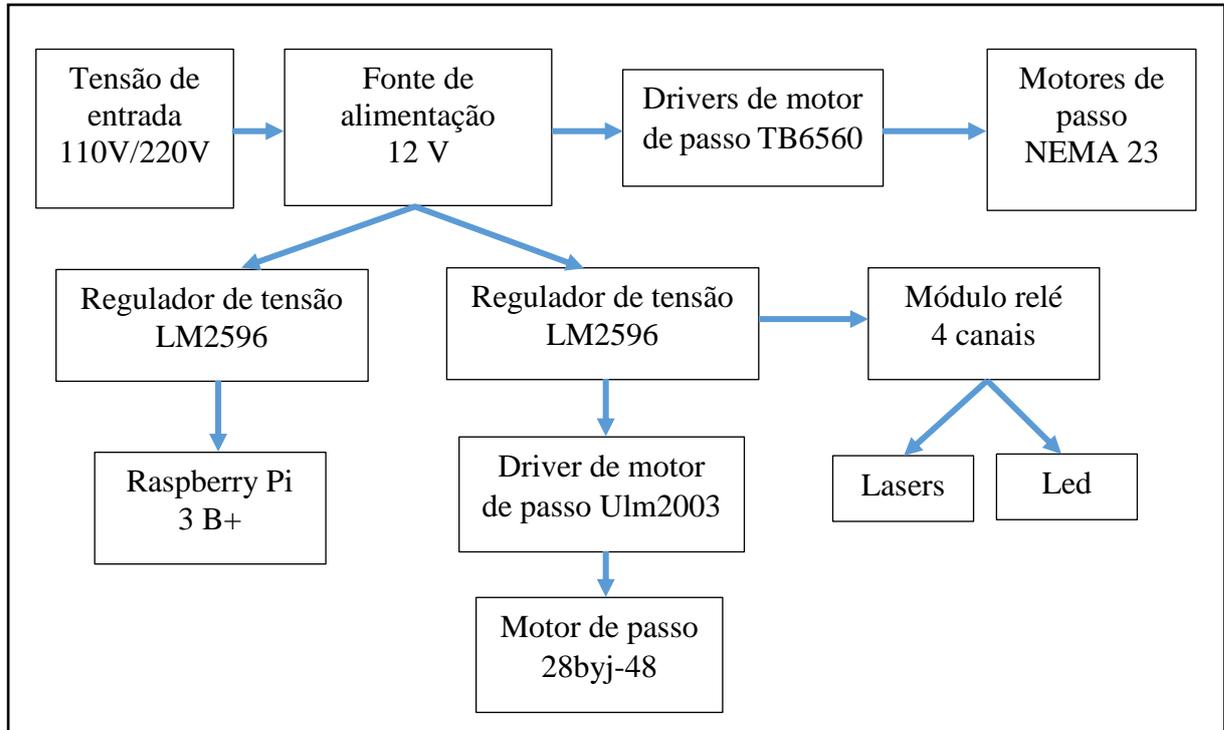
Figura 24 - Módulo relé de 4 canais.



Fonte: O autor, 2020.

A Figura 25 ilustra o esquema de ligações entre todas as partes envolvidas no módulo eletrônico.

Figura 25 - Esquema de ligações entre os componentes do módulo eletrônico.



Fonte: O autor, 2020.

O microcomputador Raspberry Pi, já foi descrito de forma detalhada no capítulo de fundamentação teórica. Devido a este fato, não será descrito novamente neste capítulo.

A micro câmera (Figura 26) utilizada tem resolução de com 8MP e possui sensor da Sony, modelo IMX219. É capaz de captar vídeos com qualidades de 1080p com 30 fps (frames por segundo), 720p com 60 fps, 640x480p com 90fps e imagens estáticas de até 3280×2464 pixels.

Para conectar a câmera, basta plugá-la ao conector CSI (Camera Serial Interface) existente no Raspberry Pi, especialmente dedicado para este tipo de conexão e troca de dados, através do cabo flat, que neste caso tem 2m de comprimento. A câmera foi acoplada a uma placa de acrílico e depois a uma base de metal que encaixa na ponta do tubo de raios X.

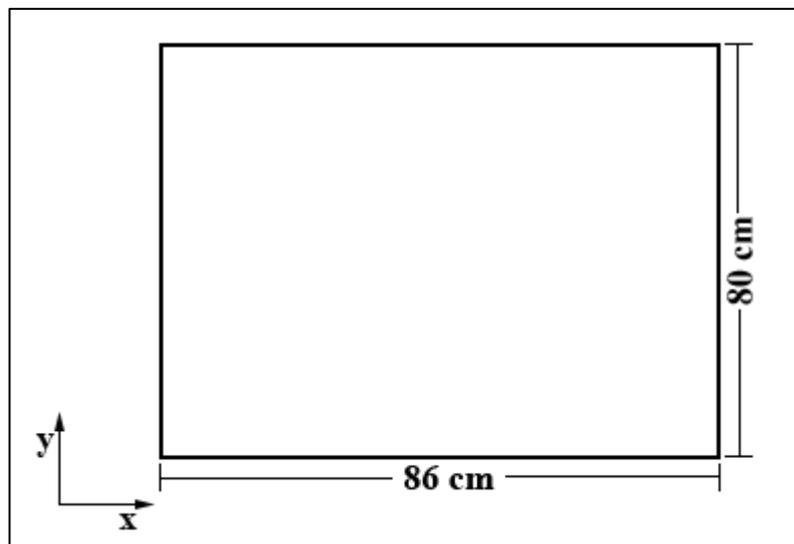
Figura 26 - Micro câmera utilizada no sistema com o suporte ao tubo de raios X.



Fonte: O autor, 2020.

Ao montar todo o equipamento, o mesmo permite analisar áreas máximas de dimensões 86 cm por 80 cm, por vez, como pode ser visto na Figura 27.

Figura 27 - Área máxima de análise do sistema por vez.



Fonte: O autor, 2020.

3.2. Aprendizado de máquina aplicado ao sistema

O algoritmo feito para identificação de cores, que utiliza aprendizado de máquina, foi desenvolvido na linguagem de programação Python.

Python (PYTHON, 2019) é uma linguagem de programação interpretada, de alto nível, orientada a objetos e com semântica dinâmica. Combinados com uma tipagem dinâmica, ou

seja, não exige declarações de tipos de variáveis, vínculo dinâmico e suas estruturas de dados de alto nível a deixam extremamente atraente no desenvolvimento de aplicativos. De seus pontos fortes, pode-se citar a sua sintaxe simples e fácil aprendizado. Python está disponível para todas as principais plataformas e é distribuído gratuitamente. Pode-se considerar que Python é a linguagem de programação mais utilizada em todo o mundo. O processo que consiste na edição de um programa, execução e correções do mesmo (ciclo *edit-test-debug*) é incrivelmente rápido, uma vez que não há necessidade de compilação para rodar o programa.

Sua grande biblioteca padrão proporciona ferramentas adequadas a muitas tarefas assim como a enorme comunidade de programação desta linguagem são comumente citadas como as suas maiores vantagens. Atualmente, Python está classificada entre as 3 principais linguagens de programação mais populares, conforme indica o Índice de Programação de TIOBE.

Bibliotecas como NumPY, SciPy e Matplotlib permitem o uso efetivo do Python na computação científica. Porém existem bibliotecas especializadas, como BioPython e Astropy, fornecem funcionalidades específicas.

Para o aprendizado de máquina, foram utilizadas as bibliotecas padrão, como OS para gerenciamento de arquivos, NumPY para trabalhar com vetores e matrizes, e uma biblioteca específica que trabalha com imagem de um modo geral (aquisição, processamento, etc...) o OpenCV.

O algoritmo desenvolvido neste trabalho consiste em, através de uma microcâmera acoplada na frente do tubo de raios X, escanear a amostra e através das bibliotecas utilizadas e do arquivo de treino previamente feito, ir classificando as cores que aparecem nas imagens obtidas pela câmera e armazenando isto em um arquivo juntamente com as suas respectivas posições. Após todo o escaneamento da amostra o usuário escolherá em uma paleta de cores a cor que quer analisar e a quantidade de pontos que serão analisadas. Com base nestas informações, o programa usará novamente o aprendizado de máquina e determinará quais são as menores distâncias de onde o sistema se encontra até os pontos a serem analisados. Então o sistema irá até os respectivos locais e fará as medidas com as configurações previamente estabelecidas pelo usuário.

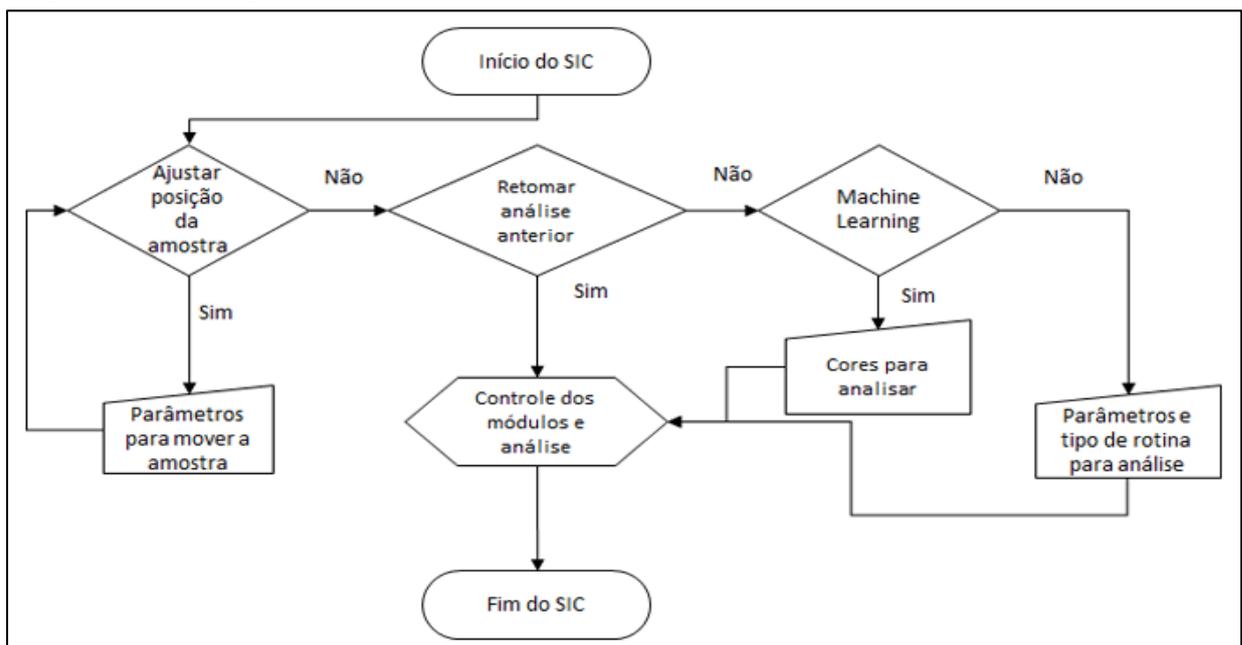
Por se tratar de um aprendizado de máquina supervisionado, o arquivo de treino consiste na rotulação de vários arquivos em relação as suas cores. Então o algoritmo decodifica uma única vez, mais de mil arquivos de imagem com diferentes nuances para cada uma das 70 tonalidades de cores rotuladas para formar o arquivo de treino.

3.3. Interação do usuário com o sistema

Como uma das propostas deste trabalho é a portabilidade, o controle do sistema foi desenvolvido de forma que pudesse ser feito de forma simplificada e ágil. A interação visual do usuário foi desenvolvida em HTML, mais precisamente usando PHP e CSS. Esta ideia de controle foi escolhida devido a portabilidade que fornece ao sistema, visto que qualquer dispositivo que possua conexão com a internet e um navegador web instalado pode interagir com o sistema. Assim, não há necessidade de criar softwares específicos para cada plataforma que permita controlar o sistema, bem como exclui todo o processo de instalação de pacotes controladores extras.

Todos os arquivos responsáveis pelo controle ficam instalados no cartão de memória do Raspberry Pi, não sendo necessário nenhum tipo de armazenamento ou transferência de dados externo. O Raspberry Pi cria um ponto de acesso e se conecta a uma rede local, caso exista, possibilitando que todos os usuários possam se conectar a ele para acessá-lo e utilizá-lo. Desta forma, em um laboratório, todos os dispositivos (computadores, aparelhos smartphones, tablets e quaisquer outros) disponíveis na rede através de conexão de internet sem fio e com algum navegador web instalado podem utilizar o sistema. As telas de interface com o usuário para controle do sistema foram modificadas com base no sistema descrito por (DA COSTA, 2017) para que pudesse agregar mais funcionalidades conforme pode ser entendida pelo fluxograma da Figura 28 e são descritas a seguir.

Figura 28 - Fluxograma de funcionamento do SIC.



Fonte: O autor, 2020.

A Figura 29 mostra a página inicial de acesso ao sistema. Nela há um menu que permite mexer em algumas configurações do sistema. Contém também campos de acesso ao sistema e ao banco de dados além de fornecer ao usuário o download do tutorial de como usar o sistema. Os parâmetros de acesso do usuário são responsáveis por garantir que apenas um usuário realize análises por vez, uma vez que se outro usuário tentar usar vai aparecer que o sistema está ocupado.

Na página de configuração do sistema (Figura 30) o usuário experiente pode executar algum comando via terminal, conectar a uma rede de internet ao seu alcance, forçar o desligamento dos módulos, caso haja algum problema durante a medição da amostra, e desligar o sistema, depois de finalizada a medida.

Quando o usuário entra com seus dados de acesso ao computador, ele é redirecionado para a página de controle de posicionamento e dimensões da amostra (Figura 31). Nesta página o usuário pode posicionar o sistema em relação a amostra e ajustar o foco da medida de XRF se baseando no alinhamento com o laser. Também é possível se ter a visão da câmera enquanto de realiza o posicionamento do sistema. Tem as opções de posicionar o sistema na origem do mesmo, retomar uma medida caso falte luz ou aconteça algum problema que desligue o sistema, iniciar a medida referente ao aprendizado de máquina, ligar e desligar tanto o led quanto os lasers.

Figura 29 - Página inicial de acesso ao sistema.

Sistema Integrado de Controle - v3.0
LIETA - Laboratório de Instrumentação Eletrônica e Técnicas Analíticas

INICIO CONFIGURAÇÃO DO SISTEMA

SIC
SISTEMA INTEGRADO DE CONTROLE

Bem-vindo!

Solicitar Execução:
Sistema Liberado [1]
Usuário:
Senha:
ENTRAR

Banco De Dados Do SIC (SICDb):
Usuário:
Senha:
ENTRAR

Informações
Vers o 3.0
Endereço de IP global:
182.92.103.113
Última atualização realizada em:
Manual do usuário:
DOWNLOAD

Copyright © 2017. Todos os direitos reservados. LIETA - IFUFRJU
Template by OS Templates

Fonte: O autor, 2020.

Figura 30 - Página de configuração do sistema.

Fonte: O autor, 2020.

Figura 31 - Página de posicionamento do sistema.

Fonte: O autor, 2020.

Ao prosseguir, o usuário acessará a página de entrada de parâmetros (Figura 32) que é responsável por receber todos os parâmetros de execução da análise:

- a) Quantidade de pontos a serem medidos (X e Y);
- b) Tamanho da amostra (X e Y);
- c) Tempo de coleta em cada ponto;
- d) Tipo de rotina que será executada: percorrimento matricial ou fotográfico
- e) Tensão do tubo de raios X;
- f) Corrente do tubo de raios X;

Ao escolher o percorrimento fotográfico, o usuário terá que colocar de forma manual a câmera na frente do tubo, para que a mesma realize tal percorrimento, e entrar com os valores da quantidade de pontos a serem feitos e o tamanho da amostra. Neste caso, os campos de tensão, corrente e tempo de medida ficam desabilitados.

Caso a escolha seja o percorrimento matricial, o usuário tem que verificar se a câmera não se encontra na frente do tubo, para que não venha a danificá-la pela emissão da radiação em seu sensor. Após isto, deve entrar com todos os valores dos campos habilitados, incluindo tensão, corrente e tempo de coleta em cada ponto.

Figura 32 - Página de entrada de parâmetros.

Sistema Integrado de Controle - v3.0
LEIA - Laboratório de Instrumentação Eletrônica e Técnicas Analíticas

INICIO CONFIGURAÇÃO DO SISTEMA

Parte 2 de 3: Parâmetros da execução

1) Matriz De Percorrimento:

Número de pontos na orientação X:

Número de pontos na orientação Y:

Comprimento (mm) - Eixo X:

largura (mm) - Eixo Y:

CALCULAR VALORES DOS PASSOS

CBS
 Menor resolução espacial
 Interaxo: 50 µm

2) Parâmetros Da Análise:

Tempo de análise por ponto (segundos):

Tipo de rotina a ser executada:
 A - Percorrimento Matricial
 B - Percorrimento Fotográfico

Insira uma descrição para esta análise:

3) Parâmetros Dos Dispositivos:

Tensão máxima: de 10 kV a 40/50 kV:

Corrente máxima: de 5 µA a 200 µA:

EXIBIR VALORES DA FÍSICA

PROSSEGUIR

CANCELAR

RETORNAR AO AJUSTE DE FOCO

Copyright © 2017 - todos os direitos reservados - LEIA - F. R. D. R. J. Impresso by CS Templates

Fonte: O autor, 2020.

Prosseguindo, o usuário irá para a página de confirmação de parâmetros (Figura 33) e caso esteja tudo correto, poderá dar início da ordem de execução. Nesta página é possível voltar para a página anterior e alterar os parâmetros caso se tenha entrado com algum dos valores errado.

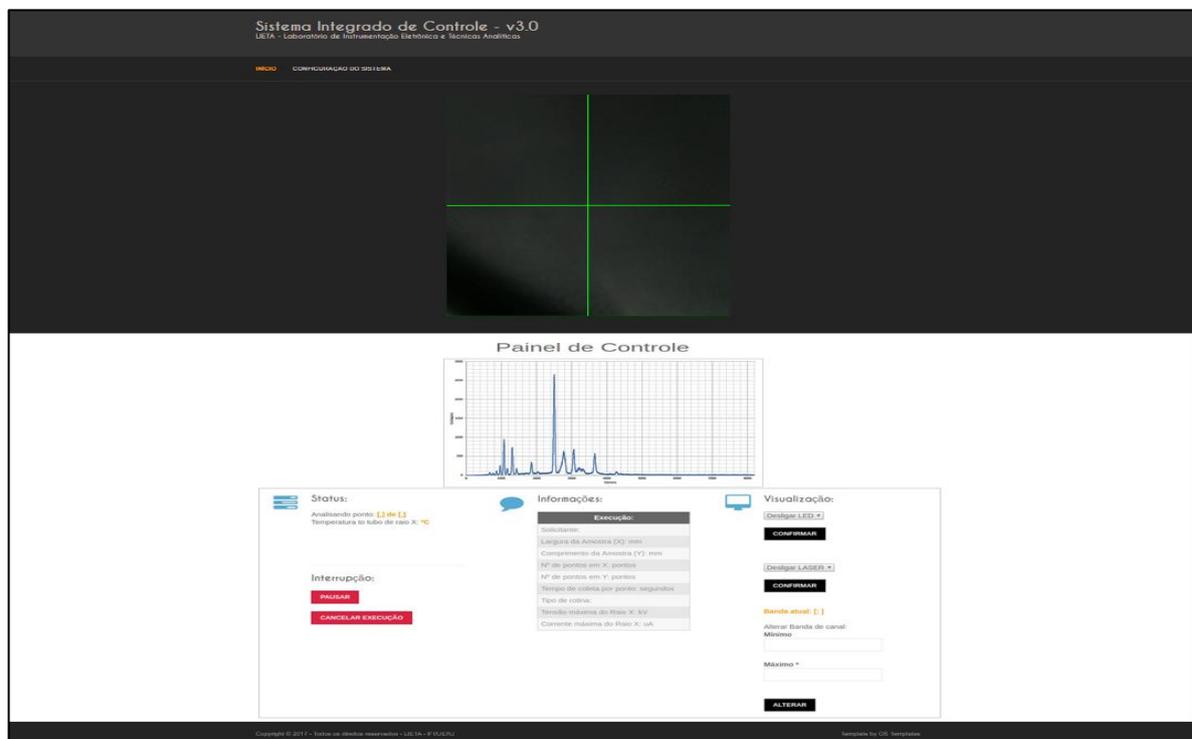
Figura 33 - Página de confirmação dos parâmetros.



Fonte: O autor, 2020.

É possível acompanhar a análise sendo feita na página painel de controle (Figura 34). Além disto, nela pode-se pausar ou cancelar a execução da análise, ver as informações inseridas, a imagem da câmera e, em caso de percorrimento matricial, o espectro de Fluorescência obtido durante as medidas além de ainda ser capaz ligar e desligar o led e os lasers.

Figura 34 - Página painel de controle.



Fonte: O autor, 2020.

Supondo que o usuário já tenha feito o percorrimento fotográfico e agora queira analisar uma determinada cor, na página de posicionamento do sistema (Figura 31), o mesmo irá acionar o botão INICIAR, na opção “Detecção automática de cores”. Feito isto, o usuário será direcionado para a página de reconhecimento de cores automático (Figura 35). Nela é exibida uma paleta com as cores que foram utilizadas para o treinamento do algoritmo de identificação de cores através de aprendizado de máquina. O usuário poderá escolher uma cor desejada para analisar, além de informar quantos pontos quer medir nesta cor juntamente com o tempo de coleta, a tensão e a corrente do tubo. Ao confirmar os parâmetros, o usuário é redirecionado para a página de confirmação dos parâmetros.

Figura 35 - Página de reconhecimento de cores automático.

Fonte: O autor, 2020.

3.4. Caracterização do sistema de MA-XRF

Para averiguar o funcionamento do sistema de maneira confiável, é necessária a realização de uma caracterização do mesmo para verificar as condições operacionais. Foram feitos os testes de repetibilidade, reprodutibilidade e determinação da resolução espacial, além do alinhamento do feixe. No tubo de raios X foram utilizados durante todas as análises apenas dois tipos de colimação, de 1 mm e 2 mm. O teste de repetibilidade e de reprodutibilidade foram

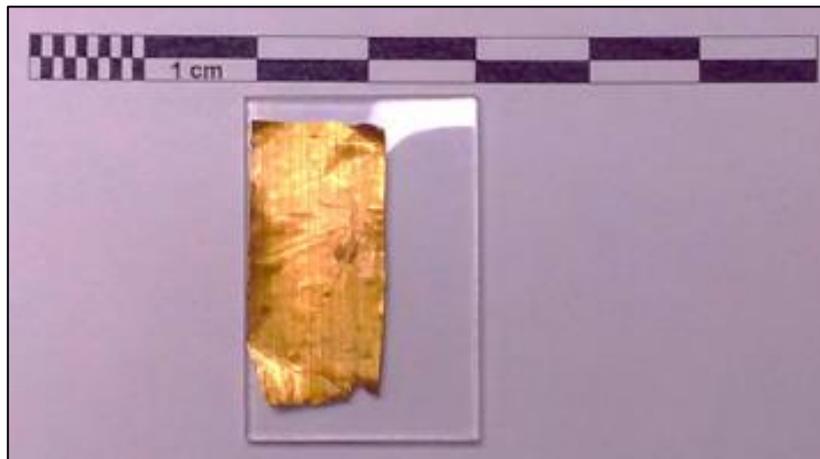
feitos com colimador de 1 mm, enquanto que a determinação da resolução espacial foi realizada com ambos os colimadores.

Uma breve descrição dos testes realizados é abordada a seguir:

- a) Repetibilidade: É definida como o grau de concordância entre os resultados de medições sucessivas que são efetuadas nas mesmas condições experimentais. Para este teste, foram realizadas 20 medidas seguidas em uma folha de latão (Figura 36), com o tubo de raios X usando configurações de 35 kV de tensão e 50 μ A de corrente e o detector com um tempo de contagem de 10 s para cada medida;

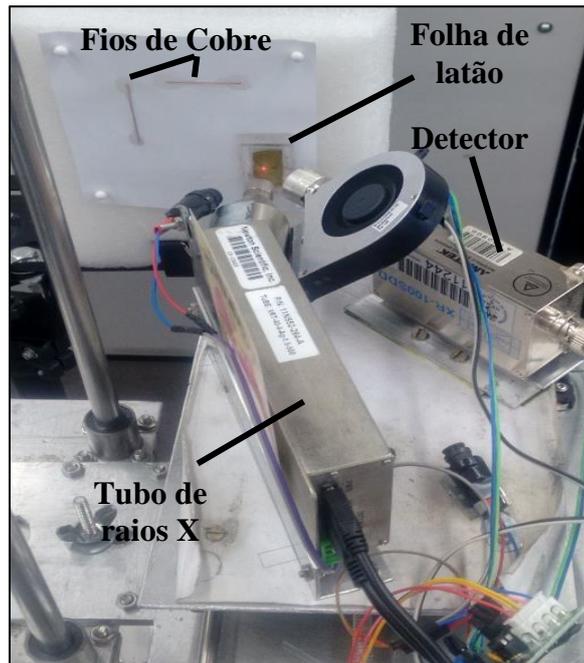
- b) Reprodutibilidade: Realizado para medir o grau de concordância entre as observações feitas nas mesmas circunstâncias, pelo mesmo instrumento, mas por observadores distintos. Representa alterações na configuração experimental para cada análise feita, tais como posicionar a amostra novamente, afastar o foco do sistema do ponto medido e aproximá-lo novamente (Figura 37). Foram realizadas 20 medidas no alvo utilizado anteriormente, para verificar a reprodutibilidade em relação ao foco, e em dois fios de Cobre com espessura de 500 μ m, para verificar a reprodutibilidade em relação a movimentação nos eixos X e Y. As configurações do tubo foram, tensão de 35 kV e corrente de 50 μ A, o detector com um tempo de contagem de 10 s para cada medida;

Figura 36 - Folha de latão com espessura de 35 μ m.



Fonte: O autor, 2020.

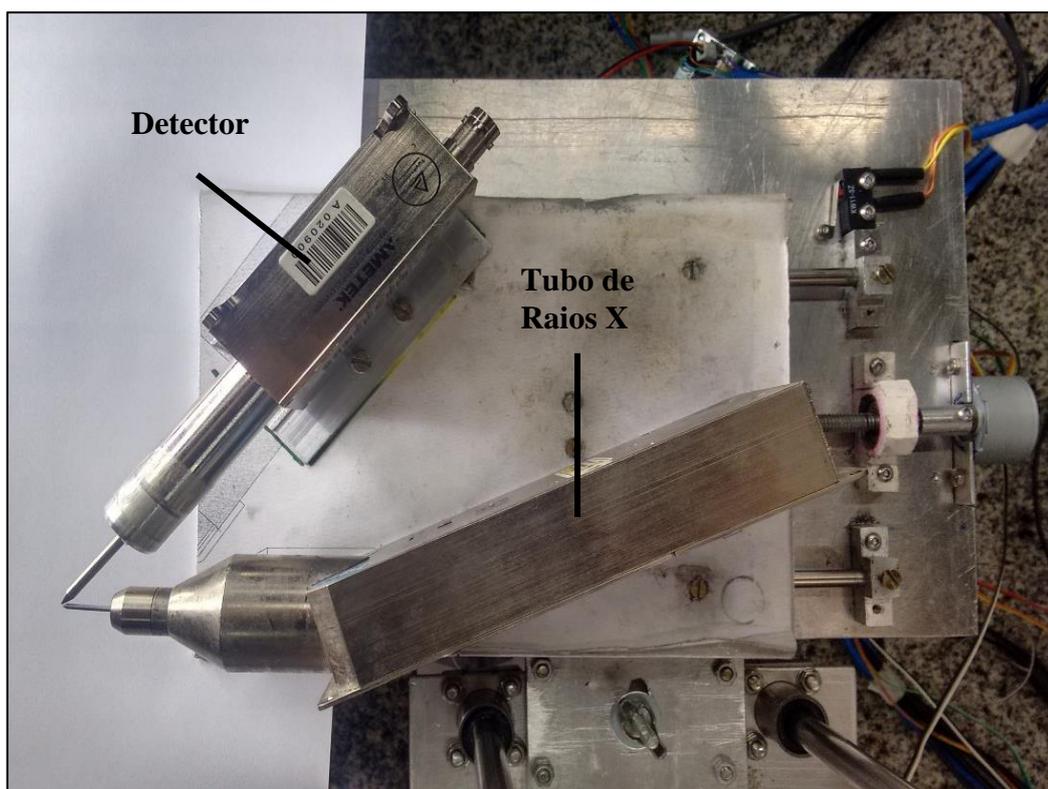
Figura 37 - Teste de reprodutibilidade em relação ao foco do sistema.



Fonte: O autor, 2020.

- c) Determinação da resolução espacial: nesta etapa foi determinado o quanto de resolução espacial o equipamento possui efetivamente. Foi realizada a varredura linear em uma folha de latão (Figura 36) de espessura de $35\ \mu\text{m}$, com passo de $500\ \mu\text{m}$, $35\ \text{kV}$ de tensão, $100\ \mu\text{A}$ de corrente e tempo de coleta de 1 segundo por ponto. A varredura foi iniciada na peça de latão e encerrada fora da mesma, de modo que pudesse ser analisada a queda nas contagens de fótons provenientes do material.
- d) Alinhamento do feixe de raios X: Tem como objetivo fazer a verificação do centro do sistema (Figura 38). Primeiro alinha-se o centro do tubo e do detector de forma mecânica, depois acopla-se dois lasers definindo uma posição, verificada experimentalmente, como o foco do sistema e com os lasers apontados neste exato ponto. Após isto, varia-se a distância do sistema em relação a folha de latão de forma a verificar o ponto de máxima contagem como sendo onde os lasers se encontram. A configuração utilizada para este teste foi tensão de $35\ \text{kV}$, corrente de $100\ \mu\text{A}$ e tempo de coleta de 60 segundos por ponto.

Figura 38 - Alinhamento mecânico do tubo de raios X e do detector.



Fonte: O autor, 2020.

3.5. Aplicações do sistema de MA-XRF

Nesta parte do trabalho serão descritas as amostras que foram medidas pelo sistema e as configurações para cada medida realizada. Foram feitas aplicações dentro do laboratório, mostrando o potencial do sistema para analisar diferentes tipos de amostra, e no Museu Imperial, localizado em Petrópolis, RJ.

3.5.1. Aplicações em laboratório

As aplicações foram realizadas no Laboratório de Instrumentação Eletrônica e Técnicas Analíticas (LIETA) do Instituto de Física da UERJ e tiveram por finalidade mostrar que o sistema serve para realizar análises usando a técnica de MA-XRF, como também a técnica de microXRF, sendo necessário apenas trocar o colimador e diminuir o passo do motor.

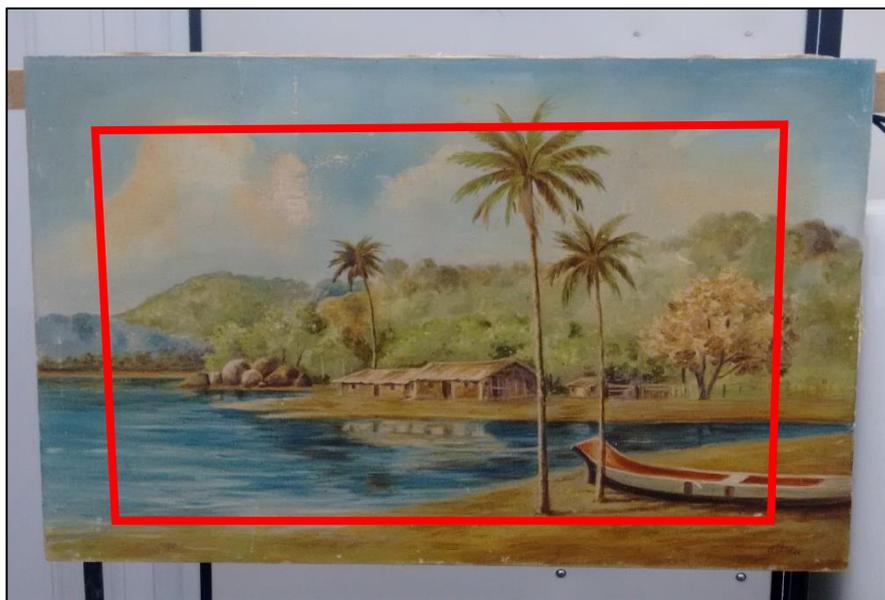
Foram analisados:

- a) 1 quadro de autor desconhecido.
- b) 1 azulejo português moderno.
- c) 1 artesanato nordestino (pintura em madeira).
- d) 1 artefato da cultura Chancay.

3.5.1.1. Quadro de autor desconhecido

O quadro (Figura 39) é uma tela de algodão com tons pasteis representando uma paisagem bucólica mostrando um lago no primeiro plano com uma elevação com mata no segundo plano. Possui dimensões 650 mm x 460 mm.

Figura 39 - Quadro de autor desconhecido com destaque na região analisada.



Fonte: O autor, 2020.

A peça foi escaneada para realizar o reconhecimento das cores utilizadas na pintura. Depois, foi feito um mapeamento bidimensional em uma região. As configurações usadas no sistema para o mapeamento bidimensional são mostradas na Tabela 4.

Tabela 4 - Análise do quadro (mapeamento bidimensional).

Parâmetros para mapeamento 2D	
Tensão	35 kV
Corrente	100 μ A
Tempo de medida	1 s
Diâmetro do colimador	2 mm
Dimensão da matriz	510 mm x 360 mm
Passo da matriz	3 mm

Fonte: O autor, 2020.

Foram realizadas também duas medidas pontuais na parte de trás do quadro com a finalidade de levantar o espectro procedente da tela e ver se ela teria sido tratada antes de ser trabalhada. As configurações utilizadas nas medidas pontuais são descritas na Tabela 5.

Tabela 5 - Análise do quadro (análise pontual).

Parâmetros para análise pontual	
Tensão	35 kV
Corrente	100 μ A
Tempo de medida	100 s
Diâmetro do colimador	1 mm

Fonte: O autor, 2020.

3.5.1.2. Azulejo português moderno

A palavra azulejo decorre do árabe *azzelij*, que significa pequena pedra polida e era usada pelos muçulmanos para desenhar mosaicos. É um artefato em cerâmica com pouca espessura e na maioria das vezes em formato quadrado. Uma das superfícies é esmaltada como consequência do processo de cozedura da peça, tornando-a brilhante e impermeável, podendo apresentar pinturas com uma ou várias cores, ser lisa ou em relevo.

Segundo PEREIRA (2019), os primeiros azulejos em Portugal foram importados de oficinas de Sevilha, em 1498, quando o rei D. Manuel I, em uma de suas viagens para a Espanha, ficou encantado com o brilho dos azulejos e os trouxe para decorar as paredes do seu palácio. Devido a isto, os azulejos portugueses eram considerados um meio de distinção social.

No Museu Nacional do Azulejo, em Lisboa, encontram-se painéis que testemunham a evolução e a monumentalidade desta peça de cerâmica decorativa que se adapta às necessidades e acompanha os estilos das diferentes épocas, como “O Retábulo da Nossa Senhora da Vida”, dos finais do século XVI, composto por 1384 azulejos que sobreviveram a um grande terramoto (PEREIRA, 2019).

O azulejo medido (Figura 40), tem dimensões de 110 mm x 110 mm e possui uma pintura retratando a cidade de Aveiro, em Portugal.

Figura 40 - Azulejo português moderno com destaque na área analisada.



Fonte: O autor, 2020.

As configurações usadas no sistema para o mapeamento bidimensional são mostradas na Tabela 6.

Tabela 6 - Análise do azulejo (mapeamento bidimensional).

Parâmetros para mapeamento 2D	
Tensão	35 kV
Corrente	100 μ A
Tempo de medida	1 s
Diâmetro do colimador	2 mm
Dimensão da matriz	70 mm x 56 mm
Passo da matriz	2 mm

Fonte: O autor, 2020.

Foi realizada uma medida pontual na parte de trás da peça com o intuito de levantar o espectro procedente da cerâmica. As configurações utilizadas na medida pontual são descritas na Tabela 7.

Tabela 7 - Análise do azulejo (análise pontual).

Parâmetros para análise pontual	
Tensão	35 kV
Corrente	100 μ A
Tempo de medida	120 s
Diâmetro do colimador	1 mm

Fonte: O autor, 2020.

3.5.1.3. Artesanato nordestino (Pintura em madeira)

Segundo VAINSENER (2020), o artesanato pode ser definido como sendo qualquer peça comercializável, fruto de um trabalho predominantemente manual, feito com a ajuda de ferramentas simples ou máquinas rudimentares. Deve se basear no tema popular e utilizar a matéria-prima local ou regional. Para ser inserido nesta categoria, o objeto necessita ser produzido na casa do próprio artesão ou em alguma cooperativa de artesãos, englobar um número reduzido de peças, ser proveniente de concepção e execução individual, familiar ou grupal.

No Brasil, devido a vasta extensão territorial e a influência de muitos povos, a cultura de produção artesanal é bastante diversificada de região para região. No Nordeste, esta atividade é uma das importantes atrações turísticas e financeiras. Para elaborar os artesanatos, os nordestinos utilizam vários materiais oriundos da flora e da fauna nativas. Cada material ou grupo de materiais dá origem a um tipo ou variedade de produto artesanal, onde os temas e modelos advêm do próprio grupo social.

A peça analisada pelo sistema (Figura 41) consiste de uma pintura em madeira entalhada, fruto de um artesão nordestino desconhecido. A pintura tem dimensões de 70 mm x 210 mm e faz alusão a uma mulher. A peça foi toda escaneada para realizar o reconhecimento das cores utilizadas e depois foi feito um mapeamento bidimensional dela toda. As configurações usadas no sistema para o mapeamento bidimensional são mostradas na Tabela 8.

Figura 41 - Artesanato nordestino.



Fonte: O autor, 2020.

Tabela 8 - Análise do artesanato nordestino (mapeamento bidimensional).

Parâmetros para mapeamento 2D	
Tensão	35 kV
Corrente	100 μ A
Tempo de medida	1 s
Diâmetro do colimador	1 mm
Dimensão da matriz	70 mm x 210 mm
Passo da matriz	2 mm

Fonte: O autor, 2020.

Foram realizadas também duas medidas pontuais na parte de trás da peça com o intuito de levantar o espectro oriundo da madeira e ver se ela teria sido tratada antes de ser trabalhado o artesanato. As configurações utilizadas nas medidas pontuais são descritas na Tabela 9.

Tabela 9 - Análise do artesanato nordestino (análise pontual).

Parâmetros para análise pontual	
Tensão	35 kV
Corrente	100 μ A
Tempo de medida	120 s
Diâmetro do colimador	1 mm

Fonte: O autor, 2020.

3.5.1.4. Artefato da cultura Chancay

O artefato da cultura Chancay, uma cabeça de uma estatueta cerâmica – cuchimilcos, é um vistoso item devido as suas distintas representações modeladas e do uso das cores, conhecido como estilo negro sobre o branco. A cerâmica Chancay é uma das peças mais importantes do Peru no período pré-colombiano. (AGURTO CALVO e SANDOVAL, 1974; CORNEJO GUERRERO, 1985). Os cuchimilcos são típicos da cerâmica Chancay e representam homens e mulheres nus. Quase sempre estão de pé e têm os braços levantados, com as palmas das mãos viradas para frente. Acredita-se que os cuchimilcos era protetores de tumbas, pois muitas vezes foram encontrados sobre corpos de defuntos. Também são considerados amuletos ou oferendas vinculadas a fertilidade e a cultos dos ancestrais (DA COSTA, 2017).

A Figura 42 mostra o artefato da cultura Chancay, dando destaque na área analisada. Esta região foi escolhida por apresentar três pigmentos diferentes (claro, escuro e azulado).

Figura 42 - Artefato da cultura Chancay com destaque na área medida.



Fonte: O autor, 2020.

As configurações usadas no sistema para o mapeamento bidimensional (Figura 43) são mostradas na Tabela 10.

Figura 43 - Sistema realizando mapeamento bidimensional no artefato da cultura Chancay.



Fonte: O autor, 2020.

Tabela 10 - Análise do artefato da cultura Chancay (mapeamento bidimensional).

Parâmetros para mapeamento 2D	
Tensão	35 kV
Corrente	100 μ A
Tempo de medida	1 s
Diâmetro do colimador	400 μ m
Dimensão da matriz	20 mm x 20 mm
Passo da matriz	400 μ m

Fonte: O autor, 2020.

Uma medida pontual foi realizada na parte de baixo da peça com o intuito de levantar o espectro oriundo da cerâmica. As configurações utilizadas na medida pontual são descritas na Tabela 11.

Tabela 11 - Análise do artefato da cultura Chancay (análise pontual).

Parâmetros para análise pontual	
Tensão	35 kV
Corrente	100 μ A
Tempo de medida	100 s
Diâmetro do colimador	1 mm

Fonte: O autor, 2020.

3.5.2. Aplicações no Museu Imperial

Após realizar medidas no LIETA, viu-se a necessidade de fazer novas medidas em campo para testar a portabilidade do equipamento. Por este motivo, entrou-se em contato com a coordenação do museu e agendou-se um período para levar o equipamento ao Museu Imperial e assim analisar algumas obras de seu vasto acervo.

Para o transporte, desmontou-se o equipamento, colocando as partes mais sensíveis (módulo Z e módulo eletrônico), envoltas em plástico bolha, dentro de uma caixa e depois junto com os módulos X e Y dentro do porta-malas do carro, onde couberam perfeitamente.

Ao chegar ao museu, o equipamento foi montado de forma rápida e prática. Como havia suspeita de que algumas peças poderiam conter Ouro em seus detalhes, foi necessário trocar o tubo de raios X com anodo de Au para um do mesmo tipo e modelo, mas com anodo de Ag. Após a troca, verificou-se, em poucos minutos, o alinhamento do sistema para começar a fazer as análises nas seguintes obras:

- a) Quadro “Batalha de Campo Grande” de Pedro Américo.
- b) Berlinda do Aparato do Imperador D. Pedro II.

3.5.2.1. Quadro “Batalha de Campo Grande”

Este quadro (Figura 44) foi pintado por Pedro Américo de Figueiredo e Mello (1843-1905). Trata-se de uma pintura a óleo sobre tela, datada de 1871, com dimensões 5,30 m x 3,32 m, o qual retrata a batalha de Campo Grande às margens do rio Juquiri.

Figura 44 - Quadro "Batalha de Campo Grande".



Fonte: O autor, 2020.

A pintura é tão rica em detalhes que Pedro Américo a dividiu em 5 planos principais. No primeiro plano, vê-se ao centro um soldado brasileiro ajoelhado atirando contra os soldados paraguaios. No canto direito o Frei Fidélis de Ávola segura nos braços o tenente Arouca em seus últimos momentos. Logo atrás, é possível ver o Capitão de Fragata João Mendes Salgado, com a mão esquerda erguida. Ao centro, montando um corcel branco encontra-se o Conde d'Eu (D. Gaston de Orléans), marido da princesa Isabel, à sua direita, segurando as rédeas do corcel branco está o Capitão Francisco de Almeida e Castro e à esquerda do Conde está o Coronel de engenheiros Rufino Enéias Galvão. Ao fundo, ainda na vertical, pode se observar o Major Benedito de Almeida Torres, um pouco mais a frente à esquerda está o Capitão de Engenheiros Alfredo d'Escragolle Taunay e atrás dele, próximo a bandeira, localiza-se o Major Francisco Antônio de Moraes. Por trás dele, encontra-se o Clarim-Mor do Exército, Guedes. Por de trás do canhão, vê-se um soldado que é o autorretrato do pintor. Mais acima, a cavalo, está o General Herculano Sancho as Silva Pedra lutando contra um paraguaio que tenta feri-lo (MUSEU IMPERIAL, 1958a).

Foram analisadas duas regiões no quadro, como mostrado na Figura 45. O Tenente Arouca, que está ferido nos braços do Frei Fidélis de Ávola e um soldado paraguaio. Foram

feitos mapeamentos bidimensionais elementares nas duas regiões. As configurações para cada medida são mostradas na Tabela 12 e na Tabela 13, respectivamente.

Figura 45 - Regiões analisadas do quadro de Pedro Américo.



Fonte: O autor, 2020.

Tabela 12 - Análise do quadro “Batalha de Campo Grande” – Tenente Arouca (mapeamento bidimensional).

Parâmetros para mapeamento 2D	
Tensão	35 kV
Corrente	100 μ A
Tempo de medida	1 s
Diâmetro do colimador	1 mm
Dimensão da matriz	330 mm x 450 mm
Passo da matriz	3 mm

Fonte: O autor, 2020.

Tabela 13 - Análise do quadro “Batalha de Campo Grande” – soldado paraguaio (mapeamento bidimensional).

Parâmetros para mapeamento 2D	
Tensão	35 kV
Corrente	100 μ A
Tempo de medida	1 s
Diâmetro do colimador	1 mm
Dimensão da matriz	330 mm x 300 mm
Passo da matriz	3 mm

Fonte: O autor, 2020.

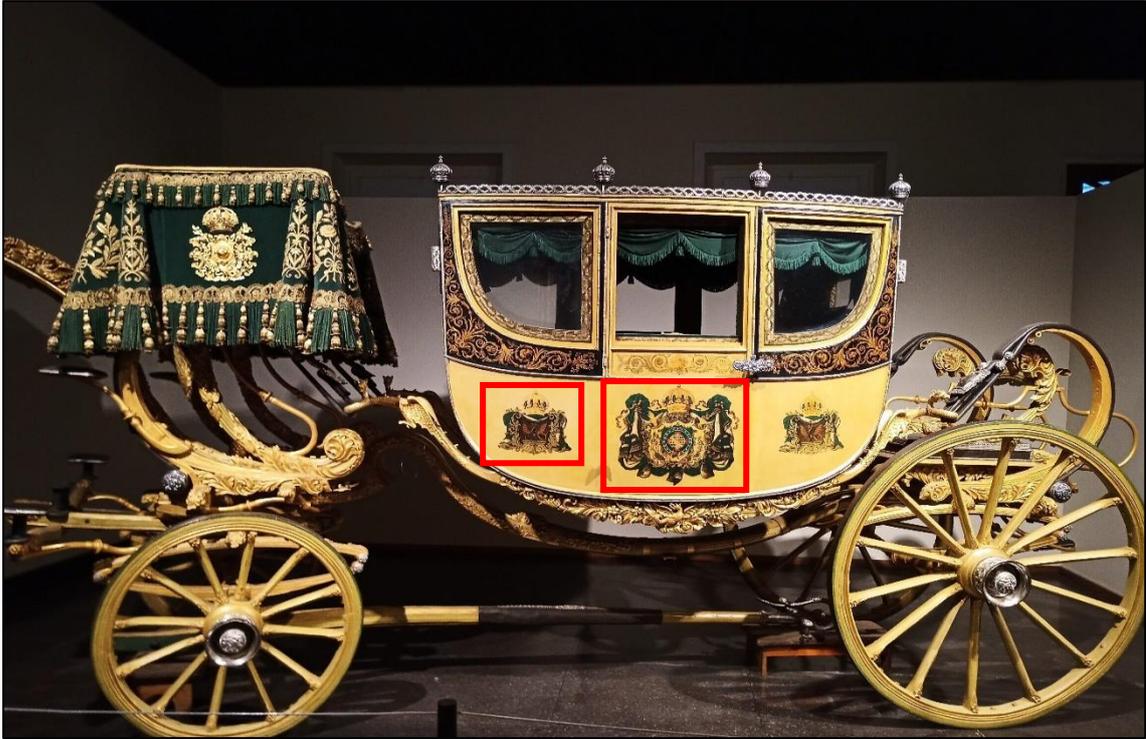
3.5.2.2. Berlinda de Aparato do Imperador D. Pedro II

A berlinda foi um dos mais imponentes coches que circularam no Brasil e, portanto, um bem cultural de grande importância que está fortemente relacionada aos notáveis episódios históricos, não apenas vinculada a figura de D. Pedro II, mas também com o Império do Segundo Reinado, sendo transformada em um verdadeiro símbolo do Estado Monárquico brasileiro (NARDES, 2018).

A berlinda de aparato do imperador D. Pedro II (Figura 46) foi encomendada à companhia inglesa Pearce & Countz, mesma fornecedora da casa real inglesa e considerada a melhor fabricante em termos de carros de luxo. Chegou ao Rio de Janeiro no ano de 1837. Sua estréia se deu no mesmo ano, no décimo segundo aniversário de D. Pedro II e voltou a ser usada publicamente em 23 de julho de 1840, no cortejo de proclamação da maioria do imperador. Segundo ZANNATA (2013), o momento de maior destaque da berlinda foi o cortejo de sagração e coroação do imperador D. Pedro II.

Repleta de símbolos referentes ao império, exaltava a imagem do imperador e, assim, causava êxtase sobre o imaginário popular. Possui o contraste das cores nacionais, verde e amarelo, diversos adornos reluzentes de prata por toda sua extensão e serpes douradas, que representam o poder da família Orléans e Bragança. Devido a isto, a berlinda recebeu as denominações de Carro cor de cana e de Monte Prata (ZANATTA, 2013). A peça foi incorporada ao acervo do Museu Imperial nos anos 40, século XX. Passou por vários tratamentos de preservação ao longo dos anos. O mais recente ocorreu no período 2010-2012 e foi realizado pelo Laboratório de Conservação e Restauração do Museu Imperial (ZANATTA, 2013).

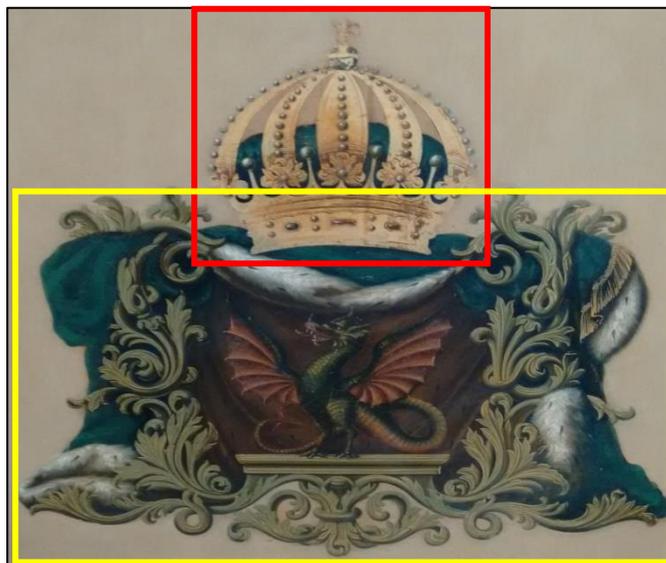
Figura 46 - Berlinda de aparato do imperador D. Pedro II com destaque nos brasões menor e no brasão maior.



Fonte: O autor, 2020.

Na berlinda, foram analisadas três áreas em duas regiões de interesse, o brasão menor, localizado na lateral esquerda em relação a parte de trás da berlinda e a frente da porta, e o brasão maior localizado no mesmo lado, porém na porta da berlinda.

Figura 47 - Brasão menor com destaque na coroa (vermelho) e no resto do brasão (amarelo).



Fonte: O autor, 2020.

No brasão menor (Figura 47), foram mapeadas duas áreas, uma na coroa (vermelho) e outra no resto do brasão (amarelo). As configurações utilizadas para realizar o mapeamento elementar bidimensional destas duas áreas estão descritas na Tabela 14 e Tabela 15.

Tabela 14 - Análise da berlinda – coroa (mapeamento bidimensional).

Parâmetros para mapeamento 2D	
Tensão	35 kV
Corrente	100 μ A
Tempo de medida	1 s
Diâmetro do colimador	1 mm
Dimensão da matriz	130 mm x 130 mm
Passo da matriz	2 mm

Fonte: O autor, 2020.

Tabela 15 - Análise da berlinda – restante do brasão menor (mapeamento bidimensional).

Parâmetros para mapeamento 2D	
Tensão	35 kV
Corrente	100 μ A
Tempo de medida	1 s
Diâmetro do colimador	1 mm
Dimensão da matriz	330 mm x 210 mm
Passo da matriz	2 mm

Fonte: O autor, 2020.

Figura 48 - Brasão maior com destaque na esfera armilar sobreposta a cruz da Ordem de Cristo (vermelho).



Fonte: O autor, 2020.

No brasão maior (Figura 48), foi mapeada a região da esfera armilar sobreposta com a cruz da Ordem de Cristo, que faz parte do brasão das armas do Império. Desta região pode-se descrever alguns e suas imagens formadoras. A cruz da Ordem de Cristo representa Portugal e a Ordem dos Cavaleiros Templários, organização muito rica que financiava as navegações na época dos descobrimentos. A Esfera Armilar é o símbolo do poder em Portugal e representa o mundo. A faixa azul com estrelas representa as províncias do Império, em número de dezenove.

As configurações utilizadas para realizar o mapeamento elementar bidimensional nesta área estão descritas na Tabela 16.

Tabela 16 - Análise da berlinda – esfera armilar sobreposta com a cruz da Ordem de Cristo (mapeamento bidimensional).

Parâmetros para mapeamento 2D	
Tensão	35 kV
Corrente	100 μ A
Tempo de medida	1 s
Diâmetro do colimador	1 mm
Dimensão da matriz	180 mm x 200 mm
Passo da matriz	2 mm

Fonte: O autor, 2020.

4. APRESENTAÇÃO E ANÁLISE DE RESULTADOS

Neste capítulo serão apresentados os resultados obtidos por meio das análises feitas nas medidas e uma discussão em cima destes resultados.

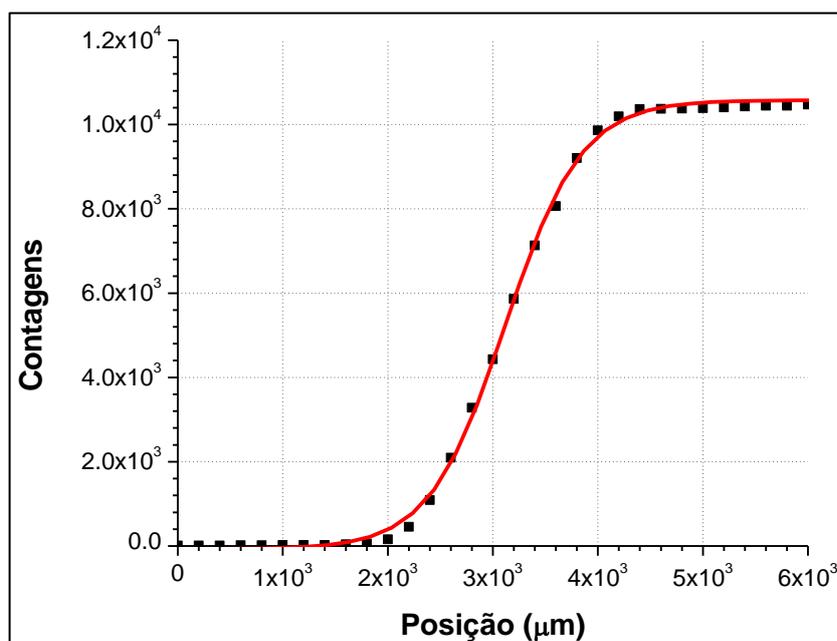
4.1. Avaliação da resolução espacial do Sistema de MA-XRF

A avaliação da resolução espacial do sistema de MA-XRF foi realizada como detalhado no item 3.4 do capítulo de Materiais e Métodos. Para um sistema de MA-XRF colimadores com vazaduras (saída do feixe de raios X) com diâmetros de 1,0 mm e 2,0 mm são suficientes para escanear regiões com dimensões superiores a 10 cm sem que sejam obtidas matrizes excessivamente grandes e escaneamento demorado. Portanto, por esse motivo usamos apenas colimadores de 1,0 e 2,0 mm.

4.1.1. Colimador com vazadura circular com diâmetro de 1 mm

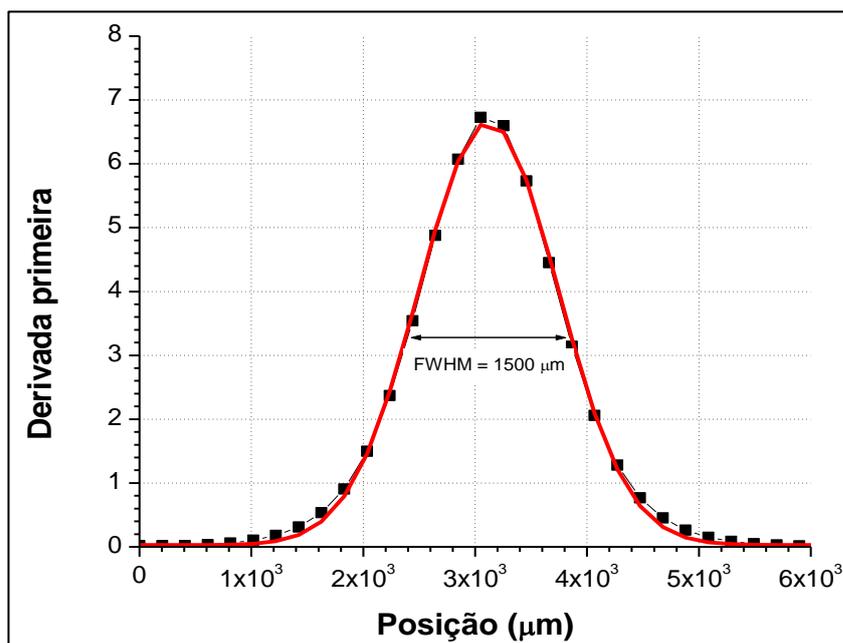
A Figura 49 mostra o resultado do escaneamento da placa de latão usando um colimador de 1,0 mm. A resolução espacial é determinada pela largura a meia altura (FWHM) a partir da curva mostrada na Figura 50, que foi obtida a partir da derivada primeira da curva exibida na Figura 49. A resolução espacial para o colimador de 1,0 mm foi de 1,5 mm.

Figura 49 - Varredura linear de uma placa de Cobre usando colimador de 1,0 mm.



Fonte: O autor, 2020.

Figura 50 - Derivada primeira da curva exibida na imagem anterior.

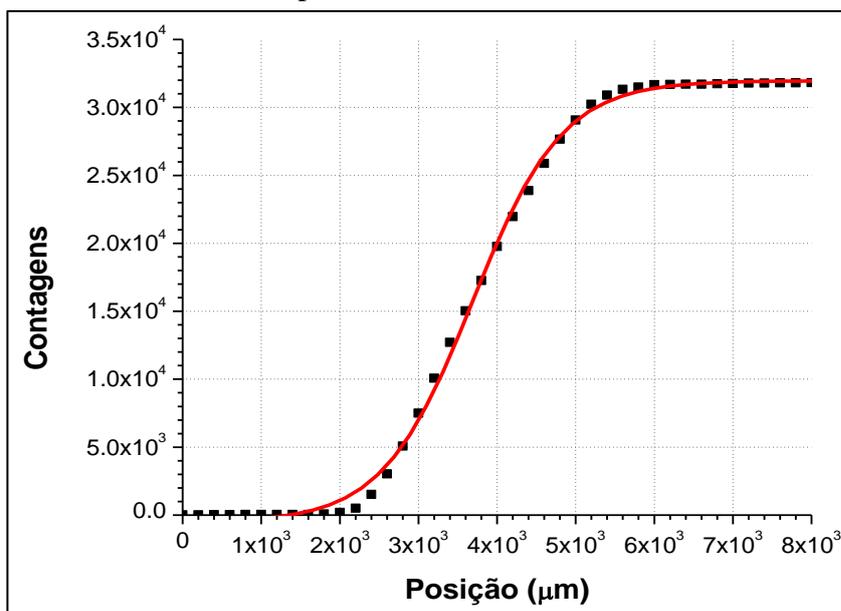


Fonte: O autor, 2020.

4.1.2. Colimador com vazadura circular com diâmetro de 2 mm

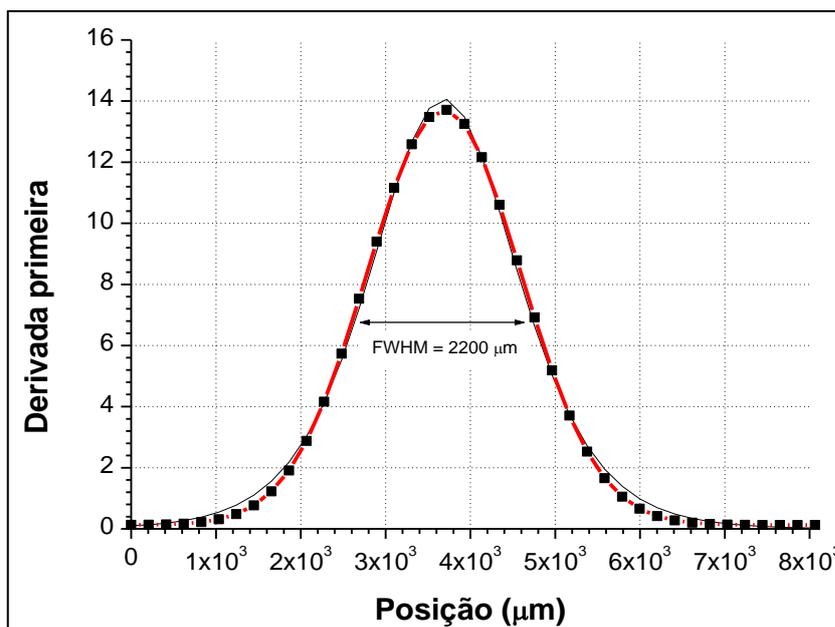
O mesmo procedimento foi utilizado para a obtenção da FWHM para o colimador de 2,0 mm. A Figura 51 e a Figura 52 mostram o resultado do escaneamento e a derivada primeira. A partir da Figura 52 obteve-se a resolução espacial para o colimador de 2,0 mm como sendo 2,2 mm.

Figura 51 - Varredura linear de uma placa de Cobre usando colimador de 2,0 mm.



Fonte: O autor, 2020.

Figura 52 - Derivada primeira da curva exibida na imagem anterior.

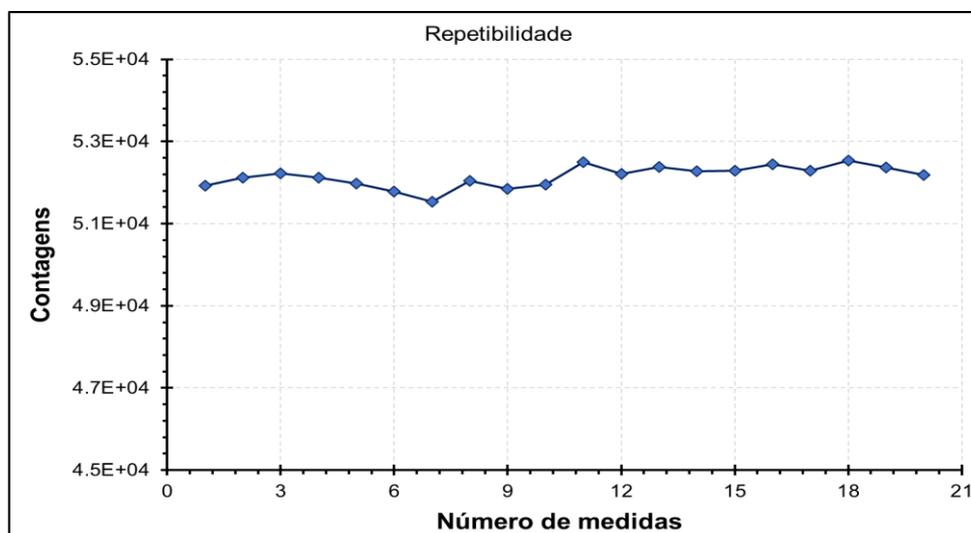


Fonte: O autor, 2020.

4.2. Teste de repetibilidade

A repetibilidade visa verificar a variação em sucessivas medições, em um curto prazo, sob as mesmas condições experimentais. Pode ser entendida como a avaliação do desempenho do sistema de MA-XRF numa mesma posição. A Figura 53 mostra o resultado da análise de uma folha de latão medida na mesma posição durante 20 ciclos. Na repetibilidade se avalia apenas a estabilidade do tubo de raios X e do sistema de detecção. A Tabela 17 mostra que a repetibilidade apresentou um coeficiente de variação menor do que 1,0 %.

Figura 53 - Curva de repetibilidade.



Fonte: O autor, 2020.

Tabela 17 - Resultados estatísticos do teste de repetibilidade (n=20).

Estatística	Repetibilidade
Média	51150
Desvio Padrão	258
CV^{a)}	0,005

Legenda: a) Coeficiente de variação (desvio padrão/média).

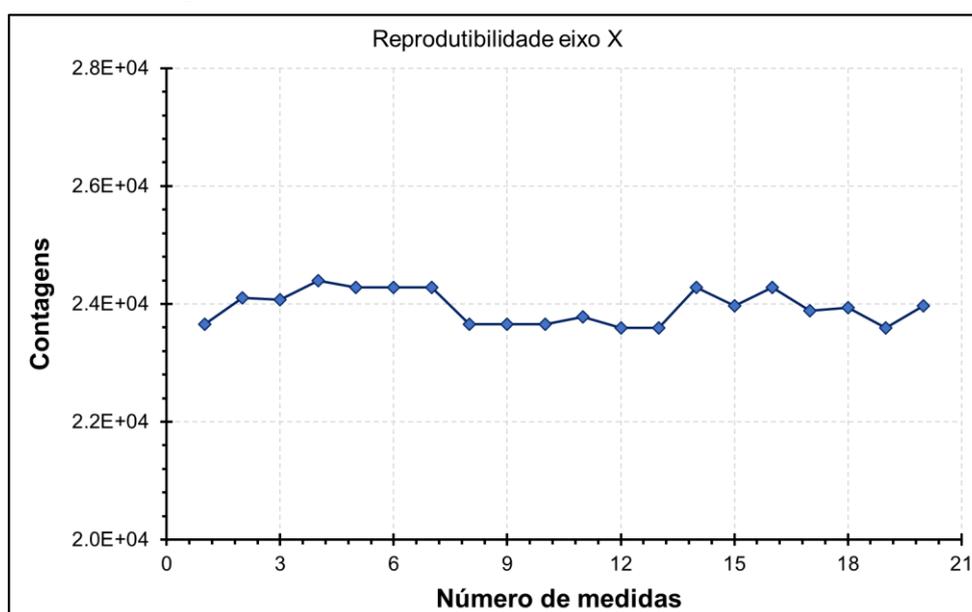
Fonte: O autor, 2020.

4.3. Teste de reprodutibilidade

A reprodutibilidade pode ser entendida como a capacidade do sistema de MA-XRF repetir vários processos (movimento dos motores, tubo de raios X, detector e eletrônica de controle) uniformemente com um determinado grau de consistência ou de concordância nos resultados experimentais. A reprodutibilidade mede a variabilidade dos resultados quando vários processos são executados sequencialmente no processo de obtenção de um espectro de XRF.

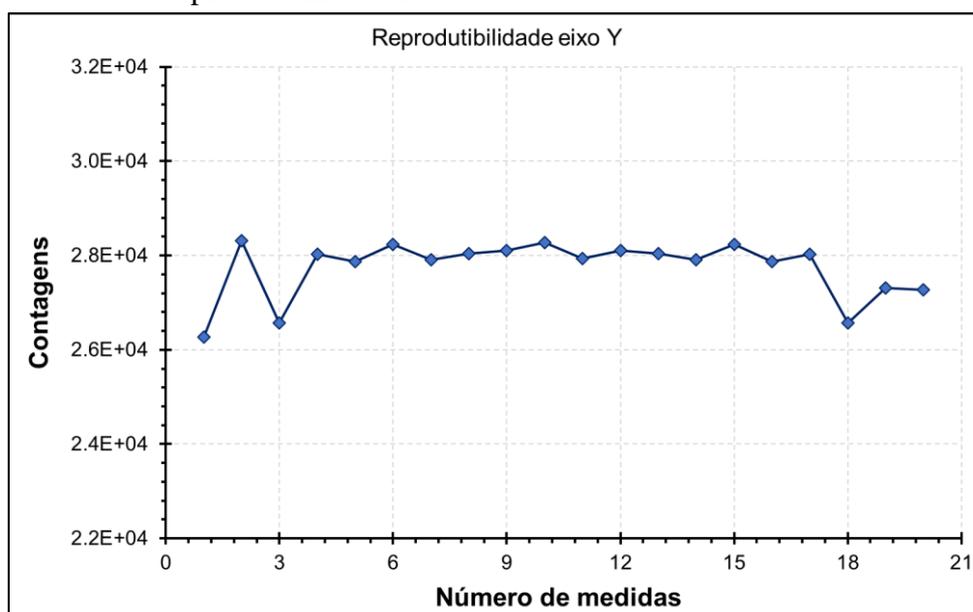
A Tabela 18 mostra a estatística associada ao teste de reprodutibilidade nos eixo X (Figura 54), Y (Figura 55) e Z (Figura 56). Pode-se observar que os coeficientes de variação ficaram em torno de 2%. Esse resultado mostra que o sistema de macro XRF é capaz de desempenhar vários processos sequencialmente sem perda de desempenho.

Figura 54 - Curva de reprodutibilidade no eixo X.



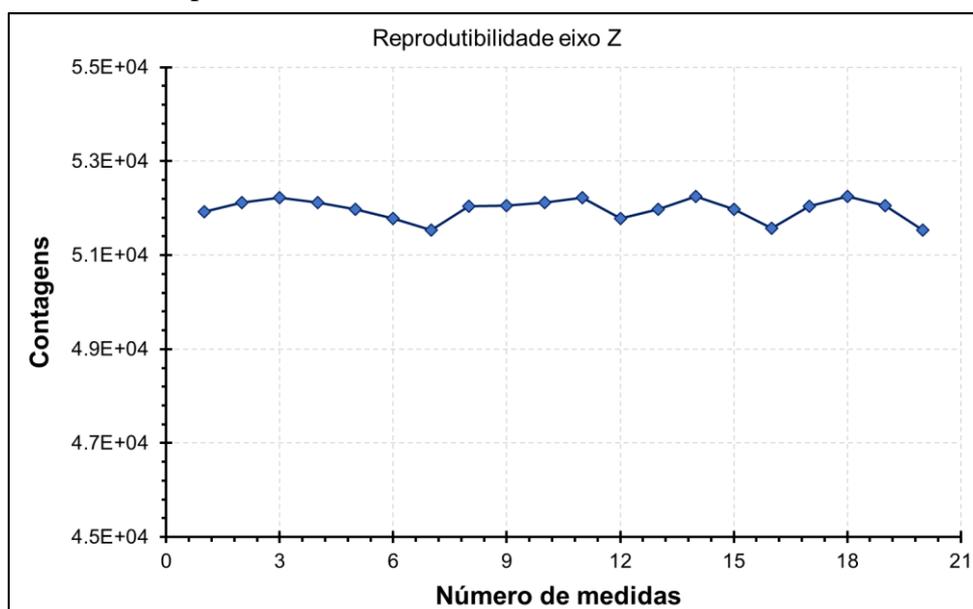
Fonte: O autor, 2020.

Figura 55 - Curva de reprodutibilidade no eixo Y.



Fonte: O autor, 2020.

Figura 56 - Curva de reprodutibilidade no eixo Z.



Fonte: O autor, 2020.

Tabela 18 - Resultados estatísticos dos testes de reprodutibilidade (n=20).

Estatística	Reprodutibilidade		
	Eixo X	Eixo Y	Eixo Z
Média	29845	27745	51976
Desvio Padrão	274	612	229
CV^{a)}	0,009	0,022	0,004

Legenda: a) Coeficiente de variação (desvio padrão/média)

Fonte: O autor, 2020.

4.4. Alinhamento do feixe de raios X

O alinhamento do feixe é importante, pois garante uma máxima taxa de contagem ao realizar uma análise. Então, após realizar o teste, verificou-se que o ponto de máxima contagem (quando os lasers coincidem) é quando se tem que a distância da face do colimador do tubo de raios X ao ponto de medida na amostra é de $(14 \pm 0,5)$ mm. Ao medir a partir deste mesmo ponto na amostra até a face do colimador do detector, com um paquímetro digital, obtém-se $(16 \pm 0,5)$ mm.

4.5. Aplicabilidade do sistema de MA-XRF

Com a finalidade de verificar o desempenho do sistema de MA-XRF desenvolvido neste trabalho foram realizados testes no laboratório (LIETA) e testes de campo (Museu Imperial).

4.5.1. Aplicabilidade no laboratório

No laboratório foram analisadas pinturas em quatro peças constituídas de materiais diferentes:

- a) Uma pintura em uma tela de um autor desconhecido,
- b) Um azulejo português moderno,
- c) Uma pintura artesanal em madeira,
- d) Um artefato da cultura Chancay.

4.5.1.1. Quadro de autor desconhecido

A Figura 57 mostra o quadro examinado usando o sistema de MA-XRF e a região destacada representa onde o escaneamento por XRF foi realizado. As cores predominantes são o azul (água e céu) e o marrom-verde-musgo da mata e solo.

Ao realizar o mapeamento fotográfico para em seguida utilizar o aprendizado de máquina, obteve-se as seguintes cores: azul, verde branco, cinza, preto e marrom. Com isto, pediu-se que o sistema fizesse 5 pontos na tonalidade azul claro, o mais próximo da cor do céu. Os pontos medidos (vermelho) podem ser observados na Figura 58. Os espectros obtidos nestes pontos mostram a presença basicamente dos elementos enxofre, Zinco e Chumbo.

Os elementos detectados no quadro analisado foram: S, Cl, K, Ca, Ti, Fe, Zn e Pb. A Figura 59 mostra a distribuição de enxofre e cloro na região analisada. Na Figura 59(a) pode-se observar que o Enxofre se distribuiu preferencialmente na parte branca das nuvens e nas pinceladas brancas sobre o azul da água do lago. Além disso, a Figura 62 mostra que o elemento

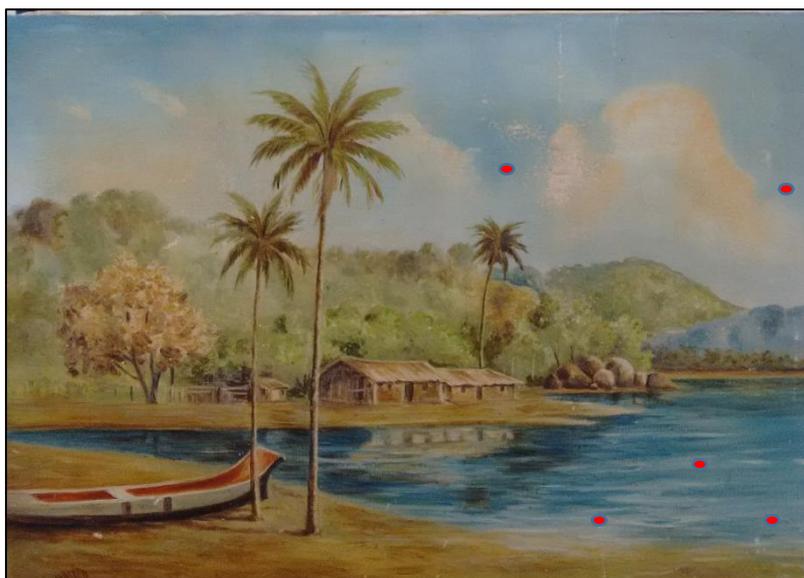
Zinco também apresenta uma distribuição bastante semelhante à distribuição do Enxofre. Portanto, pode-se considerar que a relação entre Enxofre e Zinco pode estar ligado ao uso do sulfeto de Zinco que é um pigmento branco.

Figura 57 - Quadro de autor desconhecido usado para teste do sistema de MA-XRF.



Fonte: O autor, 2020.

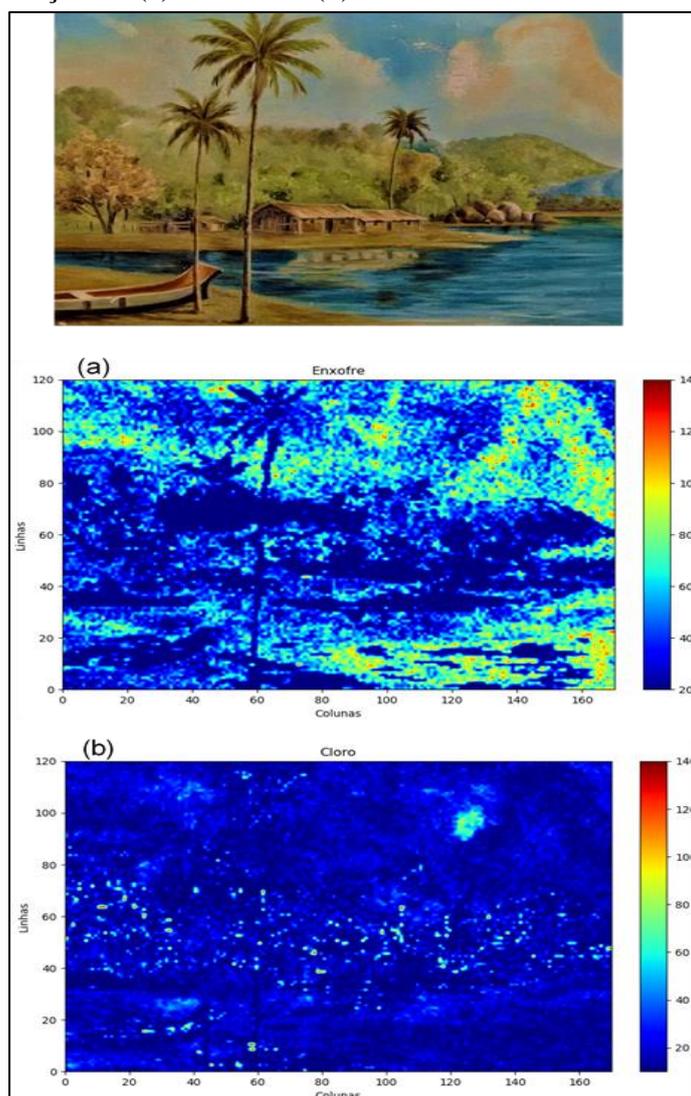
Figura 58 - Pontos escolhidos e medidos por aprendizado de máquina.



Fonte, O autor, 2020.

A Figura 59(b), Figura 60(a), Figura 60(b) e Figura 61(a) mostram as distribuições de Cloro, Potássio, Cálcio e Titânio. Todos esses elementos apresentaram distribuições preferenciais na região da pintura nas cores marrom e verde-musgo. O padrão de distribuição destes elementos não foi uniforme e apresentaram pontos com alta intensidade para as linhas K. Por outro lado, a distribuição de Ferro foi preferencialmente na mesma região destes elementos (Figura 61(b)), entretanto deve-se realçar o fato que a distribuição de Ferro foi maior nas regiões com pigmentos marrons. Na literatura, os pigmentos marrons ocre estão associados aos óxidos metálicos terrosos portadores de Ferro. Normalmente estes tipos de pigmentos representam uma mistura de hematita (Fe_2O_3) e limonita ($\text{FeO}(\text{OH}) \cdot n\text{H}_2$), podendo variar a cor do amarelo até preto.

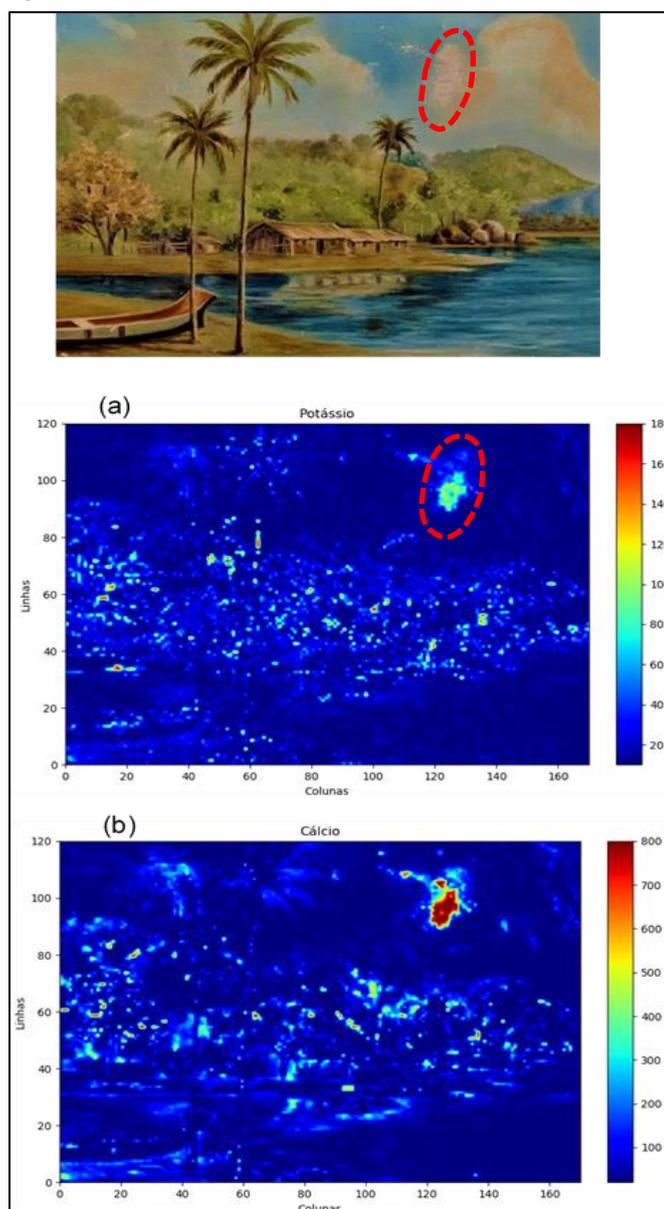
Figura 59 - Distribuição de (a) Enxofre e (b) Cloro.



Fonte: O autor, 2020.

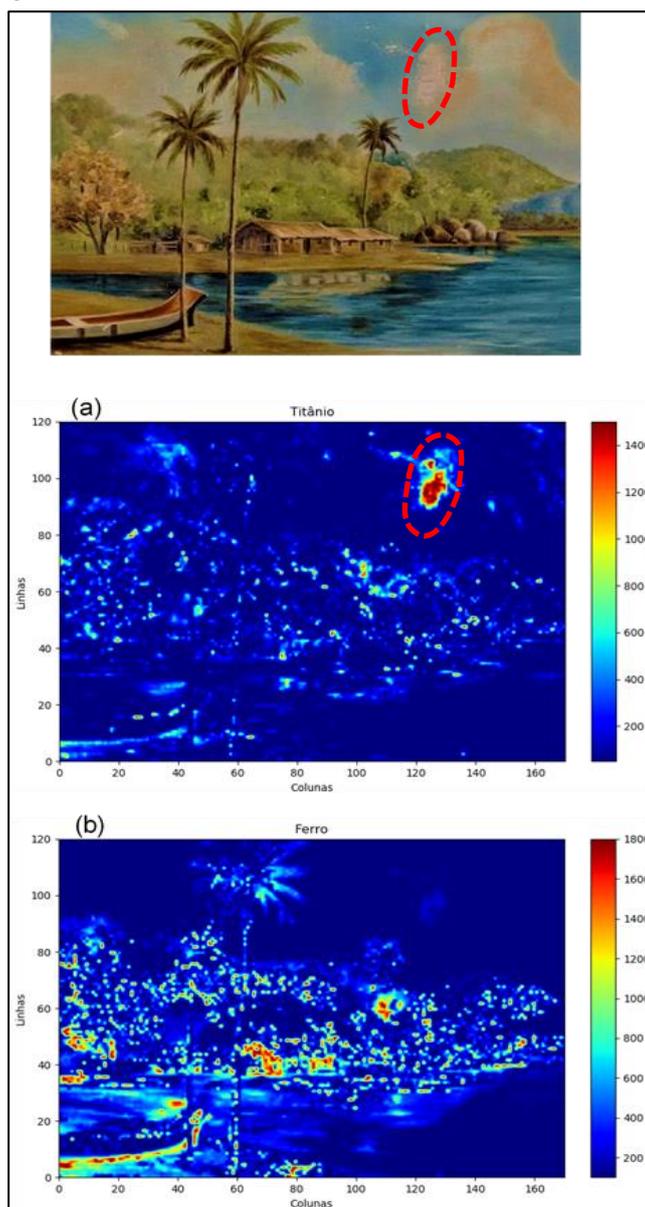
Pode-se, também, observar que na Figura 60 e na Figura 61 existe uma pequena região na tela onde ocorreu a perda de material pigmentado (destaque na figura em vermelho com linhas tracejadas). Essa perda de pigmento ficou evidenciada pela alta intensidade dos elementos Cálcio e Titânio presentes nesta região. Isto pode ser um indício que a camada de preparação provavelmente foi realizada com carbonato de Cálcio (CaCO_3) misturado a óxido de Titânio (TiO_2). A utilização do óxido de Titânio permite conferir brancura e opacidade na camada de preparação. A presença de Ti na camada de preparação mostra que a tela é uma pintura moderna porque o óxido de Titânio passou a ser utilizado comercialmente a partir de 1920.

Figura 60 - Distribuição de (a) Potássio e (b) Cálcio.



Fonte: O autor, 2020.

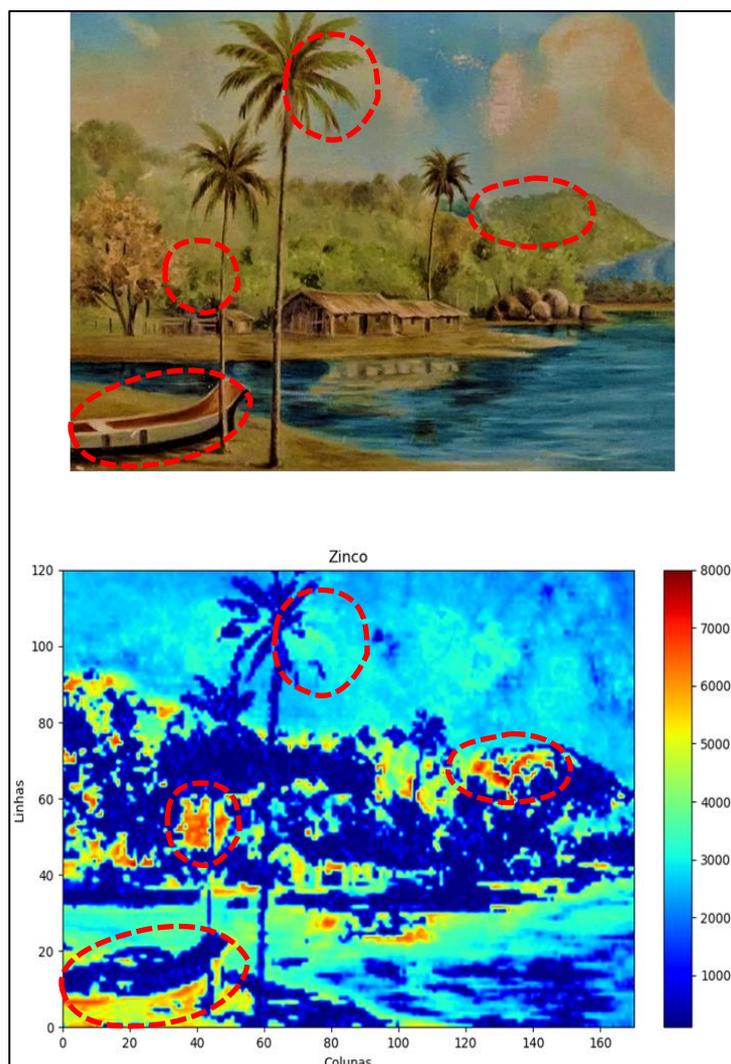
Figura 61 - Distribuição de (a) Titânio e (b) Ferro.



Fonte: O autor, 2020.

A Figura 62 mostra o mapa da distribuição de Zinco. Pode-se observar que a distribuição é predominante nas regiões de pigmentos branco (nuvens) e azul. O elemento Zinco presente no pigmento branco pode estar associado ao óxido de Zn (ZnO). Na parte azul não foi encontrado nenhum elemento inorgânico normalmente associado ao azul (Cu , Co , Fe , Al etc.), portanto, pode ser que o tom azulado está associado a algum pigmento orgânico. Além disso, esta figura indica que o branco de Zinco foi misturado para compor três regiões onde provavelmente ocorreu algum tipo de intervenção posterior a pintura da tela (regiões em destaque vermelho com linhas tracejadas). Esta intervenção pode ser melhor observada junto as folhas da palmeira maior na pintura.

Figura 62 - Distribuição de Zinco.

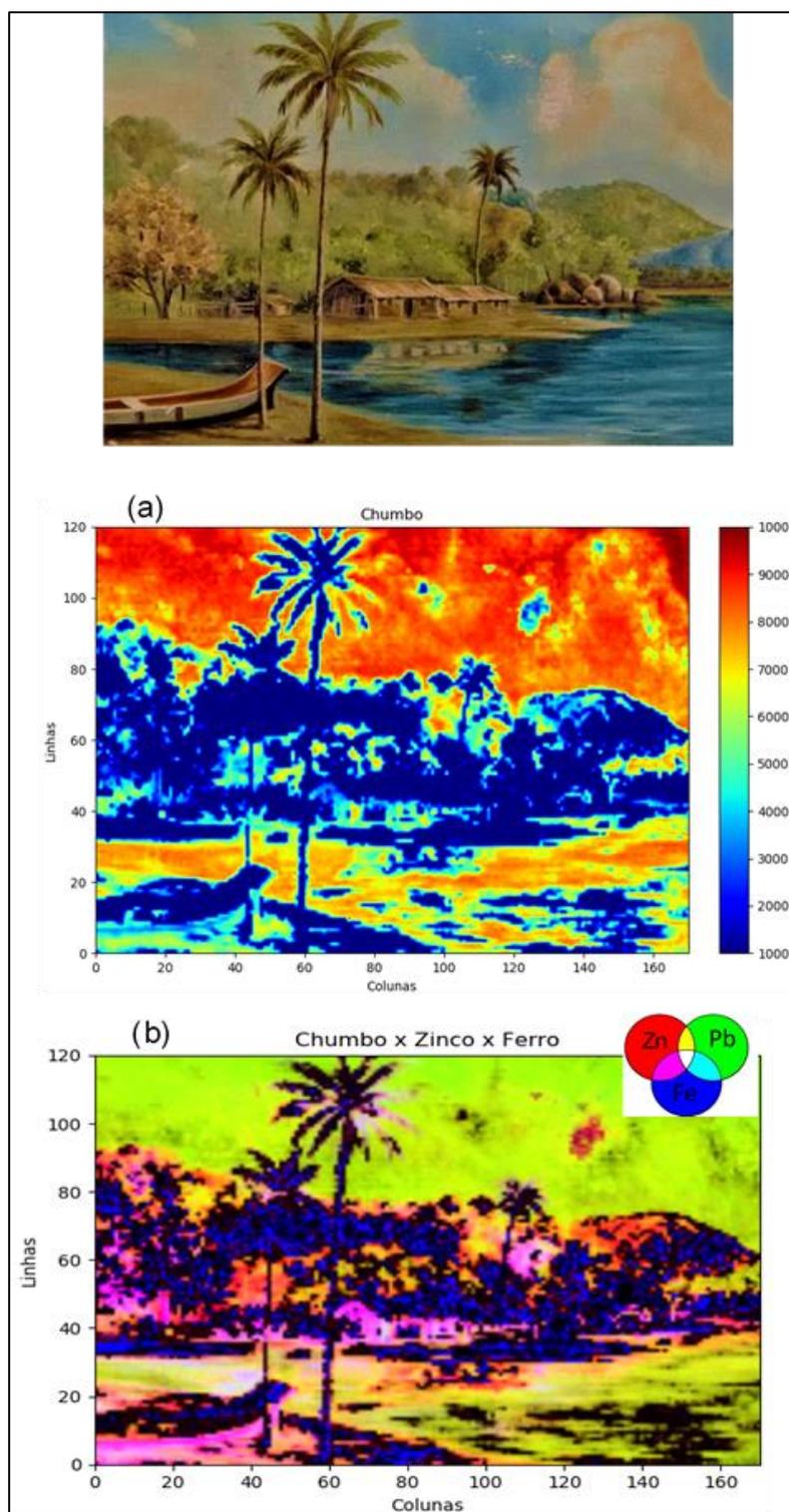


Fonte: O autor, 2020.

A Figura 63(a) mostra que a distribuição de Chumbo (linhas L) segue o mesmo padrão da distribuição de Zinco. O branco de Chumbo $[2\text{PbCO}_3\text{Pb}(\text{OH})_2]$ é um pigmento bastante utilizado no passado, entretanto, a partir de 1920, passou a ser substituído pelo branco de Titânio devido à grande toxicidade do Chumbo no pigmento (ROY, 1993).

A Figura 63(b) mostra a superposição das distribuições de Chumbo, Zinco e Ferro. Pode-se observar que na parte da pintura marrom e verde-musgo ocorreu uma contribuição maior do Ferro, por outro lado, Chumbo e Zinco possuem distribuições preferenciais em locais comuns como no branco das nuvens e o azul do céu e do lago.

Figura 63 - Distribuição de (a) Chumbo e (b) mapa da superposição de Pb, Zn e Fe.



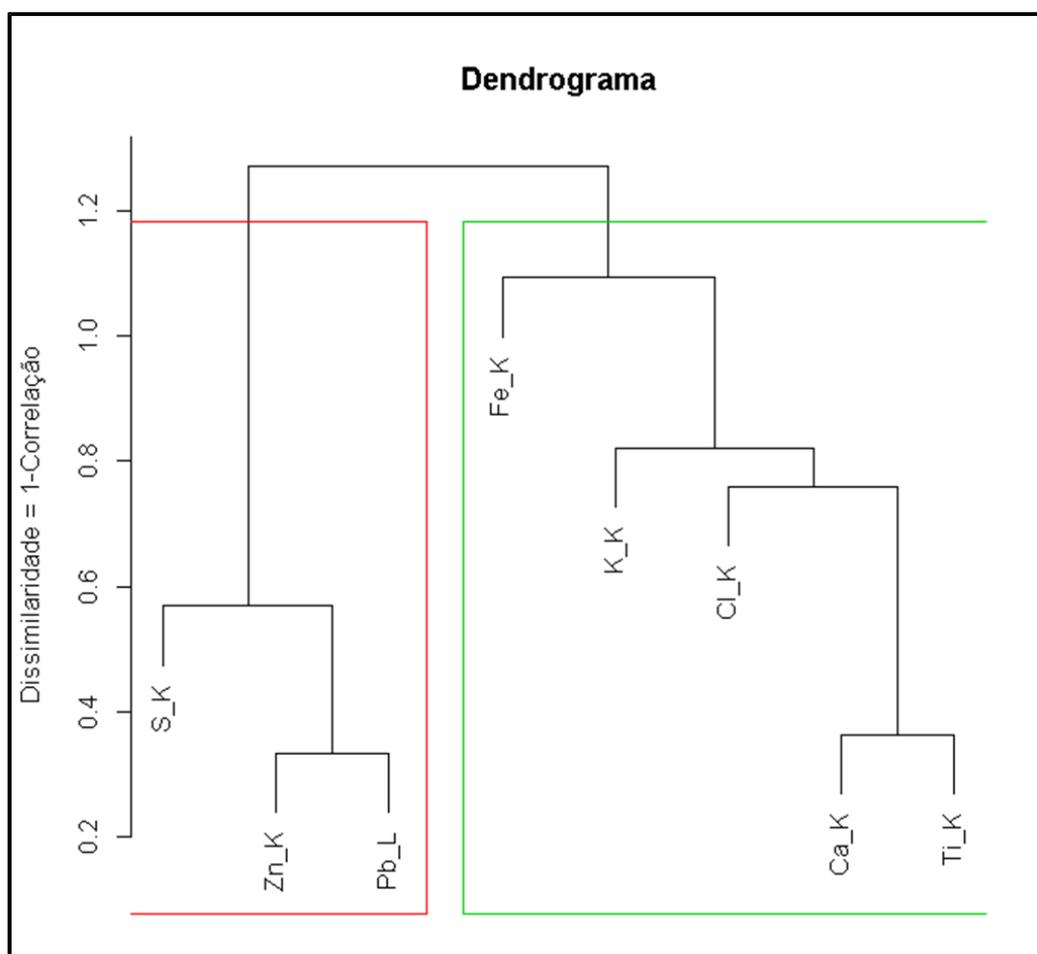
Fonte: O autor, 2020.

A Figura 64 mostra a análise de agrupamentos por dendrograma realizado no programa Excel. Pode-se observar dois agrupamentos: o primeiro formado pelos elementos S, Zn e Pb e o segundo agrupamento formado pelos elementos Fe, K, Cl, Ca e Ti.

O agrupamento formado por S, Zn e Pb está associado aos pigmentos brancos que foram usados para colorir as nuvens e misturados com outros pigmentos (orgânicos) do padrão de azul no céu e no lago. Além disso, esse grupo mostra a forte ligação entre o Zn e Pb, como observado na Figura 62 e na Figura 63.

O agrupamento formado por Fe, K, Cl, Ca e Ti representa os pigmentos utilizados na região marrom e verde-musgo da mata e solo. A ligação entre Ca e Ti, mostrado na Figura 60(b) e na Figura 61(a) sustenta a suposição que estes elementos foram utilizados na camada de preparação.

Figura 64 - Agrupamento de todos os elementos detectados na pintura.



Fonte: O autor, 2020.

4.5.1.2. Azulejo português moderno

A Figura 65 mostra o azulejo português analisado e a área que foi escaneada usando o sistema de MA-XRF. O azulejo retrata uma paisagem num dos canais da cidade de Aveiro em

Portugal. A Cidade está situada numa região conhecida como Ria de Aveiro (foz do rio Vouga) e conhecida como a Veneza de Portugal.

Foram realizadas medidas pontuais na parte traseira do azulejo (cerâmica sem pigmentos) para comparar com os elementos detectados na região analisada que estão associados apenas com os pigmentos utilizados na arte da paisagem do azulejo.

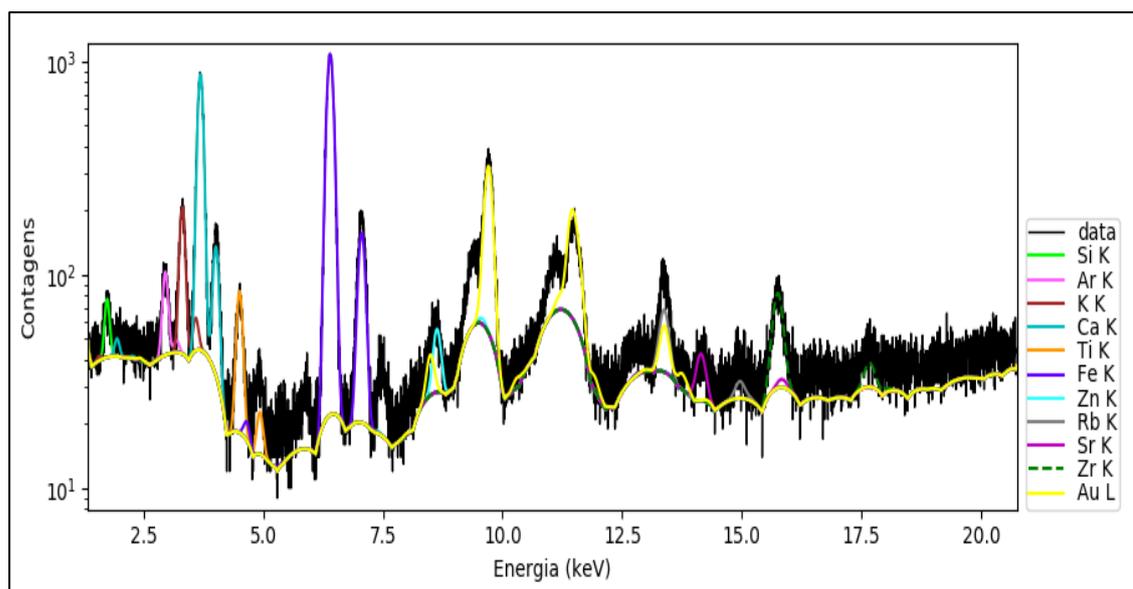
Figura 65 - Figura do azulejo português analisado pelo sistema de MA-XRF.



Fonte: O autor, 2020.

A Figura 66 mostra os elementos detectados na matriz do azulejo sem a presença dos pigmentos decorativos: Si, K, Ca, Ti, Fe, Zn, Rb, Sr e Zr. Os elementos Si, Ca e Fe foram os elementos majoritários e são bastante comuns em argilas utilizadas na produção de azulejos (FREITAS, 2015; COSTA et al., 2016). Os picos de Argônio e Ouro estão associados à presença do Argônio do ar (as medidas de XRF foram realizadas atmosfera de 1,0 atm) e ao espalhamento Rayleigh do anodo do tubo de raios X, respectivamente.

Figura 66 - Espectro de XRF da parte do azulejo sem pigmentos.

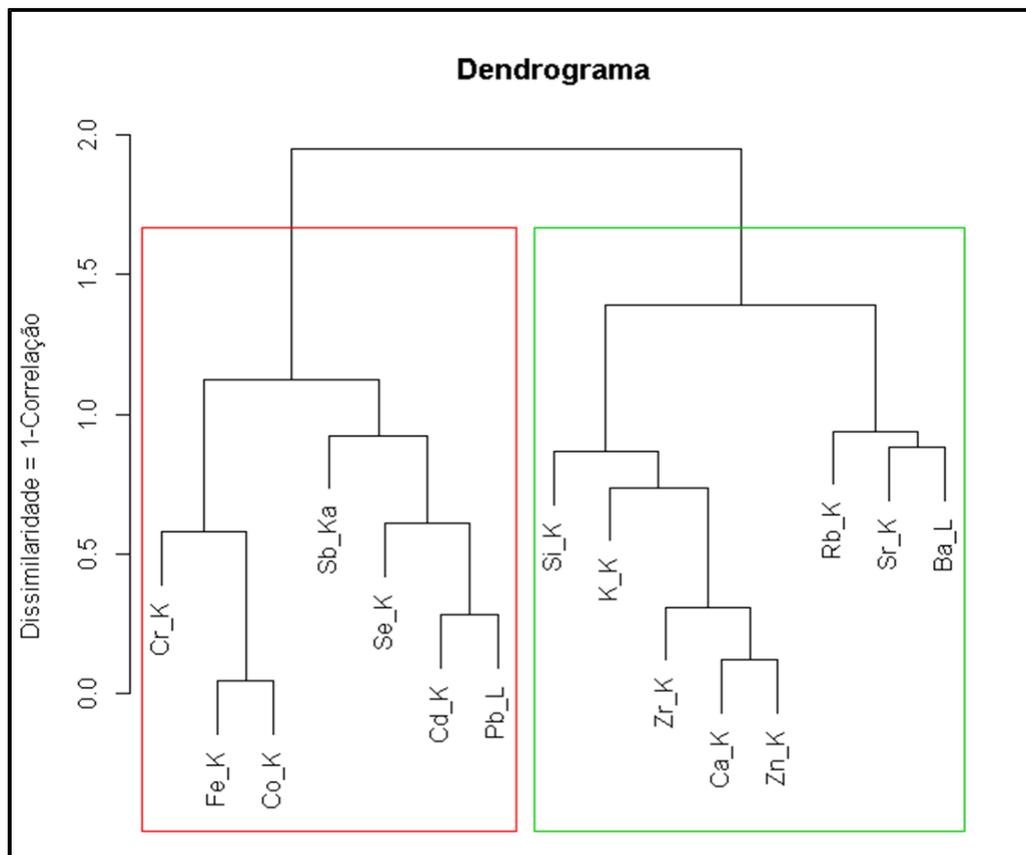


Fonte: O autor, 2020.

Os elementos detectados no escaneamento do azulejo na parte decorativa foram: Si, K, Ca, Cr, Fe, Co, Zn, Se, Rb, Sr, Zr, Ba, Cd e Pb. Os elementos Si, Rb e Sr apresentaram imagens de MA-XRF com distribuição uniforme em toda a região analisada provavelmente porque são constituintes naturais de argilas e não são elementos associados diretamente aos pigmentos encontrados no azulejo.

De forma a visualizar como os elementos detectados formam agrupamentos e para avaliar os níveis de similaridade entre os agrupamentos foi realizada a análise de agrupamento por dendrograma com todos os elementos detectados (Figura 67). O nível de similaridade é medido ao longo do eixo vertical e pode-se observar a formação de dois agrupamentos. Um agrupamento está associado aos elementos constituintes da argila usada na matriz do azulejo e, constituídos pelos elementos: Si, K, Zr, Ca, Zn, Rb, Sr e Ba. Por outro lado, o outro agrupamento foi formado por elementos utilizados como pigmentos na arte decorativa do azulejo: Cr, Fe, Co, Se, Cd e Pb.

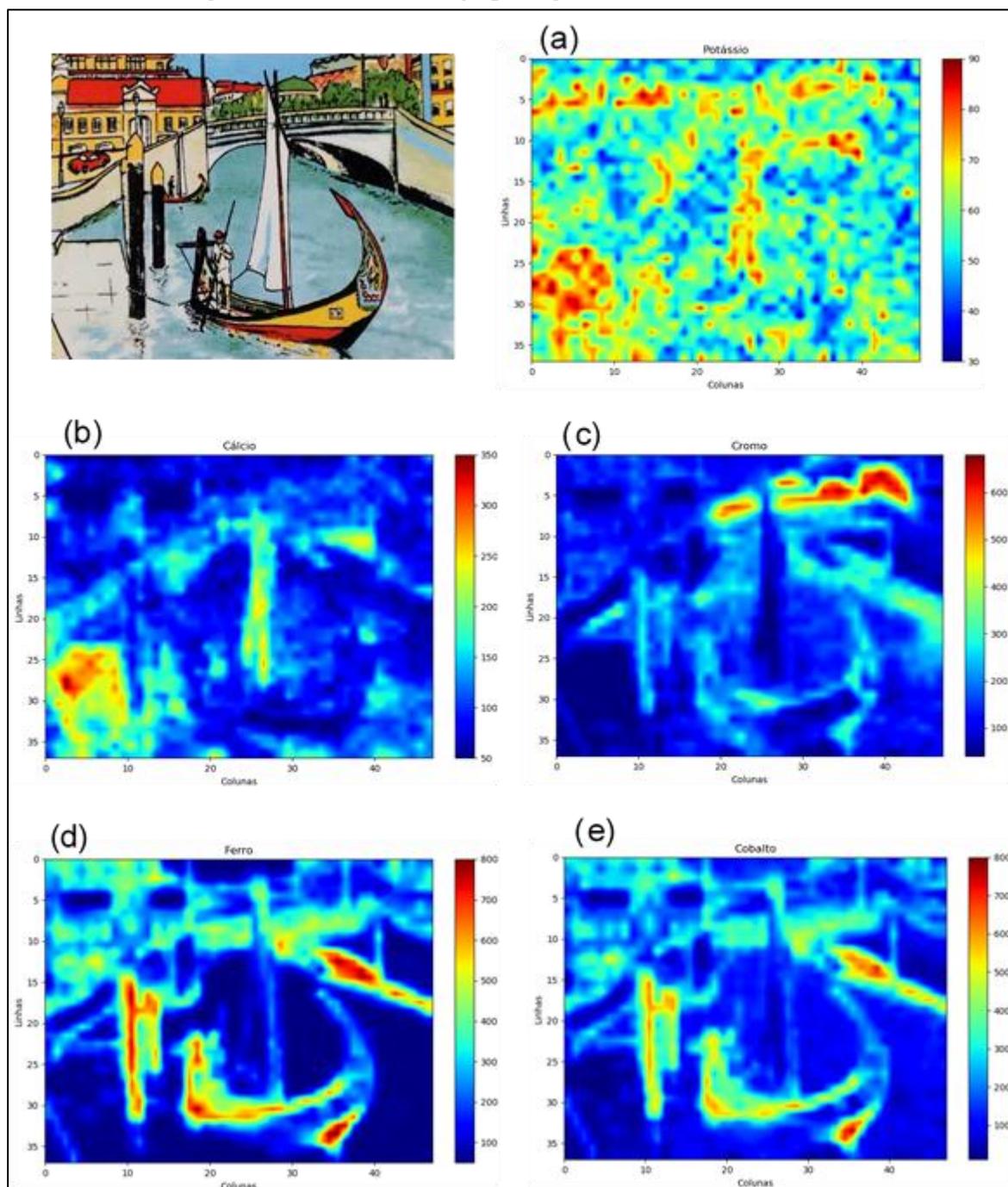
Figura 67 - Análise por dendrograma mostrando a formação de agrupamentos.



Fonte: O autor, 2020.

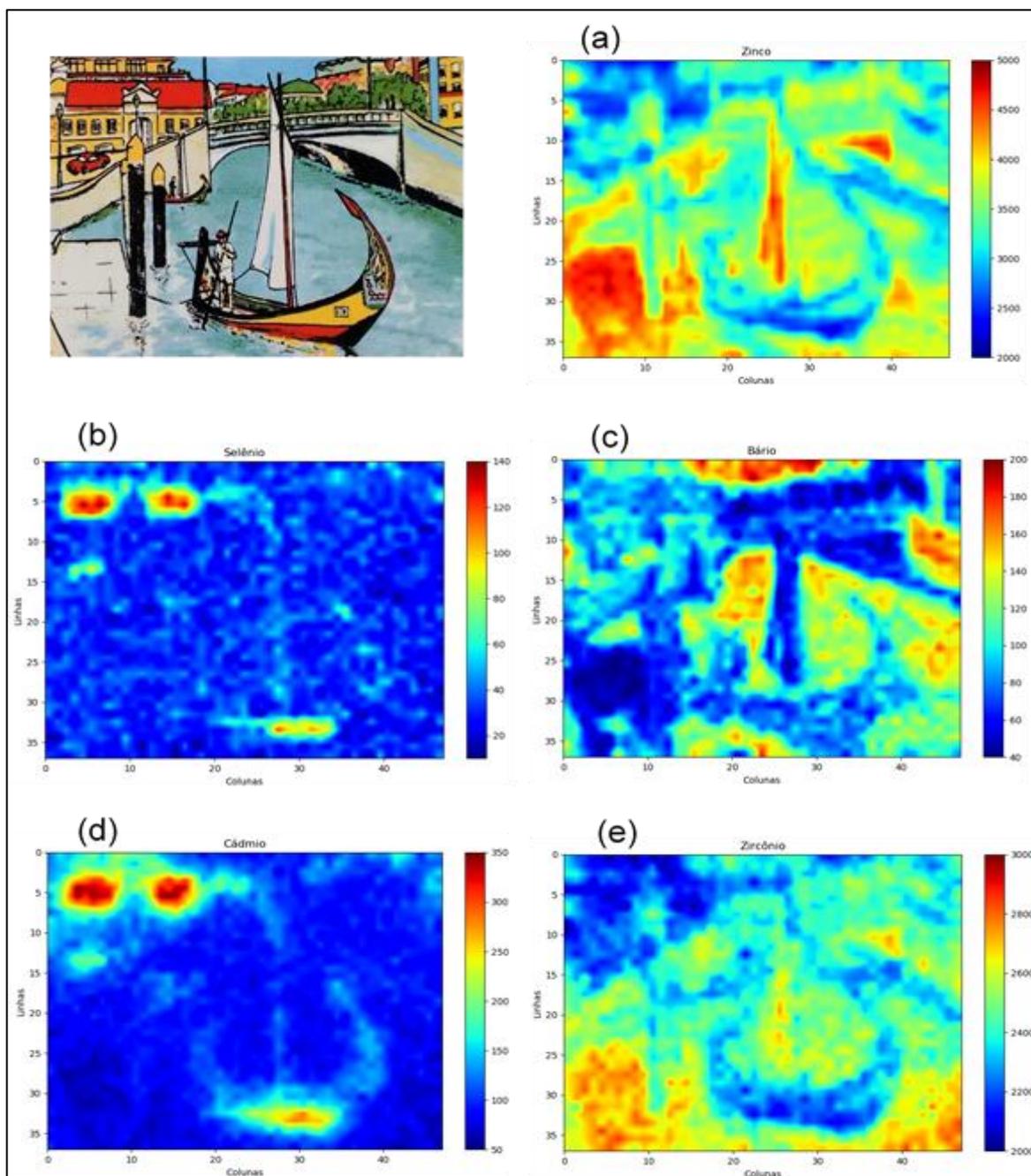
A Figura 68 mostra a região analisada por MA-XRF e a distribuição dos elementos K, Ca, Cr, Fe e Co. A Figura 69 mostra a distribuição de Zn, Se, Ba, Cd e Zr. Pode ser observado que na Figura 68(a) e (c) e na Figura 69(a), o pigmento branco apresenta contribuições de Potássio, Cálcio e Zinco. A utilização de pigmento branco como elemento decorativo aplicado na superfície de azulejos, pode estar associados, ao óxido de Cálcio(CaO) e branco de Zinco (ZnO). O Potássio é um elemento normalmente encontrado acompanhando o oxido de Cálcio na forma de óxido de Potássio (K_2O) (COENTRO et al, 2012). A intensidade produzida pelo elemento Zinco foi a maior entre todos os elementos detectados (2000 – 5000 contagens) mostrando que o artesão usou o branco de Zinco como o principal elemento decorativo na composição do branco.

Figura 68 - Distribuição elementar dos elementos: (a) Potássio, (b) Cálcio, (c) Cromo, (d) Ferro e (e) Cobalto na região analisada do azulejo português.



Fonte: O autor, 2020.

Figura 69 - Distribuição elementar dos elementos (a) Zinco, (b) Selênio, (c) Bário, (d) Cádmiio, e (e) Zircônio na região analisada do azulejo.



Fonte: O autor, 2020.

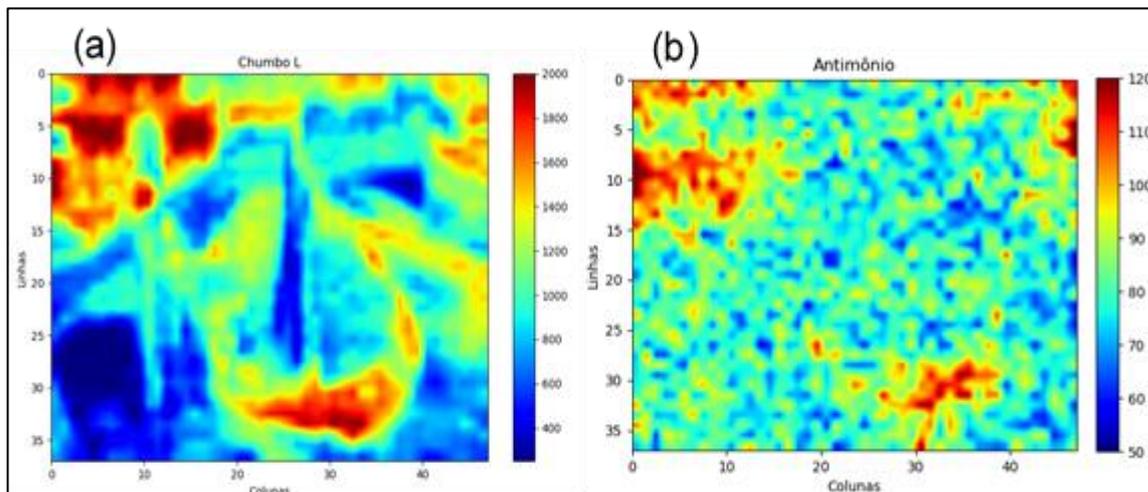
A distribuição de Cromo Figura 68(c) está associada ao pigmento verde (folhagens sobre a ponte) com a maior intensidade e com menor intensidade aos traços escuros nos contornos e nas vigas verticais em preto. Na azulejaria portuguesa o pigmento verde é normalmente associado ao óxido de Cobre. Entretanto, neste azulejo não foi detectado o elemento Cobre em nenhum pigmento. Por outro lado, o elemento Cromo é um metal de

transição e produz cores diferentes com diferentes compostos. O verde neste caso pode estar associado ao verde de Cromo (Cr_2O_3). Na parte escuras dos contorno ele pode estar associado a hematita (Fe_2O_3) e formando o composto $(\text{Fe}, \text{Cr})_2\text{O}_3$ que é um material que produz pigmentação escura (ESCARDINO et al. 2003).

As distribuições dos elementos Ferro e Cobalto são evidenciadas na Figura 68(d) e (e). Pode-se se observar que estes elementos apresentaram maiores intensidades nas regiões decorativas do azulejo com pigmentos negros. O óxido de Ferro é conhecido como um pigmento que produz uma coloração ocre vermelha. Por outro lado, o óxido de Cobalto é conhecido pela pigmentação azulada. Entretanto, na literatura, é mostrado que pigmentos pretos à base de Co, Fe e Cr podem ser sintetizados resultando numa composição otimizada de duas fases cristalográficas: $\text{Fe}_{0,7}\text{Cr}_{1,3}\text{O}_3$ e CoCr_2O_4 (GONÇALVES et al., 2006). Este resultado é corroborado com o agrupamento de Fe, Co e Cr mostrado no dendrograma (Figura 67). Portanto, o pigmento negro no azulejo pode ser considerado como uma combinação de Fe, Co e Cr.

A distribuição de Cádmio mostrou que este elemento está associado ao pigmento vermelho Figura 69(d). O vermelho de Cádmio é um sulfo-seleneto de Cádmio $[\text{Cd}(\text{S}_x, \text{Se}_{1-x})]$ que começou a ser produzido a partir de 1910. Este pigmento tem sido obtido pela precipitação de sulfeto de Cádmio (CdS) com uma mistura de sulfeto de Sódio e Selênio. Ao variar a proporção entre Cd e Se, é possível obter uma faixa de cores do vermelho vivo ao marrom profundo (JIANFENG et al., 2015). A presença de Selênio nos pigmentos vermelho, como mostrada na Figura 69(b), confirma que o artesão usou o vermelho de Cádmio para criar um padrão de vermelho vivo nos telhados e no barco como pode-ser observado na região analisada do azulejo. Além disso, pode-se observar que o vermelho de Chumbo também foi utilizado com o vermelho de Cádmio. A Figura 70(a) mostra que o Chumbo está distribuído tanto na parte vermelha do ladrilho como também na parte amarelo alaranjado. O pigmento vermelho de Chumbo (Pb_3O_4) foi um dos primeiros pigmentos preparados artificialmente. Era produzido a partir da fundição de minério de Chumbo desde a antiguidade, embora nos tempos medievais fosse preparado aquecendo o branco de Chumbo (PbCO_3) em ambientes normais abertos (1 atm). Era o favorito dos iluminadores bizantinos e persas e comumente usado em manuscritos, pinturas e azulejos. Por outro lado, a distribuição de Chumbo também está associada as regiões no azulejo na cor amarela. Além disso, pode-se observar que a distribuição de Antimônio Figura 70(b) está associada a distribuição de Chumbo no pigmento amarelo.

Figura 70 - Distribuição elementar dos elementos Chumbo e Antimônio na região analisada do azulejo.



Fonte: O autor, 2020.

Esta correlação entre Chumbo e Antimônio no pigmento amarelo pode ser um indicativo que o artesão usou o amarelo de Nápoles ($Pb_2Sb_2O_7$) para construir a cor amarela no azulejo. O amarelo de Nápoles, é um pigmento antigo, foi usado como uma tonalidade colorida amarela em esmaltes de cerâmica na Babilônia e na Assíria e também foi encontrado em vidros egípcios da XIX dinastia (WAINWRIGHT et al., 1986). O amarelo de Nápoles é um pigmento normalmente encontrado em elementos decorativos de azulejos portugueses desde o sec.XVII (PEREIRA et al, 2009). A presença de Antimônio na mesma região de Chumbo é um forte indicativo da utilização do amarelo de Nápoles em todo o padrão desta cor do azulejo analisado.

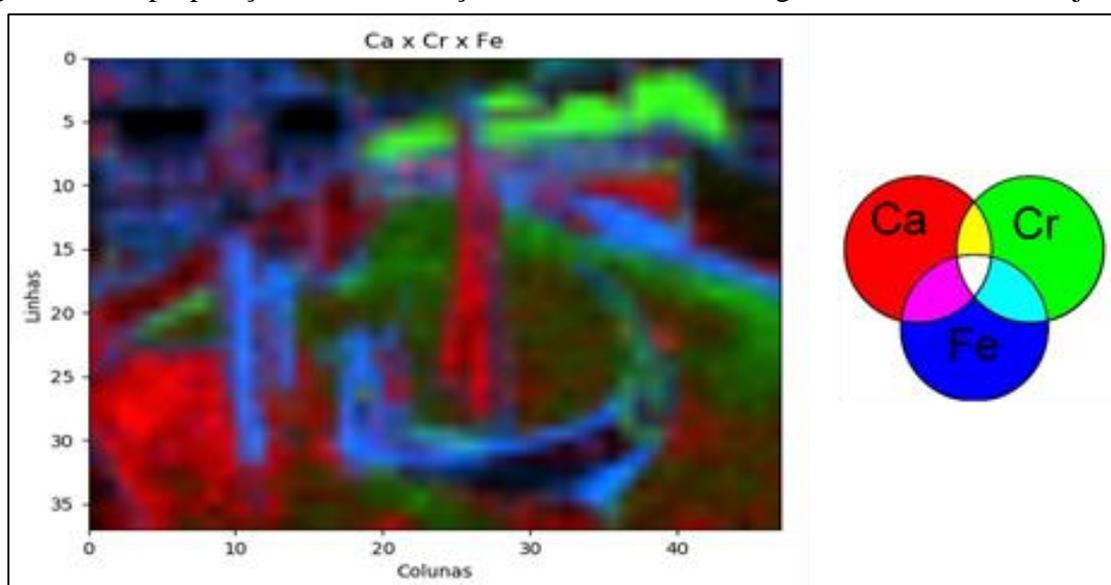
Na Figura 69(c), pode-se observar que o Bário está associado ao azul claro (azul da água do canal e o azul do céu). Entretanto, na literatura, não foram encontrados relatos de associação de azul com o elemento Bário. Por outro lado, nenhum elemento que, normalmente, compõe o pigmento azul (Co, Fe, Cu, Cr, etc...) está associado ao Bário na região do azulejo analisado. Portanto, é importante utilizar outras técnicas de análise de pigmentos como a espectroscopia Raman para confirmar esse achado.

A Figura 69(e) mostra a distribuição de Zircônio na região analisada. O elemento Zr não faz parte de elementos que são utilizados como formadores de cores. O Zircônio é um elemento naturalmente componente de argilas que são usadas como matrizes para o corpo dos azulejos. Além disso, o elemento Zr em azulejos tem sido utilizado como matriz vítrea (esmalte em azulejos) na forma de Zircônia (ZrO_2). Nesse tipo de esmalte, a opacificação e brancura são devidos à desvitrificação da Zircônia durante a queima do azulejo. A Zircônia aplicada nos esmaltes atua como opacificante, ou seja, aumenta a opacidade, dependendo das concentrações

utilizadas. Nestes esmaltes, a opacidade é dada pela presença de cristais de silicato de Zircônio em meio à matriz vítrea desenvolvida durante a queima. A presença dos cristais de silicato de Zircônio, além da opacidade e brancura, favorece as propriedades mecânicas e a durabilidade química da superfície (VENKATESH, et al., 2014). Pode-se observar que a distribuição de Zr não é uniforme devido aos efeitos de absorção dos raios X característico da linha K. Nas regiões onde existe a presença de elementos com baixo número atômico (Ca e Zn) existe uma maior intensidade das linhas Zr-K ($I_{Zr-K} \cong 3000$ contagens). Por outro lado nas regiões onde os pigmentos são formados por Cd, Pb e Sb as intensidades das linhas Zr-K são menos intensas ($I_{Zr-K} < 2000$ contagens) devido aos efeitos de absorção dos raios X característicos do Zr. Por estes motivos a distribuição de Zr não é uniforme mesmo sendo o Zr utilizado como um elemento de opacidade em todo a extensão do azulejo.

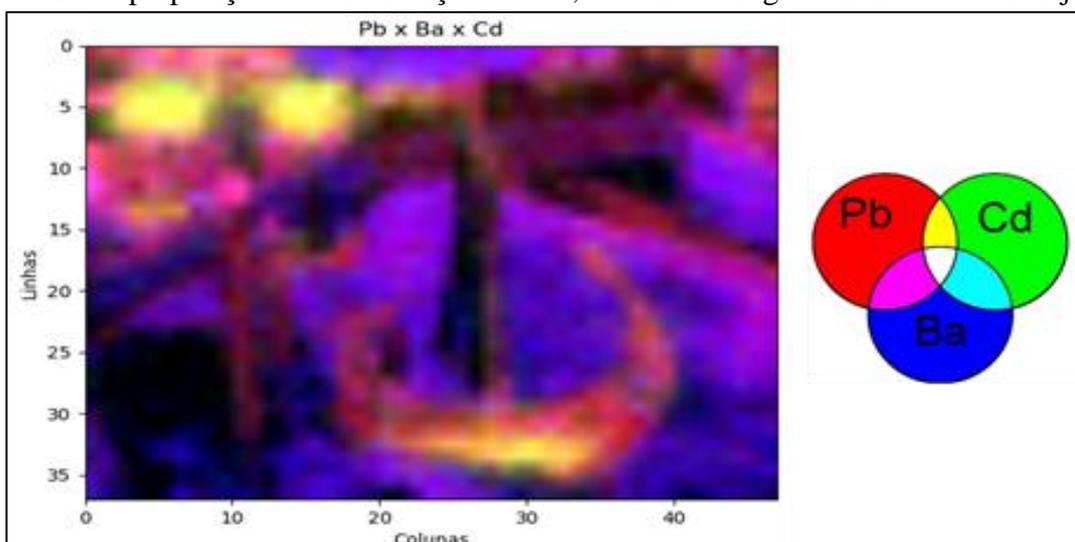
A Figura 71 mostra a superposição das distribuições de Ca (vermelho), Cr (verde) e Fe (azul). Por outro lado, a Figura 72 mostra a superposição das distribuições de Pb (vermelho), Cd (verde) e Ba (azul).

Figura 71 - Superposição das distribuições de Ca, Cr e Fe na região analisada do azulejo.



Fonte: O autor, 2020.

Figura 72 - Superposição das distribuições de Pb, Cd e Ba na região analisada do azulejo.

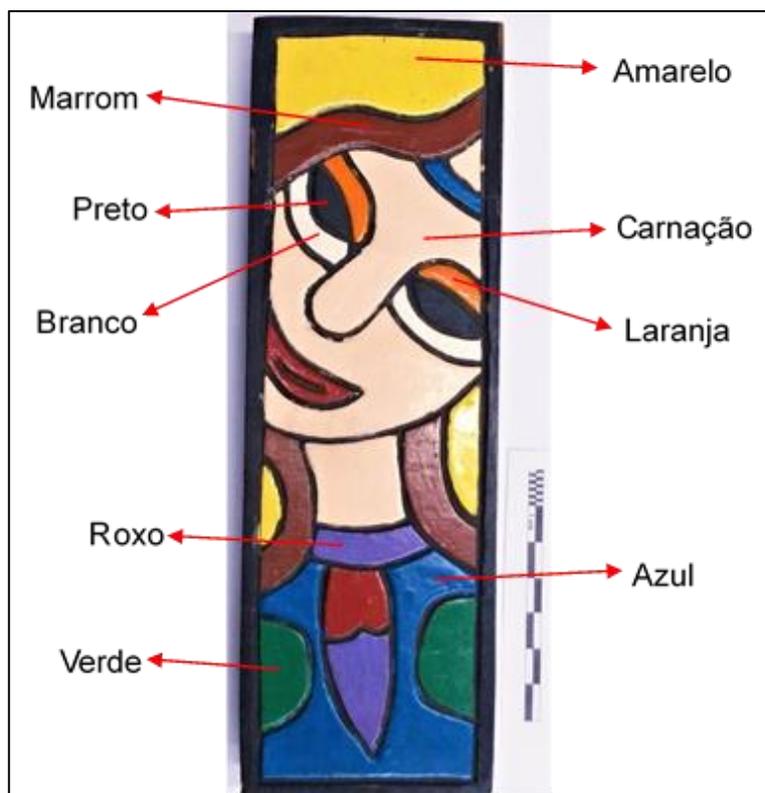


Fonte: O autor, 2020.

4.5.1.3. Artesanato Nordestino em madeira

Nesta aplicação usamos o sistema de MA-XRF para analisar pigmentos numa peça de madeira representando artisticamente um rosto de uma mulher. Pode-se observar pigmentos nas cores amarelo, azul, verde, branco, preto, marrom, laranja, roxo e a carnação da pele do rosto e pescoço (Figura 73). Ao realizar o escaneamento fotográfico para utilizar o aprendizado de máquina, o sistema reconheceu as cores amarelo, azul, verde, branco, preto, vermelho, laranja, roxo e rosa. O pigmento marrom do artesanato foi reconhecido como vermelho. Isto pode ser devido a luminosidade, que é um dos fatores que mais atrapalham no reconhecimento de cor. Uma possível forma de contornar este problema é refinando o arquivo de treino para melhorar certas nuances ou melhorando a luminosidade na hora de fazer o escaneamento fotográfico. Quando solicitado para medir o pigmento de cor amarela, em 4 pontos distintos, os elementos encontrados foram, majoritariamente, Ti e Co, além de traços de Ca, Pb, Cu e Cr.

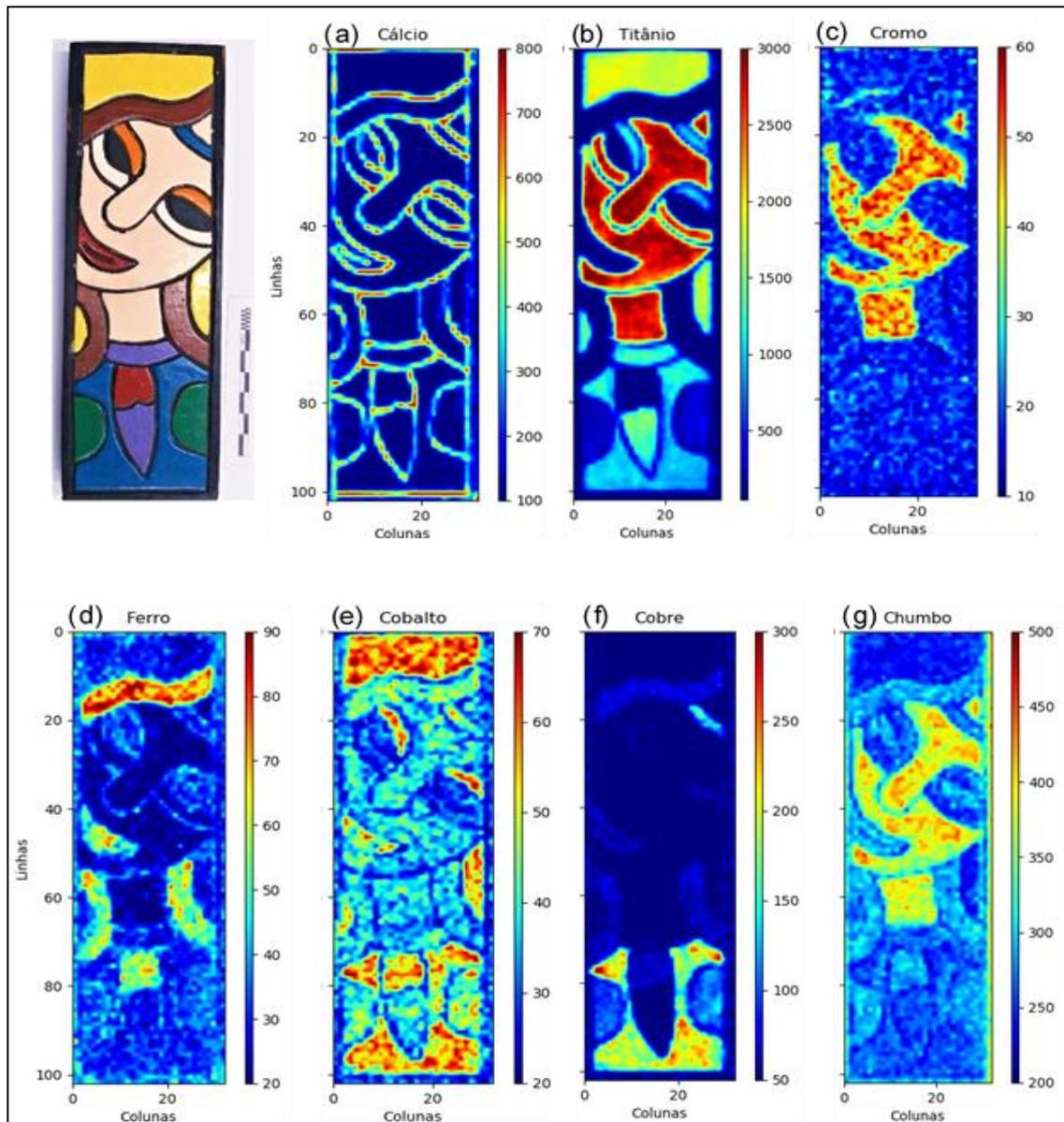
Figura 73 - Pigmentos na parte colorida da peça analisada.



Fonte: O autor, 2020.

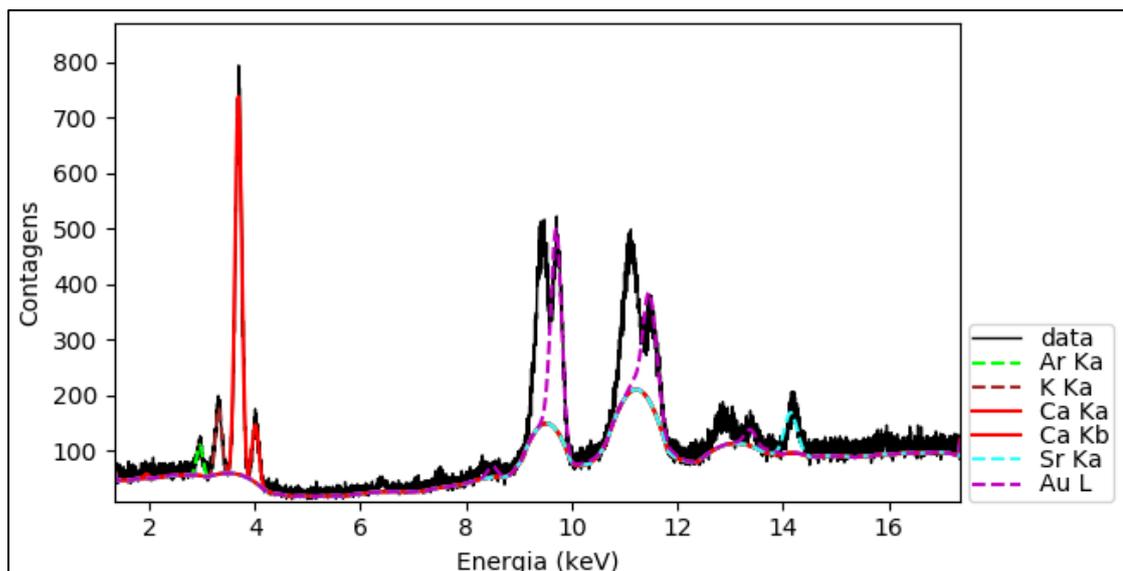
A Figura 74 mostra as distribuições de Cálcio, Titânio, Cromo, Ferro, Cobalto, Cobre e Chumbo na peça de artesanato de madeira analisada por XRF. Na Figura 74(a), pode se observar que o Cálcio se distribui de forma bastante particular na parte da madeira entalhada que delimita as regiões coloridas. O elemento Cálcio normalmente parte da composição de pigmento branco, entretanto, neste caso a única parte com pigmento branco é a faixa abaixo dos olhos. A Figura 76(a) mostra que nesta região encontra-se o elemento Zinco e estaria relacionado ao branco de Zinco (ZnO). Portanto, a presença de Cálcio no entalhamento pode estar associada a própria concentração de Cálcio naturalmente na madeira. A Figura 75 mostra um espectro de XRF obtido numa parte da madeira sem qualquer pigmento, pode-se observar a presença da Linhas Ca-K. Uma hipótese é de que o artista tenha usando também branco de Titânio na parte branca do olho como pode ser observado na Figura 74(b) além do branco de Zinco.

Figura 74 - Distribuições de (a) Ca, (b) Ti, (c) Cr, (d) Fe, (e) Co, (f) Cu e (g) Pb na peça.



Fonte: O autor, 2020.

Figura 75 - Espectro da região da madeira sem pigmento.



Fonte: O autor, 2020.

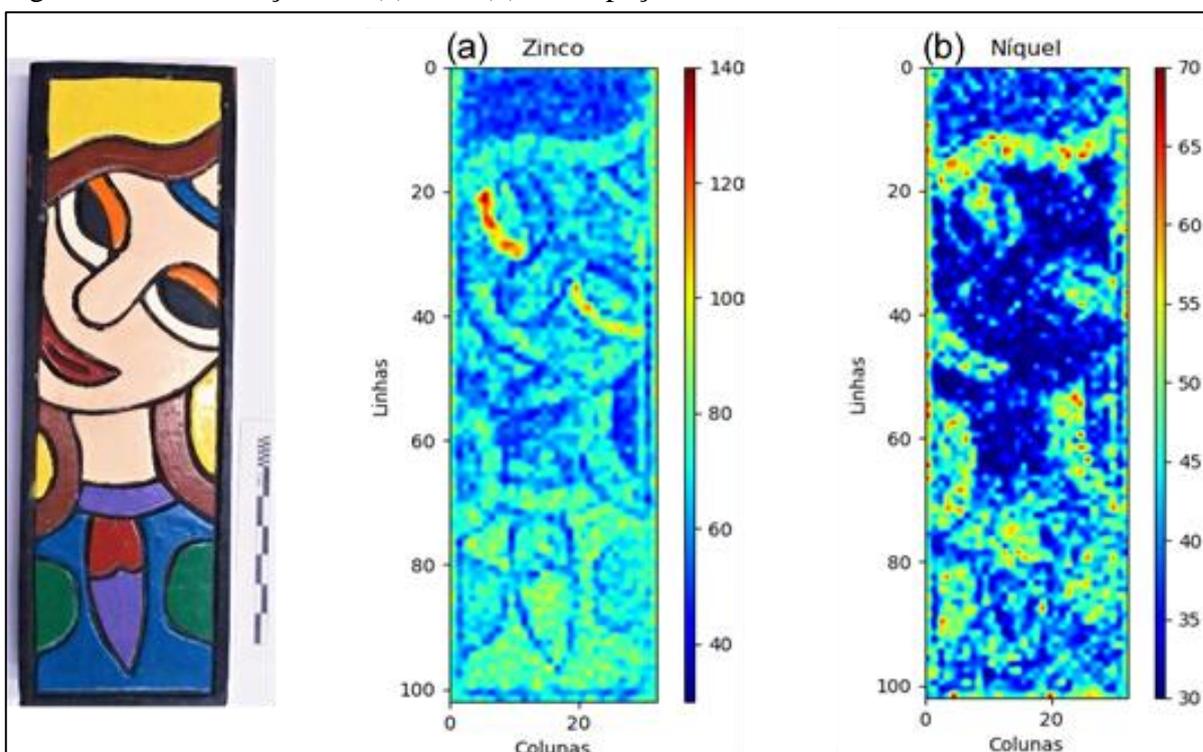
A parte da pintura que representa a carnação (rosto e pescoço) tem contribuição de Titânio, Cromo e Chumbo, Figura 74(b), Figura 74(c) e Figura 74(g), respectivamente. A cor de pele pode ser obtida misturando-se o pigmento laranja com branco. O pigmento laranja pode ser obtido misturando-se pigmento vermelho com amarelo. O cromato de Chumbo é um pigmento conhecido como vermelho de Cromo ($\text{PbO} \cdot \text{PbCrO}_4$) que pode ser misturado ao amarelo de Cobalto ($\text{K}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$) para produzir o pigmento laranja (KUNH et al., 1986). Assim, o pigmento de carnação foi produzido misturando-se o vermelho de Cromo com o amarelo de Cobalto e acrescentando-se o branco de Titânio (TiO_2) até se obter o tom desejado para a cor da pele. Por este motivo, na parte colorida da carnação foi detectado os elementos Cromo, Chumbo e Titânio (BROSTOFF et al., 2009).

O elemento Cobalto é encontrado nos pigmentos amarelos, azuis e avermelhados da pintura em madeira (Figura 74(e)). Na parte amarela o Cobalto pode estar na forma de amarelo de Cobalto ($\text{K}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$) misturado com o branco de Titânio para se obter o tom desejado de amarelo pelo artesão. No pigmento azul, temos Cobre, Cobalto e Titânio. Neste caso, provavelmente, temos a combinação de azul de Cobalto (CoAl_2O_4) misturado a um pigmento azul à base de Cobre (somente por XRF não é possível determinar qual o pigmento azul a base de Cobre utilizado) e misturado com branco de Titânio, novamente, para se conseguir o tom de azul desejado.

O pigmento marrom está associado ao Ferro (Figura 74(d)). O Ferro é um dos componentes principais dos pigmentos ocre formados por hematita, limonita e outros elementos traços.

O Níquel, na Figura 76(b), segue uma distribuição no mesmo padrão da distribuição do Ferro porque normalmente pigmentos ocre também possuem traços de Níquel e outros metais. Os pigmentos preto, roxo e verde não apresentaram elementos que pudessem indicar as suas composições por XRF.

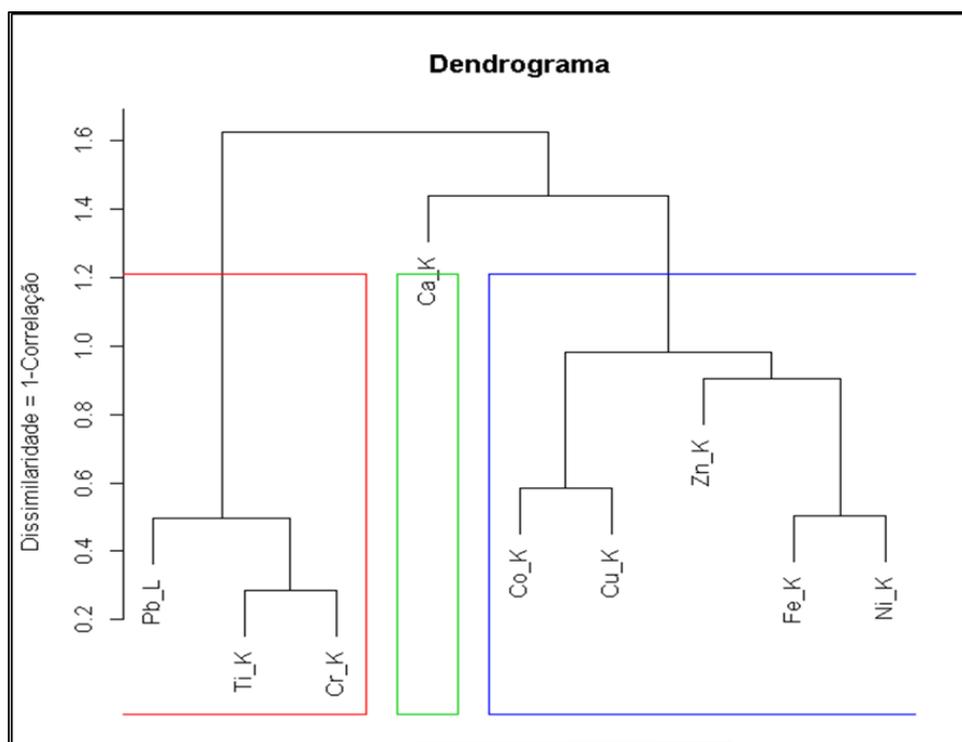
Figura 76 - Distribuições de (a) Zn e (b) Ni na peça analisada.



Fonte: O autor, 2020.

A Figura 77 mostra a análise de agrupamento por dendrograma com todos os elementos detectados na peça analisada. Pode-se observar a formação de três agrupamentos. Um agrupamento associado aos principais elementos que constituem o pigmento de carnação: Cr, Pb e Ti. Um grupo com um único elemento, Cálcio, que está associado diretamente a natureza da madeira, e, finalmente, um grupo associado aos pigmentos azuis (Cu e Co), branco (Zn) e ao pigmento ocre (Fe e Ni).

Figura 77 - Análise por Dendrograma mostrando a formação de três agrupamentos.

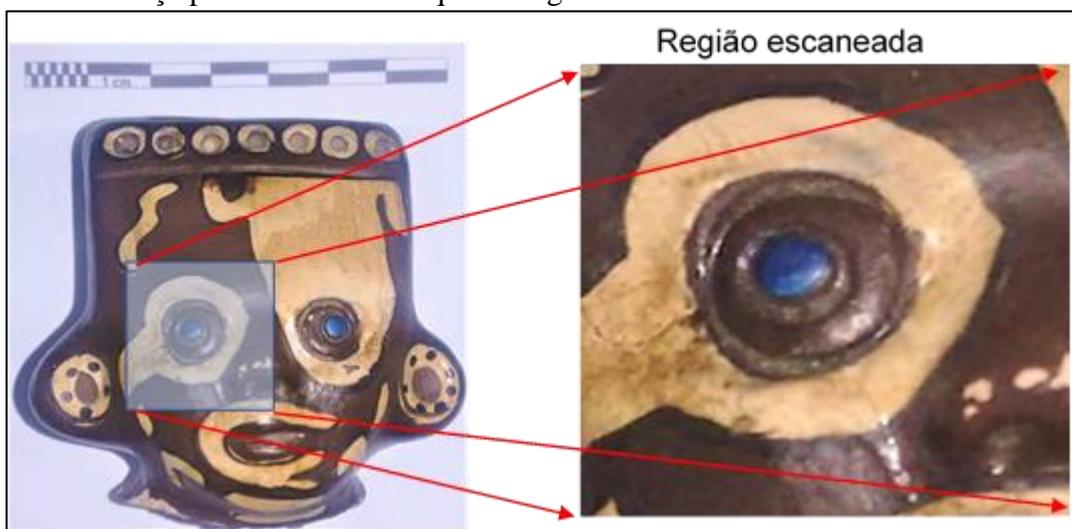


Fonte: O autor, 2020.

4.5.1.4. Artefato da cultura Chancay

A Figura 78 mostra o artefato da cultura Chancay e a região escaneada pelo sistema em destaque. O artefato é uma cabeça de argila com pigmento escuro em um fundo claro. A região de escaneamento (olho direito) foi escolhida porque apresenta três pigmentos diferentes: uma região clara, uma região ocre e o centro do olho azulado.

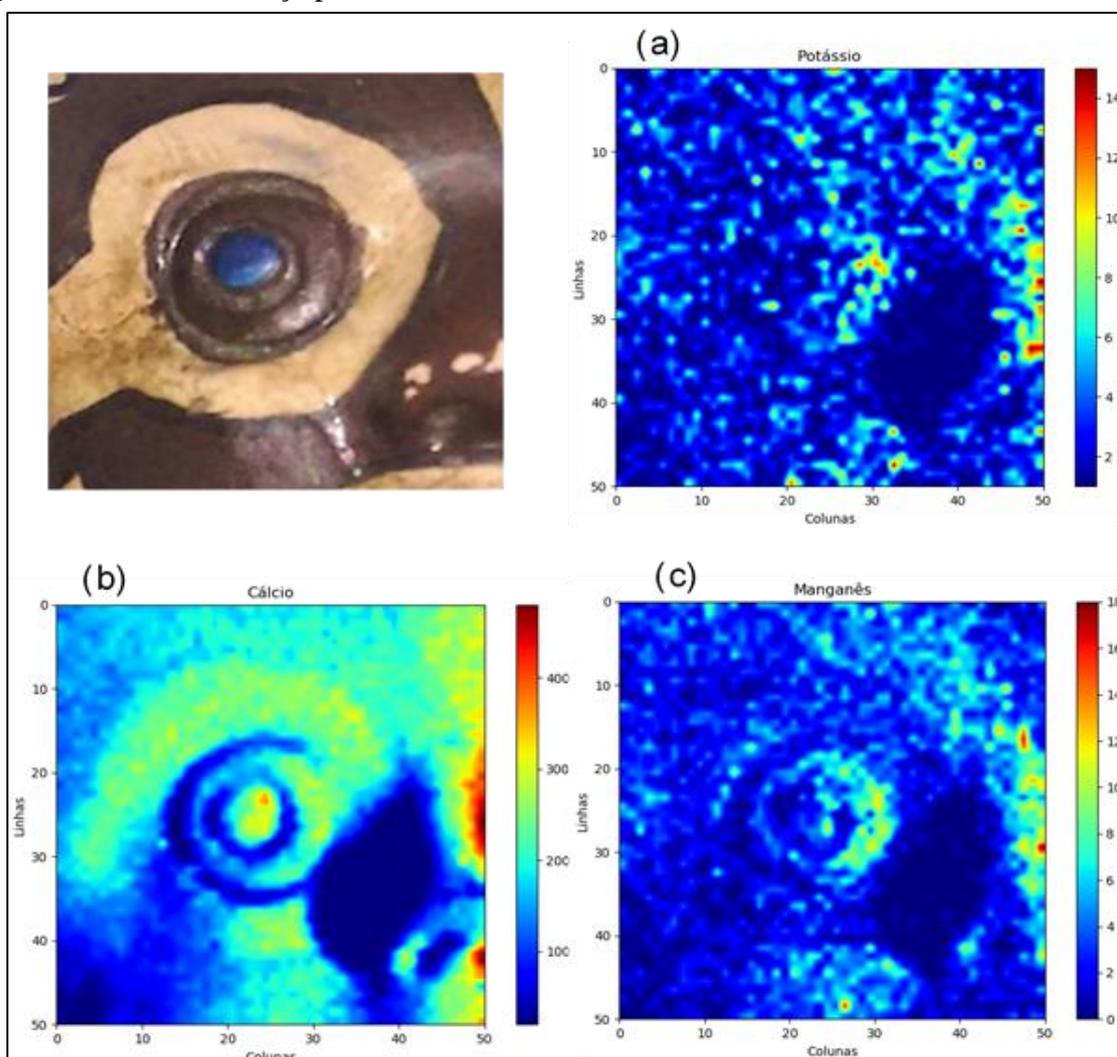
Figura 78 - Cabeça peruana com destaque na região analisada.



Fonte: O autor, 2020.

Todos os elementos detectados são característicos de argilas: K, Ca, Ti, Mn, Fe, Cu e Pb. Os elementos Ca e Fe foram os que apresentaram as maiores intensidades. A Figura 79 mostra as distribuições de Potássio, Cálcio e Manganês. Pode-se observar que na região clara ao redor do olho se obtém as maiores intensidades para o Ca. Por outro lado, a Figura 80(a) mostra que a distribuição de Titânio ocorre exatamente nesta mesma região. A presença de Ca e Ti num pigmento branco pode ser uma sinalização que artesão realizou uma mistura de calcita (CaCO_3) e branco de Titânio (TiO_2). O branco de Titânio passou a ser utilizado como pigmento branco após 1920, portanto, a presença deste pigmento nesta peça pode ser um indicativo que a peça é uma cópia moderna da arte pré-Colombiana da cerâmica da cultura Chancay.

Figura 79 - Distribuição elemental dos elementos (a) Potássio, (b) Cálcio e (c) Manganês na região analisada da cabeça peruana.

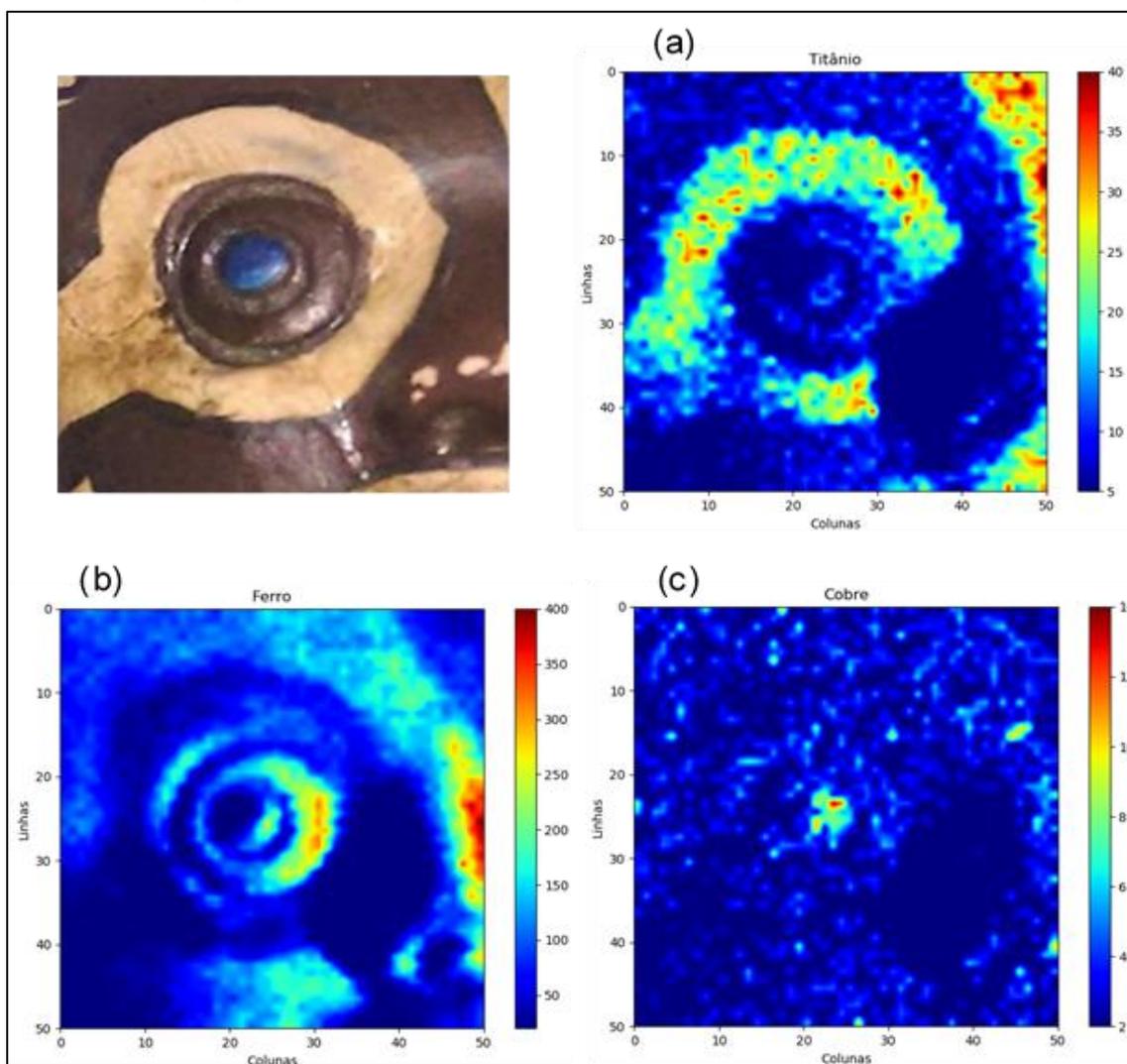


Fonte: O autor, 2020.

A Figura 80(b) mostra que a distribuição de Ferro está associada a parte ocre da pintura. Os elementos Potássio e Manganês seguem o mesmo padrão de distribuição do Ferro, entretanto, com menores contribuições. Dessa forma, pode se associar este pigmento como sendo o pigmento Terra de Siena (Fe_2O_3 + argila).

A Figura 80(c) mostra que o elemento Cobre se concentra na região central do olho no pigmento azul. Na cultura Peruana pré-colombiana era comum usar como pigmento azul a azurita [$2\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$] (BROOKS et al, 2008). A presença de Cálcio nesta mesma região poderia nos induzir a ideia de que o pigmento azul seria o azul egípcio ($\text{CaCuSi}_4\text{O}_{10}$), entretanto, a relação entre Cálcio e Cobre nesta região é muito elevada o que descarta essa hipótese.

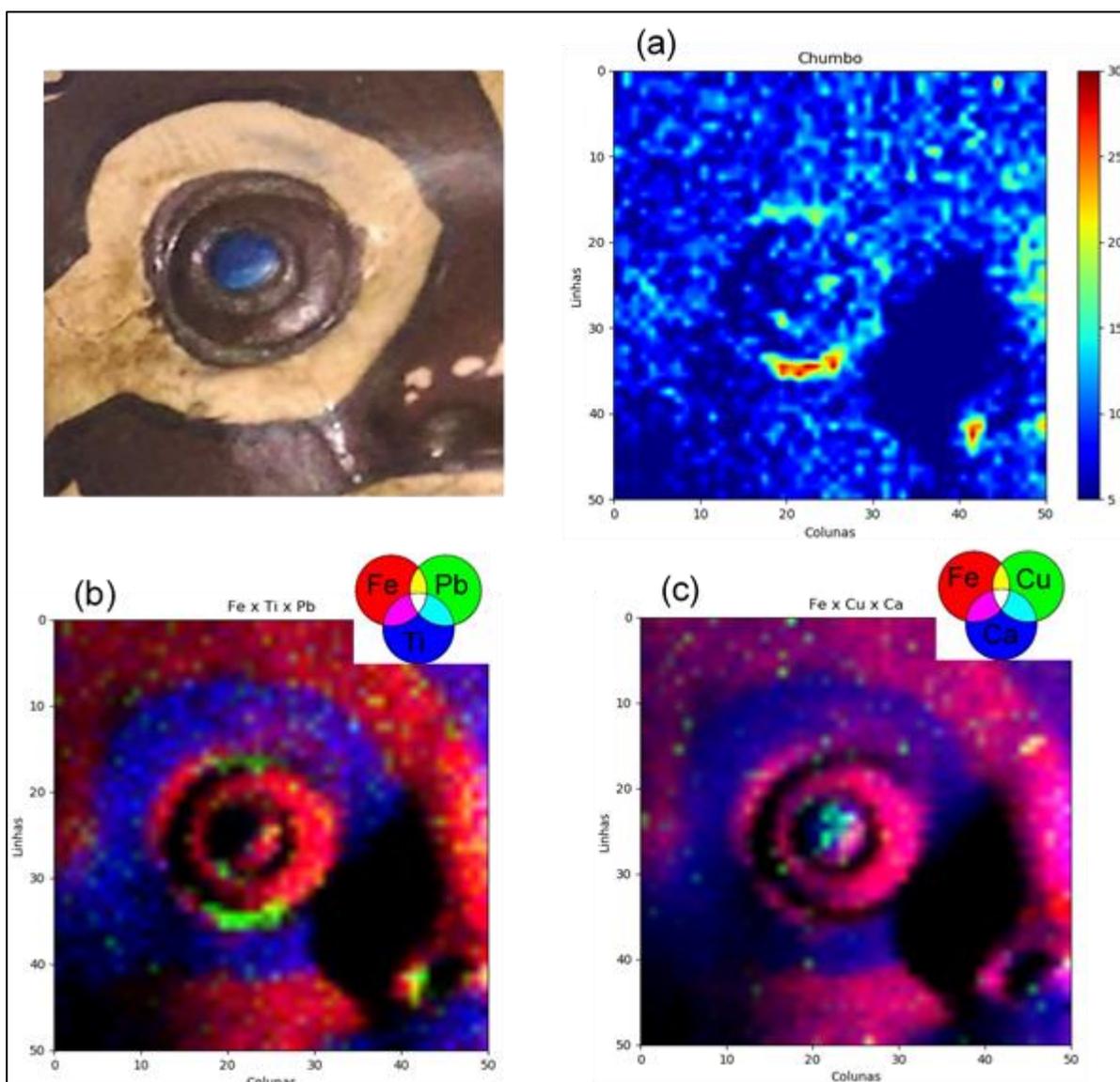
Figura 80 - Distribuição elementar dos elementos (a) Titânio, (b) Ferro e (c) Cobre na região analisada da cabeça peruana.



Fonte: O autor, 2020.

A Figura 81(a) mostra a presença de Chumbo numa região bem específica do olho e com uma intensidade muito baixa. Provavelmente a presença de Chumbo pode estar relacionada a contaminação no preparo da peça durante a pintura. A Figura 81(b) mostra a superposição das contribuições de Ferro, Titânio e Chumbo. Por outro lado, a Figura 81(c) mostra a superposição das contribuições Ferro, Cálcio e Cobre.

Figura 81 - (a) Distribuição elementar dos elementos Chumbo, (b) superposição de Ferro, Titânio e Chumbo e (c) superposição de Ferro, Cálcio e Cobre.

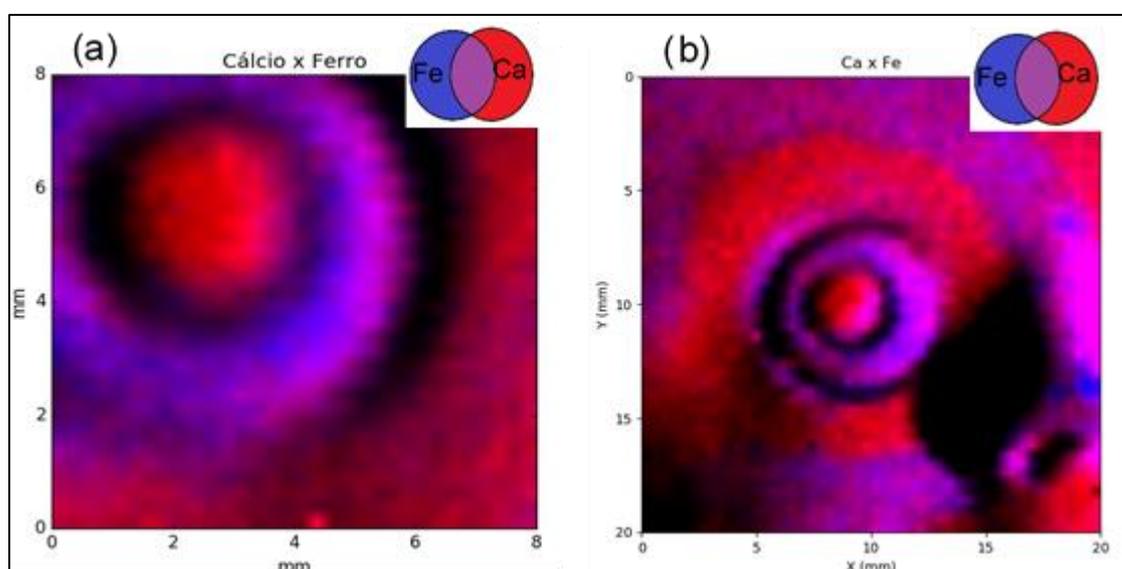


Fonte: O autor, 2020.

A cabeça peruana também foi analisada, em um outro trabalho, usando um sistema de microXRF, desenvolvido pelo nosso grupo, chamado de Uirapuru X (DA COSTA, 2017). O sistema de MA-XRF apresentado neste trabalho foi desenvolvido para análise por XRF de

objetos onde a resolução espacial da ordem de milímetros é imperativa na obtenção de imagens que representem a distribuição química de elementos em vários tipos de materiais. Entretanto, o sistema de MA-XRF foi projetado para poder obter também mapas das distribuições elementares de pequenos objetos. Assim, a Figura 82 mostra a comparação entre dois mapas de superposição de Ferro e Cálcio obtidos com o sistema de microXRF, Uirapuru X e o sistema de MA-XRF desenvolvido neste trabalho. Pode-se observar que apesar do tamanho das regiões analisadas serem diferentes, o sistema de MA-XRF mostrou um desempenho equivalente, para análise de pequenas regiões, ao sistema de MicroXRF.

Figura 82 - Comparação entre (a) o sistema de microXRF Uirapuru X e (b) o sistema de MA-XRF.



Fonte: O autor, 2020.

4.5.2. Aplicabilidade no Museu Imperial

No Museu Imperial foram analisados dois bens culturais relacionados ao período monárquico no Brasil diretamente ligados à família imperial. Dentre as peças pode-se citar:

- a) Quadro “Batalha de Campo Grande” de Pedro Américo.
- b) Berlinda do Aparato do Imperador D. Pedro II.

4.5.2.1. Quadro “Batalha de Campo Grande” de Pedro Américo.

A Figura 83 mostra as áreas analisadas usando o sistema de MA-XRF no quadro de Pedro Américo “Batalha de Campo Grande”. O quadro tem dimensões de 5,30 m x 3,32 m,

portanto foram priorizadas duas áreas menores para serem investigadas: uma denominada “Tenente Arouca” e outra “soldado paraguaio”.

Figura 83 - Áreas analisadas usando MA-XRF no quadro Batalha de Campo Grande: Tenente Arouca e soldado paraguaio.



Fonte: O autor, 2020.

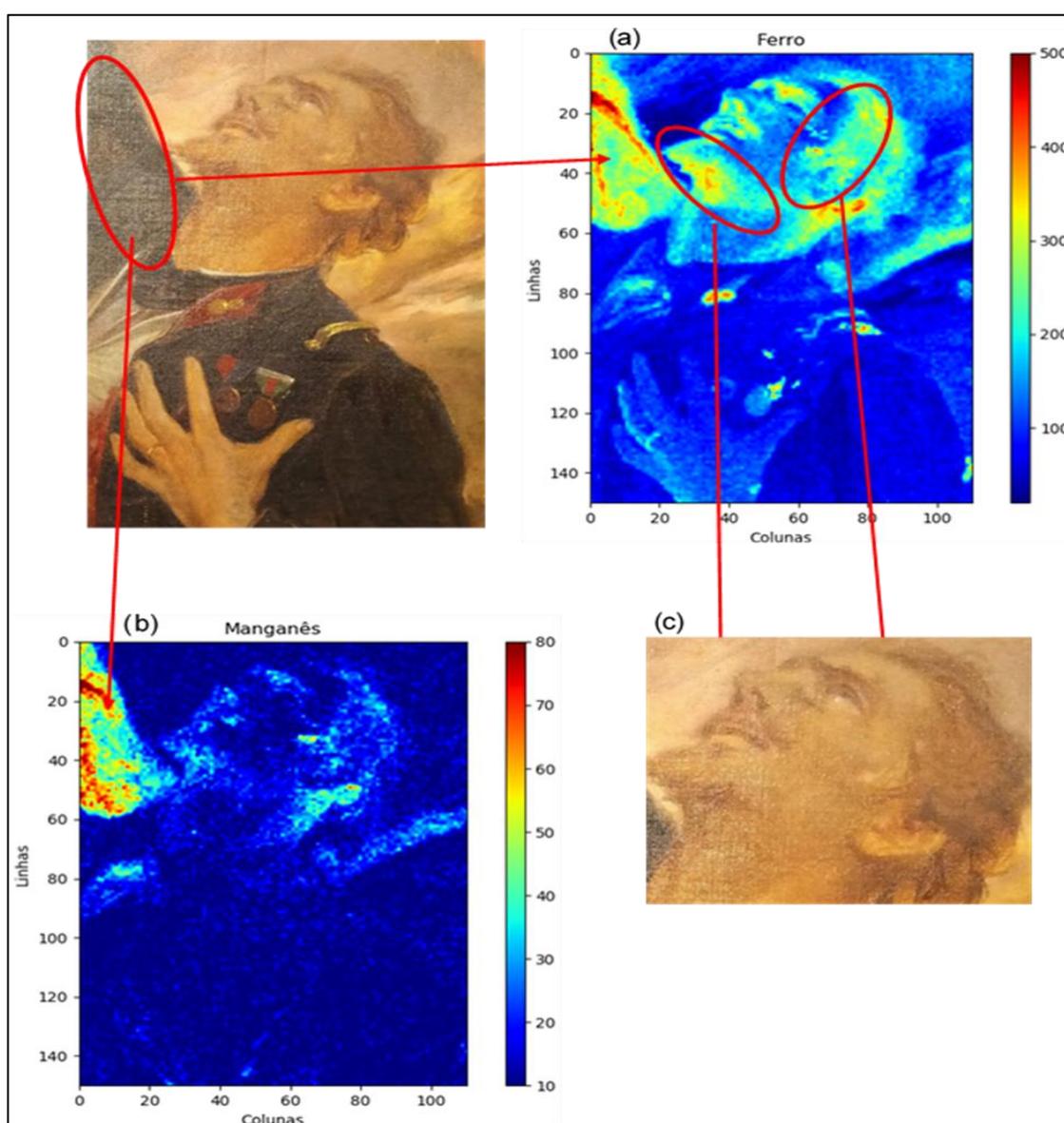
4.5.2.1.1. Tenente Arouca

Na análise desta região foram detectados nove elementos: Cálcio, Titânio, Cromo, Manganês, Ferro, Cobre, Zinco, Mercúrio e Chumbo.

A Figura 84 mostra as distribuições de Ferro e Manganês na área escaneada e pode se observar que ambos elementos apresentaram distribuições semelhantes. Suas distribuições foram preferenciais junto aos pigmentos ocres do cabelo e barba e no azul escuro da farda com o braço direito erguido pelo militar. Os pigmentos ocres normalmente são obtidos por misturas

de óxidos Ferrosos e algumas vezes pode ocorrer a presença de Manganês nestas misturas. A presença de Ferro e Manganês compondo o pigmento azul escuro, em uma única parte da farda (região em destaque vermelho), pode ser um indicativo que houve intervenção nesta região utilizando-se o azul da Prússia ($\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$). Além disso, pode-se observar que a distribuição de Ferro junto a barba e cabelo (região em destaque vermelho na Figura 84(a)) mostra um perfil diferente da barba e cabelo da pintura original. Portanto, estas diferenças podem sugerir mudanças intencionais, durante a pintura, realizadas pelo próprio pintor.

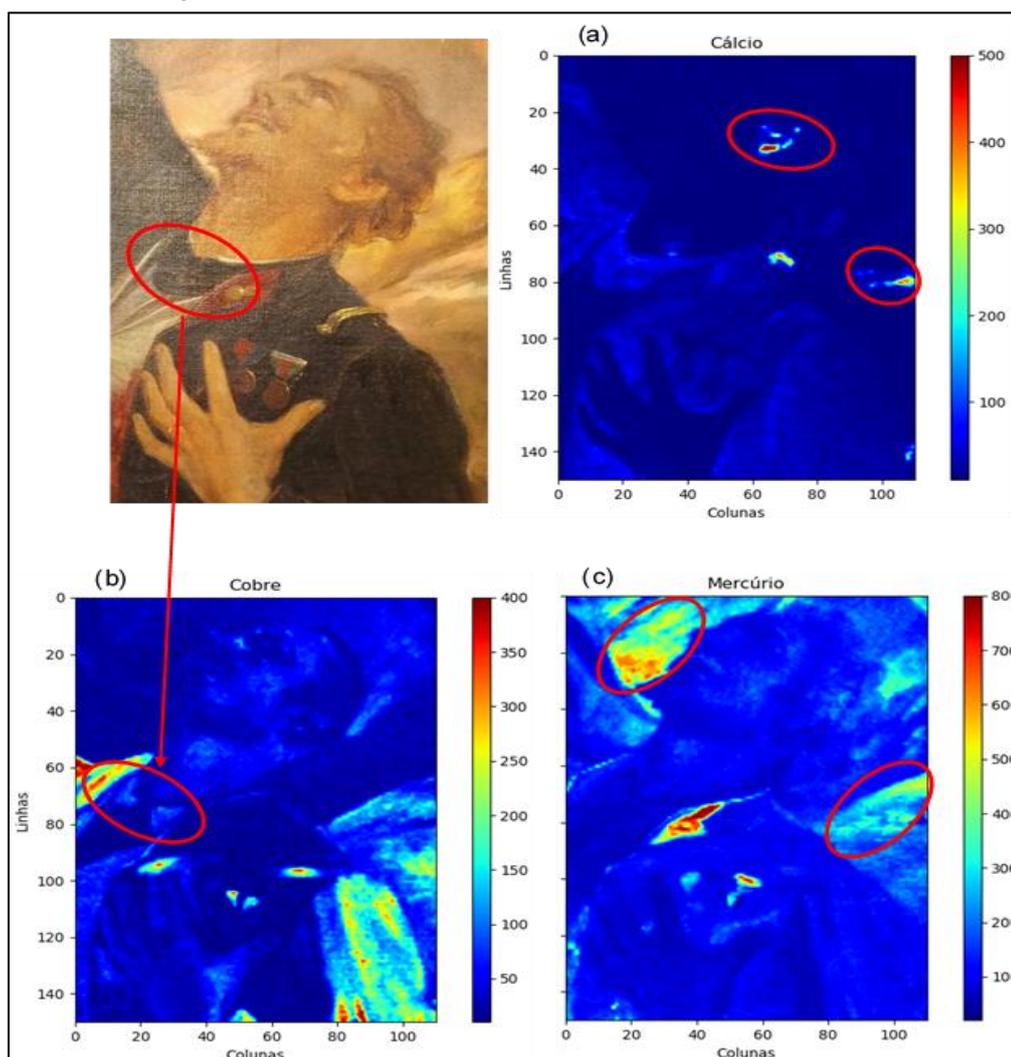
Figura 84 - Distribuições de (a) Ferro e (b) Manganês.



Fonte: O autor, 2020.

A Figura 85 mostra as distribuições de Cálcio, Cobre e Mercúrio. A distribuição de Cálcio apresentou-se uniforme em toda a área escaneada, entretanto, algumas regiões pontuais apresentaram altas intensidades de Cálcio (destaque em vermelho na Figura 85(a)) que provavelmente são marcas de intervenções. A Figura 85(b) mostra a distribuição de Cobre e pode ser observar que o no azul escuro da farda do Tenente (braço esquerdo). Existe uma contribuição bem intensa de Cobre (região em destaque vermelho), provavelmente, resquício de procedimentos de restaurações. Interessante observar que na Figura 84 também existe resquícios de intervenções, mas no braço direito usando uma mistura de Ferro e Manganês. Portanto, existem evidências que pelo menos em dois momentos diferentes a restauração do pigmento azul da farda do militar foi realizada usando-se pigmentos diferentes. Além disso, A Figura 85(b) mostra também uma modificação no “colarinho da farda do militar” quando comparado com a pintura original (destaque em vermelho). Provavelmente, no estudo da pintura o autor, intencionalmente, modificou o desenho do colarinho. A distribuição de Mercúrio foi preferencialmente junto a parte vermelha do colarinho e nas medalhas no peito do militar. O que indica a provável utilização do vermelho de Mercúrio (Vermilion – HgS) nestas áreas. Entretanto, em apenas duas regiões com tons claro-marrons (áreas em destaque vermelho- Figura 85(c)) foram encontradas altas contribuições para o Mercúrio. Uma possibilidade para tentar explicar o aparecimento dessas regiões, seria a possibilidade de ocorrência de repintura, nestas áreas, com pigmentos claros sobre o pigmento vermelho de Mercúrio.

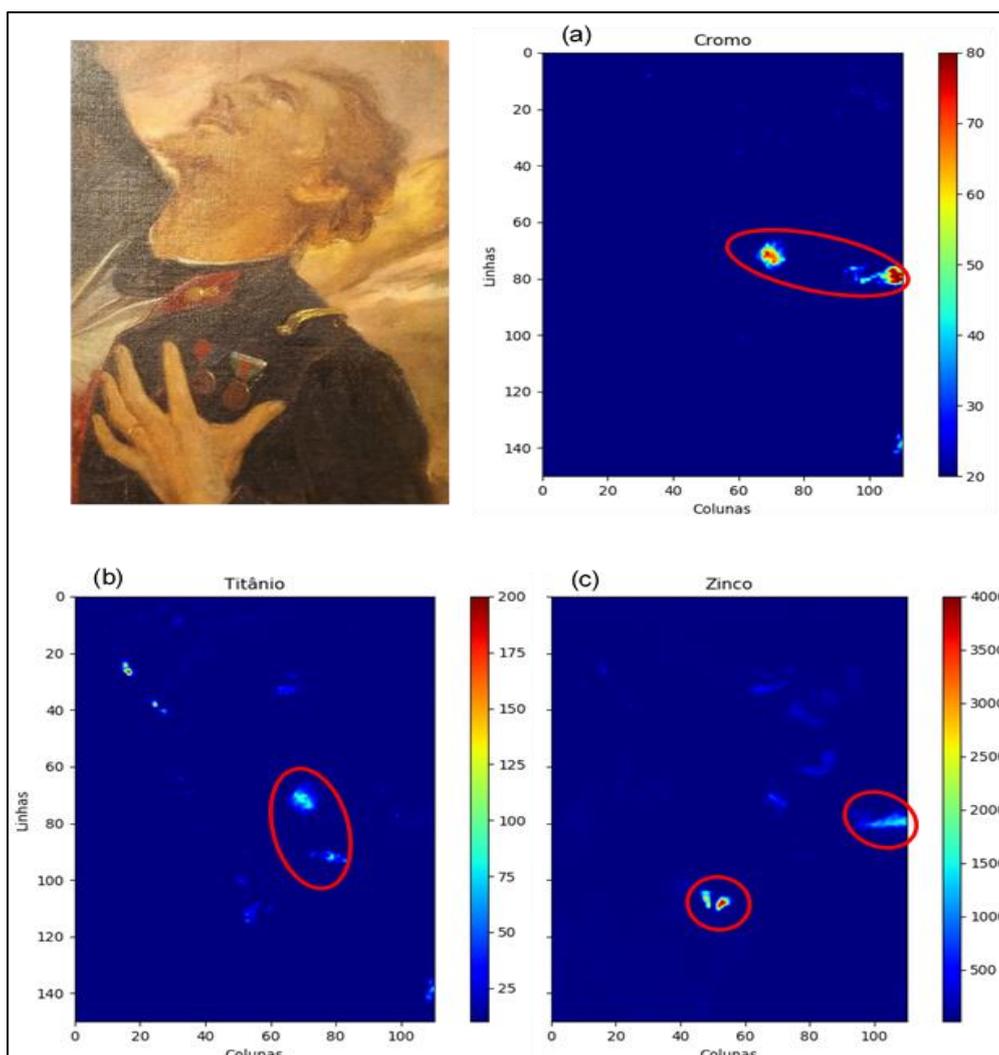
Figura 85 - Distribuições de (a) Cálcio, (b) Cobre e (c) Mercúrio.



Fonte: O autor, 2020.

A Figura 86 mostra as distribuições de Cromo, Titânio e Zinco. Pode-se observar que todos Cr, Ti e Zn apresentaram distribuições pontuais em regiões bem específicas da área escaneada e sem correlação com a cor da pintura na tela. Este comportamento pode ser um indício de intervenções na pintura.

Figura 86 - Distribuições de (a) Cromo, (b) Titânio e (c) Zinco.

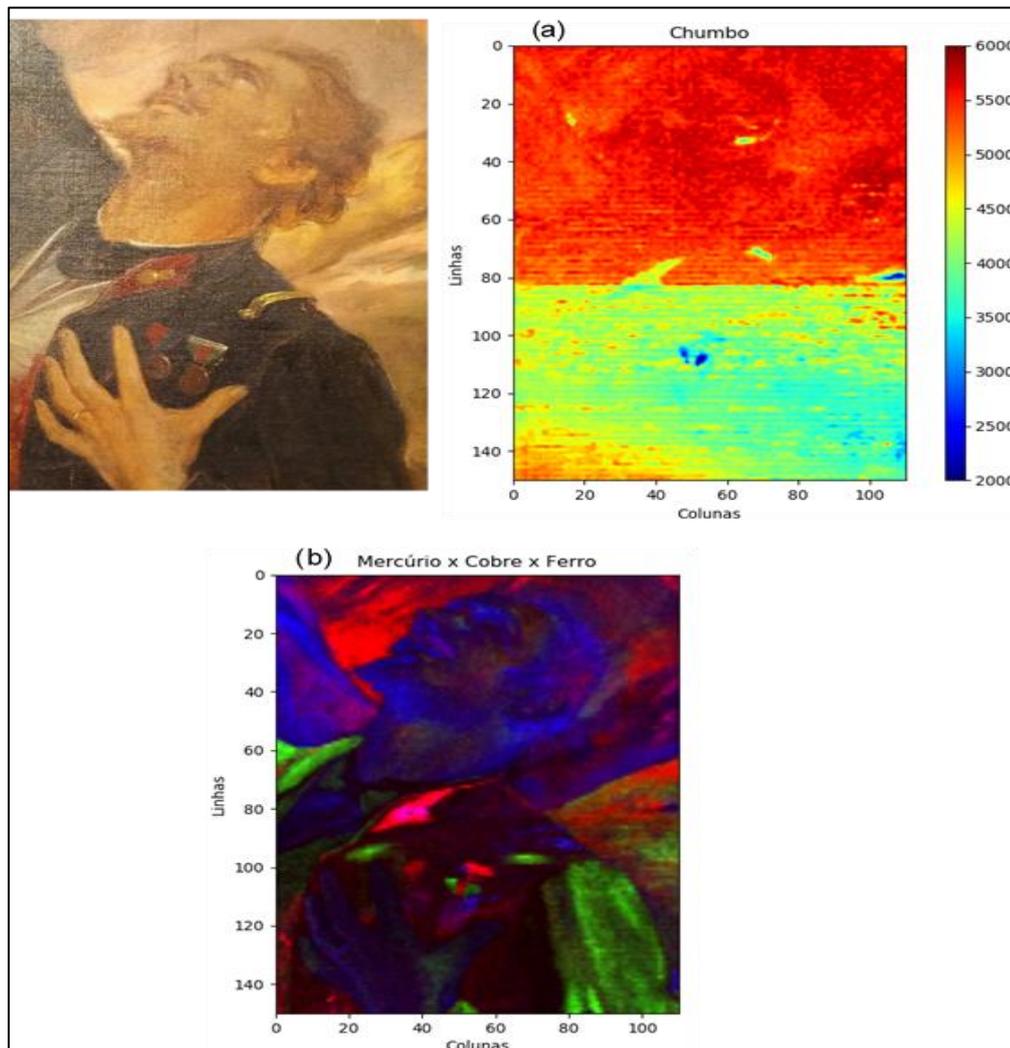


Fonte: O autor, 2020.

A Figura 87(a) mostra a distribuição de Chumbo em toda a área escaneada. Pode-se observar que a intensidade para contribuição do Chumbo foi bastante alta. A presença de Chumbo em toda a área escaneada deve-se à utilização do branco de Chumbo como camada de preparação ($(\text{PbCO}_3)_2 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$). A Figura 87(a) também mostra uma distribuição dividida em duas partes bem definidas e, provavelmente, isto pode representar a forma como o branco de Chumbo foi depositado na tela em camadas, as intensidade diferentes de Chumbo (contagens) pode estar associado a espessuras de camadas de branco de Chumbo diferentes.

A Figura 87(b) mostra a superposição das distribuições de Mercúrio, Cobre e Ferro. Pode-se observar os resquícios de intervenções na pintura como discutido texto.

Figura 87 - (a) Distribuição de Chumbo e (b) superposição das distribuições de Mercúrio, Cobre e Ferro.



Fonte: O autor, 2020.

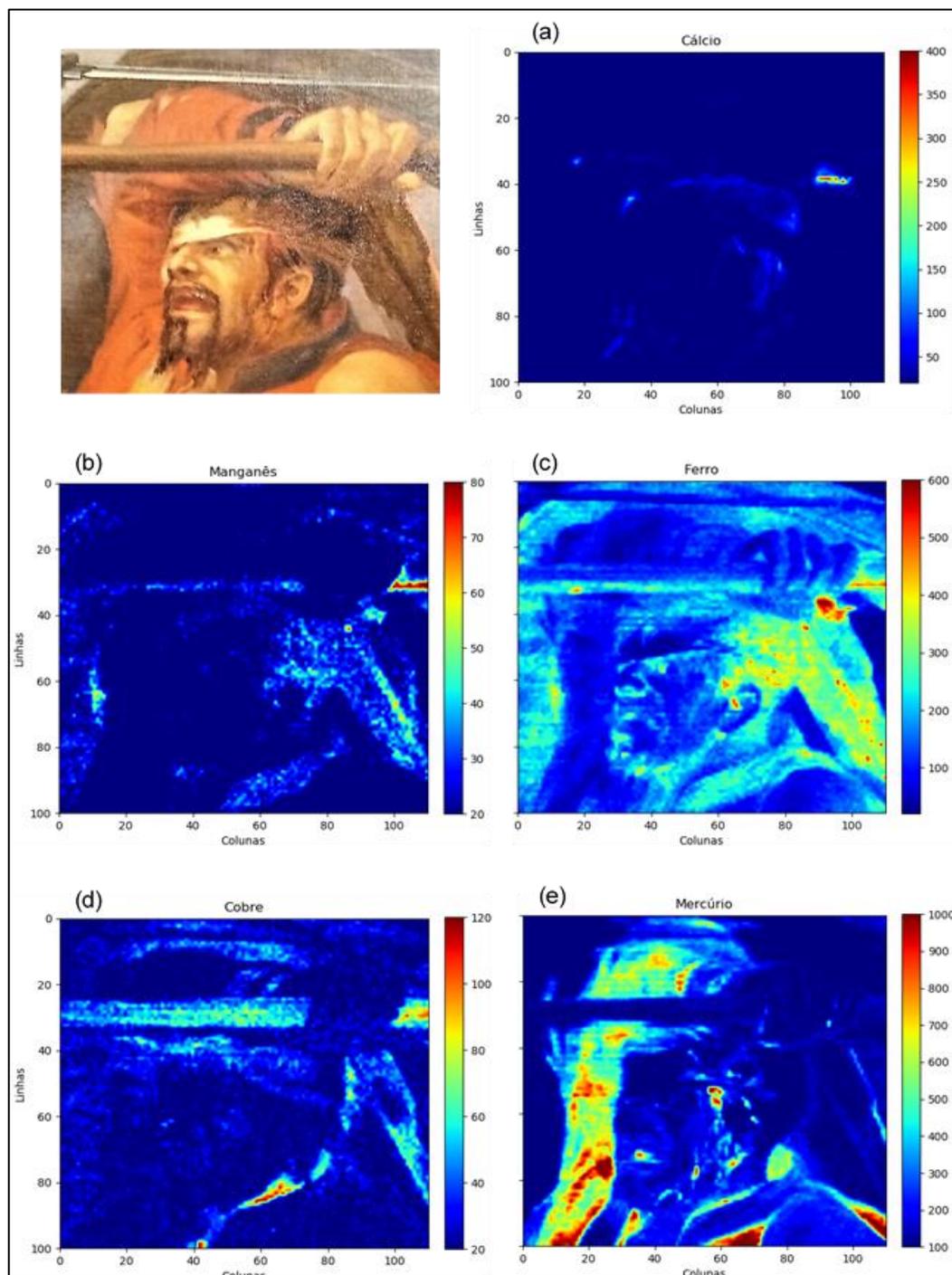
4.5.2.1.2. Soldado paraguaio

Na análise desta região escaneada foram detectados oito elementos: Cálcio, Titânio, Manganês, Ferro, Cobre, Zinco, Mercúrio e Chumbo.

A Figura 88 mostra as distribuições de Ca, Fe, Mn, Cu e Hg. A Figura 88(a) mostra que a distribuição de Cálcio apresentou uma distribuição uniforme em toda a área escaneada (50–150 contagens), porém em algumas regiões intensidades levemente maiores (200-300 contagens). Isto ocorre nas regiões ocres do cabelo e da barba do Paraguaio ferido, portanto, pode ser possível que nestas regiões o Cálcio esteja na forma de carbonato de Cálcio (CaCO_3) tendo sido misturado aos pigmentos ocres para buscar a tonalidade desejada pelo artista. Pode-

se observar também que existe uma distribuição elevada de Cálcio (350-400 contagens) numa região bem pontual e que pode indicar um pequeno procedimento de intervenção na pintura.

Figura 88 - Distribuições de (a) Cálcio, (b) Ferro, (c) Manganês, (d) Cobre e (e) Mercúrio.



Fonte: O autor, 2020.

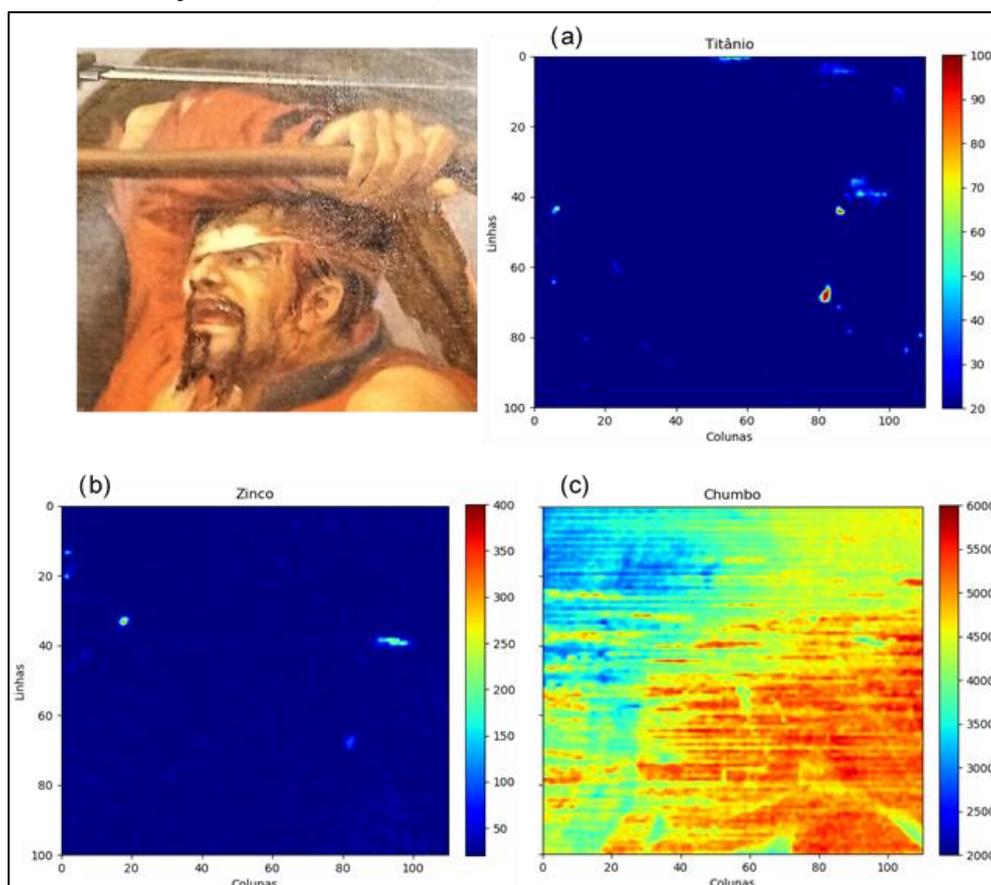
A Figura 88(b) e a Figura 88(c) mostram as distribuições de Manganês e Ferro, respectivamente. Pode-se observar, que as distribuições de Manganês e Ferro seguem o mesmo

padrão e possuem distribuição preferencial nas partes ocre da pintura. Os pigmentos ocre normalmente são obtidos por misturas de óxidos Ferrosos e algumas vezes pode ocorrer a presença de Manganês nestas misturas.

A Figura 88(d) mostra que a distribuição de Cobre segue um padrão parecido com os pigmentos ocre (pode ocorrer, naturalmente, como elemento traço em pigmentos ocre), entretanto, pode-se observar que a presença de Cobre ocorre em regiões bem específicas, como a lança na mão do soldado paraguaio. Pode ser que o artista tentou no pigmento da lança produzir um tom marrom azulado com a intenção de induzir a ideia de um material metálico. Assim, com o passar do tempo e as condições de conservação fizeram que o pigmento marrom azulado ficasse escurecido.

A Figura 88(e) mostra que a distribuição de Mercúrio foi predominante junto ao pigmento vermelho, provavelmente o artista usou o vermelho de Mercúrio (Vermilion – HgS) para criar esse tom vermelho nas roupas do soldado paraguaio.

Figura 89 - Distribuições de (a) Titânio, (b) Zinco e (c) Chumbo.



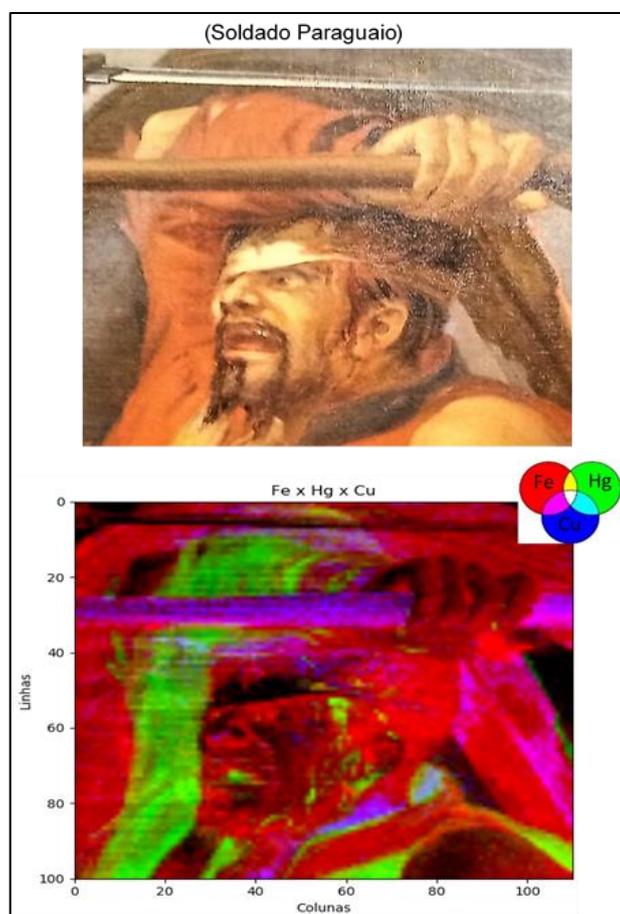
Fonte: O autor, 2020.

A Figura 89 mostra as distribuições de Titânio, Zinco e Chumbo. Os elementos Titânio e Zinco, Figura 89(a) e (b), respectivamente, apresentaram distribuições pontuais em regiões bem específicas da área analisada e sem qualquer correlação com a cor dos pigmentos da tela escaneada por MA-XRF. A presença destes elementos sem correlação com a pintura pode ser um indicativo de pequenas intervenções na tela.

A Figura 89 (c) mostra a distribuição de Chumbo em toda a área escaneada. Pode-se observar que a intensidade para contribuição do Chumbo foi bastante alta. A presença de Chumbo em toda a área escaneada é devido a utilização do branco de Chumbo como camada de preparação ($(\text{PbCO}_3)_2 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$). As diferenças na distribuição podem estar associadas a forma como o branco de Chumbo foi depositado na tela em camadas, as intensidades diferentes de Chumbo (contagens) mostram a espessuras de camadas de branco de Chumbo diferentes.

A Figura 90 mostra a superposição das distribuições de Ferro, Mercúrio e Cobre. Pode-se observar as regiões preferenciais destes elementos e a associação com os pigmentos utilizados na pintura da tela.

Figura 90 - Superposição das distribuições de Ferro, Mercúrio e Cobre.



Fonte: O autor, 2020.

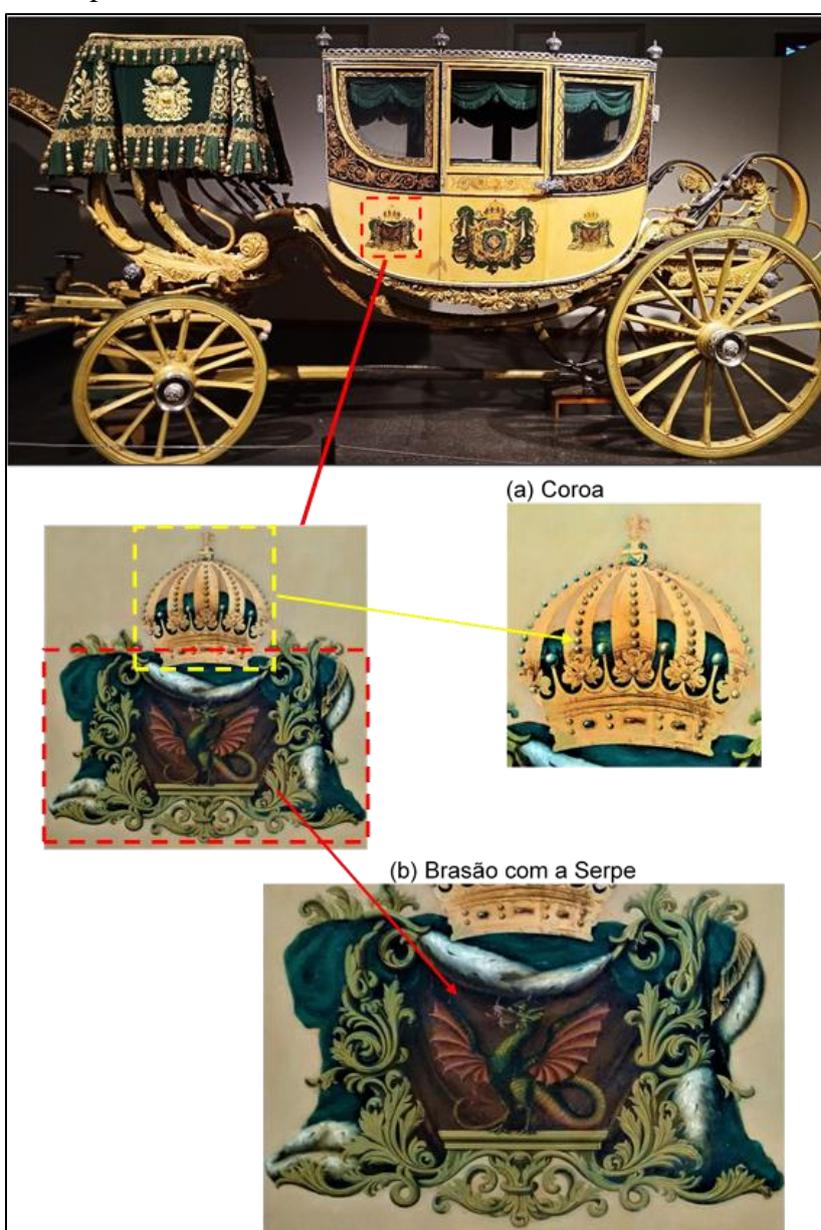
4.5.2.2. Berlinda do Aparato do Imperador D. Pedro II.

Na Berlinda foram analisadas duas regiões: o brasão menor com a serpe (a coroa e o resto do brasão menor) e o brasão maior na porta da berlinda.

4.5.2.2.1. Brasão menor com a serpe e a coroa

A Figura 91 mostra em destaque o brasão menor com a serpe e as partes em que foram realizadas as medidas de XRF.

Figura 91 - Brasão menor em destaque com as regiões de análise por MA-XRF. (a) a coroa e (b) brasão com a serpe.



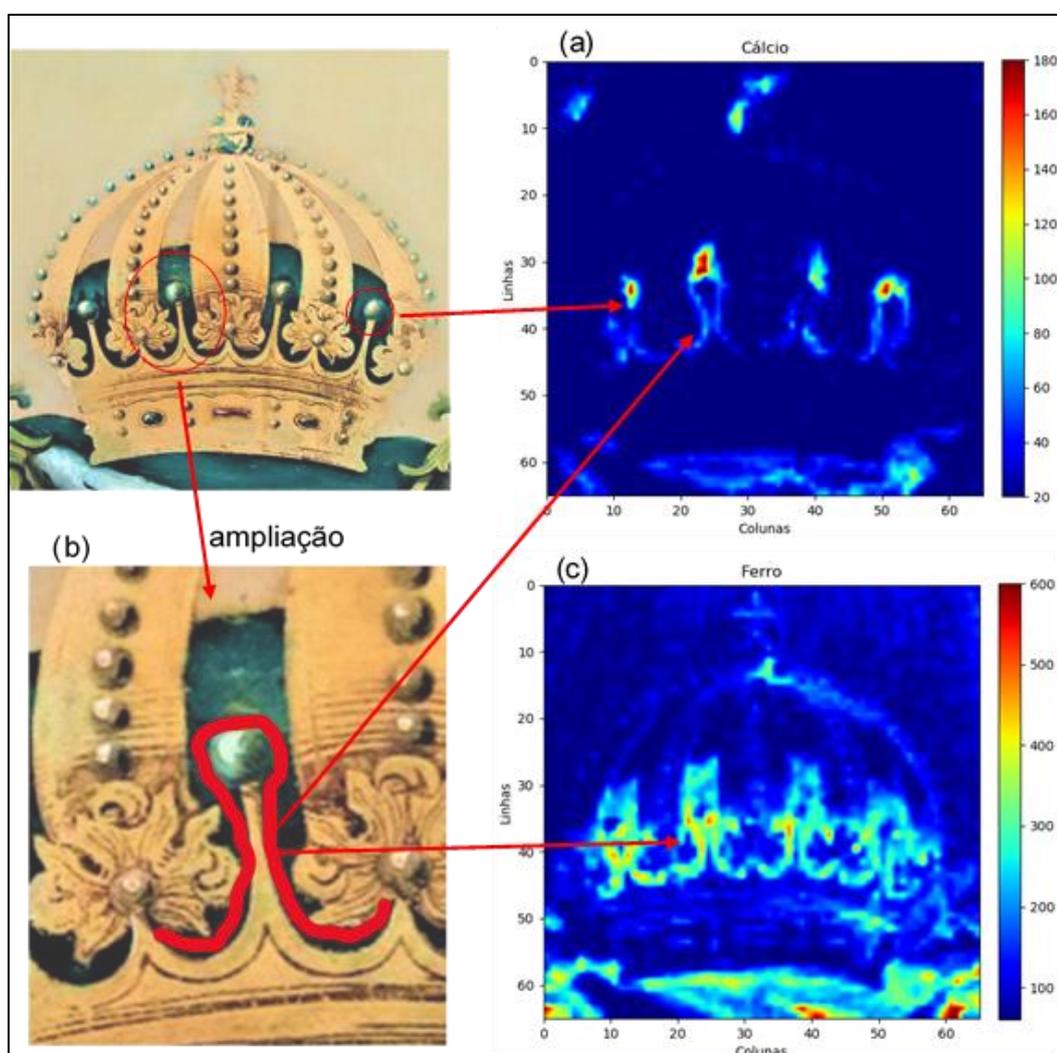
Fonte: O autor, 2020.

4.5.2.2.1.1. A coroa

No escaneamento, por MA-XRF, da coroa no brasão menor, (Figura 91(a)) foi possível obter a distribuição de dez elementos: Ca, Ti, Cr, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Au e Pb.

As distribuições de Cálcio e Ferro são mostradas na Figura 92. Pode-se observar que o Cálcio se distribuiu preferencialmente nas regiões destacadas na Figura 92(a) (quatro esferas na coroa). Além disso, a distribuição de Cálcio mostra um desenho delineado (ampliado na Figura 92(b) - linha vermelha) que não corresponde claramente com imagem original da coroa na mesma região. Provavelmente o Cálcio nesta região está associado ao carbonato de Cálcio (CaCO_3) que é bastante utilizado para compor o pigmento branco em vários tipos de materiais.

Figura 92 - Distribuição de (a) Cálcio e (c) Ferro.



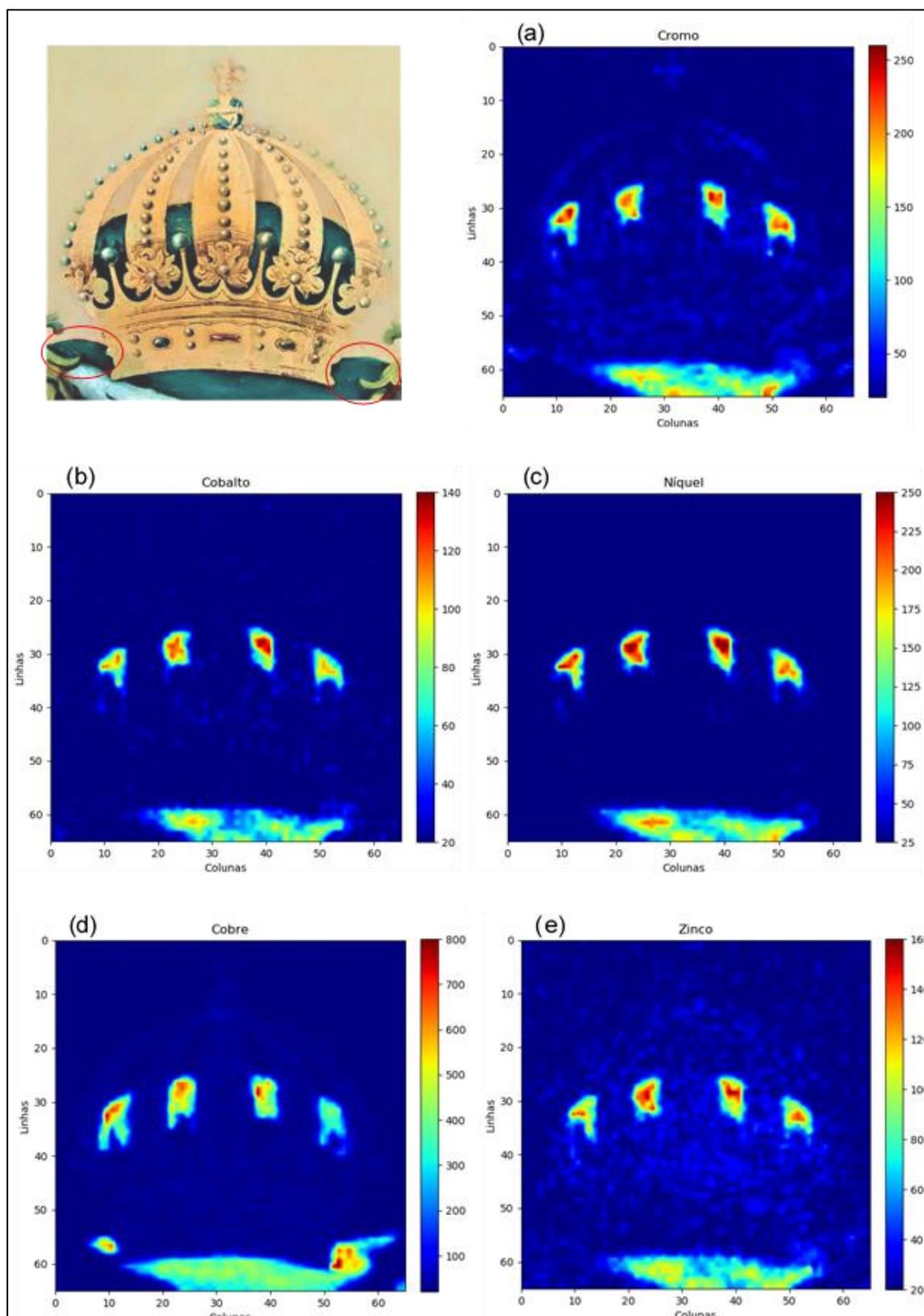
Fonte: O autor, 2020.

A distribuição de Ferro é mostrada na Figura 92(c). Pode-se observar que o desenho de delimitação fica mais claro quando é feita a comparação da região ampliada (Figura 92(b)) com a distribuição de Ferro. Nesta região ampliada, pode-se observar que é constituída por um pigmento escuro que contorna todo o suporte das esferas. Estes contorno em preto é mostrado na cor vermelha na Figura 92(b). Este pigmento negro, a base de Ferro, provavelmente é oriundo de óxidos Ferrosos ($\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$) que são utilizados para se obter pigmentos negros. A distribuição de Ferro também ocorre junto ao pigmento verde (na coroa e na região abaixo da coroa). Observando-se mais atentamente percebe-se que se trata de um pigmento verde com leves traços azulados. Portanto, a presença de Ferro neste pigmento pode ser uma indicação que foi usado o pigmento azul da Prússia ($\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$) para dar o tom azulado ao pigmento verde.

A Figura 93 mostra as distribuições de Cromo, Cobalto, Níquel, Cobre e Zinco. Todos esses elementos apresentaram o mesmo padrão de distribuição. A distribuição foi preferencialmente junto ao pigmento verde. O elemento com maior contribuição foi o Cobre (Figura 93(d) - 800 contagens). A presença de todos esses elementos sugere que houve uma mistura de pigmentos verdes: Cobre (malaquita- $\text{Cu}_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_2$), verde de Cobalto (CoZnO_2), verde de Cromo (Cr_2O_3). Todos esses pigmentos estão de acordo com o período de construção da Berlinda. Não foi possível associar o elemento Níquel a qualquer pigmento verde. Na Figura 93 foram destacadas outras regiões com pigmentos verdes (destaque com círculos vermelhos) onde nenhum desses elementos foram encontrados. Pode ser um indicativo que nessas regiões foram realizadas intervenções com outros materiais.

A Figura 94 mostra a distribuição de Ouro, Chumbo e Titânio. Pode-se observar que o elemento Ouro foi aplicado somente na coroa devido ao simbolismos que representa. A coroa é o símbolo mais importante da realeza e representa os valores associados à racionalidade e a nobreza: o poder, superioridade, autoridade, liderança e legitimidade. Por esse motivo, o Ouro, considerado um elemento de iluminação e perfeição, representa todo o poder do Rei ou Imperador e tem sido utilizado em símbolos de realeza por vários povos. Provavelmente, o Ouro foi aplicado em folhas sendo de puríssima qualidade já que nenhum contaminante, como o Cobre, foi encontrado junto a região dourada da coroa (NARDES et al., 2019).

Figura 93 - Distribuição de (a) Cromo, (b) Cobalto, (c) Níquel, (d) Cobre e (e) Zinco.



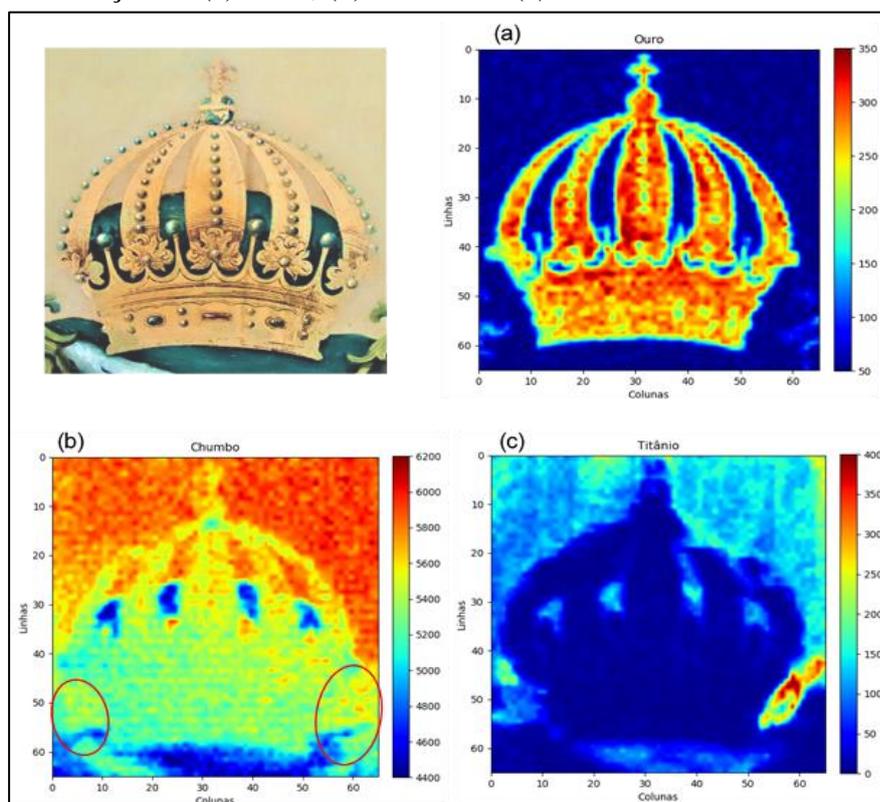
Fonte: O autor, 2020.

A distribuição do elemento Chumbo é mostrado na Figura 94(b). A distribuição de Chumbo pode estar associada a camada de preparação, na forma de branco de Chumbo ($(\text{PbCO}_3)_2 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$), utilizada em toda a Berlinda antes da aplicação das folhas de Ouro e a arte colorida. O branco de Chumbo também aparece na orla do pelo branco de arminho ao redor do manto verde. O manto real simbolizava o reino e a autoridade do monarca e o pelo do arminho significava a pureza que deveria envolver o imperador e seu reino.

Na Figura 94(b) é mostrado em destaque vermelho áreas onde podem ter ocorrido intervenções durante processos de restauro e conservação da Berlinda (ZANATTA, 2013). Além disso, nas áreas de pigmentos verdes a presença de Chumbo é bastante reduzida (aproximadamente 4000 contagens) isto mostra contribuição de efeito de absorção das linhas Pb-L em camadas espessas, o que pode indicar procedimentos de intervenções nestas áreas verdes.

A Figura 94(c), mostra a distribuição de Titânio. A presença deste elemento pode estar associada as intervenções posteriores a construção da Berlinda porque o Titânio é um elemento utilizado em pigmentos modernos posteriores a 1920. Pode-se observar, que nas regiões verdes, supostamente áreas de intervenções, também ocorre a presença de Titânio.

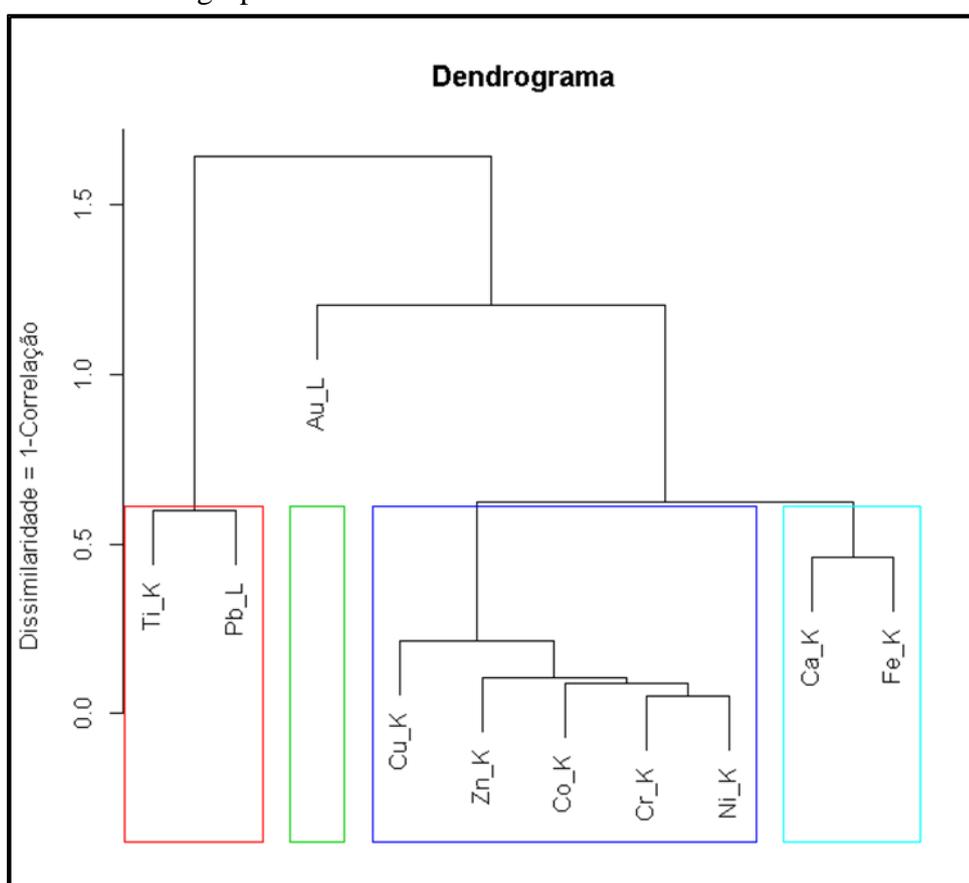
Figura 94 - Distribuição de (a) Ouro, (b) Chumbo e (c) Titânio.



Fonte: O autor, 2020.

A Figura 95 mostra a análise de agrupamento por dendrograma mostrou a formação de quatro grupos. O grupo formado por Ti e Pb. A formação desse grupo está associada a distribuição uniforme sobre toda a área analisada da coroa (o caso do branco de Chumbo na camada de preparação e as intervenções com o Titânio). Um grupo formado somente pelo Ouro, que está associado ao recobrimento dourado da coroa com folhas de Ouro. Um grupo formado pelos elementos Cu, Zn, Co, Cr e Ni que está associado as áreas onde o pigmento verde foi submetido a algum tipo de intervenção (restauração ou conservação). E finalmente, um grupo formado pelos elementos Cálcio e Ferro. Este grupo pode estar associado ao branco (carbonato de Cálcio) e as partes negras nas áreas de pinturas analisadas (óxidos Ferrosos).

Figura 95 - Análise de agrupamento de todos os elementos.



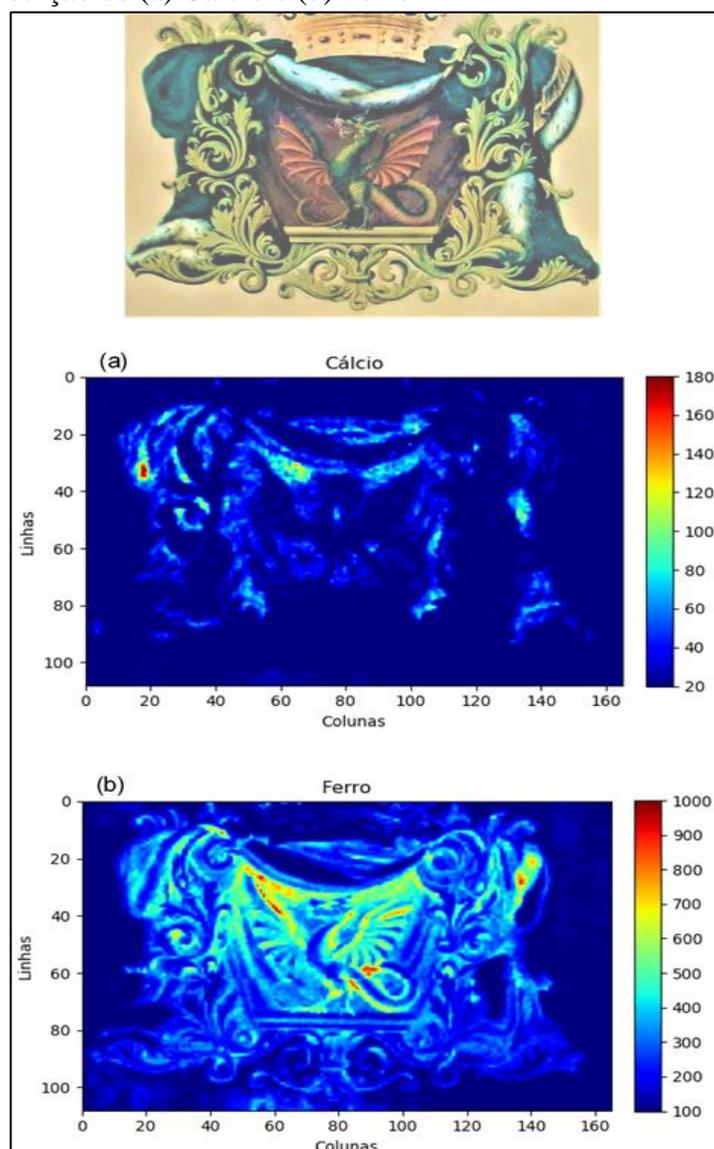
Fonte: O autor, 2020.

4.5.2.2.1.2. Brasão com a serpe

Na análise do brasão menor com a serpe usando o sistema de MA-XRF foi possível detectar doze elementos: Ca, Ti, Cr, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Sb, Au, Hg e Pb. A Figura 96 mostra a distribuição de Cálcio e Ferro. A distribuição de Cálcio (Figura 96(a)) não acompanhou as áreas brancas do Brasão. O Cálcio esteve distribuído nas áreas verdes, talvez como carbonato

de Cálcio (CaCO_3), e provavelmente, como elemento de diluição para se chegar à cor esperada para o pigmento. Além disso, este elemento também esteve distribuído junto a pigmentos escuros, provavelmente, associado como elemento traço nos óxidos Ferrosos responsáveis pelas cores preto e marrom. O Ferro está distribuído em todo o brasão (Figura 96(b)), exceto nos pigmentos verdes-claros, e tem maior intensidade junto aos pigmentos escuros. Na região da Serpe a presença de Ferro é bastante intensificada devido a construção da composição colorida dos pigmentos avermelhados presentes na Serpe e ao seu redor. O elemento Ferro normalmente é usado como um composto óxido Ferroso para representar pigmentos ocre ($\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$). A presença de Ferro nos pigmento verde azulados pode estar associado a utilização do pigmento azul da Prússia ($\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$) para dar o tom azulado ao pigmento verde.

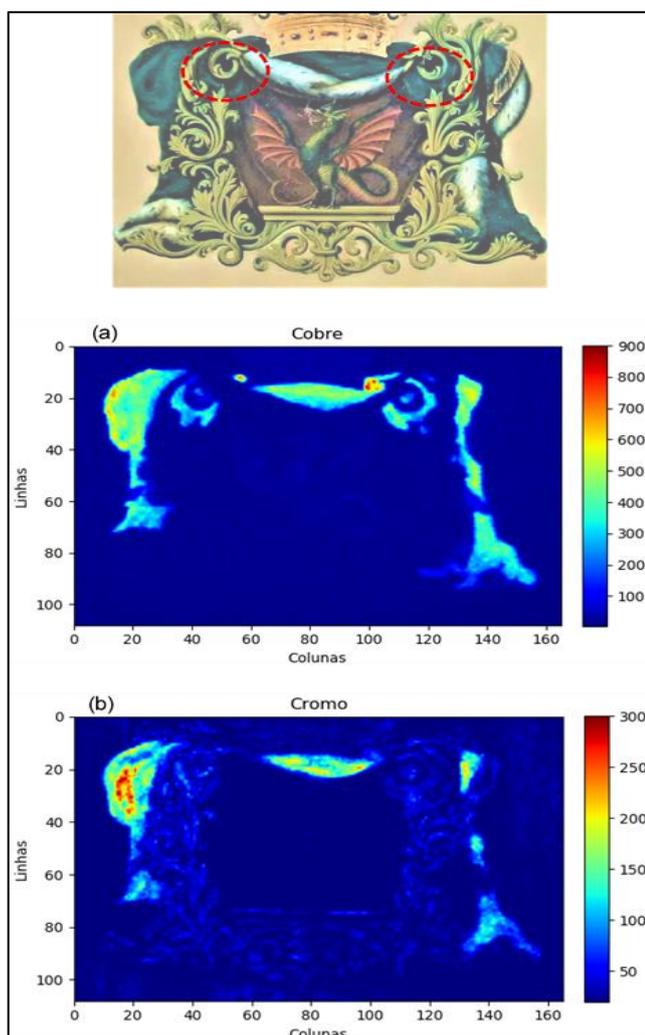
Figura 96 - Distribuição de (a) Cálcio e (b) Ferro.



Fonte: O autor, 2020.

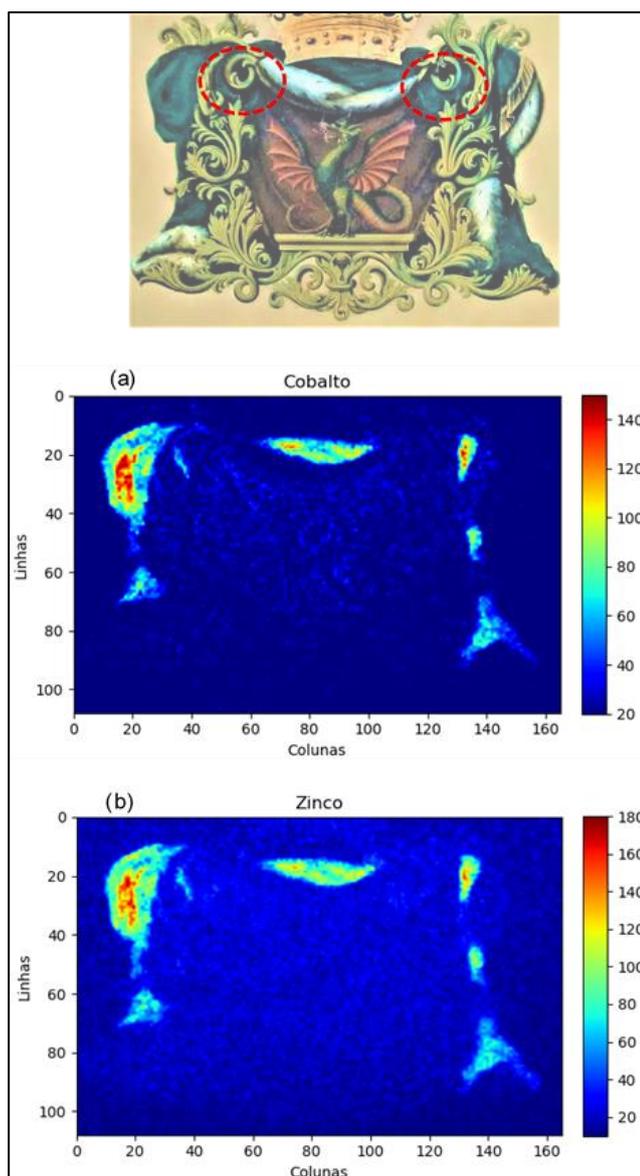
A Figura 97 e a Figura 98 mostram as distribuições de Cobre, Cromo, Cobalto e Zinco, respectivamente. Pode-se ver que ambas as figuras mostram que Cu, Cr, Co e Zn seguem o mesmo padrão de distribuição, preferencialmente, junto ao pigmento verde azulado. No caso do elemento Cobre (Figura 97(a)), a sua distribuição, também, é observada em algumas áreas verdes (destaques em vermelho na Figura 97) que não são evidenciadas pelos outros elementos que se distribuem no pimento verde (Cr, Co, Zn e Ni). Portanto, acreditamos que a presença de (Cr, Co, Zn e Ni) no pigmento verde azulado é resultado de processos de intervenção. Consideramos que o verde original é o que se destaca apenas com a presença de Cobre. A presença de todos esses elementos sugere que houve uma mistura de pigmentos verdes: Cobre da malaquita ($\text{Cu}_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_2$), verde de Cobalto (CoZnO_2) e verde de Cromo (Cr_2O_3). Na Figura 97(b), o elemento Cromo, também se distribui de forma menos intensa nas folhagens verdes-amareladas.

Figura 97 - Distribuição de (a) Cobre e (b) Cromo.



Fonte: O autor, 2020.

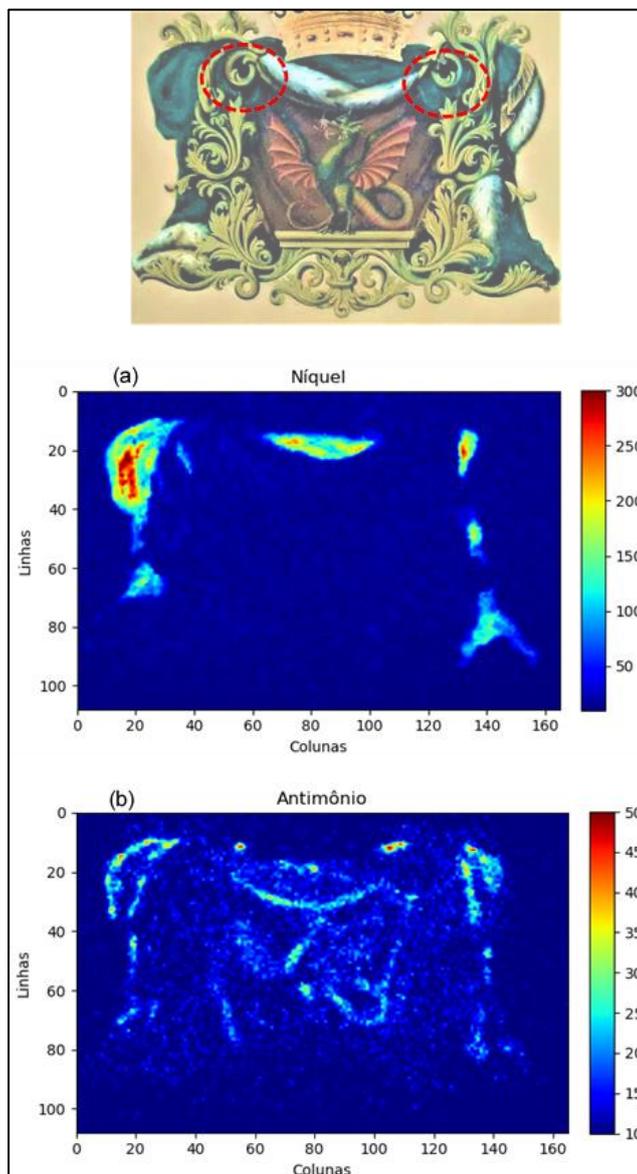
Figura 98 - Distribuição de (a) Cobalto e (b) Zinco.



Fonte: O autor, 2020.

A Figura 99 mostra a distribuição de Níquel e Antimônio. A distribuição de Níquel seguiu os mesmos padrões de Cu, Cr, Co e Zn e não foi possível associar nenhum pigmento verde com este elemento (Figura 99 (a)). O elemento Antimônio apareceu preferencialmente nos pigmentos verdes e brancos amarelados e na região amarelada da Serpe (peito e cauda). Provavelmente, o elemento Antimônio está associado ao pigmento amarelo de Nápoles ($\text{Pb}_3(\text{SbO}_4)_2$).

Figura 99 - Distribuição de (a) Níquel e (b) Antimônio.

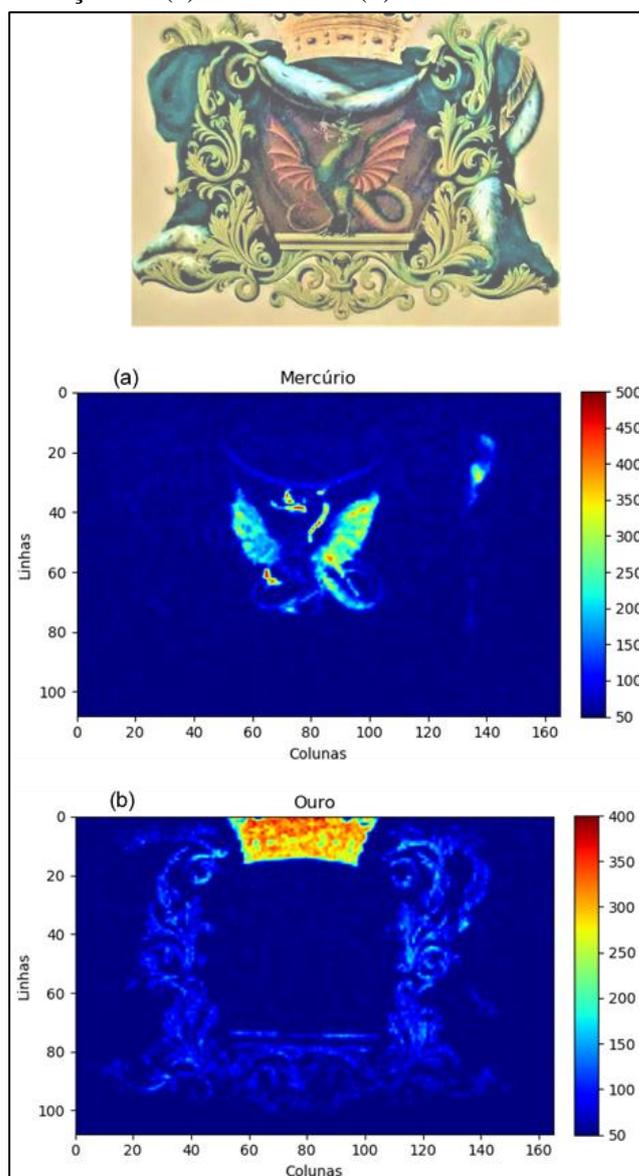


Fonte: O autor, 2020.

A Figura 100 mostra as distribuições dos elementos Mg e Au na região analisada do brasão. Pode-se observar que o elemento Mercúrio (Figura 100(a)) apresentou uma distribuição preferencial junto a Serpe (asas, cauda e boca). A presença de Mercúrio pode indicar que essa coloração vermelha foi realizada usando-se do vermelho de Mercúrio (Vermilion – HgS). A distribuição de Ouro é mostrada na Figura 100(b) e pode-se observar que o Ouro se distribui na Coroa e nas folhagens verdes-amareladas. Na região da coroa provavelmente foi utilizado folhas de Ouro, por outro lado, nas regiões da folhagem, devido a riqueza de pequenos detalhes,

provavelmente foi utilizado Ouro em pó na composição da parte coloridas das folhagens verdes-amareladas.

Figura 100 - Distribuição de (a) Mercúrio e (b) Ouro.

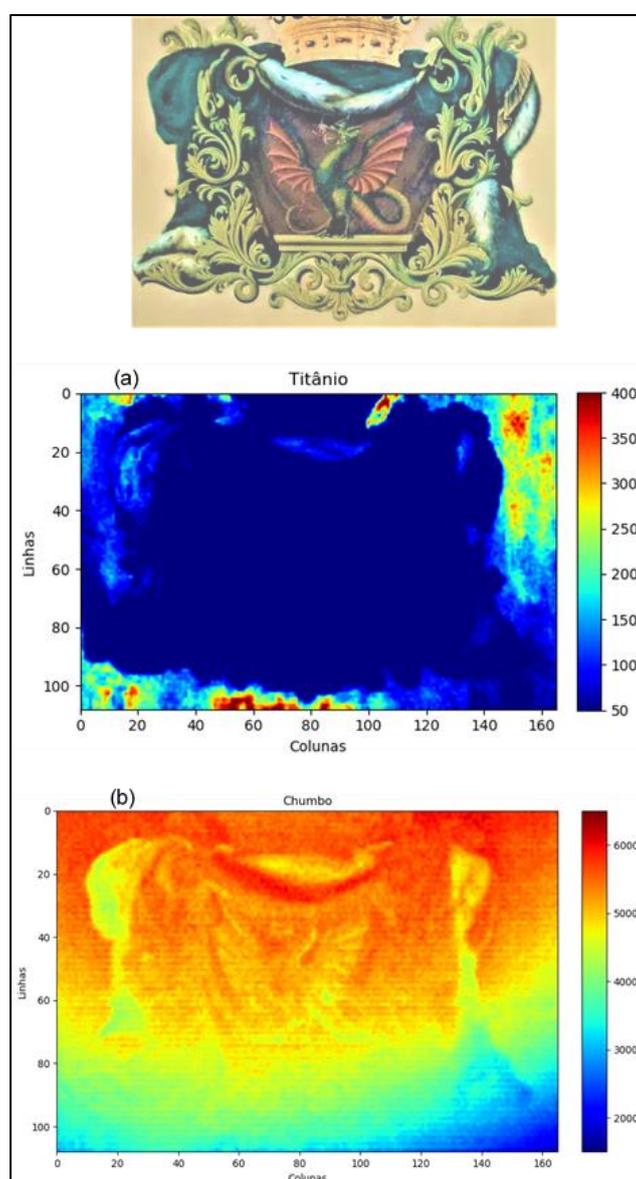


Fonte: O autor, 2020.

A Figura 101 mostra a distribuição de Titânio e Chumbo. A distribuição de Titânio ocorre predominantemente em regiões fora das áreas decorativas (Figura 101(a)). A presença deste elemento pode estar associada as intervenções posteriores a construção da Berlinda porque o Titânio é um elemento utilizado em pigmentos modernos posteriores a 1920. Pode-se observar, que nas regiões verdes-azuladas, supostamente áreas de intervenções, também ocorre a presença de Titânio.

A distribuição de Chumbo é mostrada na Figura 101(b), pode-se observar que este elemento se distribui em toda a extensão da área analisada, provavelmente branco de Chumbo ($(\text{PbCO}_3)_2 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$) foi utilizado como a camada de preparação em toda a berlinda. Além disso, na região branca que representa a parte interna do manto verde (pele de arminho), a intensidade de da linha L do Chumbo também apresentou grande intensidade, mostrando que nesta parte branca o branco de Chumbo foi utilizado para representar a brancura da pele de arminho.

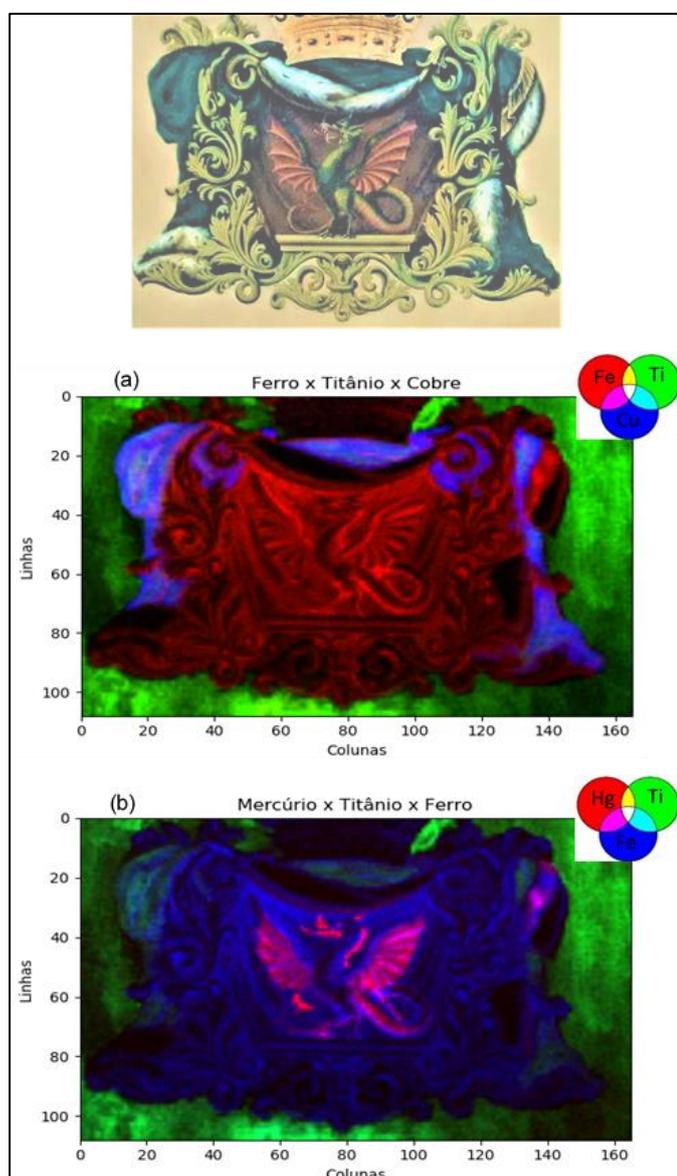
Figura 101 - Distribuição de (a) Titânio e (b) Chumbo.



Fonte: O autor, 2020.

A Figura 102 mostra a superposição da distribuição de alguns elementos importantes encontrados nas regiões analisadas do brasão. Pode-se observar a superposição das distribuições de Ferro, Titânio e Cobre. Por outro lado, a Figura 102(b) mostra a superposição das distribuições de Mercúrio, Titânio e Ferro. É interessante observar a distribuição de Titânio em todo o contorno do brasão e mostrando os detalhes das pinceladas de uma provável intervenção de restauração. Na Figura 102(b) é realçado mais detalhadamente a presença de Mercúrio na composição das asas e corpo da Serpe.

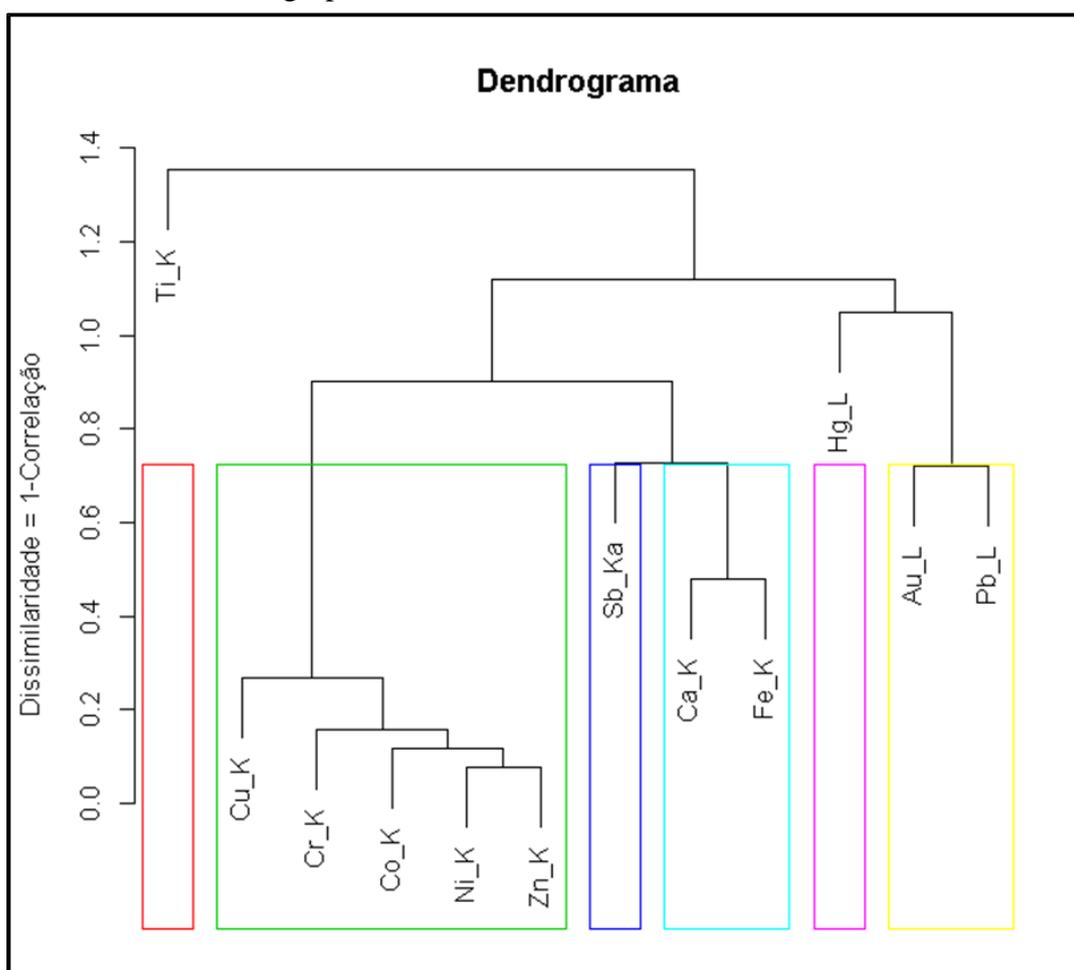
Figura 102 - Superposição das distribuições dos seguintes elementos:(a) Ferro, Titânio e Cobre, (b) Mercúrio, Titânio e Ferro.



Fonte: O autor, 2020.

A Figura 103 mostra que a análise de agrupamento por dendrograma formou seis grupos. O primeiro grupo formado apenas pelo Titânio. A formação desse grupo está associada a distribuição uniforme fora da área colorida e com relação direta a intervenções de restauração. O segundo grupo foi formado pelos elementos Cu, Zn, Co, Cr e Ni que está associado as áreas onde o pigmento verde foi submetido a algum tipo de intervenção (restauração ou conservação). O terceiro grupo foi formado pelo Antimônio associado ao amarelo de Nápoles. O quarto grupo foi formado pelos elementos Cálcio e Ferro. Este grupo pode estar associado as partes escuras nas áreas de pinturas analisadas (óxidos Ferrosos). O quinto grupo foi formado apenas pelo Mercúrio representado a pigmentação avermelhada junto a serpe. E por fim, o sexto grupo foi formado pelo Ouro, que está associado ao recobrimento dourado nas folhagens e coroa, e o Chumbo, associado a camada de preparação.

Figura 103 - Análise de agrupamento de todos os elementos.



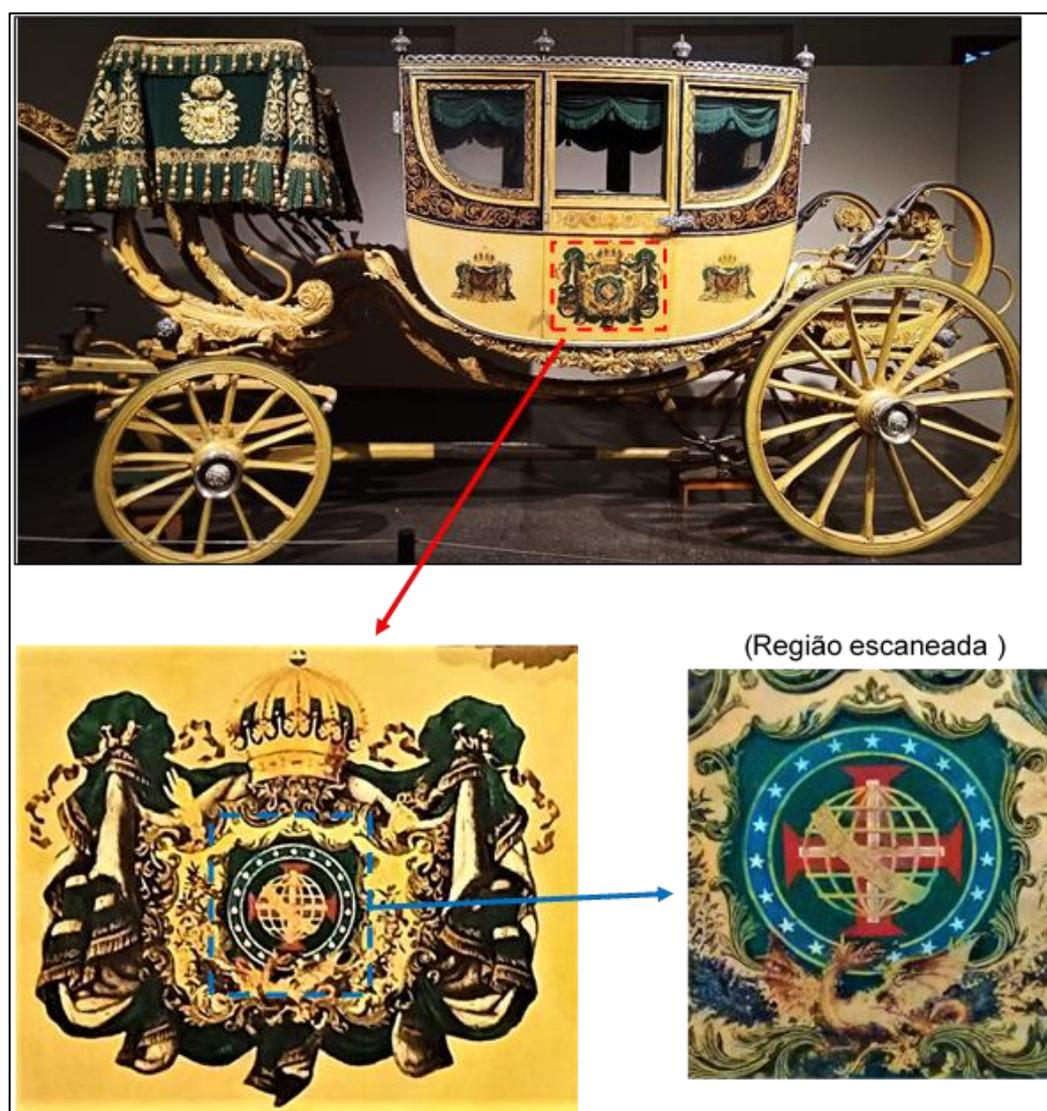
Fonte: O autor, 2020.

4.5.2.2.1.3. Brasão maior

No brasão maior ou brasão das armas do Império, foi medida a região da esfera armilar sobreposta a cruz da Ordem de Cristo.

A Figura 104 mostra a região escaneada por MA-XRF que contém em dourado a esfera armilar sobreposta a cruz da Ordem de Cristo em vermelho e tudo circundado por dezenove estrelas de prata em um círculo azul num fundo verde. Além disso, na parte inferior pode-se ver uma Serpe alada que representa a Casa dos Bragança. Na análise desta região foi possível detectar onze elementos: Ca, Ti, Cr, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Au, Hg e Pb.

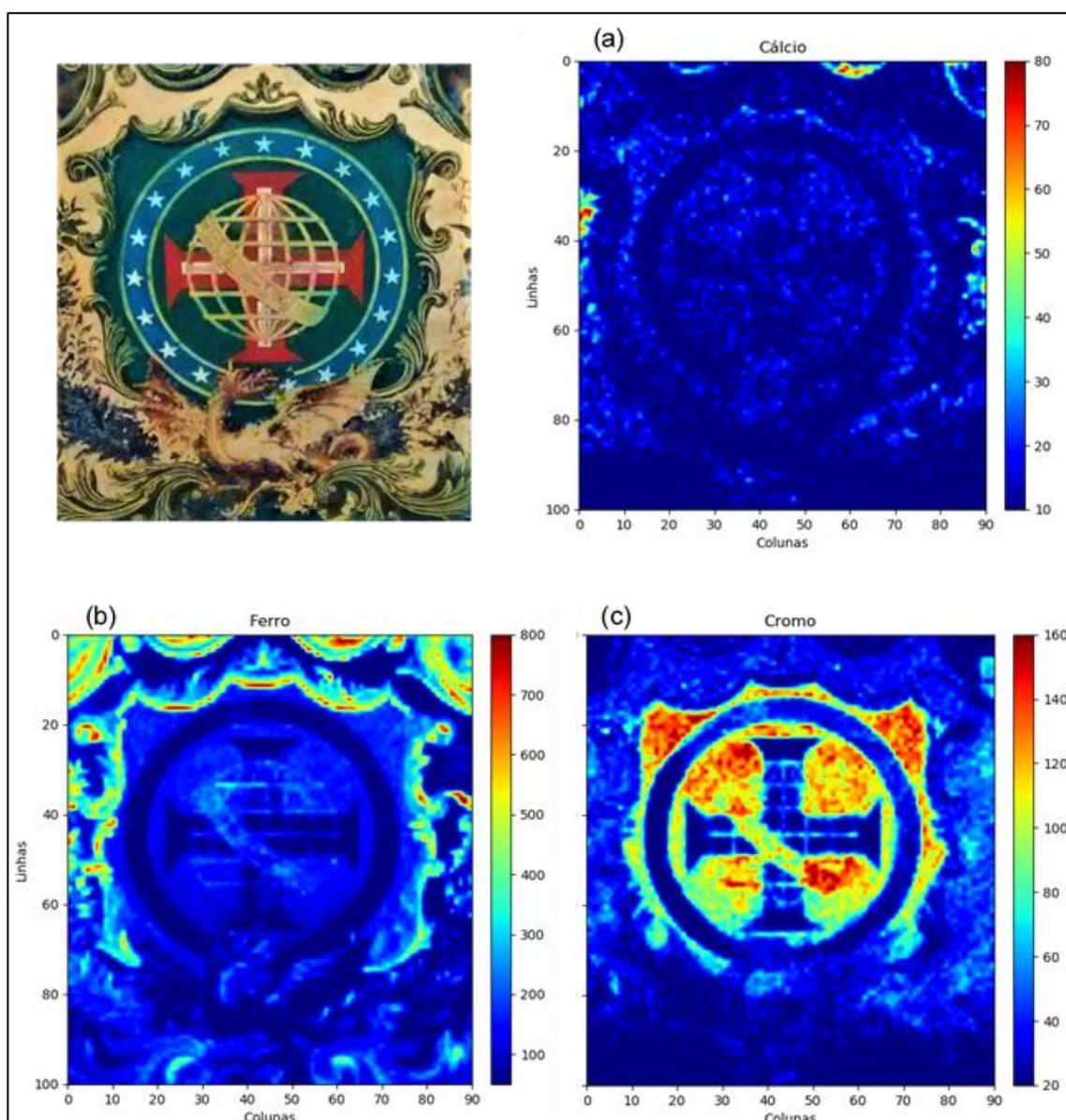
Figura 104 - Área escaneada usando MA-XRF junto a porta da Berlinda.



Fonte: O autor, 2020.

A Figura 105 mostra as distribuições de Ca, Fe e Cr na área escaneada usando o sistema de MA-XRF. A distribuição de Cálcio (Figura 105(a)) apresentou associação com a distribuição de Ferro e Cromo. Provavelmente aparece como contaminante, em nível de traço, naturalmente presentes nos materiais que foram utilizados como pigmentos de Ferro e Cromo. A distribuição de Ferro (Figura 105(b)) foi preferencial junto aos pigmentos verdes azulados das folhagens. Esta característica verde azulada pode estar associada ao uso do azul da Prússia ($\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$). A distribuição de Cromo (Figura 105(c)) foi junto ao pigmento verde, assim, provavelmente foi utilizado o verde de Cromo (Cr_2O_3) para dar um padrão verde mais intenso no interior e exterior do círculo azul estrelado.

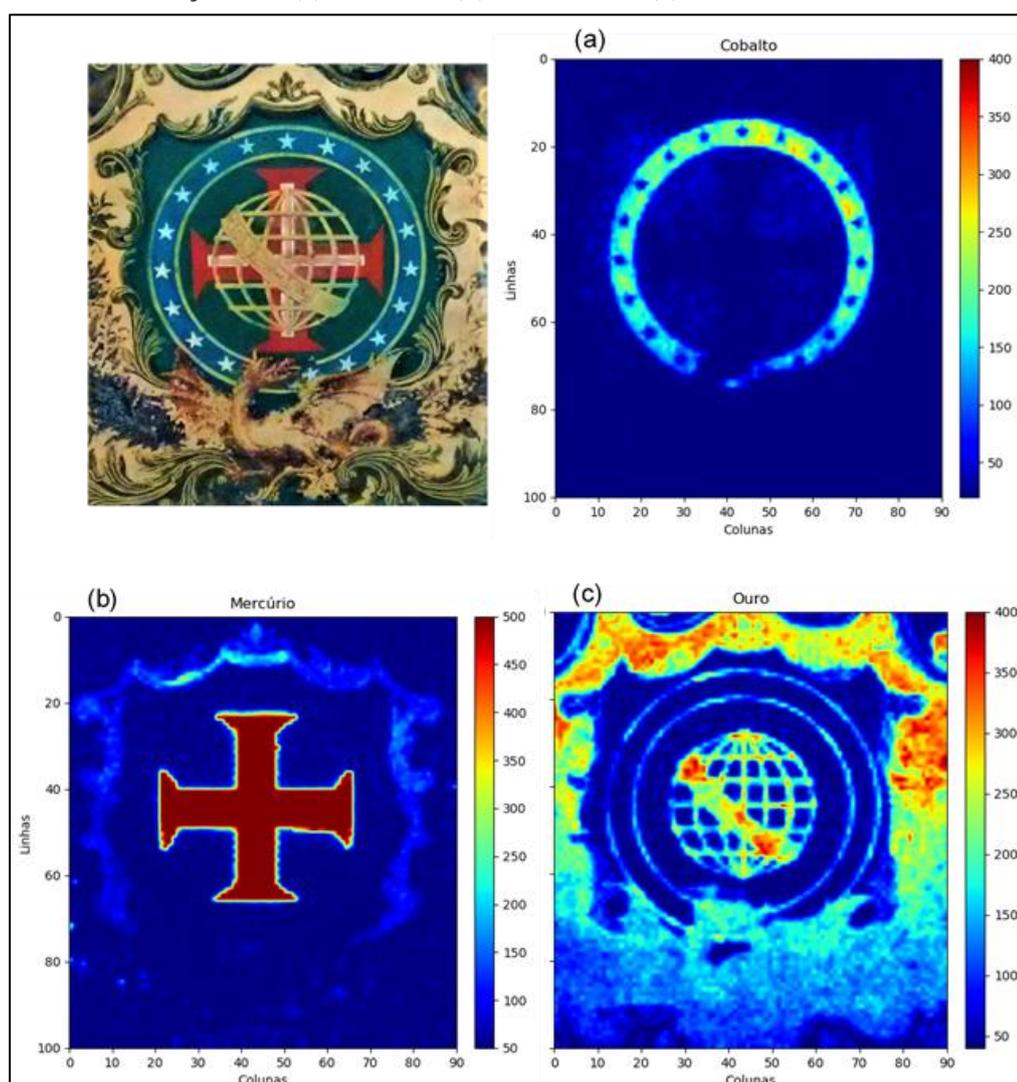
Figura 105 - Distribuições de (a) Cálcio, (b) Ferro e (c) Cromo.



Fonte: O autor, 2020.

A Figura 106 mostra as distribuições de Cobalto, Mercúrio e Ouro. A distribuição de Cobalto (Figura 106 (a)) foi no interior do círculo estrelado. O pigmento no interior do círculo é o azul, assim, pode-se inferir que foi utilizado para colorir o interior do círculo o pigmento azul de Cobalto (CoAl_2O_4). A Figura 106(b) mostra a distribuição de Mercúrio. Pode-se observar que este elemento se distribuiu intensamente, na região vermelha, junto a cruz da Ordem de Cristo. O elemento Mercúrio associado em regiões com pigmentos vermelhos pode ser um indicativo do uso do vermilhão (HgS). Além disso, a Figura 106(b), mostra que o Mercúrio, também, se distribuiu de forma menos intensa, na interface junto as folhagens verdes azuladas. Nesta região de transição existe um pigmento escuro que provavelmente é uma contribuição do Mercúrio com o Ferro do azul da Prússia (Ferro e Mercúrio possuem distribuições similares nesta região) para produzir esse padrão escuro de pigmento.

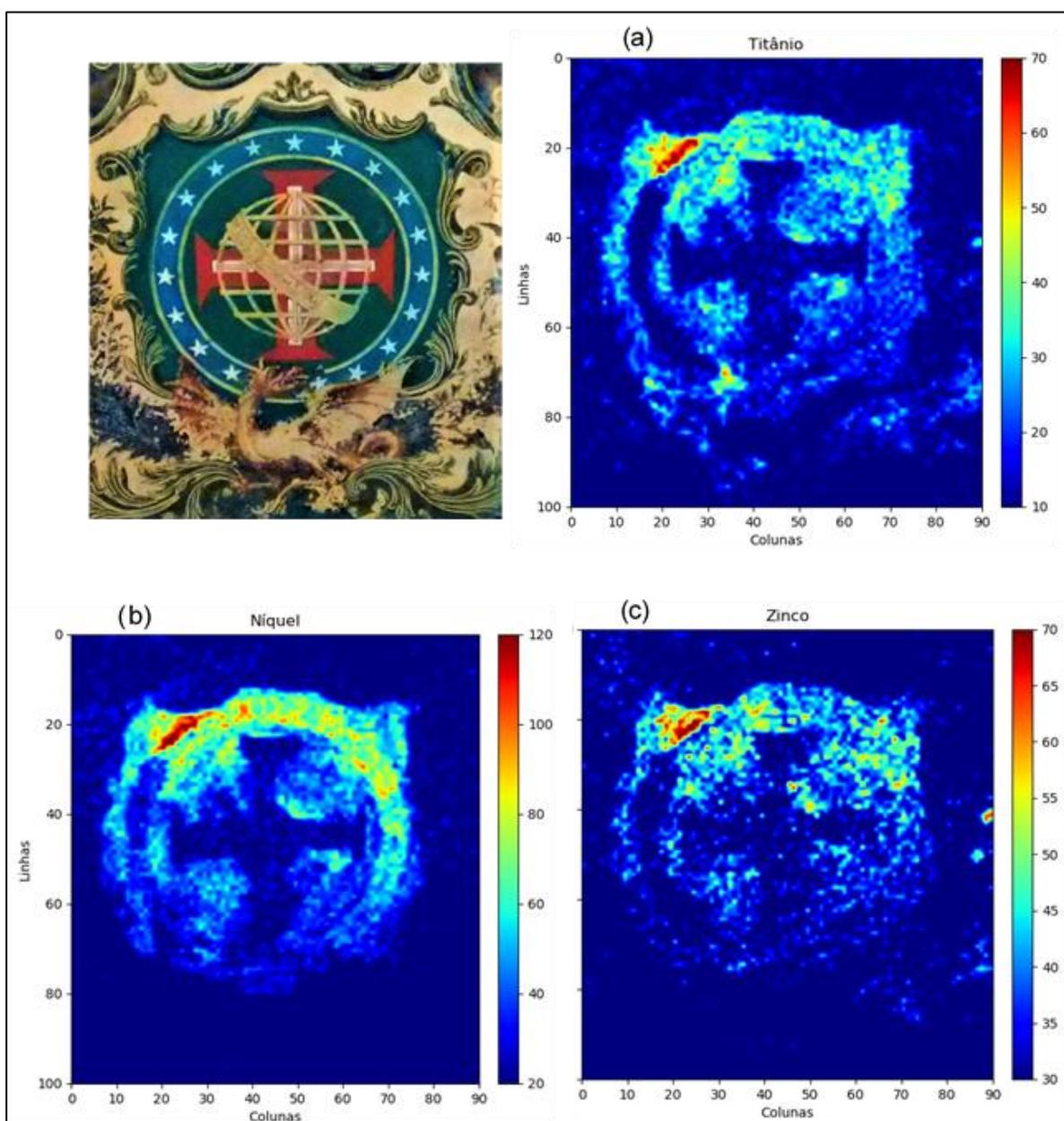
Figura 106 - Distribuições de (a) Cobalto, (b) Mercúrio e (c) Ouro.



Fonte: O autor, 2020.

A Figura 106(c) mostra a distribuição de Ouro. A distribuição desse elemento foi predominante na esfera armilar e em toda a superfície dourada e inclusive nas bordas douradas do círculo estrelado. Provavelmente, foram utilizadas folhas de Ouro sobre a camada de preparação com intensão de promover o douramento, apenas nas regiões sem pigmentos.

Figura 107 - Distribuições de (a) Titânio, (b) Níquel e (c) Zinco.

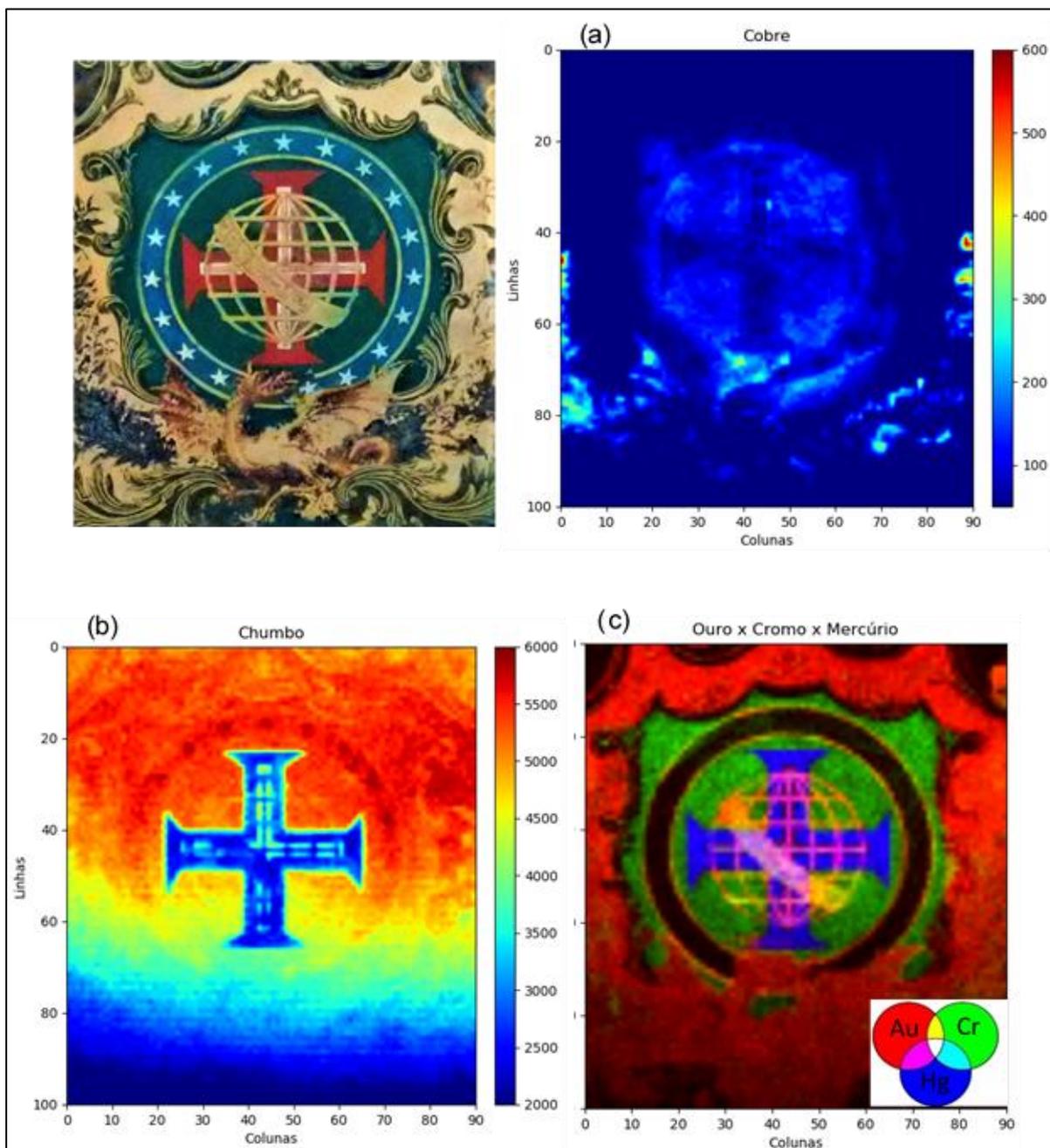


Fonte: O autor, 2020.

A Figura 107 mostra as distribuições de Titânio, Níquel e Zinco. Todos os três elementos seguiram um padrão de distribuição bastante semelhante. Suas distribuições preferenciais foram

na parte central da região escaneada junto ao círculo estrelado e a esfera armilar. Provavelmente estes elementos são resquícios de uma intervenção nesta região.

Figura 108 - Distribuições de (a) Cu, (b) Pb e (c) superposição dos elementos Au, Cr e Hg.



Fonte: O autor, 2020.

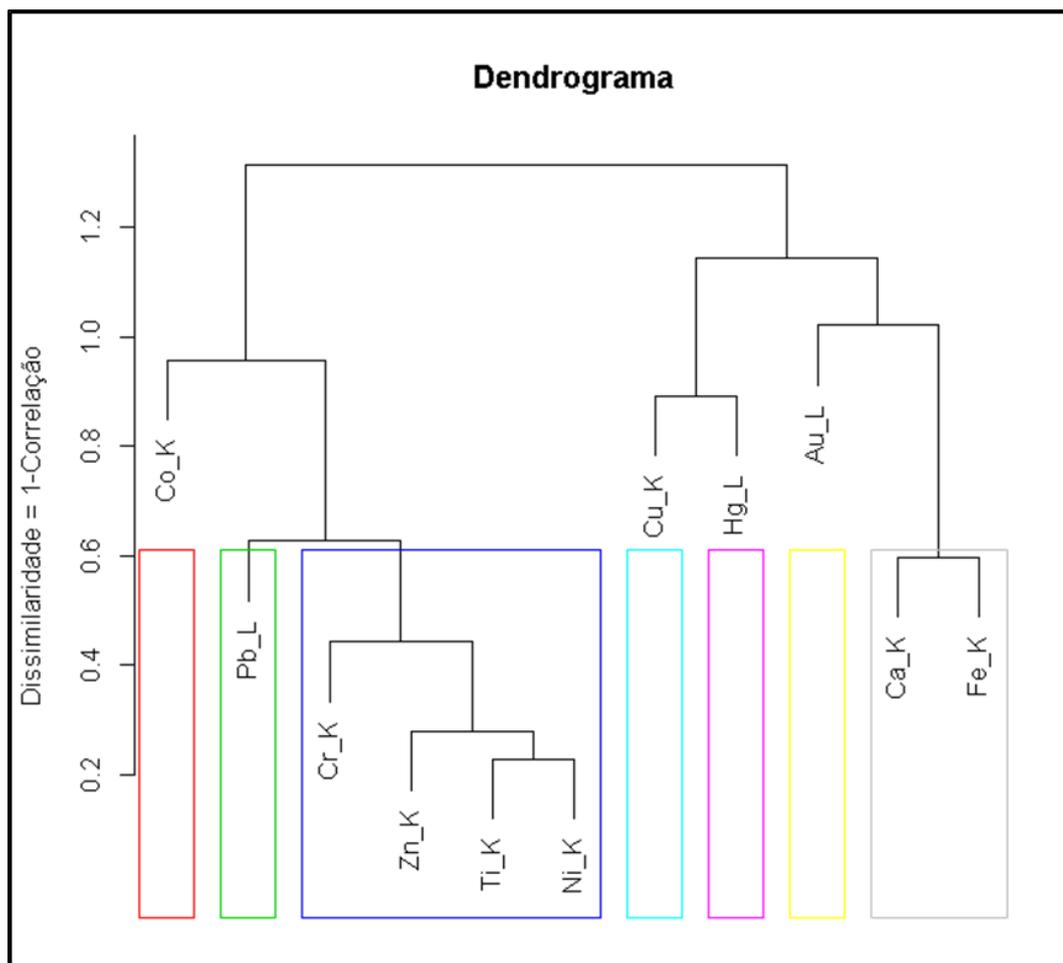
A distribuição de Cobre (Figura 108(a)) mostra uma distribuição uniforme no interior do círculo estrelado, no pigmento verde, entretanto, abaixo do círculo estrelado apresenta uma

distribuição irregular mostrando resquícios de restaurações. O Cobre foi o único elemento que apareceu junto da serpe.

Por outro lado, a distribuição de Chumbo (Figura 108(b)) se apresenta em toda a região analisada e muito intensa. A presença de Chumbo na Berlinda está associada a camada de preparação que foi baseada em branco de Chumbo ($(\text{PbCO}_3)_2 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$). Além disso, pode se observar que as linhas brancas na cruz da Ordem de Cristo foram feitas usando-se o branco de Chumbo. A Figura 108(b), mostra um gradiente de cor na parte inferior da distribuição de Chumbo. Este efeito foi produzido durante o escaneamento porque a área analisada não era plana. O sistema de MA-XRF foi alinhado na parte superior da área escaneada, entretanto, conforme o sistema chegava na parte inferior foi desalinando, ou seja, afastando do ponto de referência, e assim produzindo uma taxa de contagens menor.

A Figura 108(c) mostra a superposição das distribuições do Ouro, Cromo e Mercúrio mostrando as contribuições do Ouro numa região bem específica para produzir a ideia de um amarelo dourado. A contribuição do Cromo na formação de uma região de pigmentação verde e a contribuição do Mercúrio no vermelho intenso da cruz da Ordem de Cristo.

Figura 109 - Análise de agrupamento de todos os elementos.



Fonte: O autor, 2020.

A Figura 109 mostra a análise de agrupamento por dendrograma. Pode-se observar que foram formados sete grupos. O primeiro grupo foi formado pelo Cobalto associado ao azul no interior do círculo estrelado. O segundo grupo foi formado pelo Chumbo associado a camada de preparação de branco de Chumbo. O terceiro grupo foi formado pelos elementos Cr, Zn, Ti e Ni. O Cromo está associado diretamente ao pigmento verde, por outro lado, os elementos Zinco, Titânio e Níquel também estão associados aos pigmentos verdes, entretanto, representam algum tipo de intervenção nestas áreas (restauração ou conservação). O quarto grupo foi formado pelo Cobre e também associado pigmento verde e outras áreas de intervenção. O quinto grupo foi formado pelos elementos Cálcio e Ferro e que podem estar associados ao azul da Prússia utilizados nos pigmentos verdes azulado. O sexto grupo foi formado apenas pelo Mercúrio representado a pigmentação avermelhada na Cruz da Ordem de Cristo. O sétimo grupo foi formado pelo Ouro está associado ao recobrimento dourado nas áreas amareladas e na esfera armilar.

5. CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS FUTURAS

Neste capítulo, apresenta-se as conclusões pertinentes a todo o trabalho e algumas sugestões para melhorar o sistema.

5.1. Conclusões

O tamanho total do sistema e a forma com que suas partes mecânicas se acoplam e suas partes eletrônicas se conectam, possibilitam o seu deslocamento para realização de análises não destrutivas em qualquer lugar que se queira (museus, igrejas, laboratórios, etc.) tornando o sistema portátil, cabendo dentro do porta-malas de um carro.

O desenvolvimento do algoritmo de aprendizado de máquina foi feito em Python, devido a facilidade de se ter muitas bibliotecas desta linguagem além de uma comunidade bastante ativa e que compartilha suas dúvidas e as soluções para muitos problemas computacionais. O algoritmo funcionou bem ao ser feito o percorrimto fotográfico e a predição das cores. Infelizmente, um fator externo foi determinante: a luminosidade, pois dependendo deste fator a câmera, assim como o ser humano, vai enxergar uma tonalidade diferenciada da cor realmente existente. Então, neste ponto ainda tem-se que ver outras formas para contornar esta problemática.

A utilização de um microcomputador, modelo Raspberry Pi 3 B+, para controle, automação e aquisição de dados gerados pelo sistema se deu de forma ímpar. Com a utilização do Raspberry Pi, foi possível fazer a integração de todos os módulos presentes no sistema. Para usos em sistemas embarcados, este microcomputador demonstrou ser perfeito, devido ao seu baixo custo de aquisição, pela sua possibilidade de controle e automação embutido, baixo consumo de energia elétrica para funcionamento pleno sem perda de poder de processamento e seu tamanho reduzido se comparado a outros computadores.

Com relação ao teste realizados, pode-se concluir que o sistema garante medidas confiáveis e legítimas. De acordo com o teste de repetibilidade, o coeficiente de variação ficou menor que 1%, garantindo a estabilidade do módulo de aquisição de dados. Quanto ao teste de reprodutibilidade, o maior valor do coeficiente de variação foi 2,2% referente ao eixo Y. Os outros valores ficaram abaixo de 1%, o que demonstra que o sistema é capaz de desempenhar vários processos sequenciais sem perda de desempenho. No teste de avaliação da resolução espacial feito com dois colimadores (1 mm e 2 mm), teve-se que para o colimador de 1 mm, a

resolução espacial foi de 1,5 mm e que para o colimador de 2 mm, a resolução espacial obtida foi de 2,2 mm. Estes resultados são considerados bons tendo em vista que é um sistema de macro XRF. Por fim, com relação ao alinhamento do tubo de raios X e do detector, obteve-se que o ponto de máxima contagem é quando se tem o tubo de raios X ($14 \pm 0,5$) mm distante da amostra e o detector ($16 \pm 0,5$) mm distante da mesma.

Ao observar os resultados obtidos das aplicações do sistema no laboratório LIETA e no Museu Imperial, pode-se concluir que o sistema cumpriu de forma eficiente seu propósito, sendo portátil, de baixo custo se comparado aos sistemas comerciais existentes, realizando medidas pontuais e mapeamentos bidimensionais, tanto como MA-XRF quanto como microXRF, com ótima resolução e identificando de forma satisfatória os elementos químicos presentes em cada peça analisada sendo possível caracterizar os possíveis pigmentos usados em cada uma delas. Sabe-se que somente medidas de XRF para caracterizar pigmentos não garante sua identificação completa sendo necessária a aplicação de outras técnicas analíticas, de preferência não destrutivas, como difração de raios X, espectroscopia Ramam e FTIR, Colorimetria, dentre outras. Assim utilizando outras técnicas em conjunto com o XRF é possível complementarem os resultados obtidos por XRF na identificação de pigmentos.

Foi demonstrada a versatilidade de aplicação do sistema, sua automatização e seu controle de forma remota a partir de qualquer dispositivo conectado na internet. Uma comparação com outros sistemas, inclusive comerciais, pode ser feita e concluir que os mesmos resultados podem ser obtidos, mas ocupando um espaço físico muito maior e, as vezes não tão portáteis assim, além de serem caros para os centros de pesquisas e universidades.

5.2. Sugestões para trabalhos futuros

- a) Colocar um sensor de proximidade no módulo Z para que este faça o ajuste da distância até a amostra de forma automatizada.
- b) Melhorar o arquivo de treino para tentar reduzir efeitos que afetam no aprendizado de máquina dando resultados espúrios.
- c) Estudar a viabilidade de utilização de outros microcomputadores no sistema, com mais núcleos de processamento, de modo a melhorar seu desempenho.
- d) Fixar a câmera no módulo Z de forma que o sistema consiga fazer o percorrimto fotográfico e a medida de XRF ao mesmo tempo.
- e) Programar o sistema para que tenha um algoritmo de autofocus para melhorar a percepção durante o aprendizado de máquina.

- f) Acoplar um módulo de sustentação e elevação no sistema, do tipo macaco hidráulico telescópico de 2 estágios.
- g) Acoplar ao sistema um led ultravioleta para identificar possíveis sinais de intervenção nas peças, como restauros e existência de vernizes e pinturas em momentos diferentes, e um sistema de luz rasante para que no escaneamento fotográfico possa ser avaliada a rugosidade da superfície devido a irregularidade das pinceladas.

REFERÊNCIAS

AGURTO CALVO, S.; SANDOVAL, A. *Inventario, catastro y delimitación del patrimonio arqueológico del valle del río Chancay*. Lima: Instituto Nacional de Cultura, 1974. Manuscrito.

ALFELD, M. *et al.* Visualizing the 17th century underpainting in Portrait of an Old by Rembrandt van Rijn using synchrotron-based scanning macro-XRF. *Applied Physics A: Materials Science & Processing*, [s. l.], v. 111, p. 157–164, 2013.

ALFELD, M. *et al.* A mobile instrument for in situ scanning macro-XRF investigation of historical paintings. *J. Anal. At. Spectrom.*, [s. l.], v. 28, p. 760–767, 2013.

ALMEIDA, T. S. *Modelo de detecção e reconhecimento de semáforos baseado em atenção visual e inteligência artificial*. 2015. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado em Sistemas de Informação) – Departamento de Sistemas de Informação, Universidade Federal de Sergipe, Itabaiana, 2015.

L'ANAGLYPHE. Disponível em: <https://sites.google.com/site/tpela3danaglyphe26/1-anaglyphe>. Acesso em: 01 dez. 2019.

ANJOS, M. J. *et al.* Quantitative analysis of metals in soil using X-ray fluorescence. *Spectrochimica Acta. B*, [s. l.], v. 55, p. 1189-1194, 2000.

APPOLONI, C. R.; BLONSKI, M. S.; PARREIRA, P. S. Study of the pigments elementary chemical composition of a painting in process of attribution to Gainsborough employing a portable X-rays fluorescence system. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A*, [s. l.], v. 580, p. 710–713, 2007.

ARAÚJO, U. B. *Desenvolvimento e caracterização de um sistema portátil de Fluorescência de Raios X*. 2007. Dissertação (Mestrado) - Instituto Alberto Luiz Coimbra de Pós-Graduação e Pesquisa em Engenharia, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2007.

ARDID, M.; FERRERO, J. L.; JUANES, D. *et al.* Comparison of total reflection X-ray fluorescence, static and portable energy dispersive X-ray fluorescence spectrometers for art and archaeometry studies. *Spectrochimica Acta Part B*, [s. l.], v. 59, p. 1581-1586, 2004.

ARDUINO. *Arduino Uno Rev3*. Disponível em: <https://store.arduino.cc/usa/arduino-uno-rev>. Acesso em: 15 jun. 2019a.

ARDUINO. *What is Arduino?*. Disponível em: <https://www.arduino.cc/en/Guide/Introduction>. Acesso em: 15 jun. 2019b.

BANUELOS, G. S.; AJWA, H. A. Trace elements in soils and plants: an overview. *Journal of Environmental Science and Health*, [s. l.], v. A34, p. 951-974, 1999.

BARNETT, J. R.; MILLER, S.; PEARCE, E. Colour and art: a brief history of pigments. *Optics & Laser Technology*, [s. l.], v. 38, p. 445-453, 2006.

BATISTA, G. E. A. P. A. *Pré-processamento de dados em aprendizado de máquina supervisionado*. 2003. Tese (Doutorado) - Instituto de Ciências Matemáticas e de Computação, Universidade de São Paulo, São Carlos, SP, 2003.

BATISTA, G. E. A. P. A.; SILVA, D. F. How k-nearest neighbor parameters affect its performance. In: ARGENTINE SYMPOSIUM ON ARTIFICIAL INTELLIGENCE, Mar del Plata, Argentina, 2009. *Proceedings* [...] [Mar del Plata], 2009. p. 1-12.

BECKHOFF, B. *et al.* *Handbook of practical X-ray fluorescence analysis*. Berlin: Springer, 2006.

BROOKS, W. E. *et al.* Mineral Pigments at Huaca Tacaynamo (Chan, Peru). *Bulletin de l'Institut Français d'Études Andines*, [s. l.], v. 37, p. 441-450, 2008.

BROSTOFF, L. B. *et al.* Preliminary study of a Georgia O'Keeffe pastel drawing using XRF and XRD. *Powder Diffraction*, [s. l.], v. 24, n. 2, p.1-8, 2009.

BRUKER. *M6 Jetstream*. Disponível em: <https://www.bruker.com/pt/products/x-ray-diffraction-and-elemental-analysis/micro-xrf-and-txrf/m6-jetstream/technical-details.html>. Acesso em: 14 nov. 2019.

BUZANICH, G.; WOBRAUSCHEK, P.; STRELI, C. et al. A portable micro-X-ray fluorescence spectrometer with polycapillary optics and vacuum chamber for archaeometric and other applications. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, [s. l.], v. 62, n. 11, p. 1252-1256, 2007.

C++. Disponível em: <http://www.cplusplus.com/info/description>. Acesso em: 10 jun. 2019.

CALZA, C. F. *Desenvolvimento de sistema portátil de Fluorescência de Raios X com aplicações em arqueometria*. 2007. Tese (Doutorado) - Instituto Alberto Luiz Coimbra de Pós-Graduação e Pesquisa em Engenharia, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2007.

CESAREO, R.; CASTELLANO, A. A portable instrument for energy-dispersive X-ray fluorescence analysis of sulfur. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B*, [s. l.], v. 129, p. 281–283, 1997.

CESAREO, R. et al. Portable and handheld systems for energy-dispersive X-ray fluorescence analysis. In: MEYERS, R. A. (Ed.). *Encyclopedia of analytical chemistry*. [S. l.]: Wiley, 2009.

CHENG, L. et al. Development of a micro-X-ray fluorescence system based on polycapillary X-ray optics for non-destructive analysis of archaeological objects. *Spectrochimica Acta Part B*, [s. l.], v. 62, p. 817–823, 2007.

COENTRO, S. et al. Multi-analytical identification of pigments and pigment mixtures used in 17th century Portuguese azulejos. *Journal of the European Ceramic Society*, [s. l.], v. 32, p. 37–48. 2012.

CORNEJO GUERRERO, M. *Análisis del material cerámico excavado por Hans Horkheimer en 1961, Lauri, Valle de Chancay*. 1985. Memoria (Bachiller en Letras y Ciencias Humanas) - Facultad de Letras y Ciencias Humanas, Pontificia Universidad Católica del Perú, Lima, 1985.

COSTA, D. S. S. *Desenvolvimento de um sistema de microfluorescência de raios X portátil e automatizado para mapeamento 2D da distribuição elementar em amostras heterogêneas*. 2017. Dissertação (Mestrado) – Instituto de Física Armando Dias Tavares, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2017.

COSTA, M.; CACHIM, P.; COROADO, J.; VELOSA, A. L. Technical replicas of Portuguese ceramic tile bodies produced in the Oporto region in the late nineteenth to early twentieth centuries. *Studies in Conservation*, [s. l.], v. 61, n. 2, p. 63–73, 2016.

CRAIG, N.; SPEAKMAN, R. J.; POPELKA-FILCOFF, R. S. *et al.* Comparison of XRF and PXRF for analysis of archaeological obsidian from southern Peru. *Journal of Archaeological Science*, [s. l.], v. 34, n. 12, p. 2012–2024, Dec. 2007.

DAI, Q. *et al.* Adaptive image sampling using deep learning and its application on X-ray fluorescence image reconstruction. *Journal of LaTeX Class Files*, [s. l.], v. 11, n. 4, [15 p.], 2012.

DEBASTIANI, R. *et al.* Synchrotron-based scanning macro-X-ray fluorescence applied to fragments of Roman mural paintings. *Microchemical Journal*, [s. l.], v. 126, p. 438–445, 2016.

DE SAMBER, B. *et al.* Three-dimensional elemental imaging by means of synchrotron radiation micro-XRF: developments and applications in environmental chemistry. *Anal. Bioanal. Chem.*, [s. l.], v. 390, p. 267–271, 2008.

ESCARDINO, A. *et al.* Colorimetric study of black (Fe,Cr)₂O₃ pigment synthesis reaction: relation between chromatic coordinates and synthesis conditions. *British Ceramic Transactions*, [s. l.], v. 102, n. 6, p. 247–250, 2003. DOI: 10.1179/096797803225009292.

EISBERG, R.; RESNICK, R. *Quantum physics of atoms, molecules, solids, nuclei, and particles*. 2nd. ed. [New York]: Wiley, 1985.

ESPRESSIF. *ESP32 series of modules*. Disponível em: <https://www.espressif.com/en/products/hardware/esp-wroom-32/overview> . Acesso em: 25 out. 2019a.

ESPRESSIF. *ESP32-DevKitC V4 getting started guide*. Disponível em: <https://docs.espressif.com/projects/esp-idf/en/latest/hw-reference/get-started-devkitc.html>. Acesso em: 25 out. 2019b.

FACON, J. *Processamento e análise de imagens*. [Curitiba: Pontifícia Universidade Católica do Paraná, 2001]. Apostila do Mestrado em Informática Aplicada.

FERNANDES, F. T. *et al.* Perspectivas do uso de mineração de dados e aprendizado de máquina em saúde e segurança no trabalho. *Revista Brasileira de Saúde Ocupacional*, [s. l.], v. 44, p. 1-12, 2019.

FERRERO, J. L.; ROLDÁN, C.; ARDID, M. *et al.* X-ray fluorescence analysis of yellow pigments in altarpieces by Valencian artists of the XV and XVI centuries. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A*, [s. l.], v. 422, p. 868-873, 1999.

FERRERO, J. L.; ROLDÁN, C.; JUANES, D. *et al.* Study of inks on paper engravings using portable EDXRF spectrometry. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, [s. l.], v. 213, p. 729-734, 2004.

FIGUEROA, R. L. *et al.* Predicting sample size required for classification performance. *BMC Med. Inform. Decis. Mak.*, v. 12, [n.] 8, 2012. DOI 10.1186/1472-6947-12-8 .

FREITAS, Y. M. *Azulejos portugueses dos séculos XVII e XVIII em Pernambuco: patologias e caracterização tecnológica*. 2015. Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-graduação em Arqueologia, Universidade Federal de Pernambuco, [Recife], 2015.

GAMA FILHO, H. S. *Análise multielementar em peças de Ouro antigo utilizando Fluorescência de Raios X por dispersão em energia*. 2015. Dissertação (Mestrado) - Instituto de Física Armando Dias Tavares, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2015.

- GANSSLE, J. *The art of programming embedded systems*. [S. l.]: Elsevier, 2012.
- GANSSLE, J.; BARR, M. *Embedded systems dictionary*. [S. l.]: Taylor & Francis, 2003.
- GONÇALVES, P. R. G. *et al.* Síntese de pigmentos pretos à base de Fe, Co e Cr pela rota dos precursores poliméricos. *Cerâmica*, São Paulo, v. 52, n. 324, p.293-297, Oct./Dec. 2006.
- GONZALEZ, R. C. E. *et al.* *Processamento digital de imagens*. 3. ed. São Paulo: Pearson, 2010.
- HALLIDAY, D.; RESNICK, R.; WALKER, J. *Fundamentos de física*, v. 4. 10. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2016.
- HAVRILLA, G. J. Applications of X-ray microfluorescence to materials analysis. *X-Ray Spectrometry*, [s. l.], v. 26, p.364-373, 1997.
- HERRERO-CORTELL, M. A. Las colores de un Imperio: hispanic production and international trade of pigments and pictorial materials in the sixteenth century. *Journal for Art Market Studies*, [s. l.], v. 3, n. 2, np, 2019.
- HLOZEK, M. *et al.* Enamel paint techniques in archaeology and their identification using XRF and micro-XRF. *Radiation Physics and Chemistry*, [s. l.], v. 137, p. 243–247, 2017.
- IDA, H.; KAWAI, J. An X-ray fluorescence spectrometer with a pyroelectric X-ray generator and a secondary target for the determination of Cr in steel. *Spectrochimica Acta Part B*, [s. l.], v. 60, n. 1, p. 89-93, 2005.
- JIANFENG, W. *et al.* Research and development of Cadmium Sulphoselenide red pigment. *Journal of Wuhan University of Technology-Mater Sci Ed.*, [s. l.], v. 30. p. 1247-1254, 2015. DOI 10.1007/s11595-015-1303-6.

KARYDAS, A. G.; KOTZAMANI, D.; BERNARD, R. *et al.* A compositional study of a museum jewellery collection (7th-1st BC) by means of a portable XRF spectrometer. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, [s. l.], v. 226, p. 15-28, 2004.

KARTHIKEYANI, V.; NAGARAJAN, S. Machine learning classification algorithms to recognize chart types in Portable Document Format (PDF) files. *International Journal of Computer Applications*, [s. l.], v. 39, n. 2, Feb. 2012.

KANNGIEBER, B. *et al.* Three-dimensional micro-XRF investigations of paint layers with a tabletop setup. *Spectrochimica Acta Part B*, [s. l.], v. 60, p. 41-47, 2005.

KIM, J. *et al.* Comparing image classification methods: K-nearest-neighbor and support-vector-machines. In: WSEAS INTERNATIONAL CONFERENCE ON COMPUTER ENGINEERING AND APPLICATIONS, 6., 2012, [s. l.] = AMERICAN CONFERENCE ON APPLIED MATHEMATICS, [s. l.], 2012. *Proceedings [...]*. Stevens Point, Wisconsin: World Scientific and Engineering Academy and Society (WSEAS), 2012.p. 133-138.

KUHN, H. *et al.* Chrome yellow and other chromate pigments. In: FELLER, R. (Ed.), *Artists pigments*, v. 1. Cambridge: Cambridge University Press, 1986.

MARGUÍ, E.; QUERALT, I.; HIDALGO, M. Application of X-ray fluorescence spectrometry to determination and quantitation of metals in vegetal material. *Trends in Analytical Chemistry*, [s. l.], v. 28, p. 362-372, 2009.

MUSEU IMPERIAL. *Quadro Batalha de Campo Grande*: ficha catalográfica. Registro Geral: 9700, Processo: 233/45, Livro 5º, folha 42, 30 de julho de 1958a.

MUSEU IMPERIAL. *Caixa de carruagem*: ficha catalográfica. Registro Geral: 85.237, Processo: 451/68, Livro 8º, folhas 41, 10 de maio de 1958b.

MUSEU IMPERIAL. *Livro de horas*: ficha catalográfica. Digitalizado/DAMI: 2010. Coleção Família Imperial, 2010.

NARDES, R. C. *Avaliação de espessuras de folhas de Ouro no revestimento da Berlinda de Aparato do Imperador D. Pedro II usando os efeitos de absorção de linhas $L\alpha$ e $L\beta$ do chumbo*. 2018. Dissertação (Mestrado) - Instituto de Física Armando Dias Tavares, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2018.

NARDES, R. C.; GAMA FILHO, H. S.; SILVA, M. S.; REZIER, A. N. S.; SANCHES, F. A. C. R. A.; SANTOS, R. S.; OLIVEIRA, D. F.; LOPES, R. T.; CARVALHO, M. L.; CESAREO, R.; ZANATTA, E. M.; ASSIS, J. T., ANJOS, M. J. Study on Brazilian 18th century imperial carriage using x-ray nondestructive techniques. *Radiation Physics and Chemistry*, [s. l.], v. 154, p. 74-78, Jan. 2019.

PAPADOPOULOU, D.N. *et al.* Development and optimisation of a portable micro- XRF method for in situ multi-element analysis of ancient ceramics. *Talanta*, [s. l.], v. 68, p. 1692–1699, 2006.

PAPPALARDO, L.; KARYDAS, A. G.; KOTZAMANI, N. *et al.* Complementary use of PIXE-alpha and XRF portable systems for the non-destructive and in situ characterization of gemstones in museums. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, [s. l.], v. 239, p. 114-121, 2005.

PEREIRA, L. A. M. *et al.* Software embarcado, o crescimento e as novas tendências deste mercado. *Revista de Ciência Exatas e Tecnologia*, [s. l.], v. 6, p. 85-94. 2011.

PEREIRA, M. *et al.* Ancient portuguese ceramic wall tiles (“azulejos”): characterization of the glaze and ceramic pigments. *Journal of Nano Research*, [s. l.], v. 8, p. 79-88, 2009.

PINHEIRO, P. M. *Uma breve história da azulejaria portuguesa*. Disponível em: <https://ensina.rtp.pt/artigo/uma-breve-historia-da-azulejaria-portuguesa/>. Acesso em: 04 out. 2019.

PYTHON. Disponível em: <https://www.python.org/>. Acesso em: 12 jul. 2019.

RAHMAN, A. *et al.* A machine learning approach to find association between imaging features and XRF signatures of rocks in underground mines. *In: IEEE SENSORS CONFERENCE, 2015, Busan. Proceedings [...]* . [S. l.: s. n.], 2015. P. 1-4. DOI: 10.1109/ICSENS.2015.7370680. P.

RASPBERRY PI FOUNDATION. *About us*. Disponível em: <https://www.raspberrypi.org/about/>. Acesso em: 18 mar. 2019a.

RASPBERRY PI FOUNDATION. *Raspberry Pi 3 Model B+*. Disponível em: <https://www.raspberrypi.org/products/raspberry-pi-3-model-b-plus/>. Acesso em: 18 mar. 2019b.

RICCIARDI, P. *et al.* Macro X-ray fluorescence (MA-XRF) scanning of illuminated manuscript fragments: potentialities and challenges. *Microchemical Journal*, [s. l.], v. 124, p. 785–791, 2016.

ROY, A., *Artists' pigments: a handbook of their history and characteristics*, v. 2. [S. l.]: Oxford University Press, 1993. P. 67-81.

SANTOS, M. K., *et al.* Artificial intelligence, machine learning, computer-aided diagnosis, and radiomics: advances in imaging towards to precision medicine. *Radiol. Bras.*, [s. l.], v. 52, p. 387-396, 2019.

SANTOS, R. S. *Análise multielementar em folhas de Nerium oleander L. usando Fluorescência de Raios X por dispersão em energia*. 2014. Dissertação (Mestrado) - Instituto de Física Armando Dias Tavares, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2014.

SAVERWYNS, S. *et al.* Macro X-ray fluorescence scanning (MA-XRF) as tool in the authentication of paintings. *Microchemical Journal*, [s. l.], v. 137, p. 139–147, 2018.

SILVA, W. D.; APPOLONI, C. R. Pigmentos: propriedades físicas, químicas e o período histórico de utilização. *Publicação Técnica PT*, [s. l.], v. 13, 2009.

SIMÕES, A. S. *Segmentação de imagens por classificação de cores: uma abordagem neural*. 2000. Dissertação (Mestrado) - Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2000.

SINGH, N. *et al.* Textural identification of basaltic rock mass using image processing and neural network. *Comput. Geosci.*, [s. l.], v. 14, n. 2, p. 301-310, Mar. 2010.

SZÖKEFALVI-NAGY, Z.; DEMETER, I.; KOCSONYA, A. *et al.* Non-destructive XRF analysis of paintings. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, [s. l.], v. 226, p. 53-59, 2004.

TAURION, C. *Software embarcado, a nova onda da informática: chips e softwares em todos objetos*. [S. l.]: Brasport, 2005.

TSUJI, K. *et al.* Development of confocal micro X-ray fluorescence instrument using two X-ray beams. *Spectrochimica Acta Part B*, [s. l.], v. 62, p. 549–553, 2007.

VAINSENER, S. A. *Artesanato do Nordeste do Brasil*. Disponível em: <http://basilio.fundaj.gov.br/pesquisaescolar/index.php?option=comcontent&view=article&id=326&Itemid=1>. Acesso em: 12 jan. 2020.

VAN DER SNICKT, G. *et al.* Chemical imaging of stained-glass windows by means of macro X-ray fluorescence (MA-XRF) scanning. *Microchemical Journal*, [s. l.], v. 124, p. 615–622, 2016.

VENKATESH, G. *et al.* Effect of addition of nano zirconia in ceramic glazes. *Advanced Materials Research*, [s. l.], v. 984-985, p. 488-494, 2014.

WAINWRIGHT, I. N. M. *et al.* Lead antimonate yellow. In: FELLER, R. L. (Ed.). *Artists' pigments: a handbook of their history and characteristics*, v. 1. [S. l.]: Oxford University Press, 1986. P. 219 – 254.

ZANATTA, E. M. *Conservação e restauração: a Berlinda de Aparato do imperador D. Pedro II*. Petrópolis: Samaúma, 2013.